

气-液色谱法测定大米中叶蝉散、呋喃丹、西维因的残留量

马振兴 田慧明 卢康全

(武汉商品检验局)

氨基甲酸酯类农药是一种高效、低毒、残效期短的广谱性杀虫剂,广泛应用于粮食、水果、蔬菜和其他农作物。西维因^[1,2,3]、呋喃丹^[4]、叶蝉散残留量的测定方法已有报道,由于它们是热不稳定化合物,常制备成七氟丁酰^[5]、一氯乙酰^[6]和三氟乙酰^[7]等衍生物进行测定。这些衍生物对电子捕获检测器有较高的响应,尤以三氟乙酰衍生物,具易纯化、出峰时间短的优点,应用较为广泛。本文主要对叶蝉散、呋喃丹、西维因等用吡啶做触媒时形成三氟乙酰衍生物的条件和如何消除 δ -六六六的干扰进行了研究。

实验部分

1. 主要试剂 (1)石油醚(60—90℃)、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯(分析纯)重蒸馏。(2)乙腈、乙醚(分析纯)。(3)吡啶(分析纯),加少量无水硫酸钠脱水备用。(4)氧化铝(中性层析用),120℃烘4小时,装入有塞锥形瓶中,加10%的蒸馏水,充分振摇,贮于干燥器内过夜备用。(5)三氟乙酸酐(分析纯),密封保存于冰箱中。(6)内标溶液:每毫升石油醚中含15微克 γ -六六六。(7)混合农药标准液:分别准确称取叶蝉散、呋喃丹、西维因标准农药10,50,40毫克,用二氯甲烷溶解后各移入一个10毫升容量瓶中,稀至刻度。再分别取0.5,1.0,1.0毫升置于10毫升容量瓶中,稀至刻度。每毫升内含叶蝉散0.05毫克、呋喃丹0.5毫克、西维因0.4毫克。

2. 仪器 (1)层析柱:1.5×30厘米,(2)匀浆机:海鸥牌YQ-3型。(3)气相色谱仪:Hewlett Packard 7616型,具Ni⁶³电

子捕获检测器。色谱柱:长1米,内径3毫米,U型玻璃柱,内装1.5%OV-17+2%QF-1+0.5%OV-210 Chromosorb W AW DMCS 80—100目,柱端加20厘米3%XE-60 Diatomite C AW DMCS 80—100目。色谱条件:检测器250℃,进样口230℃,柱温170℃。载气:含5%甲烷的氩气,流速50毫升/分。

3. 操作程序 称取20克粉碎米样(40目)于100毫升烧杯中,加20毫升蒸馏水,使米样完全浸湿后加25毫升乙腈,将匀浆提取5分钟,过滤于分液漏斗内。用25毫升乙腈提取残渣,再用20毫升乙腈洗涤残渣。合并滤液和洗液,用20毫升乙腈饱和的石油醚轻轻振摇数次,分层后将乙腈溶液放入预先装有280毫升2%氯化钠水溶液的分液漏斗中,摇匀后加20毫升二氯甲烷,剧烈振摇2—3分钟(注意放气)。分层后将二氯甲烷通过装有无水硫酸钠的筒形漏斗过滤至150毫升烧杯中,再用20毫升二氯甲烷重复提取一次,合并两次滤液,置于通风橱内,用小股氮气流吹干。

层析柱的制备 将乙醚:石油醚(2:48)约15毫升加入层析柱内,缓缓倒入10克氧化铝,加溶剂浸没氧化铝表面。

于上述吹干烧杯中加入1—2毫升乙醚:石油醚为2:48的溶解内容物并移入层析柱内,再用此液多次洗涤烧杯,并入柱内,以每分钟1毫升的速度收集40毫升淋洗液(内含有机氯农药)。再用40毫升丙酮:石油醚(1:9)洗脱叶蝉散、呋喃丹、西维因等农药。在通

风橱内用小股氮气流将洗脱液浓缩至数毫升移入 10 毫升有塞试管内,继续用氮气流吹干溶剂,加入 50 微升无水吡啶、0.2 毫升乙酸乙酯和 0.1 毫升三氟乙酸酐,迅速盖紧,摇匀后在室温下(20—25℃)放置 15 分钟(管内有白雾出现)。然后打开盖,加 5.0 毫升乙酸乙酯:石油醚(1:5)和 1.0 毫升内标液摇匀,再用 5 毫升蒸馏水洗涤,共两次。用长嘴吸管插入试管底部吸去蒸馏水,最后加入少量无水硫酸钠干燥后进行气—液色谱测定。

取混合标准溶液 50 微升,用氮气流吹干,按上述操作程序进行三氟乙酰化并测定,以此为标准计算试样中叶蝉散、呋喃丹、西维因的含量。

结果和讨论

1. 提取氨基甲酸酯类农药残留溶剂的选择 Wheeler^[8] 等曾用碳¹⁴标记的西维因施于芥菜和萝卜上做提取实验,结果表明,用甲

醇、丙酮、乙腈捣碎后浸取,提取率均较高。本文用乙腈提取法^[9],用乙腈-石油醚液-液分配,可免去其他溶剂提取后再进行乙腈-石油醚液-液分配净化的繁琐手续,开始用乙腈提取时回收率低,经实验,加水后再用乙腈提取获得满意结果。

2. 关于样品中六六六异构体的分离

我国大米一般都含有六六六,而六六六异构体对叶蝉散、呋喃丹、西维因的测定有干扰,必须予以分离,本文采用氧化铝柱分离,见表 1。用 40 毫升乙醚:石油醚(2:48)进行淋洗, α -、 β -、 γ -六六六和 DDT 代谢产物基本上被洗脱,唯有 δ -六六六需用 60 毫升淋洗才能洗脱完全,此时氨基甲酸酯农药也部分被洗脱。因此如何消除 δ -六六六的干扰成为主要课题,本文在原色谱柱上加 20 厘米 3% XE-60,能使 δ -六六六与西维因色谱峰分离,见图 1、图 2。从而消除了 δ -六六六的干扰。

表 1 六六六和 DDT 用乙醚:石油醚(2:48)淋洗的回收率

农药	淋洗用量	每 次 用 量 (10 ml)						总回收率
	淋洗次数							
	回收率 (%)	1	2	3	4	5	6	
α -六六六		14.6	41.5	44.1	4.5	1.8	10.5	106.5
β -六六六		1.1	34.6	39.8	15.8	1.1		92.4
γ -六六六		8.9	41.4	44.8	7.8	1.8		104.7
δ -六六六				8.6	38.4	35.7		93.2
P ₁ P'-DDE		21.2	43.5	39.3	3.5	1.9		109.4
O ₁ P'-DDT		19.1	42.0	40.7				101.8
P ₁ P'-DDE		15.0	42.8	41.8				99.6
P ₁ P'-DDT		17.3	41.9	39.7				98.9

表 2 叶蝉散、呋喃丹、西维因用丙酮:石油醚(1:9)淋洗的回收率

农药	淋洗用量	每 次 用 量 (10ml)				总回收率
	淋洗次数	1	2	3	4	
	回收率 (%)					
	叶蝉散	23.7	54.7	2.1	1.6	82.1
	呋喃丹		82.7	10.7	1.3	94.7
	西维因	1.2	97.6	9.7		108.5

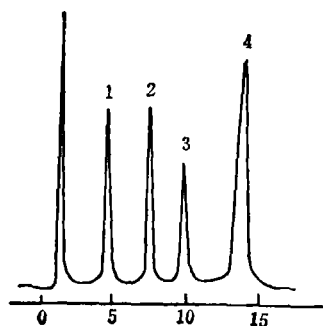


图1 1.5% OV-17 + 2% QF + 0.5% OV-210
色谱分离图

1.叶蝉散 2.呋喃丹 3.内标液 4.西维因和 δ -六六六

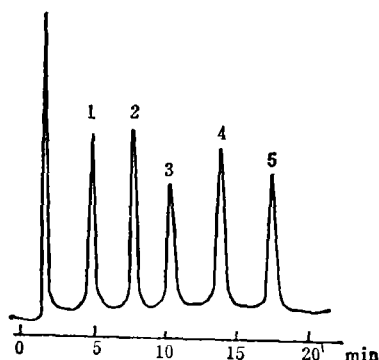


图2 1.5% OV-17 + 2% QF-1 + 0.5% OV-210
柱端加 20 厘米 3% XE-60 色谱分离图

1.叶蝉散 2.呋喃丹 3.内标液 4.西维因 5. δ -六六六

3. 氧化铝柱氨基甲酸酯类农药洗脱溶剂的用量 表2表明,用40毫升丙酮:石油醚(1:9)淋洗样品,已基本上被洗脱。

4. Kalifa^[10] 等曾用吡啶做触媒在室温下15分钟内使氨基甲酸酯农药三氟乙酰化。经过重复试验发现基线抬高,溶剂峰拖尾,见图3。其主要原因是该法是在苯液中三氟乙酰化的,吡啶、三氟乙酸酐溶于苯不易用水洗去。本文改用在乙酸乙酯中三氟乙酰化,再用蒸馏水(石油醚提纯过的)洗两次能获满意的结果(见图4)。样品三氟乙酰化时不同吡啶用量,放置时间,温度等对叶蝉散、呋喃丹的影响甚小,对西维因影响较大,实验表明20—25℃,加吡啶50微升,放置15分钟三氟乙酰化效果较好。

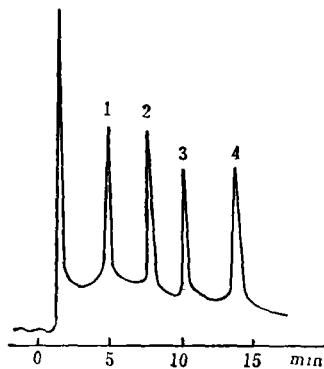


图3 在苯液中三氟乙酰化色谱图

1.叶蝉散 2.呋喃丹 3.内标液 4.西维因

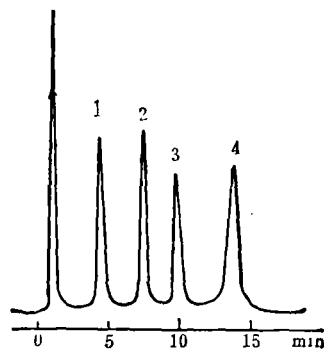


图4 在乙酸乙酯中三氟乙酰化色谱图

1.叶蝉散 2.呋喃丹 3.内标液 4.西维因

5. 本法除能测定叶蝉散、呋喃丹、西维因外,用氧化铝柱分离后尚可测定六六六异构体(除 δ -六六六)和 DDT 代谢产物。

6. 大米中各种农药残留的回收率 叶蝉散平均为90.8—97.2%,呋喃丹为85.4—99.0%,西维因为90.7—100.4%。

参 考 文 献

- [1] Gutenmann W. H. and D. J. Lisk, *J. Agric. Fd. Chem.* **13**(1), 48 (1965).
- [2] Ralls, J. W. and A. Cortes, *J. Gas Chromatogr.* **2**(4), 132 (1964).
- [3] Butler, L. I. and L. M. Medonough, *J. Ass. off. Anal Chem.* **53**(3), 495 (1970).
- [4] Wong, L. and F. M. Fisher, *J. Agric. Fd. Chem.* **23**(2), 315 (1975).
- [5] Nagasawa, K. et al., *J. Chromatogr.* **144**(1), 77 (1977).
- [6] Magallona, E. D. and F. A. Gunther, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **5**(2), 185 (1977).

- [7] 上路 雅子,金沢纯,分析化学(日), 22(1), 16 (1973).
 [8] Wheeler, W. B. et al., *J. Agric. Food Chem.* 26 (6), 1333 (1978).

- [9] Burns, G. W. and R. A. Currie, *J. AOAC*, 63 (1), 56—60 (1980).
 [10] Khalifa, S. and R. O. Mumma, *J. Agric. Food Chem.* 20, 632(1972).

无抑制柱离子色谱装置的研制

张 新 申 宋 清

(华南工学院化学系)

离子色谱法 (Ion Chromatography) 是 1975 年由 Small 等人^[1] 首先建立的。分离柱所用的填料是一种低交换容量的薄壳型离子交换树脂,在分离柱的后面连接一根“抑制柱”以消除洗提液的本底电导,因而分离后的离子可借电导仪进行检测, Dionex-10, 12, 14, 16 型离子色谱仪都属具有抑制柱的仪器。

1979—1980 年期间, Fritz 等人^[2,3] 发展了一种无抑制柱的离子色谱法。

我们从 1981 年开始制备了一套无抑制柱的色谱装置,着重研制阳离子分离柱和相配合的差示电导检测器。实践证明这套装置的性能良好,用于水中 Na^+ , NH_4^+ , K^+ 离子的测定获得满意的结果。

一、仪器装置

1. 仪器的结构 见图 1。

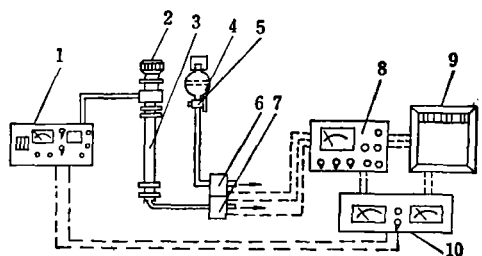


图 1 离子色谱装置图

1. YSB-2 高压泵 2. 选样器 3. 色谱柱 2×500mm
 4. 参比液瓶 5. 活塞 6. 参比电导池 7. 工作电导池
 8. 差示电导仪(带记录调零装置) 9. 记录仪(满刻度 5mv) 10. 电子稳压器

2. 阳离子分离柱 CS-831

用 300—320 目自制的聚乙烯-二乙烯苯树脂小球磺化并经匀浆装柱等步骤而制成。

3. 差示电导检测器

为了适应无抑制柱的离子色谱法的需要,本文设计了一种差示电导检测器,它包括电导池和电导仪两部分。电导池是由工作电导池和参比电导池组成,构造如图 2 所示。

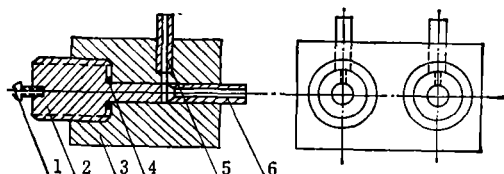


图 2 上流式电导池构造图

1. 电极引线螺钉 2. 可调电极(不锈钢) 3. 电导池本体(有机玻璃) 4. 密封垫(耐酸塑料) 5. 溶液出口导管(不锈钢) 6. 溶液进口兼固定电极(不锈钢)

电导池本体是用有机玻璃制造,有一个可调电极,溶液的人口兼作固定电极,出口导管向上,故称上流式电导池。工作电导池和参比电导池的尺寸、形状和导电性能等参数要求尽可能一致。

工作电导池和参比电导池组合成一个测量电桥,电桥的电压由晶体管多谐振荡器提供,当工作电导池的电导发生变化时,电桥产生输出讯号,讯号经放大和整流后输入记录仪。差示电导仪的工作原理见图 3。