



含磷农药残留量分析中的简易净化方法

中国科学院大连化学物理研究所 104 组

农作物及食品中农药残留量的分析是环境保护工作中的重要项目。由于它对自然环境、人民身体健康和国际贸易都有密切关系，因此党和国家对此十分重视。这方面的分析工作的开展在国内也日益普遍。我们为了配合农药安全使用标准的制订，进出口食品的检验等项目，近两年来也进行了一些分析工作，而所用方法大都为国内外所习用的，即样品经预处理后用气相色谱定量的方法^[1]。我们在实际工作中体会到目前所用的，方法存在着不少问题，阻碍着进行更大量样品的分析。

毛主席教导我们：“任何过程如果有多数矛盾存在的话，其中必定有一种是主要的，起着领导的、决定的作用，其他则处于次要和服从的地位。……捉住了这个主要矛盾，一切问题就迎刃而解了。”在目前习用的农药残留量分析方法中，究竟什么是阻碍分析效率

的主要矛盾呢？在定量方面，由于近年来气相色谱方法的快速发展，现在只要用 1 至 2 微升的样品，含有 1 毫微克甚至微微克级的农药，用一次注射的简单操作，在数分钟内就可以得出一个样品的结果。因此这一部分除了有设备贵重影响普及的缺点外，是完全符合快速、微量、操作方便和消耗试剂少的特点的。相反，样品预处理部分包括了农药的抽出、溶剂分配、吸附柱净化等繁琐的经典化学操作。处理一个样品的全部过程至少需要一天，要消耗成百毫升的试剂，很难自动化^[2]，与气相色谱方法是很不相称的。在整个预处理各步骤中，净化又是一个关键步骤，与前后各步骤均有关联，目前大多利用吸附色谱柱，把农药自柱上淋洗下来，而把杂质留在柱上。这种经典方法有较大的缺点：第一是每次需换柱，操作麻烦；第二是消耗冲洗溶剂与填充剂较多，特别是象弗罗里西土较为昂贵；第三

灰质硅酸盐水泥的国家标准，还超过同标号硅酸盐水泥的国家标准，这对施工是有利的。

三、结 语

通过 46 个配合比和 141 组的试验优选，结果证明：按一般生产粉煤灰水泥的工艺流程，用粉煤灰 80%，掺用石膏 5%、水泥或水泥熟料 15%，混合粉磨至一定细度，可制成 400 标号的少熟料粉煤灰水泥，其 28 天抗压

强度达 452 公斤/厘米²。若再掺入食盐 2%，则可提高到 590 公斤/厘米²。

对田东电厂粉煤灰的综合利用问题，我们虽做了一些工作，但主要是探索试制少熟料粉煤灰水泥的可能性，着重于力学性能的探讨。还有一些问题，如产品的稳定性、安定性、耐久性，粉煤灰的钙质与碳质含量对水泥质量的影响，以及工业投产方式（炉内增钙）等，需进行进一步的试验研究。

是操作条件要求严格,对一种新样品新农药往往需要在实验室中自己摸索,很难搬用现成方法。因此,我们认为农药残留量分析方法中主要矛盾是净化。如果这一步骤得到改进,将有利于简化整个分析过程。

如何解决这个主要矛盾呢?毛主席又教导我们:“任何运动形式,其内部都包含着本身特殊的矛盾。这种特殊的矛盾,就构成一事物区别于他事物的特殊的本质。”首先从农药来看,含氯农药与含磷农药是不同的。含氯农药本身化学性质较稳定,可用选择性不太高的电子捕获鉴定器来定量,因此用浓硫酸洗的方法比较合适,可以达到净化的目的,代替了复杂的吸附柱操作。含磷农药则较不稳定,不能用硫酸洗,这就迫切要求用其他简单方法来代替目前的净化方法。

用于分析含磷农药的气相色谱鉴定器一般为热离子化,电子捕获和火焰光度鉴定器。近年来发展较快的是火焰光度鉴定器^[1]。我们实验室也自制了这种鉴定器来进行含磷农药分析。在实践过程中发现很多未净化的样品注入色谱柱后,在色谱图上并无干扰峰出现,这说明这种鉴定器的选择性很高,只对通过鉴定器的含磷物质有响应。而看来在这些杂质中基本上没有挥发性含磷物质。但另一方面,长期把未净化的样品注入色谱柱必然把柱子或色谱系统污染而影响到色谱柱性能。因此对用火焰光度鉴定器分析含磷农药抽出物来说,既与其他鉴定器一样有要把不挥发杂质去除的共同性,又与其他鉴定器不同,有不怕杂质峰干扰的特殊性,对净化的要求不那么严格,有可能用仅从去除不挥发物的方法来达到要求。

在考虑选择什么净化方法的过程中,也参考了国外的吹扫-共蒸馏方法^[3-5](简称吹蒸法),这个方法在国外已有商品仪器出售,实际使用逐步增多,但还不算普遍。我们觉得应建立更简单、更适合于我国的方法。考虑到国外吹蒸法是在使用热离子鉴定器分析

含磷农药的基础上发展起来的,而根据我们在火焰光度鉴定器上的一些工作经验,认为吹蒸法还可以进一步简化,即只在一根空玻璃管中填上玻璃毛以代替国外较复杂的吹蒸管。我们的工作做得还不多,初步数据说明这是一个有前途的方法,非但将可以代替柱净化法,而且有利于净化方法的自动化和有可能简化预处理的其他步骤(如溶剂分配),并有可能发展成为气相色谱柱上直接净化法。

净化部分设备如图1所示。

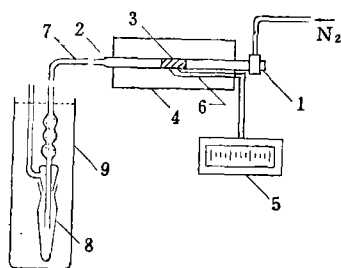


图1 净化设备

- 1——进样器(如同色谱仪用的);
- 2——玻璃净化管,内径4毫米,长23厘米;
- 3——玻璃毛;
- 4——管状炉,长20厘米;
- 5——温度控制器;
- 6——热电偶;
- 7——聚四氟乙烯管,内径2毫米;
- 8——冷凝接收管(入口填充玻璃小珠);
- 9——干冰酒精冷却槽。

操作步骤:

在 N_2 气流下先将1毫升乙酸乙酯用针筒注入净化管,然后注入相当于50克样品的抽提浓缩液1毫升,再将4毫升的乙酸乙酯溶剂注入,注入速度约为每分钟0.2—0.4毫升,然后将聚四氟乙烯管自净化管拆下,用小于2升毫升乙酸乙酯洗塑料管及冷凝管,最后在接收管中定容8毫升,就可进行色谱定量,必要时可先浓缩。 N_2 流速为300—400毫升/分,温度为180—190℃,杂质取自苹果,农药为对硫磷及马拉硫磷,每次用10—20微克。

色谱分析条件:

Pye Unicam 104 气相色谱仪配自制火焰

光度鉴定器,柱长 1 米,内径 0.2 厘米,装填 1.5% OV-17/Shimalite, W201 D 柱温 200℃,载气流速 40 毫升氮/分,进样 2 微升,外标法定量。

结果与讨论

(1) 用活性炭加中性氧化铝^[1]进行柱上净化的样品与未净化样品的色谱图对比(图 2)说明,即使未净化样品,色谱图上未出现干扰峰,与净化样品一样。除苹果外,香蕉、烟叶、高粱等也是这样。

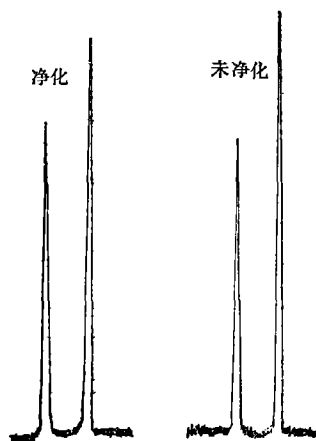


图 2 色 谱 图

(2) 经常注入(柱上进样)未净化样品的柱子前端担体呈深色,说明杂质积存于柱子前端,逐渐损坏柱子。

(3) 杂质的存在使农药的回收率受到一些影响。在相同条件下,无杂质样品回收率可达 90% 以上,而有杂质时为 85% 左右,同时在冷凝管尾部冒出白烟。看来杂质本身有

分解,可能由于冷凝接收管的形式还有缺点,以致小部分农药随白色烟雾逸出。这方面还有待进一步改进。回收率见表 1。

表 1 农药回收率*

农药品种	农药标准溶液		农药标准溶液+杂质**
	空 管	空管+玻璃毛	空管+玻璃毛
对 硫 磷	94.0	97.0	86.0
	93.5	93.0	84.0
	99.0	94.0	84.0
马拉硫磷	—	95.0	86.0
	—	96.0	86.0

* 仅指净化这一步骤的回收率。

** 从空白苹果样中按用方法^[1]抽取浓缩得到,每次试验加入杂质相当于 50 克苹果。

(4) 用活性炭管捕集冷凝接收管尾气,说明至少有 3% 的农药随尾气逸出。

(5) 用净化管净化的方法可去掉含磷农药样品中色素等不挥发物质,适用于气相色谱法中的火焰光度鉴定器,加快了净化的速度,有利于仪器化和自动化。改进冷凝接收设备,可进一步提高回收率。

参 考 资 料

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所,大连商品检验局:用气相色谱法火焰光度鉴定器测定残留含磷农药,1974 年 2 月。
- [2] B. A. Karlhuber and D. O. Eberle, *Anal. Chem.*, **47**, 1094 (1975).
- [3] R. W. Storherr and R. R. Watrr. *J. Assoc. of Anal. Chem.*, **48**, 1154 (1965).
- [4] J. Pflugmacher and W. Ehing, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **263**, 120 (1973).
- [5] B. Malone and J. A. Burke, *J. Assoc. of Anal. Chem.*, **52**, 790 (1969).

(上接第 46 页)

五、二苯基亚硝胺

溶解 8.5 克纯二苯胺于 70 毫升温酒精中。另溶 4 克亚硝酸钠于 6 毫升水中,放冰水中冷却到 5℃ 以下。缓慢地加入 6 毫升浓盐

酸于二苯胺溶液,并猛力搅拌,快速倾入亚硝酸钠溶液,温度稍升高至 20—25℃,二苯基亚硝胺结晶析出。冰水中冷却混合物 15—20 分钟,布氏漏斗抽滤,用水洗去氯化钠,稍稍压紧,以甲基化的酒精(或 95%)重新结晶,纯化,约得 8.5 克二苯基亚硝胺,熔点为 67—68℃。