

毛细管气相色谱法测定 12 种农药的有效成分

黄惠玲, 张薇君

(海南出入境检验检疫局, 海南 海口 570105)

摘要 建立了毛细管气相色谱法测定速克灵、戊唑醇等 12 种农药中有效成分的方法。采用 SE-30 大口径毛细管柱和火焰离子化检测器(FID), 内标法定量, 气相色谱/质谱法定性确证, 样品加标的平均回收率为 99.20% ~ 102.44% 相对标准偏差为 0.07% ~ 5.49%。该方法简单快速, 结果准确, 可作为测定单样、复配样农药或同时测定多种农药有效成分的通用方法。

关键词 毛细管气相色谱法; 农药; 有效成分

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-871X(2001)04-0347-03

1 前言

对于进口农药中有效成分的含量, 目前国内外的测定方法多针对单一品种, 如气相色谱法测定百菌清^[1]、喹硫磷^[2]、氯氰菊酯^[3]、戊唑醇^[4]、克螨特^[5]、克百威^[6]、液相色谱法测定氯氰菊酯^[7]、毒死蜱^[8]、克百威^[9]等。上述方法均采用一根色谱柱、一种内标物, 只针对一种农药, 对于大批量、多品种的农药检测可操作性较差。国外对于多品种的农药多注重于对其农残方面的检测, 对于多品种农药制剂的分析方法未见报道。国内已有气相色谱法测定 12 种农药有效成分的国家标准^[10], 但其实质是单品种农药测定方法的加和, 采用的是较传统的填充柱和热导检测器, 且这 12 种农药是按照各自的色谱条件并选择了 6 种内标物分别进样分析, 涉及的农药品种主要是有机磷和菊酯类。本文采用目前测定农药时普遍采用的 SE-30, HP-1 等 4 种毛细管柱, 在同一根柱上设定两组升温程序、3 种同类内标物, 分两次进样分析, 大大提高了分离水平和工作效率。选择了进口量较大的 12 种农药, 其品种涉及有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、菊酯类、有机硫类、取代苯类等 6 种类型, 成功地对 12 种农药进行定量分析。经气相色谱/质谱法确认, 证实所建立的毛细管气相色谱法准确、可靠。该法体现了在进口农药种类多的情况下, 或对复配农药进行分析时, 可一次性处理样品、同时进样分析的优势。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HP5890 II 气相色谱仪, 火焰离子化检测器(FID), HP3365 工作站, LXJ-II 型离心机, HP6890-5973 气-质联用仪。

速克灵标准品(99.9%)、百菌清标准品(99.7%)、毒死蜱标准品(99.8%)、喹硫磷标准品(42.8%)、三氟氯氰菊酯标准品(98.0%)、氟氯氰菊酯标准品(94.5%)、氯氰菊酯标准品(99.0%)、戊唑醇标准品(95.6%)、瑞毒霉标准品(99.6%)、杀毒虱标准品(99.7%)、克螨特标准品(91.5%)、克百威标准品(99.5%), 以上标准品均由 Sigma 公司提供。其余试剂均为分析纯。

2.2 色谱条件

2.2.1 气相色谱条件 SE-30(15 m × 0.53 mm i.d. 液膜厚度 0.26 μm) 毛细管柱(日本岛津公司); 载气(氮气)流速为 4.1 mL/min; 氢气流速为 37 mL/min; 空气流速为 300 mL/min; 柱前压: 25 kPa; 不分流进样, 0.75 min 后打开分流阀; 进样口温度: 260 °C; 检测器温度: 280 °C。

将上述 12 种农药分两组进行测定, I 组有: 速克灵、百菌清、三氟氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、瑞毒霉、杀毒虱、克螨特, 升温程序为 120 °C(0.5 min) $\xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180 °C $\xrightarrow{3.6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 225 °C $\xrightarrow{8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260 °C(0.5 min); II 组有: 毒死蜱、喹硫磷、氯氰菊酯、戊唑醇、克百威, 升温程序为 120 °C(0.5 min) $\xrightarrow{8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260 °C(0.5 min)。

2.2.2 质谱条件 HP-5MS(30 m × 0.25 mm i.d. 液膜厚度 0.25 μm) 毛细管柱; 载气为氮气; 采用电子轰击离子源(EI); 扫描范围: 50 u ~ 550 u; 柱前压: 97.6 kPa; 柱流量: 1.2 mL/min; 不分流进样; 进样口温度: 300 °C; 接口温度: 280 °C; 除终点温度提高到 300 °C 外, 其他升温程序与气相色谱的一致。

2.3 溶液的配制

内标溶液的配制: 精确称取邻苯二甲酸二丁酯(内标 1)、邻苯二甲酸二戊酯(内标 2)、邻苯二甲酸

二辛酯(内标 3)适量,分别用丙酮溶解、定容,配制成质量浓度为 4 g/L 的溶液。

标准溶液的配制:分 I, II 两组配制。首先,精确称取 I 组农药标准品各 125 mg 于一 25 mL 容量瓶中,用丙酮溶解、定容,配制成质量浓度为 5 g/L 的混合标准母液。从标准母液中准确移取 1 mL 溶液于 10 mL 容量瓶中,加入两种内标溶液(I 组农药标准溶液加内标 1 和 2, II 组农药标准溶液加内标 2 和 3)各 1 mL,定容至刻度,充分摇匀备用。II 组农药标准溶液的配制同上。

样品溶液的配制:分 I, II 两组配制。首先,精确称取 I 组农药样品适量(样品的有效成分量应与标样量一致)于一 25 mL 容量瓶中,用丙酮溶解、定容,配制成混合样品母液(一些粉末状、粒状等不完全溶解的样品,如速克灵、百菌清、戊唑醇、瑞毒霉、杀毒矾、克百威,混合后需将样品母液离心,取其上清液待用)。从混合样品母液中准确移取 1 mL 样品于 10 mL 容量瓶中,加入两种内标溶液(同“标准溶液的配制”中相应的部分)各 1 mL,定容至刻度,充分摇匀备用。II 组农药样品溶液的配制同上。

2.4 分析测定

按上述色谱条件,待基线稳定后,按标样、样品、标样、样品顺序等体积进样,用内标法计算各组分的含量。I, II 两组标样色谱图见图 1、图 2。

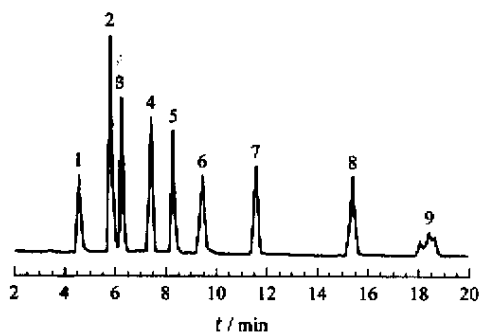


图 1 I 组标准样品的色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard samples of Group I

1. chlorothalonil; 2. metalaxyl; 3. dibutyl phthalate(internal standard); 4. procymidone; 5. Di-*n*-amyl-*o*-phthalat(internal standard); 6. oxadixyl; 7. propargite; 8. cyhalothrin; 9. cyfluthrin.

3 结果与讨论

3.1 分离条件和内标物的选择

为了使 12 种农药与内标物能够完全分离、准确定量,本文采用分组实验、逐个鉴别的方法。鉴于所分析的农药沸点范围宽、保留时间间隔长,经反复摸索,最终选定的两组升温程序和 3 种内标物满足了定量分析的分离要求,并保证出峰处无其他农药的杂质峰干扰。被分析的农药与所选内标物见表 1。

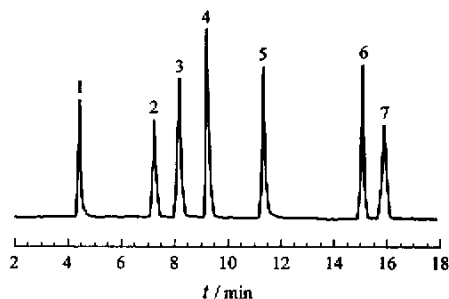


图 2 II 组标准样品的色谱图

Fig.2 Chromatogram of standard samples of Group II

1. carbofuran; 2. chlorpyrifos; 3. quinalphos; 4. Di-*n*-amyl-*o*-phthalat(internal standard); 5. tebuconazole; 6. Di-*n*-octyl-phthalat(internal standard); 7. cypermethrin.

3.2 色谱柱的选择

本文试验了 SE-30(15 m × 0.53 mm i.d., 液膜厚度 0.26 μm)、HP-5(30 m × 0.32 mm i.d., 液膜厚度 0.25 μm)、HP-1(25 m × 0.2 mm i.d., 液膜厚度 0.11 μm)、HP-1(5 m × 0.53 mm i.d., 液膜厚度 2.65 μm) 4 种毛细管柱,结果表明,在选定的色谱条件下,这 4 种柱均可用于上述 12 种农药的分析。但对于直径小于 0.32 mm、液膜较薄的毛细管柱,需将样品的浓度稀释至很低或调大分流比,否则易造成色谱柱过载。本实验采用 SE-30 大口径柱,分离效果佳,有利于有效成分含量较高的农药的检测、定量,并可提高方法的灵敏度。

3.3 精密度的测定

精确称取适量农药样品各 8 份,按“样品溶液的配制”制成混合样品溶液 8 份,平行测定各农药的有效成分的含量,其平均值和相对标准偏差见表 1。

表 1 12 种农药样品的测定结果及其精密度($n = 8$)

Table 1 Determination results of the samples and precision($n = 8$)

Internal standard	Pesticide	\bar{w} (pesticide) (%)	RSD (%)
Di- <i>n</i> -amyl- <i>o</i> -phthalate	propargite	73.269	0.55
	cypermethrin	10.347	1.23
	metalaxyl	10.732	3.67
	oxadixyl	8.246	5.49
	chlorothalonil	76.072	1.07
	cyhalothrin	42.076	0.99
	carbofuran	3.249	0.50
Dibutyl phthalate	chlorpyrifos	48.064	0.07
	procymidone	51.095	0.98
	cyfluthrin	5.750	4.66
Di- <i>n</i> -octyl-phthalate	quinalphos	25.490	0.69
	tebuconazole	43.338	0.17

3.4 工作曲线的绘制

精确吸取上述混合标样母液 0.40 mL, 1.20

mL, 2.00 mL, 2.80 mL, 3.60 mL, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 各精确加入表 1 中所列对应的内标液各 1 mL, 用丙酮稀释至刻度、摇匀, 在上述色谱条件下进样。以各标物与内标物的峰面积之比(A_s/A_i)为纵坐标, 以它们的质量浓度比为横坐标, 进行线性回归, 其直线回归方程、相关系数见表 2。所测试的样品有效成分含量在标准曲线范围内。

3.5 添加回收率的测定

从样品母液中取 1 mL 样品(其有效成分为 5 mg)于 10 mL 容量瓶中, 分别加入 0.50 mL, 1.00 mL, 2.00 mL 共 3 个水平的混合标样量。测得的回收率见表 2。

表 2 标准曲线的回归方程、相关系数和回收率的测定结果

Table 2 Regression equations, correlation coefficients of calibration curves and recoveries

Pesticide	Regression eq. ¹⁾	r	Recoveries ²⁾ (%)			
			a	b	c	average
Propargite	$Y = 0.986X - 2.22 \times 10^{-17}$	0.999 7	96.83	99.97	100.80	99.20
Cypermethrin	$Y = 0.949X - 1.49 \times 10^{-17}$	0.999 5	104.75	101.86	100.71	102.44
Metalaxyl	$Y = 1.04X + 3.09 \times 10^{-17}$	0.999 9	100.70	100.29	100.22	100.40
Oxadixyl	$Y = 0.760X - 3.83 \times 10^{-18}$	0.999 8	101.33	100.38	99.99	100.57
Chlorothalnil	$Y = 0.674X + 9.01 \times 10^{-18}$	0.999 7	101.17	100.39	101.97	101.18
Cyhalothrin	$Y = 1.06X + 1.74 \times 10^{-17}$	0.999 4	100.37	100.61	99.84	100.27
Carbofuran	$Y = 3.22X + 1.49 \times 10^{-18}$	0.999 6	100.17	100.37	99.45	100.00
Chlorpyrifos	$Y = 3.26X + 9.73 \times 10^{-18}$	0.999 7	100.76	100.30	100.19	100.42
Procymidone	$Y = 0.819X - 2.23 \times 10^{-18}$	0.999 8	100.97	100.42	100.17	100.52
Cyfluthrin	$Y = 0.729X + 7.66 \times 10^{-18}$	0.999 4	101.94	101.27	101.34	101.52
Quinalphos	$Y = 11.4X - 9.35 \times 10^{-18}$	0.999 3	100.64	101.87	100.42	100.98
Tebuconazole	$Y = 13.7X + 2.05 \times 10^{-17}$	0.999 7	99.78	99.50	100.32	99.87

1) $Y: A_s/A_i; X: \rho_s/\rho_i$; 2) amount added(mg) a. 2.5; b. 5.0; c. 10.0.

3.6 农药的定性分析

将 12 种农药样品按“2.2.2”项所述进行质谱分析, 根据标准谱图对照及结构辨认予以定性确证。

在定性分析中, 未发现所测定的馏分峰内掺有其他农药的杂质峰, 从而保证了定量分析的准确性。

参考文献:

- [1] GB 9552-88
- [2] GB 8204-87
- [3] GB 9565-88
- [4] Harbin D N. J AOAC Int, 1997, 80(4):703-708
- [5] Institute of Plant Protection, the Chinese Academy of Agricultural Sciences, et al. Pesticides analysis. 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 294
中国农业科学院植物保护研究所, 等. 农药分析. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1988. 294
- [6] Institute of Plant Protection, the Chinese Academy of Agricultural Sciences, et al. Pesticides analysis. 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 252
中国农业科学院植物保护研究所, 等. 农药分析. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1988. 252
- [7] Institute of Plant Protection, the Chinese Academy of Agricultural Sciences, et al. Pesticides analysis. 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1988. 220
中国农业科学院植物保护研究所, 等. 农药分析. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1988. 220
- [8] AOAC Translation Committee of Import and Export Commodity Inspection Bureau of PRC. Official analytical methods of the Association of Official Analytical Chemists. 15th Ed. Beijing: China Science & Technology Press, 1995. 232
中华人民共和国进出口商品检验局 AOAC 编译委员会. 美国公职分析化学家协会公定分析方法. 第 15 版. 北京: 中国科学技术出版社, 1995. 232
- [9] ZHOU Ning, HE Xin-qiang, XU Wen-biao. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1995, 23(2): 23
周宁, 何新强, 许文彪. 分析化学, 1995, 23(2): 23
- [10] GB 16587-1996

Determination of Active Ingredients of 12 Pesticides by Capillary Gas Chromatography

HUANG Hui-ling, ZHANG Wei-jun

(Hainan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Haikou 570105, China)

Abstract: A method for the determination of the active ingredients of 12 pesticides, including procymidone and tebuconazole, with capillary gas chromatography has been developed. A wide bore capillary column (SE-30) and FID detector were employed. The internal standards were used for quantitative determination and GC/MS for qualitative determination. The average recoveries were 99.20%-102.44% while the relative standard deviations were within the range of 0.07% to 5.49%. The method is simple, practical and accurate for the determination of the active ingredients of individual pesticide, formulation or multi-pesticides as a whole.

Key words: capillary gas chromatography; pesticide; active ingredient