

经验交流

溴化法气相色谱测定食品中杀虫脒残留量

黄志强 聂洪勇 彭三和

(湖南进出口商品检验局, 长沙, 410007)

杀虫脒 (Chlordimeform) 是一种高效有机氯杀虫剂, 主要用于防治水稻、棉花害虫, 有可能残留于某些农产品中。关于杀虫脒残留的分析方法, 国外大多采用气相色谱氮磷检测器<sup>(1)</sup> (TID) 和离子阱检测器 (ITD) 检测, 国内很多色谱仪均未配备这两种检测器。Geissbuehler Huns<sup>(2)</sup> 等。将杀虫脒水解为 4-氯邻甲苯胺须用特制的提取器提取, 再经重氮化制备碘衍生物, 最后用气相色谱电子俘获检测器检测。庄无忌<sup>(3)</sup> 等用同样的方法提取, 不用重氮化而将其制备成碘衍生物用 ECD 测定。但衍生化反应条件和稳定性还有待进一步研究。本法采用微量样品的提取技术, 直接制备成溴衍生物用电子俘获检测器检测。无须特殊设备, 劳动强度小, 节省试剂, 检测结果准确, 分析速度快。

实验部分

(一) 仪器及试剂 Shimadzu GC-9AM 气相色谱仪, 配备电子俘获检测器 (ECD) 及 CR-3A 数据处理机; SK-1 型快速混匀器 (江苏医疗仪器厂); LD4-2 型离心机 (北京医用离心机厂); 5ml 具塞离心管; 尖嘴吸管, 微量可调移液管 (40~200 $\mu$ l, 200~1000 $\mu$ l); 石油醚、氢氧化钠、亚硫酸钠、无水硫酸钠 (使用前 400 $^{\circ}$ C 灼烧 4hr)、盐酸均为分析纯试剂; 盐酸溶液 (1mol/L), 氢氧化钠溶液 (5mol/L); 杀虫脒标准液, 用杀虫脒纯品 (纯度 99.5%, 中国商检研究所提供) 和 1mol/L 盐酸配成 0.2mg/ml 的贮备液根据需要配成适当浓度标准工作液。

(二) 操作步骤 称取蜂蜜或去皮、去籽捣碎的柑桔样品 1.000g 于 5ml 离心管中加 2ml 5mol/L NaOH、1.5ml 石油醚快速混匀 1min, 离心 3min, 用尖嘴吸管将石油醚转入另一离心管中, 再用 1ml 石油醚提取 1 次, 合并石油醚。加入 1ml 1mol/L NaOH, 加 1ml 石油醚, 快速混匀 1min, 弃去水相层。反复用酸-碱-石油醚萃取 2 次, 所得的 1.0ml 盐酸溶液中加入 200 $\mu$ l 饱和溴水于 85 $^{\circ}$ C 反应 15min, 用少许固体亚硫酸钠还原多余的溴。用酸-碱-石油醚萃取 3 次, 最后一次准确加入 1.0ml 石油醚, 弃去水相层, 加入 0.2g 无水硫酸钠, 快速混匀 30s, 离心。供气相色谱分析, 外标法定量。

(三) 操作条件 色谱柱为玻璃柱 2m $\times$ 3mm (i.d.), 内填 0.3% OV-17+3% OV-210/Chromosorb W HP 80~100 目, 检测器为

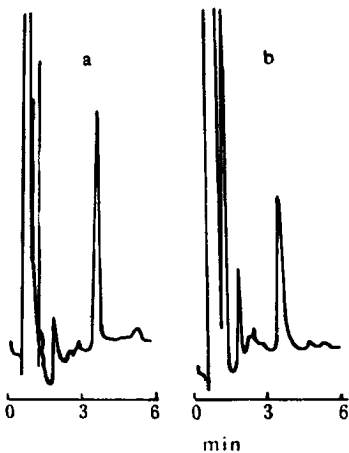


图 1 杀虫脒气相色谱图

a. 标准溴化产物色谱图

b. 样品中杀虫脒溴化产物色谱图

ECD, Range 10, Current 1nA, Atten.  $2^{-6}$ , 进  
样口和检测温度为 250℃, 柱温 220℃, 载气是高

纯氮 (99.999%), 流速 30ml/min, 标准及样品  
中杀虫脒的色谱图见图 1。

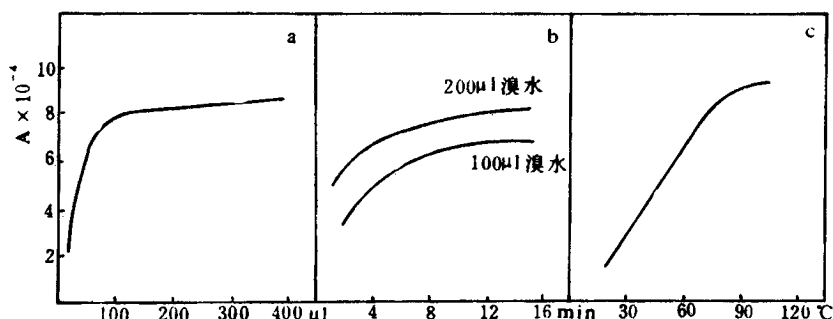


图 2 温度、时间、溴  
水用量的影响

a. 反应时间 15min, 温  
度 85℃; b. 反应时间  
80℃; c. 时间 15min, 溴  
水 200μl.

## 讨 论

### (一) 溴化条件的选择

温度、反应时间和溴水量对峰高影响见图  
2。

由图 2 可以看出溴水量至少 150μl, 时间以  
12~16min, 温度以 80~90℃为宜。本法选择溴  
水量 200μl, 时间 15min, 温度 85℃。

### (二) 线性及检测限

取 0.00, 0.020, 0.10, 0.5, 1.0μg/ml 杀虫

脒, 按上述条件制备溴化物。以峰高 (A) 对杀  
虫脒浓度作线性回归分析。得直线方程:  $Y = 1.70$   
 $\times 10^5 X$ ,  $\gamma = 0.99996$ 。5ng/ml 的杀虫脒按上述  
条件制得的衍生物峰高远大于噪声 2N, 可见本法  
最后定容在 1g 样品/ml 的条件下, 检出限为  
5PPb。适当减少定容石油醚体积, 检出限可达  
2PPb。

### (三) 方法回收率及重现性

样品按前述的步骤处理, 添加 10, 50,  
100PPb, 回收率如表 1。

表 1 回收率 (n=8)

样品	添加量 (ng/g)	本底值 (ng/g)	实测平均值 (ng/g)	SD	回收范围 (%)	CV%
蜂蜜	10	28.5	37.8	0.780	82.0~104.7	2.1
	100	85.6	177.4	8.39	81.4~103.0	4.7
柑桔	10	0	9.94	0.538	92.9~104.4	5.3
	50	0	45.92	1.81	88.0~95.2	3.9

表 2 样品部分检测结果

序号	样品	杀虫脒残留量(μg/kg)
1	蜂蜜 A	7.02
2	蜂蜜 B	17.1
3	蜂蜜 C	28.5
4	柑桔	未检出

从表 1 可知, 方法回收率在 81.4~104.4%之  
间, 变异系数 2.1~5.3%, 完全可以满足农药残  
留量分析要求。

### (四) 样品检测

用本法检测了几种市售蜂蜜及我局留存样品  
检测结果见表 2。结果表明, 1987年以前的某些蜂  
蜜都有杀虫脒残留检出, 柑桔中尚未发现。

参 考 文 献

- (1) De-Fang Fan et al., J. Ass. Off. Anal. Chem., 65(6), 1517 (1982).
- (2) Geissbuehler Huns et al., J. Agric. Food. Chem., 19(2), 365 (1971).
- (3) 庄无忌等, 环境科学, No.4, 38(1978).

(收稿日期: 1989年8月25日)

**Method for Determination of Residual Chlordimeform in Food by Bromination Gas Chromatography** Huang Zhiqiang, Nie Hongyong, Peng Sanhe, *Hunan Import and Export Commodity*

*Inspection Bureau of the People's Republic of China, 410007 Changsha*

Chlordimeform is decomposed to 4-chloro-o-methyl-aniline in basic solution. The degradation product is brominated in acidic solution with saturated bromine water. The residual chlordimeform is determined by gas chromatograph with ECD. The detection limit is 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and the recoveries and relative standard deviation range are 81.4—104.4% and 2.1—5.3% respectively. The temperature, time and volume of saturated bromine water required in bromination are discussed.

一种新的毛细管气相色谱柱头进样器

李章万 徐小平

(华西医科大学药学院, 成都, 610041)

柱头进样 (On-column Injection) 是毛细管气相色谱 (GC) 最常用的进样方法之一。它较之其它进样方法有许多优点, 特别适用于宽沸程多组分的分析<sup>(1, 2)</sup>。1963年 Zlatkis 和 Walker<sup>(3)</sup> 首先建议在毛细管气相色谱中使用柱头进样技术。1977年 Schomburg 等<sup>(4)</sup> 提出了冷柱头 (室温) 导入样品的方式, 不久 Grob 等又发明了阀式柱头进样器。Grob 的阀式进样器需用一种特制的薄壁针头注射器将样品导入常规毛细管 (0.32mm i.d.) 中。这是目前商品毛细管柱头进样器的主要模式。近年来不少学者研究了其它形式的各种柱头进样器<sup>(5)</sup>, 但都需要特殊的注射器或复杂的进样方式。

本文所述的柱头进样器, 利用一般微量注射器即可进样, 操作简单方便。进样时可避免载气压力的波动, 适用于各种不同内径的毛细管柱。

实 验 部 分

(一) 仪器 日本岛津公司 GC15A 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器 (FID)。

(二) 色谱柱及色谱条件 25 m  $\times$  0.2 mm (i. d.) F. S. OV-101 毛细管柱; 载气:  $\text{H}_2$  1ml/min,  $0.6 \times 10^5 \text{Pa}$ ; 清除气流速 10ml/min; FID 温度 250 $^\circ\text{C}$ 。

(三) 注射器 上海注射器三厂 1 $\mu\text{l}$  微量注射器 (针 7.5cm  $\times$  0.51mm o.d.); 澳大利亚科学玻璃有限公司 10 $\mu\text{l}$  微量注射器 (针 11cm  $\times$  0.53mm o.d.)。

(四) 柱头进样器 其结构如图 1 所示。进样时, 注射器针头穿过硅橡胶隔膜, 经玻璃导管 (40  $\times$  0.6mm i.d.) 进入弹性石英毛细管 (150  $\times$  0.53 mm i.d.), 当针头达到色谱仪柱箱壁以下 3~