

火焰热离子鉴定器同柱测定 7种有机磷农药残留量

Determination of Seven Organophorus Pesticide Residues by Flame Thermionic Detector FTD of Gas Chromatography with the Same Column

杨益林 劳燕文 黄岛平 谢一兴
Yang Yilin Lao Yanwen Huang Daopin Xie Yixing

(广西分析测试中心 南宁市星湖路 32号 530022)

(Guangxi Research Center of Instrumental Analysis, 32 Xinghu Road, Nanning, Guangxi, 530022)

摘要 用火焰热离子检测器 (Flame thermionic detector FTD), 柱子选用 OV-1弹性石英毛细柱一次测定地下水中的甲胺磷、乐果、二嗪农、甲基对硫磷、毒死蜱、杀扑磷、马拉硫磷 7种有机磷农药残留量, 得到了监测残留量极低的地下井水中有机磷农药残留分析方法。

关键词 火焰热离子 (FTD) 检测器 弹性石英毛细柱 地下井水 有机磷农药 气相色谱仪

Abstract A method for determining seven organophosphorus pesticide residues by FTD with OV-1 elastic silica capillary column was described. These seven pesticides were methamidophos, dimethoate, diazinon, parathion-methyl, chlorpyrifos, methidathion and malathion contained in ground water. This method could determined very low concentration of organophosphorus pesticide residues in ground well water.

Key words gas chromatography flame thermionic detector, elastic silica capillary column, ground well water, organophosphorus pesticides

气相色谱法中用火焰光度鉴定器 (FPD) 测定样品中有机磷农药残留, 国内多有报道^[1-3], 但选用火焰热离子检测器 (FTD) 毛细管色谱法监测地下井水中有机磷农药残留还未见有详细报道。因地下井水 (包括饮用水) 的最低残留极限值比地表水的最低极限值低得多, 甚至国内不常用的毒死蜱、杀扑磷 2种农药的数值还未见有, 所以常用的火焰光度鉴定器 (FPD) 的最低检测极限未达到国际规定的水标准值。选用火焰热离子检测器来监测地下井水的农残, 可以达到很低的最低检测浓度标准, 配合 OV-1 25 m \times 0.25 mm 弹性石英毛细柱, 得到很好的重现性和回收率。FTD 对这 7种农药的最小检测浓度为: 甲胺磷 0.06 μ g/L, 二嗪农 0.05 μ g/L, 甲基对硫磷 0.06 μ g/L, 毒死蜱 0.04 μ g/L, 杀扑磷 0.04 μ g/L, 马拉硫磷 0.05 μ g/L。用本方法测定有关农场和果园地下水样品中有机磷农药残留量, 达到了良好的监测效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津公司 GC-14B 带火焰热离子检测器的气相色谱仪, 毛细柱 CBP 型与 OV-1 相当, 长 25 m, 内径 0.25 mm, K-D 浓缩器, 旋转蒸发器, 500 mL 分液漏斗, 10 μ l 进样器。无水硫酸钠 (AR), 氯化钠 (AR), 二氯甲烷 (AR), 正己烷 (重蒸馏), 标准品 (100 μ g/mL): 甲胺磷、乐果、二嗪农、甲基对硫磷、毒死蜱、杀扑磷、马拉硫磷, 由中国标准技术开发公司标准样品开发部提供。

1.2 色谱条件

气化室温度 220 $^{\circ}$ C, 检测器温度 250 $^{\circ}$ C, 检测器的钨金属电流 4.5 mA, 载气 (N₂) 表压力 140 kPa, 氢气表压力 75 kPa, 空气表压力 40 kPa, 毛细柱补充气 30 kPa, 柱箱升温程序: 140 $^{\circ}$ C 保持 4 min 以 30 $^{\circ}$ C/min 升温速率升到 215 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 再以 20 $^{\circ}$ C/min 升到 225 $^{\circ}$ C, 保持 5 min 采用分流进样法上机。

由于 FPD 的基线噪声大,而组分的响应值比 FTD 低,影响了它的检测限。

1.4 定量测定

1.4.1 样品制备

用量筒量取水样 250 mL 于 500 mL 分液漏斗中,加入 5g 氯化钠,轻摇溶解,加入 80 mL 二氯甲烷振摇 1 min (注意放气),静置分层,下层液收集于 400 mL 烧杯中,同前操作,再用二氯甲烷萃取 2 次,将三次萃取液合并,过无水硫酸钠柱脱水后收集于 500 mL 圆底烧瓶,置 55°C 水浴上用旋转蒸发器浓缩至 1 mL 左右,用 15 mL 正己烷分数次洗入刻度离心管中,在 K-D 浓缩器上 65°C 水浴浓缩并定容至 1 mL 备用。

1.4.2 测量

待仪器按前述条件系统稳定后,分别进标样及样品溶液,上机 1 μL,外标法定量。

1.4.3 计算

样品中农药含量 (x_i)

$$x_i = \frac{w_i h_i}{250h} \times 1000$$

式中: x_i ——单组分农药含量, μg/L;

h_i ——样品某组分峰高, mm 或 mv;

h ——标准液中相应组分峰高, mm 或 mv;

w_i ——标样中相应组分进样 1 μL 的含量, ng

表 3 精密度试验对比 ($n=6$)

农药 Pesticide	FTD			FPD		
	平均峰高 Average peak high (mm)	S (mm)	C.V (%)	平均峰高 Average peak high (mm)	S (mm)	C.V (%)
甲胺磷 Methamidophous	48.2	0.7	1.5	37.2	0.7	1.8
乐果 Dimethoate	26.8	0.9	3.4	20.4	0.7	3.3
二嗪农 Diazinon	48.6	0.6	1.3	52.9	0.9	1.7
甲基对硫磷 Parathionmethyl	21.6	0.8	3.8	19.7	0.7	3.5
毒死蜱 Chlorpyrifos	61.5	1.2	2.0	54.2	1.5	2.7
杀扑磷 Methidathion	46.5	1.0	2.2	42.6	1.2	2.8
马拉硫磷 Malathion	24.3	0.8	3.3	21.0	0.7	3.5

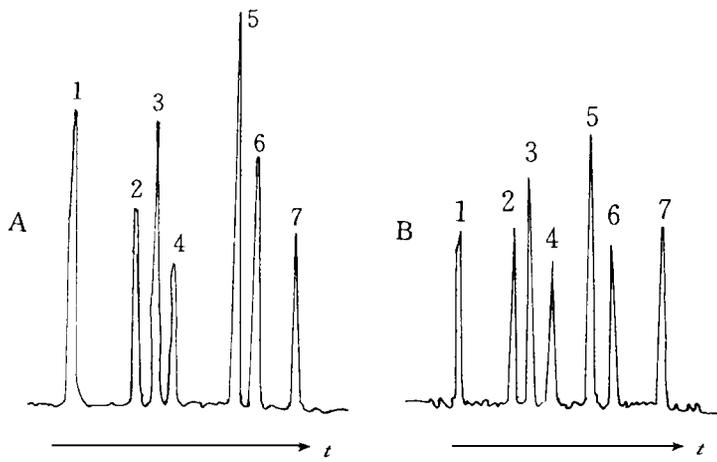


图 1 种农药标准谱

Fig. 1 Standard figure of seven pesticides

1. 甲胺磷 Methamidophous; 2. 乐果 Dimethoate; 3. 二嗪农 Diazinon;
4. 甲基对硫磷 Parathion-methyl; 5. 毒死蜱 Chlorpyrifos; 6. 杀扑磷 Methidathion;
7. 马拉硫磷 Malathion; A: FTD; B: FPD.

1.3 定性定量实验对比

用标准品原液配成以下混合标样,分别用 FTD 和 FPD 两个检测器进行测定,再分别测出其基线噪声来得出两个检测器对磷的最小检测浓度。

表 1 种农药标准液的浓度

Table 1 Concentrations of the seven pesticide standards

农药 Pesticide	浓度 Concentration (μg/mL)
甲胺磷 Methamidophous	4.0
乐果 Dimethoate	1.0
二嗪农 Diazinon	1.0
甲基对硫磷 Parathionmethyl	10.0
毒死蜱 Chlorpyrifos	1.0
杀扑磷 Methidathion	1.0
马拉硫磷 Malathion	2.0

种农药标准谱图。A-FTD, B-FPD 种组分均在 15 min 前分离出 (图 1)。

表 2 两个检测器对磷的最小检测浓度对比

Table 2 The comparison of smallest determined concentration to phosphorus on two detectors

农药 Pesticide	浓度 Concentration (μg/mL)	
	FTD	FPD
甲胺磷 Methamidophous	0.06	0.8
乐果 Dimethoate	0.04	0.4
二嗪农 Diazinon	0.04	0.4
甲基对硫磷 Parathionmethyl	0.06	0.1
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.04	0.8
杀扑磷 Methidathion	0.04	0.8
马拉硫磷 Malathion	0.05	0.3

表4 FTD与 FPD的回收率比较

Table 4 Comparison of the recovery about FTD and FPD

农药 Pesticide	FTD				FPD			
	加入量 Added (μ g)	回收 Recover (μ g)	回收率 Recovery (%)	平均 Average (%)	加入量 Added (μ g)	回收 Recover (μ g)	回收率 Recovery (%)	平均值 Average (%)
甲胺磷 Methamidophos	0.4	0.38	95.0		0.4	0.33	82.3	
	2.0	1.94	97.0	93.2	2.0	1.69	84.7	86.5
	4.0	3.63	90.8		4.0	3.60	90.1	
	6.0	5.4	90.0		6.0	5.34	89.0	
乐果 Dimethoate	0.1	0.097	97.0		0.1	0.098	98.0	
	0.5	0.48	96.0	99.5	0.5	0.495	99.0	100
	1.0	1.01	101.0		1.0	1.01	101.0	
	1.5	1.56	104.0		1.5	1.53	102.0	
二嗪农 Diazinon	0.1	0.096	96.0		0.1	0.095	95.0	
	0.5	0.46	92.0	96.3	0.5	0.47	93.0	95.5
	1.0	0.99	99.0		1.0	0.96	96.0	
	1.5	1.48	98.6		1.5	1.47	98.0	
甲基对硫磷 Parathionmethyl	1.0	0.97	97.0		1.0	0.94	94.0	
	5.0	4.7	94.0	95.6	5.0	4.6	92.0	93.3
	10.0	9.6	96.0		10.0	9.4	94.0	
	15.0	14.3	95.3		15.0	14.0	93.3	
毒死蜱 Chlorpyrifos	0.1	0.096	96.0		0.1	0.094	94.0	
	0.5	0.5	100.0	97.0	0.5	0.46	92.0	92.5
	1.0	0.95	95.0		1.0	0.9	90.0	
	1.5	1.46	97.0		1.5	1.41	94.0	
杀扑磷 Methidathion	0.1	0.09	90.0		0.1	0.092	92.0	
	0.5	0.46	92.0	94.0	0.5	0.46	92.0	94.4
	1.0	0.95	95.0		1.0	0.97	97.0	
	1.5	1.48	99.0		1.5	1.45	96.7	
马拉硫磷 Malathion	0.2	0.17	85.0		0.2	0.16	80.0	
	1.0	0.88	88.0	90.3	1.0	0.86	86.0	84.3
	2.0	1.84	92.0		2.0	1.77	88.0	
	3.0	2.88	96.0		3.0	2.5	83.3	

表4中数据为每个加入量的六次重复前处理后,分两个检测器上机所得结果。试验方法与1.4.相同 Data in table 4 are obtained from the two separated detectors, before testing, every added has been retreated for six times.

2 方法的精密度和准确度

对混合标样进行了两个检测器的多次重复测定比较,选6次计算精确度,结果见表3,相对标准偏差在1.3~3.8之间,两种方法均具有较高的精密度

在同一地下水样中分别加入0.1 mL 0.5 mL 1.0 mL和1.5 mL同浓度的混合标准溶液作回收率试验,计算结果表明一种农药在FTD上的回收率均在

90%以上,有较好的准确性,FPD的回收率在80%~100%之间,也有较好的准确度(见表4)

由前实验得到:FTD和FPD均有较好的回收率,都是比较可靠的分析方法,但FTD有高灵敏度,稳定性好,最小检测限低的长处,可以在分析要求较高的样品时采用,而FPD可在常规的产品分析、鉴别以及一般的农残分析中采用比较合适。

用FTD检测器来分析施过上述农药的某农场的

(下转第17页 Continue on page 17)

度, 计算回收率在 99.6%~104.6% 之间, 平均回收率为 101.5%, RSD 为 1.8%。

2.5 体内血药浓度

试验动物为家兔, 以 20 mg/kg 剂量耳缘静脉注射安定注射液, 给药后按不同时间后股动脉取血, 共 5 只兔, 每只取血 8 次~11 次, 每次约为 2.5 mL, 按前述方法处理样品, 测定血药浓度, 以血药浓度对给药时间绘制家兔 iv 注射安定的药-时曲线, 见图 4

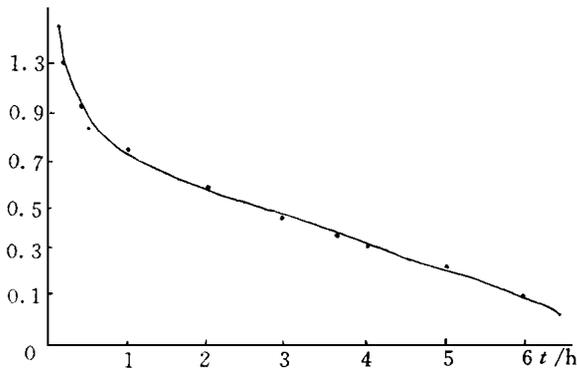


图 4 家兔 iv 安定的药-时曲线

Fig. 4 Plasma drug concentration-time curve after iv diazepam in rabbit

用自编 BASIC 程序, 通过计算机拟合, 求出安定的各药代动力学参数 (另文)。

3 小结

本法测定安定血药浓度, 利用导数光谱消除血浆的部分背景吸收, 减少操作过程以及测定的干扰, 较紫外法简便。方法的工作曲线线性、重现性以及回收率均较满意, 是一种良好的血药浓度测定方法, 可适用于体内各组织的安定药物浓度测定。

从体内血药浓度测定结果可看出, 家兔静注给药后, 随着时间的变化, 血药浓度先迅速后缓慢下降, 测定结果提供了安定血药浓度的数据, 用于安定静注后的药物动力学研究。家兔静脉注射安定后的药-时曲线为二次曲线, 属二室曲线模型。

参考文献

- 1 陆明盛. 安定注射液研究概况. 医药工业, 1985, 16(4): 36.
- 2 陈刚主编. 治疗药物监测. 北京: 人民军医出版社, 1988, 103.

(责任编辑: 邓大玉 蒋汉明)

(上接第 14 页 Continue from page 14)

地下井水 153 个样品, 其中 9 个样检出上述 7 种农药中的 4 种残留量, 而在 FPD 上却未检出, 这显示了 FTD 的长处。

参考文献

- 1 黄士忠, 姚建仁编著. 农药多组分残留量气相色谱分析方

法. 北京: 中国科学技术出版社, 1991, 58~121.

- 2 冯瑞娟. 气相色谱法测定地表水中十三种有机磷农药. 中国监测, 1987, 3(1): 140~148.
- 3 花日茂, 汤锋, 岳永德. 甲基对硫磷、三唑酮和氟乐果的同柱气相色谱分析. 农药, 1995, 34(3): 17~18.
- 4 中国农业科学院植物保护研究所, 农牧渔业部农药检定所, 商业部农业生产资料局合编. 农药分析.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)