

结 束 语

采用反相高效液相色谱与可变波长微型紫外检测器测定 PAH, 灵敏度高, 选择性强, 重现性好, 而且便于推广; 作为环境有机污染物中优先监测的 PAH (例如苯并(a)芘) 的常规测定方法是很有前途的。

本文采用了两种微粒柱, 除了对联苯和甲基萘两个化合物外, 它们的分离效能相同。因此, 在监测环境中致癌性强的 PAH 时, 可以用国产 YWG-C₁₈ 柱代替进口的 μ BOND-APAK-C₁₈ 柱。

通过试验, 我们发现 PAH 的校正保留时间与克分子体积之间存在良好的线性关系。此种关系对 PAH 的定性鉴定提供一种简便直观的方法。

参 考 文 献

- [1] Sorrel, P. K. and Reding, R. P., *J. Chromatogr.*, **185**, 655(1979).
- [2] Lankmayr, E. P. and Muller, K., *J. Chromatogr.*, **170**, 139(1977).
- [3] Boden, H., *J. Chromatogr. Sci.* **14**, 391(1976).
- [4] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., *The Properties of Gas and Liquids* p.70, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York(1977).

有机磷农药多残留检测方法及其应用*

张 乔 李 伟 格

(中国农业科学院分析测试中心)

李 泽 官 王 守 海

(安徽省农业科学院作物所)

和 有 杰

(河北农业大学植保系)

早在五十年代我国就大量应用有机磷农药来防治作物的虫害。近年来, 由于六六六、滴滴涕等有机氯农药的禁用, 使有机磷杀虫剂在品种、用量、防治面积和应用范围上都有大幅度的增加。因此, 在生态环境、农畜产品和食品中, 往往同时存在着多种有机磷农药的残留物。为适应环境监测、商品检验以及食品卫生检验等分析工作的需要, 研究不同类型或同类型不同品种农药的多残留分析方法是势在必行的。

本文报道了一个包括敌敌畏、甲拌磷、甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷、对硫磷和乙硫磷在内的 8 种有机磷农药多残留气相色谱分析法。在水、土壤、大米和苹果的试验中, 其添加回收率和变异系数均符合农药残留分析方法的要求。和国外同类方法相比, 具有简单、快速、色谱峰分离较好的优点。

1985 年, 我们用此分析方法对安徽淮南

几个专区的 300 个大米样品进行有机磷农药残留水平的调查, 进一步证明了方法是准确可靠、方便易行的。

一、分 析 方 法

1. 仪器设备

GC-5A 气相色谱仪, 带 FPD 检测器农药残留分析用设备和实验室常用玻璃仪器

2. 试剂和农药标准品

敌敌畏	标准品	含量 99%
甲拌磷	标准品	含量 98%
甲胺磷	标准品	含量 98%
乐 果	标准品	含量 99%
甲基对硫磷	标准品	含量 99%
杀螟硫磷	标准品	含量 99%
对硫磷	标准品	含量 99%

* 中国农业科学院分析测试中心的赵小阳同志参加了部分工作, 在此表示感谢。

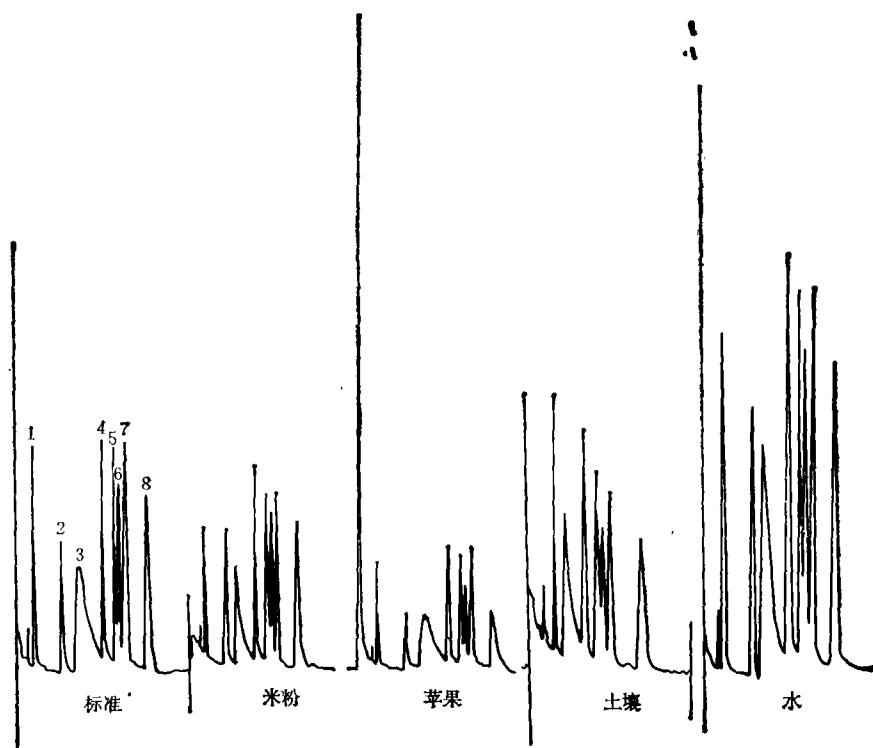


图1 8种有机磷农药的色谱图

1.敌敌畏 (1.11 min) 2.甲拌磷 (2.10 min) 3.甲胺磷 (2.61 min) 4.乐果 (3.50 min) 5.甲基对硫磷 (4.07 min) 6.杀螟硫磷 (4.22 min) 7.对硫磷 (4.49 min) 8.乙硫磷 (5.39 min)

乙硫磷 标准品 含量 95%

其它试剂均为分析纯

3. 样品采集及处理

按农药残留分析规定的方法采集、处理和保存样品。

4. 分析步骤

(1) 提取 50 ml 水样, 用 100 ml 二氯甲烷提取, 共 3 次。合并提取液, 经盛有 20—30 g 无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水过滤入 500 ml 圆底烧瓶中, 用旋转蒸发器浓缩至 5—25 ml, 待气相色谱检测。

20 g 磨碎的谷物或土壤样品 (G), 加入 $[50 - (G \cdot X/100)]$ g 水, X 为 100 g 样品的含水 g 数, 混匀后放置约 10 min, 加入 100 ml 丙酮和 5g Celite 545, 于振荡机上振荡提取 1h, 提取液经布氏漏斗抽滤, 不必滤干。

50g 切碎的苹果样品 (G), 加入 $[50 - (G \cdot$

$X/100)]$ g 水, X 为 100 g 样品的含水 g 数。待样品和水混匀后放置约 10 min, 加入 100 ml 丙酮捣碎匀浆提取 3 min, 再添加 5g Celite 545 继续匀浆 10s, 提取液用布氏漏斗抽滤, 不必滤干。

(2) 液—液分配 将(1)所得滤液, 用量筒准确量取 100 ml, 置于 500 ml 分液漏斗中。加入 8—15 g 氯化钠, 强力振摇 3 min。静置分层后, 每次用 100 ml 二氯甲烷液—液分配 3 次。每次振摇 2 min, 再静置 10—20 min, 合并有机相, 经盛有 20—30 g 无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水过滤入 500 ml 圆底烧瓶中, 每次 20 ml 二氯甲烷洗涤 2 次, 分液漏斗和硫酸钠层, 合并滤液, 用旋转蒸发器浓缩至 5—25 ml, 待气相色谱测定。

(3) 气相色谱检测条件

色谱柱 玻璃柱, 长 1 m, 内径 3 mm; 固

表 1 8 种有机磷农药的添加回收率和变异系数

农 药 名 称	添 加 水 平 (ppm)	对 照 样 品							
		水		土 壤		大 米		苹 果	
		回收率(%)	变异系数 (%)	回收率(%)	变异系数 (%)	回收率(%)	变异系数 (%)	回收率(%)	变异系数 (%)
敌 敌 畏	1.20	92.08	5.21	93.83	5.58	96.17	2.69	85.50	3.79
	0.060	96.25	1.07	94.33	7.46	85.33	8.44	96.67	3.78
甲 拌 磷	1.00	93.00	5.31	91.40	6.00	94.63	6.58	86.88	6.50
	0.050	95.00	2.83	86.50	4.11	96.50	6.40	89.50	3.93
甲 胺 磷	2.00	80.60	6.71	76.80	3.13	86.15	7.58	82.65	4.97
	0.10	76.00	6.76	80.00	5.70	80.00	8.81	86.89	2.11
乐 果	1.00	93.62	7.34	88.50	5.27	101.50	2.08	98.60	4.24
	0.050	101.00	3.15	88.18	8.32	98.80	3.60	89.50	6.40
甲基对硫磷	1.00	92.74	5.60	96.16	6.69	99.60	1.79	93.40	3.91
	0.050	99.50	2.57	94.16	4.17	81.60	4.63	96.01	0.79
杀螟硫磷	1.00	92.18	6.14	92.00	7.29	81.60	3.20	87.40	5.48
	0.050	00.00	2.11	88.02	3.40	94.00	5.91	98.00	7.40
对 硫 磷	1.00	93.74	5.00	93.80	8.36	98.40	2.40	94.00	4.43
	0.050	105.50	2.24	88.16	5.40	92.40	6.11	96.00	9.13
乙 硫 磷	1.00	92.10	6.78	93.30	6.54	97.26	2.34	94.70	5.46
	0.050	97.00	2.33	93.20	6.08	95.20	5.03	96.50	5.02

表 2 8 种农药的最小检出量和线性范围

农药名称	最小检出量 (g)	线性范围 (mg)
敌敌畏	3.19×10^{-11}	$<12 \times 10^4$
甲拌磷	4.32×10^{-11}	$<15 \times 10^4$
甲胺磷	8.12×10^{-11}	$<9 \times 10^4$
乐 果	2.39×10^{-11}	$<15 \times 10^4$
甲基外硫磷	2.80×10^{-11}	$<12 \times 10^4$
杀螟硫磷	5.05×10^{-11}	$<12 \times 10^4$
对硫磷	2.59×10^{-11}	$<15 \times 10^4$
乙硫磷	3.13×10^{-11}	$<15 \times 10^4$

定液 (~80 目) 5%OV-210; 担体 (Chromosorb W AW DMCS) 温度为 165~220℃; 温度程序 初温 1—2 min; 等温 3.5—5 min; 终温 7min; 升温速度 30℃/min.

气化室 温度 230℃.

检测器 温度 230—270℃.

载气 氮气流量 50 ml/min.

燃气 氢气流量 90 ml/min; 空气流量 45 ml/min.

记录仪 1mV, 纸速 0.5c m/min.

衰减 $64 \times 0.01V (10^2 MQ)$.

进样量 2—5 μ l.

色谱图 见图 1.

5. 结果分析与计算

(1) 计算方法 外标法: 用外标法中的检量线法来定量.

标准曲线的绘制: 配制含有 8 种农药, 且浓度不同的标准系列溶液. 作出每种农药的峰面积——含量标准曲线. 分析样品时, 定量注入样品溶液, 由所测得之某种或某几种农药的峰面积, 便可从各自的标准曲线上查出其相应的含量.

(2) 添加回收率和变异系数 在水、土壤、稻米和苹果的对照样品中, 添加不同浓度的混合标准溶液, 其回收率列在表 1 中. 表中所列数字均为 5 次平行实验的平均值.

最小检出量及线性范围见表 2.

二、方法应用

皖南地区是安徽省大米的主要产区. 在农业生产中大量使用敌敌畏、甲胺磷、杀螟硫磷等有机磷农药来防治害虫. 对这一地区大米品质和农药残留水平进行评价, 是开发利用皖南优质大米, 改善人民食粮品质, 提高贸易竞争能力的关键. 为此, 1985 年我们受安徽省政府委托用这一分析方法对皖南各地 300 个点上所采集的大米样品进行逐一分

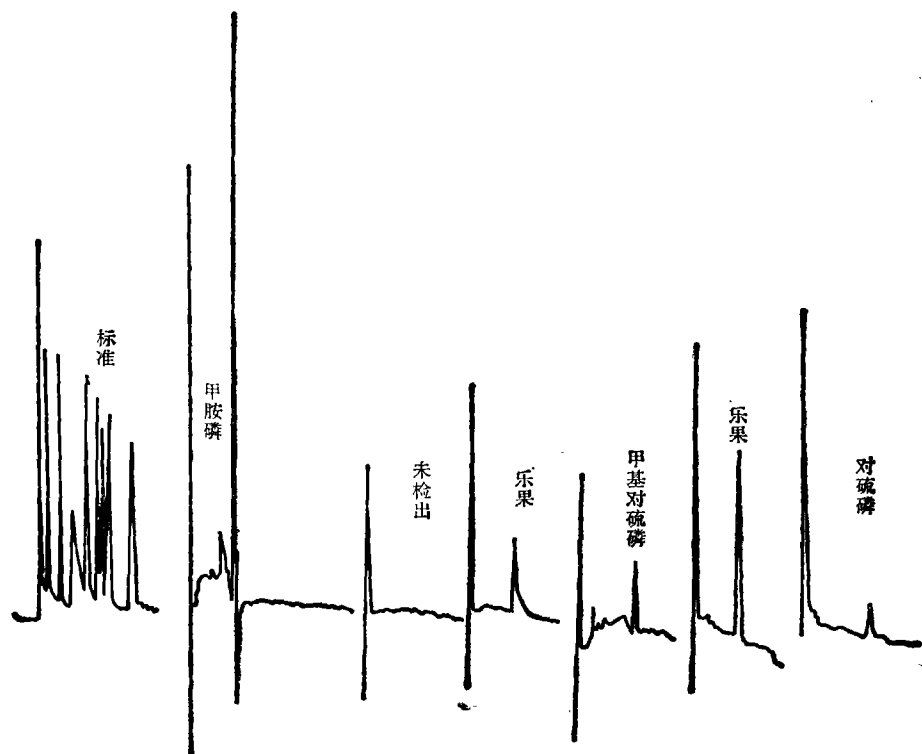


图2 皖南大米样品色谱图

析。

分析结果中, 300 个大米样品有 16 个样品不同程度的检出了敌敌畏、甲胺磷、乐果、甲基对硫磷、杀螟硫磷和对硫磷(见图 2)。有机磷农药的检出率为 5.3%, 农药残留量最高的甲基对硫磷也未超过 0.5 ppm。因此, 从农药残留的角度看所检出的样品基本是符合要求的。

三、小 结

1. 用 5% OV-210 的色谱柱分离有机磷农药, 国外有过报道。我们用此柱分离 8 种有机磷农药, 此法与国外同类方法相比其前处理较为简单。用气谱在约 10min 内可同时检测出 8 种农药。方法的灵敏度高、色谱峰分离较好, 添加回收率和变异系数均符合农药残留分析方法的要求。

这 8 种农药中除乙硫磷外, 均为常用农

药。其中甲胺磷是近年我国使用较为广泛的农药, 它的水溶性很强, 提取和净化比较困难, 从国外文献看, 各种色谱柱分离出来的色谱峰均较宽而圆滑。因此要筛选出一根色谱柱, 同时将它和其它有机磷农药分离开是有着一定困难的。本方法较好地解决了这一问题。

2. 在对 300 个大米样品的检测中, 检出了 6 种农药的含量。可见本文报道的方法用于普查农产品以及环境样品中这几种农药的含量是非常方便和适用的。一般环保、商检、卫生、农业等部门的普通农残分析室都可用来检测这 8 种农药的残留。

但要说明以下几点:

1. 若待测样品中不含甲胺磷, 则只需 50ml 二氯甲烷作 1 次液-液分配即可, 不必进行 3 次液-液分配。

2. 提取液的总体积包括加入的丙酮、水

和样品本身所含水分,计算时应考虑到取出用于分析的提取液在总提取溶液中所占的比例。

3. 每次分析样品之前,都必须多次向气相色谱中注入大剂量的甲胺磷(100 ng/次)饱和色谱柱,使仪器尽快稳定,并达到对甲胺磷有较高的灵敏度。

4. 此方法由河北农业大学植保系作了全面验证,其验证结果和色谱图与本文所报道的基本一致。

5. 用 5% OV-210 色谱柱还可分析另一组多种有机磷农药的残留,我们已在另一篇文章中作了报道。

参 考 文 献

- [1] Deutsche Forschungsgemeinschaft, *Methodensammlung Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, 365, 358, S19, Verlag Chemie, Weinheim, 1982,
- [2] Leary, J.B. *Anal. Methods Pestic. Plant Growth Regul.*, 7, 339(1973).
- [3] 樊德方主编, 农药残留分析与检测, 180—188 页, 210—213 页, 上海科学技术出版社, 1982 年。

溶剂及样品粒度对土壤中某些元素测定结果的影响*

李 保 民

(黑龙江省环境监测中心站)

土壤环境元素背景值调研中规定,分析土壤环境样品的粒度为 100 目,溶解样品的溶剂用硝酸-盐酸-高氯酸,或硝酸-盐酸-高氯酸-氢氟酸。实践中发现,土壤样品的粒度为 100 目时,无论用哪种溶剂,总是剩有残渣,溶解不完全,致使结果偏低且不稳定。用王水溶解样品,蒸干将引起某些元素的氯化物挥发使结果偏低。因此,我们对土壤某些元素测定中,样品的粒度,溶解样品的溶剂进行初步的探讨。

实 验 部 分

一、试剂与仪器

1. 试剂

HNO₃、H₂SO₄、HCl, 均为高纯。

HClO₄, 优级纯。

HF、NH₄Cl、KCl, 均为分析纯。

铜、铅、锌、镍标准溶液 (1mg/ml): 称 0.5000 g 高纯铜, 0.6363 g 氧化镍 (含量为 99.998%), 0.5000 g 铅 (含量为 99.999%),

0.5000g 锌 (含量为 99.999%), 分别放入 50 ml 聚四氟乙烯烧杯, 各加 10 ml 1:1 硝酸, 加热溶解完全, 取下, 分别冲入 500 ml 容量瓶, 补加硝酸至 0.2 mol, 在 20℃ 用水稀释至刻度, 混匀。

铬标准溶液 (1 mg/ml): 称 0.5000 g 铬 (含量为 99.999%), 放入 50ml 聚四氟乙烯烧杯, 加 10ml 1:4 硫酸, 微热慢慢溶解完全, 取下, 冲入 500ml 容量瓶, 补加硫酸至 0.4mol, 在 20℃ 用水稀至刻度, 混匀。

由上各元素贮备溶液制备 50μg/ml 工作溶液。实验用水, 电阻为 2 mΩ/cm 以上去离子水。

2. 仪器

WFX-1B 型原子吸收分光光度计。

铜、铅、锌、镍、铬元素空心阴极灯。

二、实验方法

1. 仪器工作条件

* 刘向英同志参加了部分实验工作。