

# 气相色谱 - 脉冲火焰光度检测器测定痕量有机磷农药

邓延慧

(江苏省环境科学研究院, 江苏 南京 210036)

**摘要:**在水样和土壤样中分别加入二氯甲烷和丙酮,用超声波提取水样中敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷等 5 种有机磷农药和土壤样中甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、杀螟农、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷等 8 种有机磷农药,大大地简化了测定的预处理过程。应用气相色谱法 HP - 5 石英毛细管柱分离,脉冲式火焰光度检测器检测,取得了较好的测定结果。水样中农药的检测限 0.002 mg/L,土壤样中农药的检测限 0.002 mg/kg,相对标准偏差水样 < 7%,土壤样 < 10%,加标回收率水样在 84% ~ 96% 之间,土壤样在 80% ~ 108% 之间,均满足测定要求。

**关键词:**有机磷农药;气相色谱法;水质;土壤

中图分类号:O657.71

文献标识码:B

文章编号:1006 - 2009(2003)03 - 0024 - 02

## To Detect Trace Organic Phosphorus Pesticide Using GC-Pulse FPD

DENG Yan-hui

(Jiangsu Environmental Sciences Institute, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

**Abstract:** Add methylene chloride and acetone to water sample and soil sample. Using ultrasound wave to extract five kinds of organic phosphorus pesticide in water sample, DDVP, dimethoate, parathion methyl, malathion and parathion, eight kinds of organic phosphorus pesticide in soil sample, phorate et al. Using GC, to separate by HP - 5 quartz capillary column, detect by pulse FPD. Detection limit, water sample was less 0.002 mg/L, soil sample was less 0.002 mg/kg. For relative standard deviation, water sample was less 7%, soil sample was less 10%. For recovery rate of add standard, water sample was between 84% ~ 96%, soil sample was between 80% ~ 108%.

**Key words:** Organic phosphorus pesticide; GC; Water quality; Soil

有机磷农药是使用最广的杀虫剂。但有些有机磷农药对人、畜毒性较大,易发生急性中毒,有些有机磷农药使用后,在环境中仍有一定的残留期,易对水和土壤造成污染。GB13192 - 91 水中有机磷农药的测定和 GB/T14552 - 93 水和土壤中有机磷农药的测定,操作步骤繁琐,所用溶剂多、分析时间长。今采用较简便、快速的预处理提取方法和气相色谱 - 脉冲火焰光度检测器分析,取得了较好的结果。

### 1 实验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Varian 3800 GC 气相色谱仪,配脉冲式火焰光度检测器(PFPD);HP - 5 石英毛细管柱,30 m × 0.53 mm × 0.32 μm。100 mg/L 敌敌畏、乐果、甲基

对硫磷、马拉硫磷、对硫磷(以上为水中有机磷检测项目)和 100 mg/L 甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、杀螟农、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷(以上为土壤中有机磷检测项目)标准溶液,国家标准物质研究中心;4.0 mg/L 混合标准工作液:准确吸取各标准溶液,用甲醇将其稀释混合而成。

#### 1.2 色谱条件

柱温 50 (2 min)  $\xrightarrow{25 / \text{min}}$  260 (2 min);进样口温度 260;检测器温度 300;N<sub>2</sub> 2 mL/min;H<sub>2</sub> 10 mL/min;空气<sub>1</sub> 17 mL/min;空气<sub>2</sub> 15 mL/min;光电倍增管电压 530 mV,门电压 300 mV。

#### 1.3 样品预处理

收稿日期:2002 - 12 - 26;修订日期:2003 - 04 - 01

作者简介:邓延慧(1966 -),女,江苏南京人,助理工程师,大学,从事仪器分析工作。

吸取水样 5.0 mL 于 10 mL 离心管中,加入二氯甲烷 1.5 mL,振荡萃取,离心(也可用超声波提取),留二氯甲烷相,用 35 N<sub>2</sub> 吹至近干,加丙酮 50 μL 溶解,取 1.0 μL 进气相色谱仪分析。

土壤自然风干、研碎,过 60 目筛。准确称取土壤样 20 g,加丙酮 60 mL 浸泡 0.5 h,用超声波提取 10 min,静置抽滤,用丙酮 10 mL 洗 2 次,置水浴中,在温度 50 以下,用 N<sub>2</sub> 吹至近干,以丙酮定容至 5 mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱图

在选定的毛细管柱和色谱条件下,水及土壤中的有机磷农药均得到了较好的分离。水样出峰顺序为敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷;土壤样出峰顺序为甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、杀螟农、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散、杀扑磷。色谱图分别见图 1 和图 2。

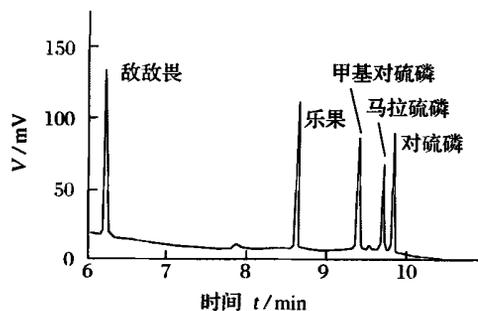


图 1 空白水样加标色谱峰

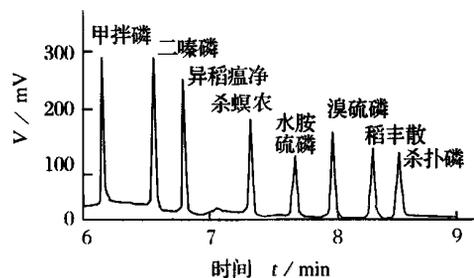


图 2 空白土壤样加标色谱峰

### 2.2 标准曲线和检测限

#### 2.2.1 标准曲线

用纯水(空白样)分别加入不同体积敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷标准溶液,配制质量比分别为 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L 和 0.8 mg/L 测定,以峰面积 A 与其质量

浓度 进行回归分析,回归方程见表 1。

表 1 水样标准曲线回归方程和检测限

名称	回归方程	相关系数	检测限 / (mg L <sup>-1</sup> )
敌敌畏	A = 343 670 + 21 033	0.998 6	0.000 2
乐果	A = 329 580 + 10 796	0.998 7	0.000 2
甲基对硫磷	A = 343 670 + 21 033	0.998 6	0.000 1
马拉硫磷	A = 272 140 + 12 571	0.999 3	0.000 1
对硫磷	A = 221 150 + 17 978	0.997 3	0.000 1

取土壤样置于 350 烘烤 8 h,放入干燥器中冷却,作为空白土壤样备用。准确称取空白土壤样 20 g,分别加入不同体积的甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、杀螟农、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散、杀扑磷标准溶液,使其质量比分别为 0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、0.4 mg/kg、0.7 mg/kg、1.0 mg/kg 测定,以峰面积 A 与其质量比 进行回归分析,回归方程见表 2。

表 2 土壤样标准曲线回归方程和检测限

名称	回归方程	相关系数	检测限 / (mg kg <sup>-1</sup> )
甲拌磷	A = 407 560 + 10 821	0.993 5	0.001
二嗪磷	A = 572 870 + 23 675	0.998 8	0.02
异稻瘟净	A = 600 660 - 11 758	0.997 2	0.001
杀螟农	A = 496 650 - 9 957	0.996 9	0.002
水胺硫磷	A = 367 410 - 13 982	0.995 8	0.002
溴硫磷	A = 431 210 - 1 003	0.998 1	0.001
稻丰散	A = 389 550 - 4 754	0.993 5	0.002
杀扑磷	A = 500 540 - 31 766	0.998 5	0.002

#### 2.2.2 检测限

在给定的色谱条件下,以基线噪声的 2 倍为检测限,见表 1 和表 2。

#### 2.3 精密度和加标回收率

在 5 mL 空白水样中加入敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷各 0.5 μg 作精密度和加标回收率实验,结果见表 3。

表 3 水样测定精密度和加标回收率 (n = 6) %

农药	相对标准差	加标回收率
敌敌畏	6.3	95
乐果	6.5	96
甲基对硫磷	6.4	92
马拉硫磷	4.5	84
对硫磷	5.5	91

在 20 g 空白土壤样中加入甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、杀螟农、水胺硫磷、溴硫磷、稻丰散、杀扑磷各 2 μg 作精密度和加标回收率实验,结果见表 4。

# 非全量消解 - 悬浮液进样火焰原子吸收光谱法 测定煤灰中的铜和铅

时 岚<sup>1</sup>, 沈雯桦<sup>1</sup>, 顾咏红<sup>2</sup>

(1. 苏州市工业园区环境监测中心站, 江苏 苏州 215021; 2. 苏州市新区环境监测站, 江苏 苏州 215011)

**摘 要:** 试验了用非全量消解 - 悬浮液直接进样火焰原子吸收光谱法测定煤灰中的铜和铅, 结果表明: 铜和铅的方法检出限(3 $\sigma$ )分别为 0.038 mg/L 和 0.23 mg/L, 测定吸光度与其浓度的线性范围均为 0.5 mg/L ~ 5.0 mg/L, 样品加标回收率在 87% ~ 97% 之间, 相对标准差(n=4)小于 7%。

**关键词:** 铜; 铅; 消解; 火焰原子吸收光谱法; 煤灰

中图分类号: O659.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2003)03-0026-02

## Using Flame Atomic Absorption Spectrometry to Detect Cu and Pb in Coal Ash by Non-whole Quantity Digestion and Suspension Sample

SHI Lan<sup>1</sup>, SHEN Wen-hua<sup>1</sup>, GU Yong-hong<sup>2</sup>

(1. Suzhou Industrial Zone Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215021, China;

2. Suzhou New District Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215011, China)

**Abstract:** To detect Cu and Pb in coal ash using flame atomic absorption spectrometry by non-whole quantity digestion and suspension sample. The detection limit of Cu and Pb ( $3\sigma$ ) were 0.038 mg/L and 0.23 mg/L. Linear limit was 0.5 mg/L ~ 5.0 mg/L. Recovery rate of odd standard was between 87% ~ 97%. Relative standard deviation (n = 4) was less 7%.

**Key words:** Cu; Pb; Digestion; Flame atomic absorption spectrometry; Coal ash

对于土壤和煤灰之类的环境样品, 如用酸全量消解, 费工费时。今在前人<sup>[1,2]</sup>工作基础上改用样品非全量消解, 即加入少量浓酸, 低温消解 10 min, 再将这种样液以琼脂制成悬浮液, 直接喷入原子吸收光谱仪的火焰进行测定, 方法简便可行。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

收稿日期: 2002-09-11; 修订日期: 2003-05-10

作者简介: 时 岚(1969—), 女, 江苏苏州人, 工程师, 学士, 从事环境监测工作。

表 4 土壤样测定精密度和加标回收率 (n=6) %

农 药	相对标准差	加标回收率
甲拌磷	5.0	95
二嗪磷	9.6	80
异稻瘟净	8.9	108
杀螟农	7.1	94
水胺硫磷	7.4	95
溴硫磷	8.5	89
稻丰散	7.2	92
杀扑磷	6.2	93

### 3 结语

采用该方法进行样品预处理, 简便易行, 节约溶液和时间, 对环境的污染较小。

分析时应注意以下几点:

(1) 脉冲式火焰光度检测器稳定时间较长, 在作分析前先作好预稳定。

(2) 提高光电倍增管的电压或加大氢的流量, 可大大地提高仪器的灵敏度, 但会影响仪器的使用寿命。