

农药中挥发性溶剂的气体检测方法研究

赵锡锋^{1*}, 胡陈春², 严纲³, 李晓星¹, 刘国强¹

(1. 浙江工贸职业技术学院, 浙江温州 325003; 2. 永嘉县荣信科技有限公司, 浙江温州 325000;
3. 温州海川检验有限公司, 浙江温州 325000)

摘要:根据农药溶剂中挥发性气体的特性, 选用定制的 plot 毛细管色谱柱与中等极性毛细管色谱柱作为分离系统, 利用气体传感器进行浓度识别, 对农药溶剂中的挥发性气体进行分析检测。设计制作了预处理系统完成样品气体的采集与进样, 通过色谱系统进行分析检测。针对农药溶剂挥发性气体: 乙醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、苯和甲苯的混合气体进行检测, 苯的检测体积分数可以达到 1×10^{-6} , 乙醇的检测体积分数可以达到 2×10^{-6} 。

关键词: 农药溶剂; 预处理; 气相色谱

中图分类号: TP212.2; TS227

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)06-0237-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.06.049

Study on detection method of volatile gas in solvent for pesticides

ZHAO Xi-feng^{1*}, HU Chen-chun², YAN Gang³, LI Xiao-xing¹, LIU Guo-qiang¹

(1. Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou 325003, China; 2. Yongjia Rongxin Technology Co., Ltd., Wenzhou 325000, China; 3. Wenzhou Haichuan Inspection Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

Abstract: According to the characteristics of volatile gases in pesticide solvent, a customized plot capillary column and a medium polarity capillary column are selected as the separation system. The concentration of volatile gases in pesticide solvent is identified by gas sensors. The pre-treatment system is designed and prepared to collect and inject the sample gas, and the analysis and detection are carried out by chromatographic system. Volatile gases in pesticide solvent are detected by this method, including ethanol, acetone, isopropanol, ethyl acetate, benzene and toluene. The detection concentration of benzene can reach 1×10^{-6} , and that of ethanol can reach 2×10^{-6} .

Key words: pesticide solvent; pretreatment; gas chromatography

农药生产过程需要使用溶剂形成乳油类农药, 农药溶剂有助于农药在植物表面的附着与浸润。但农药生产中大量溶剂的使用会造成大气污染, 破坏生态环境并影响人体的健康。在我国使用的农药中, 乳油型农药所占比重很大, 生产与使用份额可以达到农药总产量的一半以上。挥发性溶剂是乳油农药的重要组成部分, 溶剂的大量使用对生产安全和非靶标生物以及生态环境都会造成严重危害^[1-3]。随着人们对环境保护意识的逐渐增强, 也逐步认识到农药溶剂对环境的危害, 各国也相继出台管理条例管理有机溶剂的使用。工信部在 2013 年 52 号公告中发布了关于农药中有害溶剂的限量标注, 并于 2014 年正式开始实施^[4-6]。

针对农业生产中农药溶剂的检测方法报道较少, 已经报道的研究方式大多是利用液相色谱和气相色谱仪器进行实验室检测。通常需要对溶剂进行采样萃取, 将样品带回实验室进行处理后再通过色谱与质谱仪器进行分析。这样的检测流程与方法存在一定的问题, 一方面不能实时对生产现场进行监控, 另一方面由于采集过程会对样品进行后处理,

从某种程度上造成样品真实数据的丢失, 大多数采样的后处理会采用试剂进行稀释更可能将样品浓度降低。本文中针对农业生产中所产生的几种典型的有害气体, 利用气相色谱技术与气体传感器检测技术相结合, 设计一种快速简单的气体检测分析方法, 对农药溶剂中的污染物气体进行快速检测分析^[7-8]。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

实验用高纯氮气 99.999% (体积分数, 下同); 数字式气体质量流量控制器 S48-300; 聚四氟乙烯气体采样袋; 标准气体 1: 乙醇 50×10^{-6} ; 标准气体 2: 丙酮 100×10^{-6} ; 标准气体 3: 乙酸乙酯 50×10^{-6} ; 标准气体 4: 苯 20×10^{-6} ; 标准气体 5: 异丙醇 30×10^{-6} ; 标准气体 6: 甲苯 20×10^{-6} 。

1.2 检测原理

利用气体动态发生器与质量流量控制器对乙醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、苯、甲苯等标准气体进行配置与稀释。根据检测要求的不同, 配置了不同

收稿日期: 2020-02-01; 修回日期: 2020-04-11

作者简介: 赵锡锋 (1983-), 男, 硕士, 讲师, 主要从事精密仪器检测与测试控制仪器研究, 通讯联系人, 38038692@qq.com。

浓度比例的混合气体。配置了不同浓度的乙醇和苯进行浓度判别实验,同时配置了不同浓度的混合气体进行分离检测实验。通过质量流量控制器对不同浓度的标准气体进行稀释混合,配置出乙醇、异丙醇、丙酮、苯、乙酸乙酯、甲苯的混合气体。乙醇的体积分数范围为 $2 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$, 苯的浓度范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$, 混合气体的浓度范围在 $1 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ 。在配置气体时使用高纯氮气对气体进行稀释,样品采样袋与气体采样管的材料为低吸附性的聚四氟乙烯材料,配置的混合气体充入到采样袋中静置均匀后进行使用,每次使用后需要对气体采样袋进行冲洗。

通过 VOC 气体传感器对混合气体进行初步分析,选用通用型 VOC 气体传感器判定被测气体的总浓度值,然后利用不同的色谱分析模块对样品气体进行分离,测定混合气体中的物质种类,并做出定性与定量分析。

1.3 样品预处理与采样系统

为了针对低浓度的气体进行检测,采用进样预处理方式对样品气体进行浓缩,选用外径 3 mm、内径 2 mm、长度 7 cm 的石英玻璃管作为预浓缩器的载体。根据需要检测的混合气体的特点,填充 Tenax 与石墨化炭黑作为吸附材料,填充层长度为 1~2 cm。两端通过密封连接件与进气管路相连接。石英管填料区域均匀地缠绕镍铬加热丝,通过定时加热与功率切换装置进行控制,可以在短时间内将石英管加热到 200℃ 以上,对吸附的气体进行解吸附^[9-10]。预浓缩器如图 1 所示。



图 1 预浓缩器

检测系统需要自动采样,进样系统由采样泵、采样管、六通进样阀、多管路控制切换系统组成。进样系统需考虑的条件很多,由于进样量与进样形式直接影响到测量精度,需要对进样的量进行控制,尽量避免对后续分离系统造成影响。进样量根据检测条件不同,通过采样泵的工作时间对进样量进行控制,进样系统结构如图 2 所示。

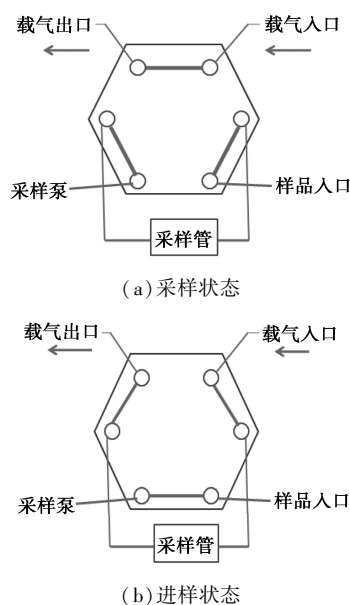


图 2 采样与进样过程原理图

1.4 色谱柱加热分离系统

色谱柱在分离过程中需要对温度进行控制,根据系统的检测要求设计了色谱加热分离系统。使用金属材料铝设计制作了色谱柱支架,将色谱柱均匀地缠绕在色谱柱支架上,在支架的主结构上安装加热装置,加热功率为 150 W,实现色谱柱的快速加热。使用温度传感器对色谱柱温度进行检测,采用可编程温控器进行温度控制,根据不同的分离要求进行加热与保温处理^[11]。色谱柱加热分离系统结构如图 3 所示。

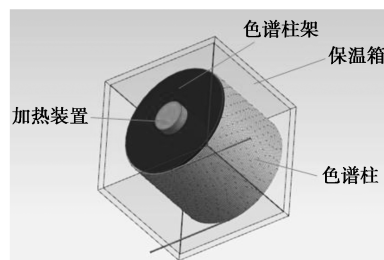


图 3 色谱分离系统结构

1.5 检测器选择

混合气体浓度检测模块选用了通用型的 VOC 气体传感器,VOC 气体传感器的气室选用聚四氟乙烯材料制作,减少材料对气体的吸附同时避免残留气体对传感器造成干扰,气室两端用螺纹连接件与外部气路相连。气相色谱分离系统使用的检测器为光电离气体传感器,检测系统由气体传感器、密封气室、信号采集滤波电路与温度控制系统组成。为了保证检测结果准确,传感器检测模块的温度控制在 20℃ 以上,这样能够保证检测器的灵敏度与重复性。

1.6 实验方法

针对农药溶剂的多样性,选取了乙醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、苯和甲苯作为分析气体,这几种气体是农药溶剂中比较常见的挥发性有害气体。其中乙醇、异丙醇、丙酮和乙酸乙酯为典型的低沸点农药溶剂,苯与甲苯为常用的芳烃类农药溶剂,同时苯类溶剂也具有致癌性。首先通过浓度检测模块对混合气体进行检测,对混合气体的总体浓度值进行分析。针对浓度较高的气体采用直接进样的方式进行分析,而针对浓度较低的气体则使用预处理系统进行浓缩后进样分析。实验中把气体分为3组,根据需要分离的气体种类定制了2款不同固定相的色谱柱对气体进行分离。

色谱分离系统的工作过程是通过采样浓缩管对气体进行浓缩,当采样完成后启动预处理系统中的加热程序完成样品气体的解吸附,通过进样装置对样品气体完成进样,进样量的多少需要根据检测物质的种类和分离系统的检测条件进行设定。

实验中选取的被测物质为农药生产中常用的挥发性溶剂,主要为酮类、醇类、酯类以及苯类溶剂。根据溶剂的物质特性,定制了2款色谱柱,色谱柱1为plot色谱柱,规格20 m×0.32 mm;色谱柱2为中等极性色谱柱,规格20 m×0.32 mm。检测过程是根据不同的温度与流量进行不同的分离检测实验,从而找到最佳的分离检测条件,并进行分析对比。

2 实验结果分析

针对农药的生产与使用中排放的有害气体进行浓度检测,并通过气相色谱系统进行快速分离检测,实现定性定量分析。在实验中选取了6种气体作为测试对象,异丙醇、乙醇、乙酸乙酯、丙酮、苯和甲苯,以上气体是农药生产与使用中排放较多的气体,会对空气质量与人体健康造成影响。

2.1 混合气体浓度检测模块

浓度检测模块的作用是根据被测物的特性选取VOC气体传感器对混合气体进行直接检测,从而判断出被测混合气体中所含物质的总体浓度值。在进行检测前,浓度检测模块需要使用标准浓度的异丁烯气体进行标定,根据标定的浓度参数检测出混合气体的浓度。

图4中可以观察到浓度检测模块的输出,不同浓度的气体经过浓度检测模块检测后,检测器会有相应的输出幅值。根据不同的检测浓度对气体进行选择进样检测。当总体浓度较低时,需要使用预

浓缩器进行采样,然后进行进样分析。如果总体浓度较大,则可以通过直接进样的方式进行分析检测。

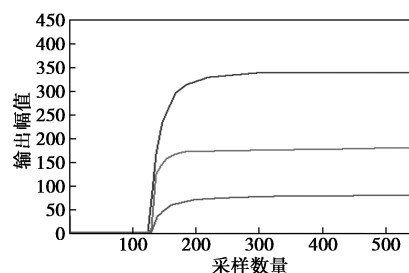


图4 浓度检测模块的检测数据

2.2 分离模块的分离检测结果

根据检测要求不同,配置不同的混合气体进行实验,在实验中选取了3组共6种气体,组成不同种类的混合气进行测试。样品1:乙醇,乙酸乙酯,苯;样品2:丙酮,苯,甲苯;样品3:乙醇,丙酮,异丙醇,乙酸乙酯。分别由涂覆不同固定相的色谱柱对3组物质进行分离检测。使用色谱柱2,固定相为中等极性的色谱柱,对混合气体样品1进行分离,分离温度为40~90℃,分离结果如图5所示。同样使用色谱柱2针对混合气样品2进行分离,分离结果如图6所示。当混合气体的总体浓度较低时,可以对样品气体进行预浓缩后进行分离检测,其中乙醇的最低检测浓度为 2×10^{-6} ,其中苯的最低检测浓度为 1×10^{-6} 。

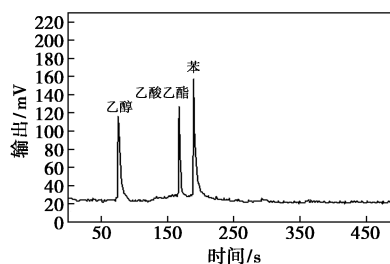


图5 混合气体样品1分离效果

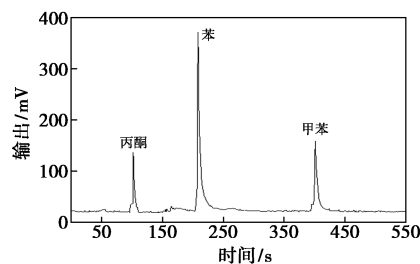


图6 混合气体样品2分离效果

从以上不同样品的分离结果中可以观察到,色谱柱2可以将酮类、醇类、酯类与苯系物类溶剂的挥发性气体进行分离。利用色谱柱2对2组混合气体

样品进行分析,检测结果表明,中等极性固定相色谱柱对分离含有苯与甲苯的农药溶剂气体有很好的效果。

使用色谱柱 2 对混合气体样品 3 进行分析时,针对低沸点物质乙醇与丙酮的分离效果不佳,使用色谱柱 2 进行分离可以判断物质种类,但在定量分析中由于分离效果欠佳,会影响定量分析的精度。这时需要使用色谱柱 1 对混合气体样品 3 进行分离检测,分离温度为 40~160℃,分离效果如图 7 所示。

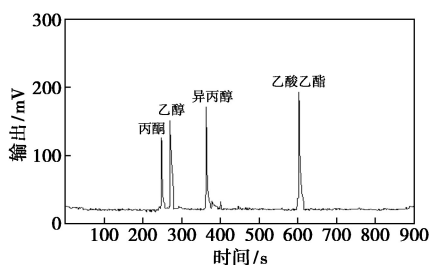


图 7 混合气体样品 3 分离混合气体效果

图 7 中,色谱柱 1 对 4 种农药溶剂混合气体进行了分离,结果表明,色谱柱 1 更加适合针对低沸点农药溶剂进行分离检测。但针对沸点高的溶剂气体进行分离时则需要更长的分析时间,特别对含有苯和甲苯的溶剂,由于固定相的吸附加强会导致含有苯类的物质经过很长时间才能分离,并且拖尾严重。根据 2 款色谱柱的分析结果,中等极性固定相的色谱柱适合于分离含有苯类溶剂,或者沸点较高的混合物气体,plot 色谱柱适用于分离低沸点物质的农药溶剂混合气体。

3 结论

选用了 2 种不同固定相的定制毛细管色谱柱,针对农药溶剂残留物中典型的 6 种物质进行快速检

测。利用 VOC 传感器检测方法与气相色谱检测方法相结合,针对农药溶剂的残留气体进行快速分析检测。实验中使用了预处理浓缩采样方式,对低浓度气体进行浓缩处理,提高了检测精度。其中苯的检测浓度可以达到 1×10^{-6} ,乙醇的检测浓度可以达到 2×10^{-6} 。实验证明,此种检测方法可以针对不同种类的农药溶剂进行检测分析,在应用中可以通过更换不同的检测器与色谱柱,对更多种类的农药溶剂进行分析。

参考文献

- [1] 姚宗路,吴同杰,赵立欣,等.生物质成型燃料燃烧挥发性有机物排放特性试验[J].农业机械学报,2015,46(10):178-185.
- [2] 卜元卿,王咎畅,智勇,等.农药制剂中助剂使用状况调研及风险分析[J].农药,2014,53(12):932-936.
- [3] 刘占山,柏连阳,王义成,等.农药制剂中助剂安全性探讨及管理建议[J].农药可持续与管理,2009,30(8):21-25.
- [4] 孙霞,王相友,王小瑜.用于农药残留快速检测的生物传感器灵敏度筛选试验[J].农业工程学报,2009,25(3):295-297.
- [5] 刘方杰,苗家轩,刘圣华,等.醇类燃料发动机排放管保温降低醇醛排放研究[J].农业机械学报,2014,45(11):42-46.
- [6] 李帅,江翠芸,邵绪卿.有机磷类农药残留的检测技术[J].分析检测,2019,(18):163-165.
- [7] 吕丽兰.鲜果蔬农药残留检测技术研究新进展[J].农业研究与应用,2015,(4):54-56.
- [8] 陈静,张宇帆,刘艳荣.电子鼻在农药残留检测中的应用研究进展[J].现代农药,2015,14(1):8-11.
- [9] 程浩,高晓光,贾建,等.用于水中有机磷农药检测的离子迁移率谱仪预富集进样方法[J].分析化学,2018,46(11):1683-1686.
- [10] 郭亚伟,李海燕,宋晓娟,等.预浓缩系统-全二维气相色谱-飞行时间质谱分析环境空气中挥发性有机物[J].环境监控与预警,2013,(1):1674-6732.
- [11] 赵翔澜,杜晓松,高超,等.毛细管气相色谱法测定含硫恶臭气体混合物[J].分析试验室,2015,(11):1000-0720. ■

(上接第 236 页)

参考文献

- [1] 程振华,刘纪斌.怎样防治我国的酸雨[J].环境保护,1983,(2):8-9.
- [2] 中华人民共和国石油化工有限公司标准.GB/T 28730—2012.固体生物质燃料样品制备方法[S].
- [3] 王硕,段卫宇,曹聪,等.管式炉燃烧-离子色谱法测定车用柴油中的硫[J].化学分析计量,2018,27(4):28-31.
- [4] 涂建国,司亚春.氧弹燃烧-离子色谱法测定电子电气产品中卤素[J].化学分析计量,2014,23(S1):29-31.
- [5] 叶佳宇,田发亮,姜涛,等.采用氧弹燃烧-离子色谱法测定煤中硫及氯含量的研究[J].煤质技术,2019,34(1):16-18,25.
- [6] 赵霞,孙会敏.氧弹燃烧-离子色谱法测定药用卤化丁基橡胶塞中的卤素含量[J].药物分析杂志,2018,38(10):1794-1797.
- [7] 吴志刚,曹璨.氧弹燃烧-离子色谱法测定油基切削液中的卤素[J].分析仪器,2018,(4):42-46.
- [8] Zhang Shuai, Zhao Tianbo, Wang Jia, et al. Determination of fluorine, chlorine and bromine in household products by means of oxygen bomb combustion and ion chromatography[J]. J Chromatogr Sci, 2013, 50(1): 65-69.
- [9] Cortes-Pena M A, Perez-Arribas L V, Leon-Gonzalez M E, et al. Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography[J]. Waste Management & Research, 2002, 20(3): 302-307.
- [10] 中华人民共和国石油化工有限公司标准.GB/T 28732—2012.固体生物质燃料全硫测定方法[S]. ■