

同时检测多种有机磷农药的气相色谱法研究

吕晓虹, 孟宇航

(广东省江门市疾病预防控制中心, 广东江门 529050)

【摘要】 目的: 探讨建立一套快速、准确、实用的多组份有机磷农药分析方法。方法: 采用填充柱气相色谱法, 摸索一升温程序实现对 11 种有机磷农药的分析鉴定, 全部分析时间约 20 min, 检出限在 0.005 ~ 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 之间。结果: 11 种有机磷农药混合标准在选定的色谱条件下能得到良好的分离。11 种农药的 *RSD* 均低于 5.8% ($n=6$), 加标回收率均在 84.6 ~ 103 之间。依此法, 对蔬菜及食物残渣样品进行分析, 结果令人满意。结论: 本法简便快速、灵敏准确, 适用于各种农药残留及农药中毒分析。

【关键词】 填充柱; 气相色谱法; 有机磷农药

【中图分类号】 O657.7⁺1

【文献标识码】 A

【文章编号】 1004-8685(2006)02-0169-02

由于农药的不合理使用, 食品中农药残留对人类健康造成的负面影响也日益暴露出来。目前市售的农药种类繁多, 且由单一型向混合型、复合型发展。其成分更加复杂。在我国杀虫剂中, 有机磷农药产量占 70%, 是引起农药中毒的主因, 加之使用和管理不当, 导致的中毒事件频频发生, 成为危害人群健康的一大隐患。快速、准确地实现对有机磷农药的鉴定分析对于预防农药中毒并提供抢救依据等具有重要意义^[1]。

随着气相色谱法的日益成熟和广泛应用, 气相色谱法已广泛应用于农药残留量的测定, 并随着技术设备的不断进步先后出现以填充柱、毛细管柱^[2]以及色谱质谱联用技术(GC-MS)^[3]为基础的分析方法。近年国内外学者均在探索一些简便快速、能同时进行多组分残留农药的气相色谱分析方法, 研究的发展方向是毛细管柱气相色谱质谱联用。考虑到色谱联用设备价格较为昂贵而未能得到普及, 而填充柱气相色谱法设备简单, 在基层部门普及程度较高。我们拟采用填充柱气相色谱法, 通过程序升温实现一次进样分离鉴定多种有机磷农药, 建立一套快速、准确、实用的多组份农药分析方法, 结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器

岛津 GC-9A 气相色谱仪, 配火焰光度检测器(FPD), 2% DEGS Chromosorb WAWDmcs 80-100 mosh 3.2 mm $\times$ 1.6 m。

1.2 试剂

二氯甲烷 分析纯(广州化学试剂二厂)。有机磷溶液标准: 敌百虫、敌敌畏、甲拌磷、二嗪农、异稻瘟净、甲胺磷、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、乐果、水胺硫磷(丙酮溶剂), 各 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (国家技术监督局中国标准技术开发公司标样部)。

以上标准溶液分别用二氯甲烷配制成 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准储备液, 置冰箱中保存。使用时用二氯甲烷稀释配成 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准使用液。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: 2% DEGS Chromosorb WAWDmcs

80-100 mosh 3.2 mm $\times$ 1.6 m。柱温: 4 段程序升温: 150 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\rightarrow$ 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 160 $^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\rightarrow$ 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 190 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) $\rightarrow$ 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 210 $^{\circ}\text{C}$ (10 min) (图 1)。气化室温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 载气(N_2): 50 ml/min; 氢气: 0.4 kg/ cm^2 ; 空气: 0.7 kg/ cm^2 。

1.3.2 实验步骤 先以柱温 190 $^{\circ}\text{C}$ 为基准, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 210 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内寻找每个农药标准的最佳分离条件, 建立 11 种农药的色谱图库。将各标准各取一定量配制成混合标准, 通过探索合适的程序升温步骤实现各组分的良好分离。得到一标准色谱图(图 1)。

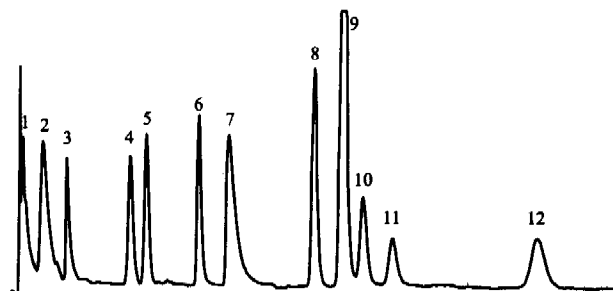


图 1 11 种农药的标准色谱图

(括号内为保留时间, 单位: 分钟)

2. 敌百虫(1.08); 3. 敌敌畏(1.80); 4. 甲拌磷(3.98);
5. 二嗪农(4.55); 6. 异稻瘟净(7.01); 7. 甲胺磷(8.06);
8. 马拉硫磷(11.55); 9. 对硫磷(12.57); 10. 甲基对硫磷(13.26);
11. 乐果(14.24); 12. 水胺硫磷(18.90)

1.3.3 蔬菜及食物残渣测定 蔬菜样品: 将蔬菜切碎、混匀。称取 10.00 g 混匀的样品于 250 ml 具塞锥形瓶中, 加 30 ~ 100 g 无水硫酸钠(根据蔬菜含水量)脱水, 加 0.2 ~ 0.8 g 活性炭(根据蔬菜色素含量)脱色。加 50 ml 二氯甲烷振荡 30 min, 过滤。取 10 ml 滤液用氮气流浓缩至 2.0 ml, 取 1 μl 进样(见图 2)。

食物残渣样品: 取样品 10 ~ 30 g(液体样品 20 ~ 60 ml)于具塞锥形瓶中, 加 30 ~ 50 ml 二氯甲烷, 5 g 氯化钠, 充分振荡 30 min 后过滤, 另用 10 ml 二氯甲烷洗涤残渣。滤液移入 250 ml 分液漏斗中静置分层后, 收集有机层, 用 10 g 无水硫酸钠脱水, 并视情况用活性炭脱色。再取 10 ml 二氯甲烷溶液用氮气流浓缩至 2.0 ml, 取 1 μl 进样(见图 3)。

【作者简介】 吕晓虹(1965-), 女, 主管技师, 主要从事卫生检验工作。

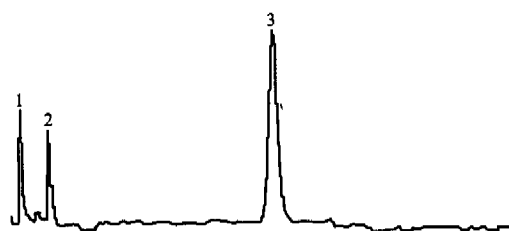


图2 蔬菜样品色谱图

2. 敌敌畏(1.82); 3. 马拉硫磷(11.59)

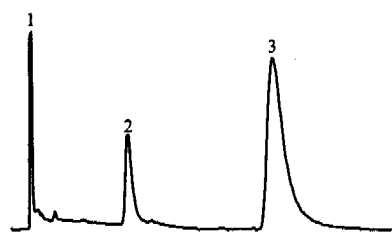


图3 食物残渣色谱图

3. 甲胺磷(8.02)

2 结果与讨论

2.1 实验结果

由混合农药标准谱图(图1)可以看出,敌敌畏、甲胺磷等11种有机磷农药混合标准在选定的色谱条件下能得到良好的分离。整个分析过程仅需20 min,色谱峰的峰形及分离度都比较满意。

图2为椰菜花样品谱图,根据保留时间和峰形可判断椰菜花施放了敌敌畏、马拉硫磷多种农药。图3为一农药中毒患者吃剩的食物残渣样品,根据保留时间和峰形很容易判断为甲胺磷中毒,从而为病人的抢救提供了可靠的依据。

2.2 色谱柱的选择

从目前气相色谱的发展方向来看,毛细管柱气相色谱法拥有柱效高,分离能力强,稳定性好等优点。但考虑到填充柱经济实用,操作简便,适用于在基层防疫部门推广,我们先后试用过国标方法中推荐的2% DEGS Chromosorb WAWDmcs 80-100 mosh 填充柱^[3]和1.5% OV-17+2% QF-1 填充柱。但实验结果表明在1.5% OV-17+2% QF-1 填充柱上目前最常用的甲胺磷农药不出峰,且多种有机磷农药在该柱上拖尾较严重,分离效果不佳。我们最终选用日本岛津的2% DEGS Chromosorb WAWDmcs 80-100 mosh 玻璃填充柱,最高使用温度210℃。

2.3 柱温的选择

11种有机磷农药的最佳分离温度相差极大(见表2)。从150℃~210℃的柱温跨度要求使用程序升温。在选择程序升温时主要考虑以下几方面:(1)针对敌百虫、敌敌畏出峰时间较早,初始柱温一定要降低,以保证与溶剂峰分离。(2)升温要快,一方面在保证分离度的前提下缩短了分析时间,另一方面较高的柱温可以减少峰的拖尾,获得较好的峰形。(3)该柱最高使用温度为210℃。经过反复实验,选择如下升温程序:150℃(2 min)→40℃/min→160℃(3 min)→40℃/min→190℃(5 min)→40℃/min→210℃(10 min)(图1)。

2.4 检出限

11种有机磷农药的检出限(以三倍噪声计)在5~50 pg之间,相应最低检出浓度(进样1 μl)在0.005~0.05 μg/ml

之间。

2.5 加标回收和精密度试验

10.0 g 胡萝卜中加入11种农药标准储备液(10 μg/ml)各0.2 ml,即各加入0.20 mg/kg,样品处理后进样1 μl。重复6次,其加标回收率在84.6%~103%之间,相对标准偏差均低于5.8%,结果见表1。

表1 方法精密度和加标回收(n=6)

农药名称	本底值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
敌百虫	0	5	4.66	93.2	1.26
敌敌畏	0	10	9.04	90.4	1.98
甲拌磷	0	2	2.05	102.6	2.88
二嗪农	0	2	1.98	98.8	2.69
异稻瘟净	0	2	1.91	95.3	4.04
甲胺磷	0	10	9.42	94.2	3.86
马拉硫磷	0	10	8.98	89.8	4.88
对硫磷	0	10	9.25	92.5	2.66
甲基对硫磷	0	10	8.86	88.6	5.02
乐果	0	10	8.46	84.6	4.68
水胺硫磷	0	10	8.62	86.2	5.76

表2 11种有机磷农药最佳分离温度及保留时间

农药名称	最佳分离温度(℃)	保留时间(min)
敌百虫	150	1.08
敌敌畏	150	1.80
甲拌磷	160	3.98
二嗪农	160	4.55
异稻瘟净	190	7.01
甲胺磷	190	8.06
马拉硫磷	210	11.55
对硫磷	210	12.57
甲基对硫磷	210	13.26
乐果	210	14.24
水胺硫磷	210	18.9

3 小结

有机磷农药由于其广谱、高效、价格低廉,长期以来广泛应用于农业生产各领域,多数蔬菜、水果、稻谷、水源和土壤不同程度地存在有农药残留问题,且由于毒性强,残留时间长而经常引起农药性食物中毒。本法快速简便,结果准确、覆盖范围较广,适用于有机磷农药残留分析和有机磷农药性食物中毒的分析和判定。

[参考文献]

- [1] 仲维科,攀耀波. 食品农药残留分析进展[J]. 分析化学,2000,28(7):904-910.
- [2] 李宏,张建武,王云贤. 毛细管气相色谱法测定16种有机磷农药残留量[J]. 中国国境卫生检疫杂志,1996,19(1):34-35.
- [3] 李云飞,彭云霞,张承聪. 气相色谱-质谱联用仪测定果蔬中12种农药残留量[J]. 云南大学学报(自然科学版),2004,26:176-180.

(收稿日期:2005-11-09)