

◆ 农药分析 ◆

气相色谱法快速测定农药产品中 7种高毒有机磷类农药

范力欣, 李红艳, 钱 训*

(河北省农林科学院农产品质量安全研究中心, 石家庄 050051)

摘要:建立了利用气相色谱测定农药制剂中7种有机磷类高毒农药的定量分析方法。采用气相色谱SE-30毛细管色谱柱、氢火焰离子化检测器,以邻苯二甲酸二戊酯为内标物,对试样中甲胺磷、氧乐果、久效磷、甲拌磷、特丁硫磷、甲基对硫磷、对硫磷进行分离、定量检测。结果表明,7种有机磷农药的标准偏差为0.008~0.028,变异系数为1.9%~6.4%,3个质量水平的样品加标回收率范围为97.2%~102.5%,线性相关系数均大于0.999。该方法简便、快捷、有效,且精密度和准确度高,线性关系良好。

关键词:高毒;有机磷农药;气相色谱;定量分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.03.005

Simultaneous Detection of 7 kinds of Organic Phosphorus Pesticides by Gas Chromatography

FAN Li-xin, LI Hong-yan, QIAN Xun*

(Research Centre of Quality and Safety of Agro-products, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: A gas chromatography method for quantitative determination of 7 kinds of organic phosphorus pesticides in agrochemical was established. Methamidophos, omethoate, monocrotophos, terbufos, phorate, parathion-methyl, parathion were separated on gas chromatography with SE-30 chromatographic column, using diamyl phthalate as internal standard, and detected by flame ionization detector. The results showed that the standard deviations of 7 kinds of organic phosphorus pesticides were 0.008-0.028, the coefficients of variation were 1.9%-6.4%, the average recoveries were 97.2%-102.5%, the linear correlation coefficients were over 0.999. The separation method is simple, rapid and effective.

Key words: high toxicity; organophosphorus pesticide; gas chromatography; quantitative analysis

有机磷类农药成本低,用途广,在防治病虫害、保障农业丰收方面发挥了重要作用^[1]。然而它也是一把双刃剑,长期使用已经给环境和生态带来严重危害^[2-3]。随着人民生活水平的提高和国际贸易的需要,农产品农药残留问题备受关注^[4-6]。因此,农业部陆续发布了包括高毒有机磷农药在内的高毒、高残留农药禁止使用和限制使用的公告。事实上,农药产品违规添加现象比较严重,少数企业为了使自己的产品具有速效、高效作用,擅自加入高毒农药,这

给农产品质量安全带来了极大的隐患。因此,快速准确地筛查农药产品中违禁添加的有机磷农药成分,成为农药检测人员的迫切需要。对于农产品中有机磷类农药多残留分析可以用气相色谱^[7-8]、气相色谱-质谱联用^[9]、液相色谱-质谱联用^[10]等方法进行检测。农药产品中多种有机磷成分检测一般采用气相色谱-质谱联用技术或气相色谱方法^[11-12]。

本文建立了在同一气相色谱条件下测定7种有机磷类高毒农药的方法,并进行了方法回收率试验

收稿日期:2016-10-19

基金项目:河北省地方标准修订项目(GY201548)

作者简介:范力欣(1987—),女,河北省行唐县人,硕士。研究方向:农药分析和农产品质量安全。E-mail: 980264172@qq.com

通讯作者:钱训(1968—),男,河北省辛集市人,副研究员。研究方向:农药分析与农产品质量安全。E-mail: xunqian196805@sina.com

和精密度试验,考察了方法的线性关系。结果表明,方法简便快捷,准确度和精密度均能达到定量分析的要求。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

岛津GC2010气相色谱仪,配氢火焰离子化检测器。

甲胺磷标准品(98.6%)、氧乐果标准品(95.3%)、甲拌磷标准品(98.4%)、特丁硫磷标准品(89.6%)、对硫磷标准品(99.0%),由国家农药产品质量监督检验中心提供;久效磷标准品(98.0%)、甲基对硫磷标准品(99.6%),由上海市农药研究所提供;二氯甲烷(分析纯)、丙酮(色谱纯)、邻苯二甲酸二戊酯(分析纯,不含干扰分析的杂质)、3.0%啉虫脲乳油,市售产品。

内标物溶液:准确称取2.0 g(精确至0.000 2 g)邻苯二甲酸二戊酯于500 mL容量瓶中,用二氯甲烷溶解、定容,摇匀备用。

1.2 色谱条件

色谱柱:SE-30毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm);色谱柱温度:起始140℃,保持3 min,以10℃/min升至210℃,保持8 min,以25℃/min升至250℃,保持4 min;进样口温度:270℃;检测器温度:280℃;载气:高纯氮;流速:0.8 mL/min;分流比:20:1;进样体积:1 μL。在上述色谱条件下,甲胺磷保留时间约3.6 min,氧乐果保留时间约7.7 min,久效磷保留时间约8.8 min,甲拌磷保留时间约9.0 min,特丁硫磷保留时间约10.0 min,甲基对硫磷保留时间约11.3 min,对硫磷保留时间约12.9 min,邻苯二甲酸二戊酯保留时间约16.1 min。色谱图见图1、图2。

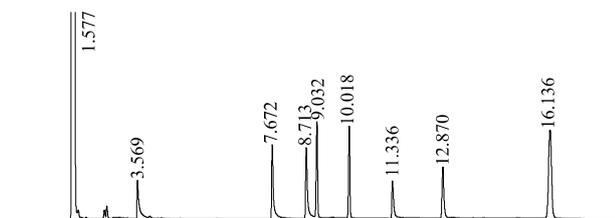


图1 混合标样溶液气相色谱图

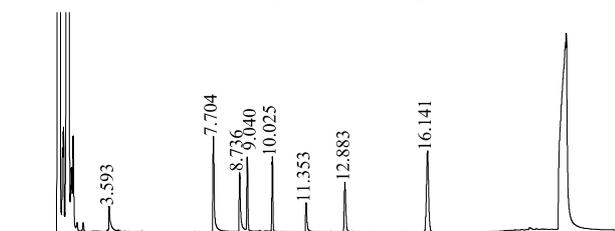


图2 啉虫脲乳油样品添加标样气相色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 标样溶液的配制

称取甲胺磷标样约0.20 g,氧乐果标样约0.49 g,久效磷标样约0.20 g,甲拌磷标样约0.12 g,特丁硫磷标样约0.11 g,甲基对硫磷标样约0.08 g,对硫磷标样约0.11 g(均精确至0.000 2 g),置于100 mL容量瓶中,加入二氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀备用。

准确吸取上述混合标样母液10 mL至25 mL容量瓶中,加入5 mL内标物溶液,用二氯甲烷溶解、定容,摇匀备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取试样0.2 g(精确至0.000 2 g)至25 mL容量瓶中,适当调整称样量,使试样溶液中待测组分的浓度与标样溶液中待测组分浓度基本一致,加入5 mL内标物溶液,用二氯甲烷溶解、定容,摇匀备用。

1.4 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针响应值相对变化小于1.0%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样测定。

1.5 计算

甲胺磷(或氧乐果等)质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

$$w/\% = \frac{m_1 \times A_2 \times P}{m_2 \times A_1}$$

式中: m_1 为甲胺磷(或氧乐果等)标准品称样量,g; m_2 为试样称样量,g; A_1 为标样溶液中甲胺磷(或氧乐果等)峰面积与内标物峰面积的比值; A_2 为试样溶液中甲胺磷(或氧乐果等)峰面积与内标物峰面积的比值; P 为甲胺磷(或氧乐果等)标准品的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

色谱柱的填料类型、长度、内径、液膜厚度都可能对分析结果产生影响。试验比较SE-54、HP-5和SE-30色谱柱。我们发现:使用SE-54色谱柱,特丁硫磷和甲基对硫磷2种组分不能基线分离;使用HP-5色谱柱,甲拌磷和久效磷组分不能基线分离,影响组分定量,而SE-30固定相分离效果最好。在1.2色谱条件下,甲胺磷、氧乐果、久效磷、甲拌磷、特丁硫磷、甲基对硫磷和对硫磷的保留时间无重叠,分离效果好,满足农药定性定量分析要求,可以在较短时间内完成测定。

2.2 内标物选择

选用十二碳烷、联苯、邻苯二甲酸环二烯丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸双环乙酯、邻苯二甲酸二辛酯等做内标物进行分离测定。结果表明:十二碳烷、联苯、邻苯二甲酸环二烯丙酯、邻苯二甲酸二丁酯保留时间较短,均混杂于所测定7种高毒有机磷农药中间,不利于样品的分离测定;邻苯二甲酸双环乙酯、邻苯二甲酸二辛酯保留时间在22~25 min,保留时间相对于目标化合物较长,同样不利于样品的分离测定;而邻苯二甲酸二戊酯保留时间适中,分离效果好,干扰少,适合本实验中目标样品的定性和定量。

2.3 方法线性相关性试验

分别移取1.3.1中标样溶液母液1, 2, 5, 10, 20 mL于25 mL容量瓶中,加入5 mL内标物溶液,用二氯甲烷溶解并稀释至刻度,配制系列质量浓度标样溶液,摇匀。按选定的色谱条件进行测定,以标样溶液中各组分质量浓度(g/L)为横坐标,各组分与内标物峰面积比值为纵坐标绘制标准曲线。回归方程、相关系数和线性范围见表1。结果表明,在选定的条件下,甲胺磷、氧乐果、久效磷、甲拌磷、特丁硫磷、甲基对硫磷和对硫磷的响应值和其质量浓度有良好的线性关系。

表1 被测化合物线性方程、相关系数及线性范围

| 序号 | 化合物名称 | 线性方程 | 相关系数 | 线性范围/(g·L ⁻¹) |
|----|-------|--------------------|--------|---------------------------|
| 1 | 甲胺磷 | $y=0.3287x-0.0139$ | 0.9997 | 0.08~1.56 |
| 2 | 氧乐果 | $y=0.4830x-0.0655$ | 0.9998 | 0.19~3.72 |
| 3 | 久效磷 | $y=0.6901x-0.0447$ | 0.9997 | 0.08~1.58 |
| 4 | 甲拌磷 | $y=0.9861x-0.0066$ | 0.9998 | 0.05~0.92 |
| 5 | 特丁硫磷 | $y=1.0729x+0.0108$ | 0.9997 | 0.04~0.80 |
| 6 | 甲基对硫磷 | $y=0.7695x-0.0165$ | 0.9996 | 0.03~0.68 |
| 7 | 对硫磷 | $y=1.0685x-0.0169$ | 0.9997 | 0.04~0.90 |

2.4 精密度试验

称取啶虫脒乳油样品约25.0 g,添加7种高毒有机磷农药标准品,使其在乳油中的质量分数在0.2%~0.5%之间,作为测定对象。按确定的色谱条件测定样品中各高毒成分的质量分数,平行测定5次。结果显示:甲胺磷的变异系数为6.4%,标准偏差为0.028;氧乐果的变异系数为4.2%,标准偏差为0.011;久效磷的变异系数为4.4%,标准偏差0.017;甲拌磷的变异系数为3.2%,标准偏差为0.015;特丁硫磷的变异系数为2.9%,标准偏差为0.014;甲基对硫磷的变异系数为3.8%,标准偏差为0.017;对硫磷的变异系数为1.9%,标准偏差为0.008。表明该方法

的精密度较高(见表2)。

表2 分析方法精密度试验结果

| 化合物 | 质量分数/% | | | | | 平均值 | 标准偏差 | 变异系数/% |
|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| 甲胺磷 | 0.462 | 0.402 | 0.423 | 0.466 | 0.422 | 0.435 | 0.028 | 6.4 |
| 氧乐果 | 0.249 | 0.248 | 0.272 | 0.247 | 0.259 | 0.255 | 0.011 | 4.2 |
| 久效磷 | 0.375 | 0.364 | 0.388 | 0.350 | 0.389 | 0.373 | 0.017 | 4.4 |
| 甲拌磷 | 0.477 | 0.471 | 0.505 | 0.464 | 0.478 | 0.479 | 0.015 | 3.2 |
| 特丁硫磷 | 0.488 | 0.488 | 0.513 | 0.473 | 0.492 | 0.491 | 0.014 | 2.9 |
| 甲基对硫磷 | 0.427 | 0.442 | 0.461 | 0.421 | 0.452 | 0.441 | 0.017 | 3.8 |
| 对硫磷 | 0.446 | 0.448 | 0.457 | 0.434 | 0.452 | 0.448 | 0.008 | 1.9 |

2.5 方法准确度试验

称取乳油试样0.2 g至25 mL容量瓶中,分别加入2, 10, 20 mL按1.3.1配制的标样溶液母液,加入5 mL内标物溶液,用二氯甲烷溶解定容,按确定的方法对甲胺磷等7种农药进行测定。结果表明,7种农药的平均回收率为97.2~102.5%,测定结果准确性高(见表3)。

表3 方法准确度试验结果

| 化合物 | 序号 | 加入量/mg | 检出量/mg | 回收率/% |
|-------|----|--------|--------|-------|
| 甲胺磷 | 1 | 3.90 | 3.81 | 97.7 |
| | 2 | 19.49 | 19.42 | 99.6 |
| | 3 | 38.98 | 39.60 | 101.6 |
| 氧乐果 | 1 | 9.31 | 9.31 | 100.0 |
| | 2 | 46.53 | 46.75 | 100.5 |
| | 3 | 93.06 | 92.54 | 99.4 |
| 久效磷 | 1 | 3.95 | 3.97 | 100.5 |
| | 2 | 19.77 | 20.01 | 101.2 |
| | 3 | 39.54 | 39.72 | 100.5 |
| 甲拌磷 | 1 | 2.30 | 2.31 | 100.4 |
| | 2 | 11.48 | 11.58 | 100.9 |
| | 3 | 22.96 | 23.26 | 101.3 |
| 特丁硫磷 | 1 | 2.01 | 2.00 | 99.5 |
| | 2 | 10.04 | 10.03 | 99.9 |
| | 3 | 20.08 | 20.25 | 100.8 |
| 甲基对硫磷 | 1 | 1.69 | 1.70 | 100.6 |
| | 2 | 8.47 | 8.42 | 99.4 |
| | 3 | 16.93 | 17.35 | 102.5 |
| 对硫磷 | 1 | 2.14 | 2.13 | 99.5 |
| | 2 | 10.69 | 10.39 | 97.2 |
| | 3 | 21.39 | 21.58 | 100.9 |

3 结论

该方法以啶虫脒乳油为介质,模拟农药产品中添加甲胺磷、氧乐果、久效磷、甲拌磷、特丁硫磷、甲基对硫磷和对硫磷等高毒农药成分,按选定的方法进行检测。方法分离效果好,杂质干扰少,简便易(下转第26页)

2.4 分析方法的精密度实验

对同一20%丁氟螨酯悬浮剂样品中的丁氟螨酯平行测定5次,结果见表1。由表1可以看出,丁氟螨酯的平均质量分数为19.88%,RSD为0.82%。结果表明,该方法具有较高的精密度。

表1 方法的精密度试验结果

| 有效成分 | 质量分数/% | | | | | 标准 偏差 | RSD/ % |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| 丁氟螨酯 | 19.93 | 19.79 | 20.13 | 19.82 | 19.71 | 19.88 | 0.16 0.82 |

2.5 分析方法的准确度实验

在已知丁氟螨酯质量分数的样品中,准确加入不同质量的丁氟螨酯标准品,进行5次测定,计算添加回收率,结果见表2。由表2可以看出,丁氟螨酯的平均添加回收率为99.8%,表明该测定方法具有较高的准确度。

3 结论

本文建立了高效液相色谱法测定20%丁氟螨酯

悬浮剂的质量分数。该方法快速简便,具有较高的准确度和精密度,适用于20%丁氟螨酯悬浮剂样品的含量分析,可以应用于农药样品的质量控制和市场检查。

表2 方法的添加回收率实验结果

| 有效成分 | 理论值/g | 实测值/g | 回收率/% | 平均回收率/% |
|------|---------|---------|-------|---------|
| 丁氟螨酯 | 0.046 4 | 0.046 0 | 99.1 | 99.8 |
| | 0.044 8 | 0.044 7 | 99.8 | |
| | 0.045 9 | 0.046 0 | 100.2 | |
| | 0.047 9 | 0.047 7 | 99.6 | |
| | 0.047 1 | 0.047 3 | 100.4 | |

参考文献

- [1] Tomlin C D S. The e-Pesticides Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2012: 906.
- [2] 万琴. 新型杀螨剂丁氟螨酯的合成研究 [J]. 现代农药, 2009, 8 (4): 23-24.
- [3] 吴春先, 王广成, 高立明, 等. 丁氟螨酯原药高效液相色谱分析方法的研究 [J]. 农药科学与管理, 2015, 36 (增刊1): 85-88.

(责任编辑: 柏亚罗)

(上接第23页)

行检测成本低,具有较高的准确度和精密度,线性范围满足测定需要,可以用于产品中7种高毒有机磷农药的快速检测。

参考文献

- [1] 贺红武. 有机磷农药产业的现状与发展趋势 [J]. 世界农药, 2008, 30 (6): 29-33.
- [2] 卜元卿, 孔源, 魏勇, 等. 化学农药对环境的污染及其防控对策建议 [J]. 中国农业科技导报, 2014, 16 (2): 19-25.
- [3] 张颖, 袁爱华. 农药环境污染及低毒农药研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38 (29): 16284-16285.
- [4] 刘洋, 孔祥清, 马坤明, 等. 食品安全中的农药残留问题 [J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2005, 17 (1): 65-68.
- [5] 孙清廉. 关注农药残留 保证入口安全 [J]. 科学养生, 2010 (12): 29.
- [6] 刘玲, 纪淑娟. 农药残留对食品及人健康的影响 [J]. 新农业, 2011 (10): 40-41.
- [7] 胡向支, 黄阳成, 翁春英, 等. 气相色谱-质谱联用法同时测定蔬菜水果中有机磷农药多残留的应用研究 [J]. 蔬菜, 2015 (6): 7-10.
- [8] 王磊. 气相色谱法检测蔬菜中6种有机磷农药残留的有效性研究 [J]. 农技服务, 2015, 32 (10): 107.
- [9] 周吴萍, 岑菲菲, 甄汉深. 气相色谱-质谱联用法测定不同产地苦玄参中有机磷农药残留 [J]. 时珍国医国药, 2008, 19 (4): 786-787.
- [10] 倪永付, 闫秋成, 王勇, 等. SBSE-LC-MS/MS法检测胡萝卜汁中有机磷农药残留 [J]. 粮油食品科技, 2015, 23 (4): 80-82.
- [11] 洪华, 武中平, 王莉, 等. 固相萃取-GC-MS快速测定杀虫剂产品中17种违禁添加的有机磷类成分 [J]. 江苏农业科学, 2014, 42 (3): 244-247.
- [12] 贺红周, 范小伟, 赵敬坤, 等. 农药样品中添加甲拌磷、特丁硫磷、对硫磷的气相色谱分析 [J]. 南方农业, 2011 (9): 53-55.

(责任编辑: 顾林玲)

毒死蜱通过澳大利亚农药再评价

有研究认为一定剂量的毒死蜱即可抑制乙酰胆碱酯酶(AChE)活性,澳大利亚农药和兽药管理局(APVMA)对该杀虫剂与发育神经毒性之间的关系进行了毒理学再评价。近日,APVMA得出毒死蜱风险再评价结论:没有证据证明有机磷类杀虫剂毒死蜱具有影响神经发育的作用。动物研究结果一致表明,对毒死蜱的敏感性差异与年龄无关。基于此,由毒死蜱引起的胆碱酯酶抑制作用最为敏感。因此,最重要的是建立毒死蜱的健康指导值,以保护全部人群。根据最新研究评估结果,现有毒死蜱每日允许摄入量(ADI)0.003 mg/(kg bw·d)和急性参考剂量(ARfD)0.1 mg/(kg bw)仍然恰当。

(顾林玲译自《AGROW》)