

# 气相色谱法-氮磷检测器检测 污水处理厂进出水中有机磷农药残留

邵永怡

(北京城市排水集团水质检测中心,北京,100124)

**摘要** 采用固相萃取全自动工作仪和 Triazine 前处理柱对污水处理厂的进、出水样进行前处理,用气相色谱法-氮磷检测器检测污水中测乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷 4 种有机磷农药残留。研究了在不同伽珠电流量条件下氮磷检测器对 4 种有机磷农药的响应值。本法对乐果、甲基对硫磷和马拉硫磷的检出限为 0.03ng/ $\mu\text{L}$ ,对硫磷为 0.005ng/ $\mu\text{L}$ ,线性范围均为 3~500ng/mL,加标回收率为 79%~115%。试验结果证明,可以采用较大直径的毛细管柱进行污水中有机磷农药的测定。

**关键词** 气相色谱法 氮磷检测器 污水 有机磷农药 乐果 甲基对硫磷 马拉硫磷 对硫磷

## 1 前言

有机磷农药是重要的有机农药,有机磷污染主要来源于农业生产中农药的施用和农药生产厂的废水排放。由于有机磷在生物体内不易蓄积,所以在环境中的转移速度非常快,如不进行有效控制,很容易随污水进入地表水体,造成污染。

目前国家标准 GB/T18918-2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》和 GB/T18921-2002《城镇污水再生利用—景观用水水质标准》都将马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷和乐果 4 种有机磷农药列入需要检测的毒理指标中。因此,我们根据国标和美国 EPA 标准中规定的方法,结合污水的特点,研究了能够克服污水基体干扰,充分提取出样品中有机磷的前处理方法,建立了上述 4 种有机磷农药残留的测定方法。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与设备

CP3800 气相色谱仪,氮磷检测器;VF-5ms 毛细管分析柱(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ ), Varian 公司产品;10 $\mu\text{L}$  微量注射器。

AutoTrace<sup>TM</sup> SPE 全自动固相萃取工作仪,手动固相萃取装置,TurboVap LV 自动蒸发浓缩工作站(6 个样品位),均为欧陆公司产;GAST 无油真空泵,德国产。

1000mL 棕色细口瓶;Triazine 前处理柱:6mL、500mg、6mL SPE 柱壳,硅藻土和无水硫酸钠,均为分析纯。按硅藻土/无水硫酸钠 600:400(mg)的比例抽滤填装,备用。

### 2.2 试剂

二氯甲烷、丙酮、甲醇、正己烷,均为色谱纯;无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,分析纯。

有机磷标液:马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、乐果单标,均为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。由上述储备液分别配制 4 种组分含量均为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的工作液。

淋洗剂:二氯甲烷:正己烷(10:1, V/V)。

### 2.3 色谱条件<sup>[1]</sup>

进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$ ;载气(氩气)流速 4mL/min;升温程序:80 $^{\circ}\text{C}$ (2min)  $\rightarrow$  (20 $^{\circ}\text{C})/\text{min}$   $\rightarrow$  200 $^{\circ}\text{C}$ (10min)。

以 10 $\mu\text{L}$  微量注射器手动进样 1 $\mu\text{L}$  进行测定。

### 2.4 样品采集与前处理<sup>[2,3]</sup>

采样前一天将洁净的 1000mL 棕色细口瓶用少量优级纯丙酮浸润,第二天带至现场,采集 1000mL 样品,立即送回实验室(注意瓶盖上方留有一定空隙)。

按 1:1000 的比例向水样中加入甲醇试剂,充分混匀。将 Triazine 前处理柱装于全自动固相萃取工作站上,用甲醇试剂按 5mL/min 的速度淋洗 5min,静置 20min 后,再以 10mL/min 的纯水淋洗 3min,

作者简介:邵永怡,女,1963 年出生,1987 年北京工业大学化学与环境工程系毕业,长期从事污水处理厂化验监测工作。

E-mail: yongyishao@126.com

然后抽滤至完全干燥,将样品以 10mL/min 的速度过柱。

过柱完成后,抽滤至完全干燥。以 10:1 之二氯甲烷和正己烷 5mL 淋洗,并将淋洗液完全抽滤至浓缩管中。

从固相萃取工作站上取下前处理柱,换上硅藻土/无水硫酸钠柱,将浓缩管中的淋洗液通过硅藻土/无水硫酸钠柱抽滤,脱去其中的水分。

更换上抽滤空柱,以氮气吹脱至淋洗液体积为 1mL,保存于 2mL 样品瓶中待测。

### 3 结果与讨论<sup>[4]</sup>

#### 3.1 样品的前处理

Triazine 柱是网状硅烷交互式结构,使用时用甲烷进行活化处理,有利于吸附表面连接有一 C=N 一双键组成的类似于苯环的六边形大  $\pi$  键环状结构的基团,实现对有机磷的富集。根据淋洗液极性应强于吸附剂的原则,并参考国家标准 GB/T14552-2003 和美国 EPA 的有关标准,经过多次试验证明,采用二氯甲烷与正己烷的混合液洗脱效果较好。二

氯甲烷与正己烷的比例为 10:1 (V/V)。

处理污水样品的难点在于,污水中各种溶解性物质和颗粒物与有机试剂的结合力强弱差别很大,有些有机试剂又与水有一定比例的混溶,很容易造成颗粒物、有机试剂分子和水的混合,形成各相不能分离的乳浊液,使样品中的待测物质不能被提取出来。为了防止乳化现象的产生,我们采用硅藻土/无水硫酸钠(600/400 mg)柱对提取液进行过滤的方法,使其由混浊变为澄清,既提高了测定的回收率,也防止了因提取乳化液而造成的毛细管柱被损坏和微量注射器被堵塞的现象。

#### 3.2 氮磷检测器的响应

氮磷检测器对 4 种有机磷化合物都有较好的响应信号,任何一种的含量达到 5ng 时,在检测器上都会有明显的响应,信号值一般都超过 90mV。

氮磷检测器的铷珠电流是一个很关键的因素。厂家推荐使用电流为 3.25A,资料介绍使用电流为 2.5A 以上。我们分别将电流设定为 2.5A、3.0A 和 3.25A 对 4 种有机磷农药进行测定,含量与响应值的关系见图 1。

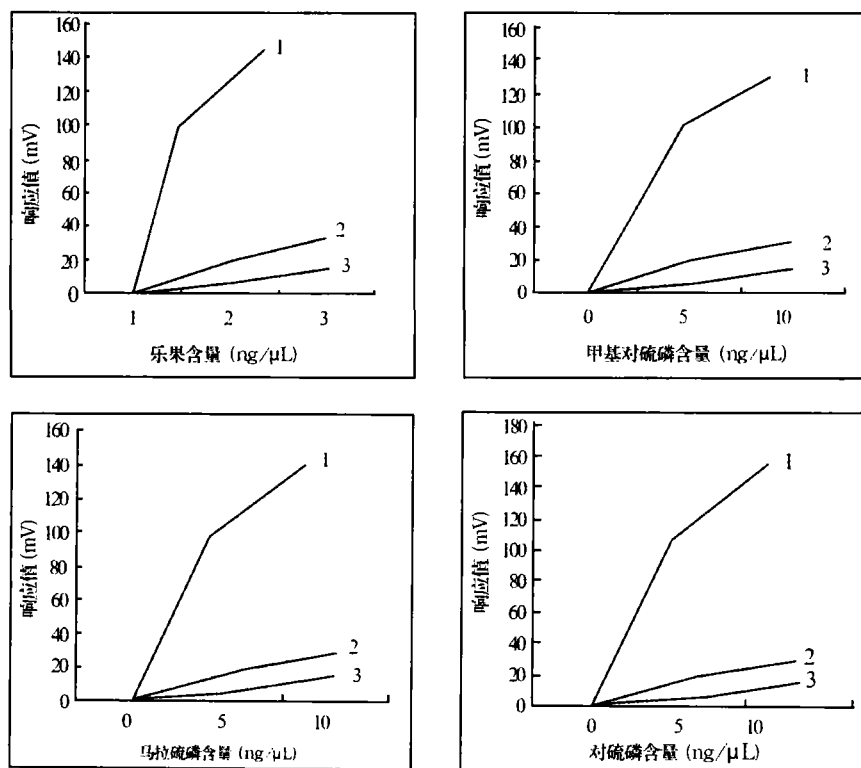


图 1 4 种有机磷农药含量与响应值的关系

1. 铷珠电流 2.5A    2. 铷珠电流 3A    3. 铷珠电流 3.25A

从图中可以看出,氮磷检测器在温度 200℃、铷珠电流 3.25A 的条件下对有机磷的响应值最佳。所以,选择检测器的工作条件为温度 200℃,铷珠电流 3.25A。

### 3.3 检出限和线性范围

以 3 倍信噪比作为 4 种有机磷农药的最低检出限,乐果、甲基对硫磷和马拉硫磷均为 0.003ng/μL,

对硫磷为 0.005ng/μL。4 种有机磷的线性范围均为 3~500ng/mL。

### 3.4 加标回收率

采用 3 个污水处理厂的总进水和二沉出水样品对 4 种有机磷农药残留进行加标回收率试验,结果见表 1。加标量 0.3~5μg/L,回收率为 79%~115%。

表 1 4 种有机磷农药加标回收率

水样来源		乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
污水处理厂 1 总进水	测定值(mg/L)	0.0021	0.0035	0.0025	0.0011
	加标回收率(%)	91.45	82.58	80.98	82.8
污水处理厂 1 二沉出水	测定值(mg/L)	0.0002	0.0002	0.0001	0.0002
	加标回收率(%)	91.73	86.83	92.80	89.73
污水处理厂 2 总进水	测定值(mg/L)	0.003	0.006	0.005	0.003
	加标回收率(%)	87.04	83.72	84.48	86.02
污水处理厂 2 二沉出水	测定值(mg/L)	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001
	加标回收率(%)	89.27	90.93	87.33	89.23
污水处理厂 3 总进水	测定值(mg/L)	0.003	0.004	0.004	0.002
	加标回收率(%)	89.73	81.43	83.93	89.97
污水处理厂 3 二沉出水	测定值(mg/L)	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001
	加标回收率(%)	86.77	87.97	89.93	79.77

### 3.5 精密度

对 4 种有机磷标准样品和某污水处理厂的二级出水样品中 4 种有机磷农药含量分别进行了测定,结果见表 2 和表 3。

表 2 4 种有机磷标准样品测定结果

(mg/L)				
序号	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
1	1.002	1.126	1.023	1.113
2	1.119	1.109	1.054	1.024
3	1.082	1.112	1.047	1.035
4	1.058	1.136	1.021	1.078
5	1.136	1.211	1.018	1.065
6	1.025	1.220	1.066	1.052
7	1.097	1.325	1.091	1.098
平均值	1.074	1.177	1.046	1.066
s	0.0488	0.0796	0.0272	0.0324
CV(%)	4.543	6.763	2.601	3.038

表 3 污水处理厂二级出水中 4 种有机磷农药含量测定结果

(mg/L)				
序号	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
1	0.0236	0.0569	0.0598	0.0312
2	0.0257	0.0587	0.0574	0.0339
3	0.0271	0.0528	0.0561	0.0349
4	0.0208	0.0536	0.0579	0.0342
5	0.0258	0.0566	0.0539	0.0368
6	0.0231	0.0530	0.0555	0.0323
7	0.0277	0.0581	0.0523	0.0391
平均值	0.0248	0.0557	0.0561	0.0346
s	0.00244	0.00249	0.00253	0.00267
CV(%)	9.827	4.473	4.508	7.710

表2和表3显示,标准样品中4种有机磷的CV值不高于7%( $n=7$ ),污水处理厂二级出水样品中4种有机磷农药的CV值不高于10%( $n=7$ )。

### 3.6 实际样品检测结果

北京7个城市污水处理厂有机磷农药残留的检测结果见表4。污水中各种有机磷农药的含量均很低,远低于国标的规定,只有1个污水处理厂的总进水检测结果稍高。

表4 北京城市污水处理厂有机磷农药残留检测结果

( $\mu\text{g/L}$ )

水样来源	水样	乐果	甲基对硫磷	马拉硫磷	对硫磷
污水处理厂1	总进水	2.117	3.525	2.546	1.134
	二沉出水	0.224	0.165	0.139	0.230
污水处理厂2	总进水	0.230	1.022	0.572	0.177
	二沉出水	0.003	0.016	0.003	0.021
污水处理厂3	总进水	3.377	6.035	4.861	2.811
	二沉出水	0.229	0.173	0.068	0.063
污水处理厂4	总进水	2.249	3.064	2.605	1.295
	二沉出水	0.323	0.417	0.237	0.361
污水处理厂5	总进水	2.965	3.876	3.676	1.595
	二沉出水	0.128	0.142	0.094	0.105
污水处理厂6	总进水	1.061	0.497	0.306	0.038
	二沉出水	0.335	0.216	0.171	0.288
污水处理厂7	总进水	0.156	0.794	0.421	0.122
	二沉出水	0.132	0.153	0.130	0.145

## 4 结论

氮磷检测器对本文中所测定的4种有机磷农药残留在3~500ng/mL范围内的响应值很好。所以,采用固相萃取法,并选择弱极性的Triazine做吸附剂,中等极性的二氯甲烷做淋洗剂,富集效果较好,能够较好地进行污水中有机磷农药的测定。此外,本文改变了以往气相色谱分析中多用内径为0.25 $\mu\text{m}$ 色谱分析柱的方法,采用了内径为0.32 $\mu\text{m}$ 的毛细管柱进行样品分析,效果良好。这说明,用气相色谱仪进行有机磷农药测定时,可以采用较大口径的

毛细管柱。

### 参考文献

- 1 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- 2 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法指南(第1版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997
- 3 胡媛等. 色谱, 2006, 24(3): 290-293
- 4 王立等. 色谱分析样品处理. 北京: 化学工业出版社, 2001

收稿日期: 2008-07-03

**Detection of organic phosphorus pesticides residues in influent and effluent water of sewage treatment plant by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector.** Shao Yongyi (Water Quality Analysis Center, Beijing Drainage Group Co., Ltd., 100124)

A method was developed for the detection of 4 kinds of organic phosphorus pesticides residues in the influent and effluent water samples of sewage treatment plant. The samples were treated by Triazine solid phase extraction pretreatment column and the organic phosphorus pesticides residues were determined by

gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector. The response of the detector with Rb bead of different current was studied. The detection limits were 0.003 ng/ $\mu$ L for dimethoate, methyl parathion and malathion and 0.005ng/ $\mu$ L for parathion. The linearities were in the range of 3~500 ng/mL and the recoveries were 84.6%~115% for all four pesticides. The results show that the capillary column with larger diameter can be used for the detection of organic phosphorus pesticides residues in waste water.

## 一种点火药剂主要组成的剖析方法

宫红姜恒

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院,抚顺,113001)

**摘要** 以红外光谱及计算机标准谱库检索技术为主,辅以 X 射线衍射分析(XRD),对一种点火药剂的主要组成进行了剖析,确定了点火药剂中主要物质组成及含量。通过对点火药剂的观察和红外光谱检测,大致推测出样品的主要组分和所属类别,再用 XRD 测试验证红外光谱鉴定结果的可靠性。结果表明,样品组成为黑火药约占 83.5%,葱约占 16.5%。

**关键词** 点火药剂 红外光谱 X 射线衍射分析 黑火药 葱

### 1 前言

物质组成剖析技术和方法随着现代分析仪器的不断发展改进和提高<sup>[1]</sup>。红外光谱具有特征性强、分析时间短、样品用量少、制样技术简单等优点,在物质组成剖析方面得到广泛的应用。红外光谱既可对样品进行初步检验,又可对分离后的物质进行鉴定<sup>[2-4]</sup>。

由于高热剂是烟火剂中很难点燃的一类药剂,如何实现其快速、方便、可靠的引燃是急需解决的难题。

目前,利用高能烟火点火药引燃该药剂是较为有效的途径之一,因此搞清点火药剂的成分,对其性质,改进其质量有一定意义。

本文利用红外光谱的优点,对一种点火药剂的未知成分进行了分析鉴定。经过反复试验研究,建立了切实可行的分析方法,并获得比较满意的结果。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器

Spectrum GX 傅立叶变换红外光谱仪(Perkin-Elmer),中红外硫酸三苷肽(DTGS)检测器;

D/max-RB X 射线衍射仪(日本理学)。

#### 2.2 操作条件

红外光谱测试条件:分辨率  $4\text{cm}^{-1}$ ,测量范围  $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。扫描信号累加 32 次,OPD 速度  $0.2\text{cm/s}$ ,增益为 1。

X 射线衍射测试条件:  $\text{CuK}\alpha$  辐射,每个样品填入深度为 0.5 mm 的玻璃试样架中,表面用光滑的平板玻璃压实。采用  $\theta\sim 2\theta$  连续扫描方式,步长  $0.02^\circ$ ,扫描速度  $4^\circ(2\theta)/\text{min}$ 。

#### 2.3 样品

样品是某厂提供的一种特殊用途的点火药。从外观上看,肉眼可观察到样品由颗粒物和粉末两部分组成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品初步分析

从外观上看,该点火药的颗粒物呈黑色,粉末呈黄绿色。对颗粒物和粉末进行红外光谱测定,结果见图 1。

由图 1 可知,粉末物质为有机物;颗粒物质则显示出无机物的特征,而且在  $1384\text{cm}^{-1}$  处显示出  $\text{NO}_3^-$  的特征峰<sup>[5]</sup>,故推测颗粒物的主要成分为  $\text{KNO}_3$ 。

为进一步验证红外光谱的分析结果,将颗粒物

作者简介:宫红,女,1967 年出生,汉族,辽宁营口人,教授,主要从事绿色有机合成与催化的研究工作。E-mail: hjiang78@hotmail.com