

气相色谱法测定黄瓜中 9 种有机磷农药残留方法研究

马丽娜, 邵彦来, 何 颢, 游 永, 王青霞, 郝小磊, 曹 颖

(河南省农药检定所, 河南 郑州 450002)

Determination of Organic Phosphorus Pesticide Residues in Cucumber by GC

Ma Lina, Shao Yanlai, He Kuang, You Yong, Wang Qingxia, Hao Xiaolei, Cao Ying
(Institute for the Control of Agrochemicals, Henan Province, Zhengzhou 450002)

Abstract: The residue analytical method for 9 organic phosphorus pesticides in cucumbers was introduced in this paper. The Varian CP-3800 gas chromatography was used with DB-1701 (30m×0.53mm×1.0μm) capillary column, pulsed flame photometric detector (PFPD) and external standard. The results showed that the average recoveries were 85.6%~110.0%, the coefficient of variation was smaller than 20%. The method met the requirements of pesticide residual analysis.

Key words: organic phosphorus pesticides; residue; gas chromatography; PFPD.

摘 要: 本文介绍了 9 种有机磷农药在黄瓜中的残留检测方法, 选用 Varian CP-3800 气相色谱仪, DB-1701 30m×0.53mm×1.0μm 毛细管柱, 脉冲火焰光度检测器 (PFPD)。采用加标法 (添加水平为 0.05、0.50、5.00mg/kg) 测定了这些有机磷农药的回收率, 其平均回收率为 85.6%~110.0%, 变异系数<20%。该方法的测定结果满足农药多残留的检测要求。

关键词: 有机磷农药; 残留; 气相色谱; 脉冲火焰光度检测器

中图分类号: S482.3+3, 0657.7+1 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2006)07-18-05

脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 是气相色谱检测器中基于火焰燃烧的新成员。PFPD 操作于脉冲火焰不是连续的火焰, 火焰背景 (CH^{*}、OH^{*} 等) 发射在延烧后约 0.3 毫秒时完成, 而硫磷发射要经历更长的时间, 这种在时间上的分离, 可以使硫磷的检测限和选择性有极大的提高。本文探讨了利用毛细管气相色谱-脉冲火焰光度检测器 (GC-PFPD) 测定在

黄瓜中 9 种有机磷农药残留量的方法研究, 所建立的方法具有灵敏度高、选择性好、实际应用效果良好。

1 实验部分

1.1 主要仪器及设备 Varian CP-3800 气相色谱仪, 脉冲火焰光度检测器 (PFPD); 色谱柱: DB-1701 30m×0.53mm×1.0μm; 匀浆机; 离心机。

1.2 主要试剂 乙腈 (色谱纯)、丙酮 (色谱纯)、氯化钠 (分析纯、150°C烘烤 4h)。甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、水胺硫磷、对硫磷、杀螟硫磷标准品, 浓度分别为 1 000 µg/mL, 分别吸取 0.5mL 溶液配制成 100 µg/mL 的混合标准溶液, 再稀释成 10 µg/mL 的混合标准母溶液。

1.3 检测步骤

1.3.1 提取 称取 25.0g 样品于 250mL 广口瓶中, 加入 50.0mL 乙腈, 高速匀浆 2min, 过滤, 收集 30mL 滤液于装有 6g 氯化钠的 80mL 离心试管中, 盖上塞子, 剧烈震荡 1min, 3 000r/min 离心 10min, 使有机相和水相分层。

1.3.2 净化 从 80mL 离心试管中吸取 10.00mL 有机相溶液, 放入 150mL 烧杯中, 置于 80°C 水浴加热, 杯内缓缓通入空气流, 蒸发近干, 加入 2.0mL 丙酮, 盖上铝箔待测。烧杯中丙酮溶液完全转移至 15mL 刻度离心管, 用约 3mL 丙酮分 3 次冲洗烧杯, 并转移至离心管, 最后定容至 5.0mL, 待测。

1.3.3 色谱条件 柱温: 80°C(2min)→(50°C/min)→200°C(1min)→(0.5°C/min)→202°C→(15°C/min)→220°C(10min); 进样口温度: 250°C, 检

测器温度: 300°C; 气体流量: 载气 (高纯 N₂) 5mL/min; 氢气 16mL/min; 空气 I 流量 10mL/min; 空气 II 流量 21mL/min; 进样量 2.5 µL。

2 结果计算

外标 (峰面积) 法计算甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、水胺硫磷、对硫磷、杀螟硫磷在黄瓜样品中的残留量。

2.1 残留量计算公式

$$\omega = \frac{A_{\text{样}} \cdot \rho \cdot V_{\text{标}} \cdot V_1}{A_{\text{标}} \cdot m \cdot V_{\text{样}} \cdot V_2}$$

式中:

ω ——黄瓜样品中农药残留量 (ng/kg);

ρ ——标准溶液浓度 (µg/mL);

$V_{\text{标}}$ ——标准溶液进样量 (µL);

V_3 ——样品溶液最终定溶体积 (mL);

$V_{\text{样}}$ ——样品溶液进样量 (µL);

$A_{\text{标}}$ ——标准溶液的峰面积;

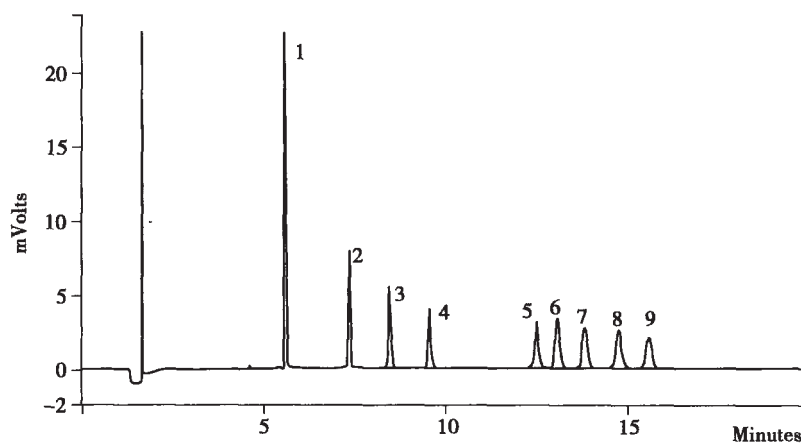
$A_{\text{样}}$ ——样品溶液的峰面积;

V_1 ——提取液中有有机相的取用量 (mL);

V_2 ——提取液中有有机相的总量 (mL);

m ——称样量 (g)。

2.2 残留色谱图 (图 1~3)



1—甲胺磷, 5.5min; 2—乙酰甲胺磷, 7.2min; 3—甲拌磷, 8.4min; 4—氧乐果, 9.5min; 5—毒死蜱, 12.4min; 6—甲基对硫磷, 13.0min; 7—杀螟硫磷, 13.7min; 8—对硫磷, 14.7min; 9—水胺硫磷, 15.5min。

图 1 混合标样色谱图

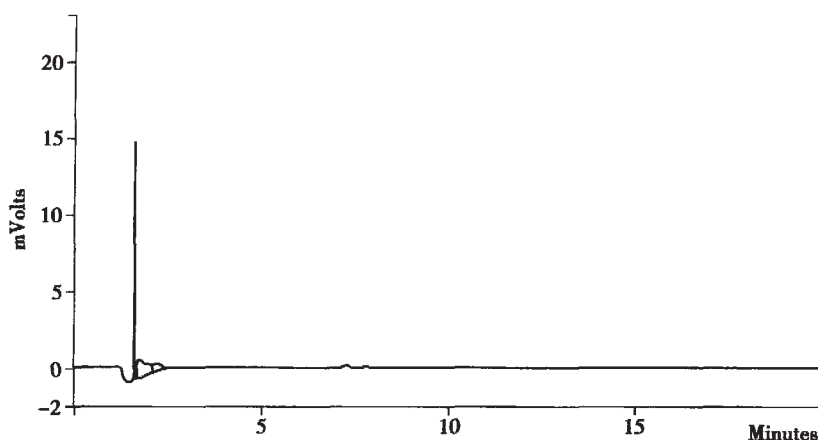


图2 黄瓜空白谱图

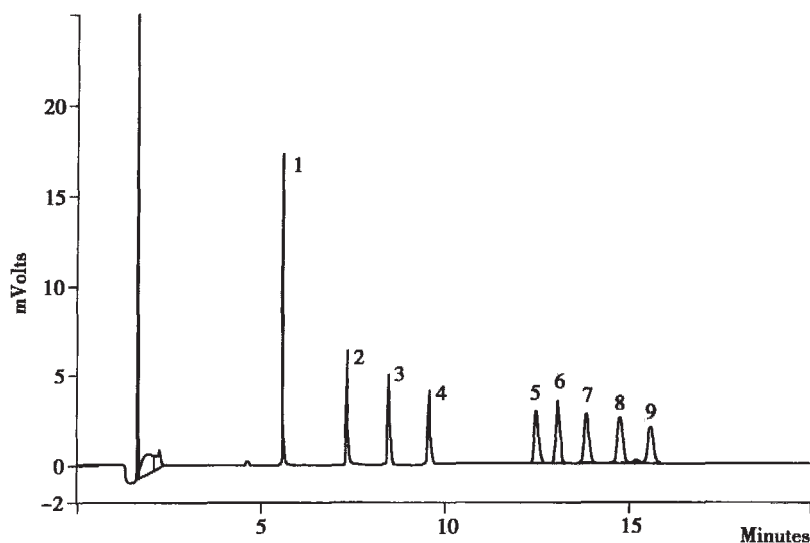


图3 黄瓜添加色谱图 (1~9 同图1)

3 结果与讨论

3.1 标准曲线 根据标准母溶液浓度, 用丙酮稀释成 0.04、0.08、0.32、0.64、1.28ng/L 等不同浓度混合标准溶液, 并分别以等体积进样, 根据进样量与响应值的关系绘制出仪器的标准工作曲线图 (图 4~6)。

结果表明在相对应的浓度范围内, 仪器检测器呈现出较好的线性 (表 1)。

3.2 方法准确度和精确度 黄瓜样品中加入甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、杀螟硫磷、对硫磷、水胺硫磷在黄瓜中的残留量,

具有较好的准确度和精确度, 符合农药残留分析的要求。

4 结论

以上结果证明, 应用气相色谱法, 脉冲火焰检测器, 毛细管柱, 在前述柱温、汽化温度、检测温度下, 检测甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、杀螟硫磷、对硫磷、水胺硫磷在黄瓜中的残留量, 具有较好的准确度和精确度, 符合农药残留分析的要求。

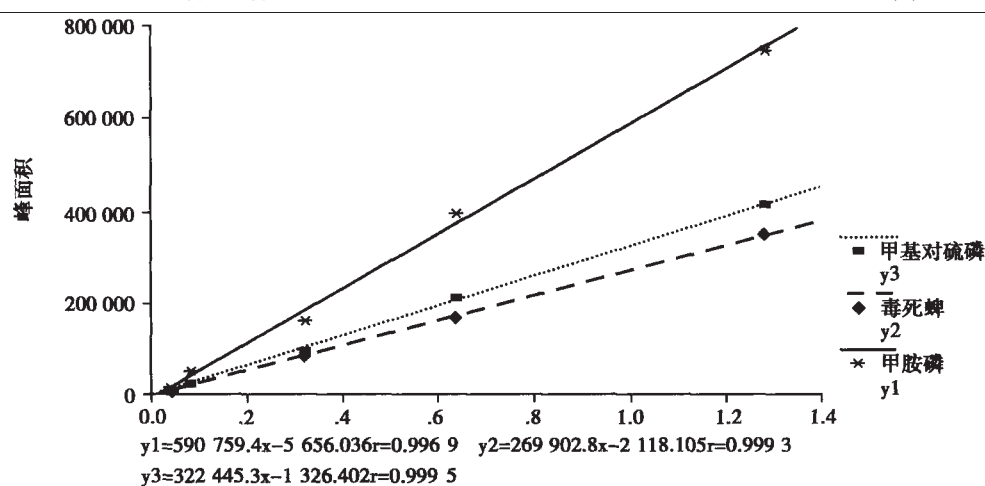


图4 甲胺磷、毒死蜱、甲基对硫磷标准曲线

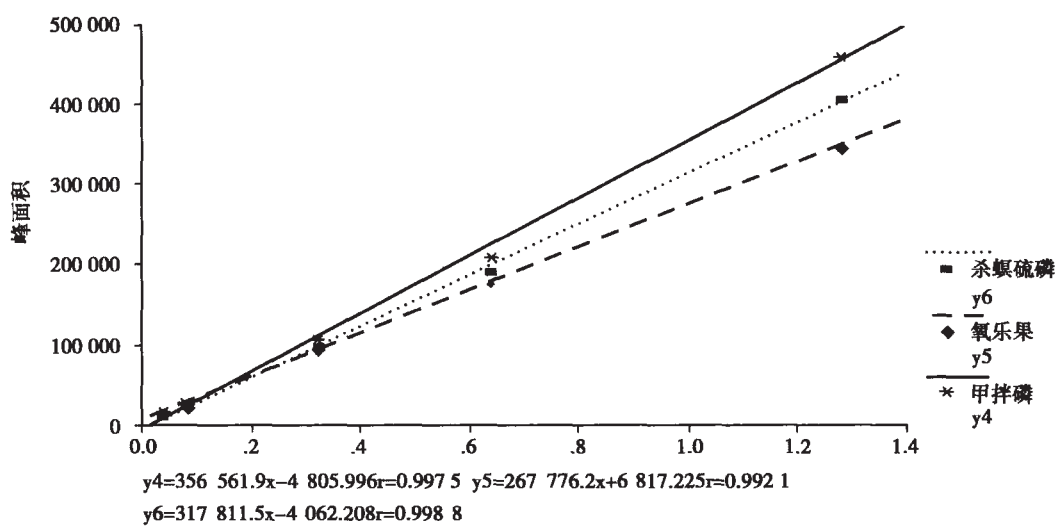


图5 甲拌磷、氧乐果、杀螟硫磷标准曲线

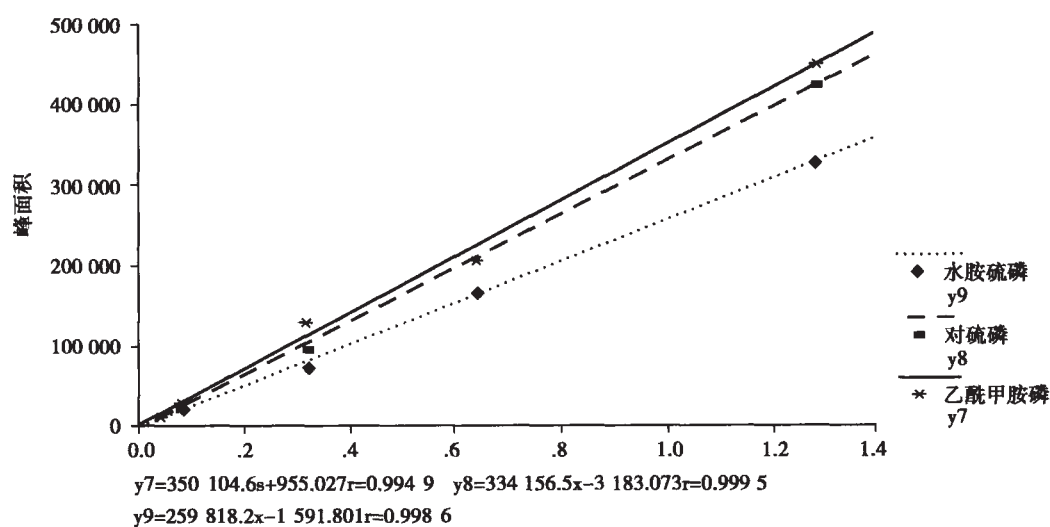


图6 乙酰甲胺磷、对硫磷、水胺硫磷标准曲线

表1 线性回归方程及相关系数

农药名称	线性回归方程	相关系数
甲胺磷	$y_1 = 590\ 759.4x - 5\ 656.036$	$r_1 = 0.996\ 9$
毒死蜱	$y_2 = 350\ 104.6x + 955.027$	$r_2 = 0.994\ 9$
甲基对硫磷	$y_3 = 356\ 561.9x - 4\ 805.996$	$r_3 = 0.997\ 5$
甲拌磷	$y_4 = 267\ 776.2x + 6\ 817.225$	$r_4 = 0.992\ 1$
氧乐果	$y_5 = 269\ 902.8x - 2\ 118.105$	$r_5 = 0.999\ 3$
杀螟硫磷	$y_6 = 322\ 445.3x - 1\ 326.402$	$r_6 = 0.999\ 5$
乙酰甲胺磷	$y_7 = 317\ 811.5x - 4\ 062.208$	$r_7 = 0.998\ 8$
对硫磷	$y_8 = 334\ 156.5x - 3\ 183.073$	$r_8 = 0.999\ 5$
水胺硫磷	$y_9 = 259\ 818.2x - 1\ 591.801$	$r_9 = 0.998\ 6$

表2 9种有机磷农药在黄瓜中的添加回收率测定

添加浓度(mg/kg)	农药名称	测定值(mg/kg)				平均回收率%	变异系数%
		1	2	3	平均值		
0.05	甲胺磷	0.045	0.042	0.043	0.043	86.7	3.5
	乙酰甲胺磷	0.043	0.046	0.042	0.044	87.3	4.8
	甲拌磷	0.048	0.049	0.046	0.048	95.3	3.2
	氧乐果	0.055	0.053	0.054	0.054	108.0	1.9
	毒死蜱	0.052	0.051	0.053	0.052	104.0	1.9
	甲基对硫磷	0.054	0.055	0.056	0.055	110.0	1.8
	杀螟硫磷	0.056	0.054	0.053	0.054	108.7	2.8
	对硫磷	0.055	0.057	0.056	0.056	112.0	1.8
	水胺硫磷	0.051	0.054	0.053	0.053	105.3	2.9
0.50	甲胺磷	0.446	0.431	0.442	0.440	87.9	1.8
	乙酰甲胺磷	0.426	0.423	0.435	0.428	85.6	1.5
	甲拌磷	0.443	0.482	0.475	0.467	93.3	4.5
	氧乐果	0.552	0.548	0.539	0.546	109.3	1.2
	毒死蜱	0.533	0.524	0.527	0.528	105.6	0.9
	甲基对硫磷	0.541	0.535	0.532	0.536	107.2	0.9
	杀螟硫磷	0.543	0.541	0.538	0.541	108.1	0.5
	对硫磷	0.541	0.542	0.537	0.540	108.0	0.5
	水胺硫磷	0.506	0.509	0.512	0.509	101.8	0.6
5.00	甲胺磷	4.325	4.505	4.170	4.333	86.7	3.9
	乙酰甲胺磷	4.525	4.160	4.240	4.308	86.2	4.5
	甲拌磷	5.260	5.185	4.970	5.138	102.8	2.9
	氧乐果	5.460	5.515	5.410	5.462	109.2	1.0
	毒死蜱	5.265	5.360	5.320	5.315	106.3	0.9
	甲基对硫磷	5.270	5.165	5.310	5.248	105.0	1.4
	杀螟硫磷	5.265	5.435	5.290	5.330	106.6	1.7
	对硫磷	5.165	5.120	5.330	5.205	104.1	2.1
	水胺硫磷	5.205	5.285	5.165	5.218	104.4	1.2

参考文献

[1] 中华人民共和国农业行业标准. NY/T 761-2004

[2] 李本昌, 等. 农药残留量实用检测方法手册. 第二册. 北京: 化学工业出版社, 2001