

气相色谱仪法测定有机磷农药灵敏度提高的方法探讨

张艳丽

(鹤壁市农产品检验检测中心, 河南 鹤壁 458030)

摘要: 针对气相色谱法测定有机磷农药残留过程中常见的活性位点吸附、灵敏度降低等问题, 从气相色谱仪的结构和有机磷农药的性质出发, 探讨了解决办法。采用分流平板、衬管、加分析保护剂等 3 种方法, 提高有机磷农药的灵敏度。

关键词: 有机磷农药; 气相色谱法; 分流平板; 衬管; 分析保护剂

Discussion on the method of improving the sensitivity of determination of organophosphorus pesticides by gas chromatography

Zhang Yanli¹

(Hebi agricultural products inspection and testing center, Hebi City, Henan Province)

Abstract: In view of the common problems of active site adsorption and sensitivity reduction in the determination of organophosphorus pesticide residues by gas chromatography, the solution was discussed based on the structure of gas chromatography and the properties of organophosphorus pesticides. The sensitivity of organophosphorus pesticides was improved by using three methods, i.e. shunt plate, liner and analytical protective agent.

Keywords: Organophosphorus pesticides; Gas chromatography; Shunt plate; liner tube; Analytical protectant

有机磷农药作为一类高效、广谱的杀虫剂被广泛地用于蔬菜、水果中, 因其毒性强, 对人体健康造成负面影响。因此加强有机磷农药残留检测^[1-2], 是保护人类健康安全的重要措施。用气相色谱仪^[3]、气质联用仪^[4]、液质联用仪^[5]等大型仪器都可用来检测有机磷农药, 相比较质谱联用仪因其成本高, 操作复杂, 气相色谱仪检测有机磷农药更为常用, 但在实际检测过程中, 往往会出现气相色谱仪进标准溶液, 某个或某些单体峰不出现的问题^[6]。这是因为在用气相色谱仪分析农药残留时, 由于进样口等位置活性位点吸附, 会导致甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、三唑磷、亚胺硫磷等强极性农药, 出峰越来越小, 甚至不出峰。如何提高这些农药的灵敏度本文考察了分流平板、衬管、分析保护剂^[7-8]对气相色谱法测定有机磷农

药灵敏度的影响，提出有效解决办法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GC450 气相色谱仪（中国天美公司），PFPD、ECD 检测器；乙腈（色谱纯）、正己烷（色谱纯）、丙酮（色谱纯）。

1.2 分析保护剂

1.2.1 分析保护剂的原理

分析保护剂富含含有醇羟基，极性农药如甲胺磷等就会吸附分析保护剂，避免了甲胺磷等农药与衬管中或柱子中含羟基的部位（活性点）结合，减轻了甲胺磷、氧乐果、亚胺硫磷等拖尾，提高了它们的响应值。

1.2.2 分析保护剂的配制（简称 AP）

L-古洛糖酸- γ -内酯（97%，国药），D-山梨醇（生化试剂，国药）。

配制 L-古洛糖酸- γ -内酯储备液：称取 500mg L-古洛糖酸- γ -内酯，加入 4mL 水，用乙腈定容到 10mL。冷冻保存。

配制 D-山梨醇储备液：称取 500mg D-山梨醇，加入 5mL 水，用乙腈定容至 10mL。冷冻保存。

配制分析物保护剂溶液：吸取 4mL L-古洛糖酸- γ -内酯内酯储备液和 2mLD-山梨醇储备液，用乙腈定容至 10mL。冷冻保存。

1.2.3 分析保护剂对目标物的影响

配制好的分析保护剂溶液用气相色谱仪进行测定，基线干净，无杂质干扰峰，对有机磷农药出峰无干扰。

1.3 标准溶液的配制

由农业部环境保护科研监测所提供，质量浓度均为 100 μ g/mL，甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、毒死蜱、马拉硫磷、甲拌磷亚砷、水胺硫磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀磷等 10 种有机磷的标液，用笋瓜基质稀释至 0.10 μ g/mL、0.20 μ g/mL、0.40 μ g/mL。另配相同浓度的 10 种有机磷标液，加入 AP 溶液，每 2.0mL 标液加 40 μ LAP 溶液。

1.4 实验条件

色谱柱：VF-1701（30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m）；程序升温：80 $^{\circ}$ C 保持 1min，以 20 $^{\circ}$ C 速度上升到 130 $^{\circ}$ C，再以 5 $^{\circ}$ C 上升到 200 $^{\circ}$ C，再以 15 $^{\circ}$ C 上升到 250 $^{\circ}$ C，保持 11min。进样体积：

1 μ L；不分流进样；检测器 300 $^{\circ}$ C；进样口温度：250 $^{\circ}$ C；氮气流速：60mL/min；柱流速：2mL/min；空气流速：60mL/min；氢气流速 60mL/min。

2 结果与讨论

2.1 分流平板试验

分流平板的作用是为防止样品气化过程中由于吸附或分解而造成活性分析物损失。一些厂家把分流平板镀金，是为了进样口的最佳密封表面增加惰性，减少对样品的吸附。但用的时间长了，镀金层会损坏，需要更换。

表 1 新旧分流平板的标液峰面积

农药名称	浓度 (μ g/mL)	旧分流平板 峰面积	新分流平板 峰面积
甲胺磷	0.10	450.1	660.2
甲胺磷	0.20	1002.3	1156.9
甲胺磷	0.40	1856.2	2637.7
乙酰甲胺磷	0.10	不出峰	60.8
乙酰甲胺磷	0.20	80.5	125.6
乙酰甲胺磷	0.40	173.7	262.3
氧化乐果	0.10	不出峰	不出峰
氧化乐果	0.20	不出峰	不出峰
氧化乐果	0.40	不出峰	不出峰
毒死蜱	0.10	798.3	867.5
毒死蜱	0.20	1658.3	1842
毒死蜱	0.40	3366.8	3682.8
马拉硫磷	0.10	498.1	570.3
马拉硫磷	0.20	1002	1100.6
马拉硫磷	0.40	1941.3	2224.7
甲拌磷亚砷	0.10	70.2	100.4
甲拌磷亚砷	0.20	140.2	190.4
甲拌磷亚砷	0.40	286.3	387.9
水胺硫磷	0.10	689.7	750.4

水胺硫磷	0.20	1400.2	1425
水胺硫磷	0.40	2699.8	2876.5
三唑磷	0.10	480.1	563.2
三唑磷	0.20	954.1	1010.2
三唑磷	0.40	1897.1	2178.3
亚胺硫磷	0.10	不出峰	39.6
亚胺硫磷	0.20	不出峰	81.2
亚胺硫磷	0.40	52	161
伏杀磷	0.10	179.5	250.4
伏杀磷	0.20	361.9	479.3
伏杀磷	0.40	700.5	964.6

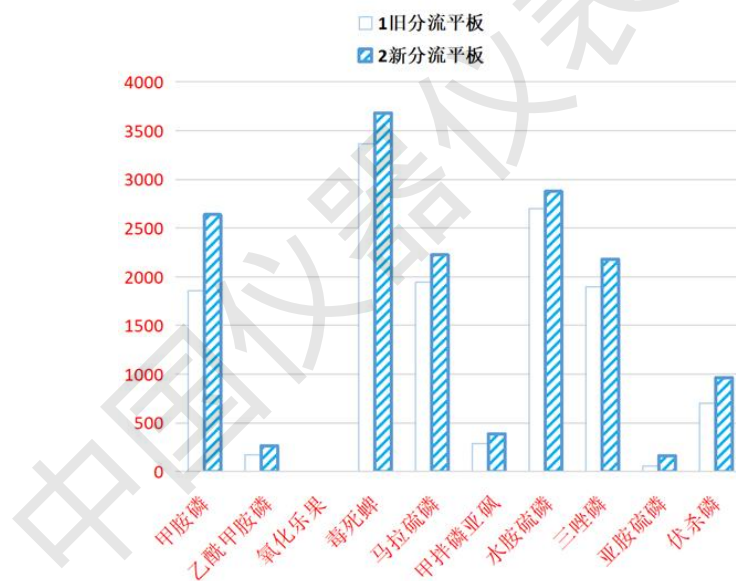


图1 新旧分流平板的标液峰面积比较 (标液浓度为 0.40µg/mL)

从表 1 可知，更换新的分流平板后，有三种情况发生。

- (1) 没有变化，比如氧化乐果不出峰，更换新分流平板后仍不出峰；
- (2) 峰面积稍有增加，比如乙酰甲胺磷、毒死蜱、马拉硫磷、甲拌磷亚砷、水胺硫磷、三唑磷、伏杀磷等峰面积增加了 100-300；
- (3) 峰面积大幅增加，甲胺磷的峰面积提高了 1.5 倍，亚胺硫磷峰面积由 50 增加为 161，提高了 3 倍。

2.2 加分析保护剂试验

在旧分流平板的条件下，进 10 种标液中加了 AP 的混标，更换新的分流平板后，进同样的标液。

表 2 不同情况下加分析保护剂的标液峰面积

名称	药	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	旧分流平板		新分流平板	
			不加 AP 的 标液峰面 积	加 AP 的 标液峰面积	不加 AP 的 标液峰面 积	加 AP 的 标液峰面 积
甲胺磷		0.10	450.1	714.8	660.2	930
甲胺磷		0.20	1002.3	1412	1156.9	1900.1
甲胺磷		0.40	1856.2	2800.8	2637.7	3607.7
乙酰甲胺磷		0.10	不出峰	88	60.8	124.9
乙酰甲胺磷		0.20	80.5	170	125.6	260
乙酰甲胺磷		0.40	173.7	333.6	262.3	502.3
氧化乐果		0.10	不出峰	38	不出峰	88.9
氧化乐果		0.20	不出峰	80.9	不出峰	180.7
氧化乐果		0.40	不出峰	166.5	不出峰	377.5
毒死蜱		0.10	798.3	783.4	867.5	897.3
毒死蜱		0.20	1658.3	1675	1842	1801.1
毒死蜱		0.40	3366.8	3377.3	3682.8	3682.8
马拉硫磷		0.10	498.1	560.8	570.3	567.4
马拉硫磷		0.20	1002	1090.7	1100.6	1121
马拉硫磷		0.40	1941.3	2207.5	2224.7	2228.7
甲拌磷亚砷		0.10	70.2	98.97	100.4	102.5
甲拌磷亚砷		0.20	140.2	206.5	190.4	201.1
甲拌磷亚砷		0.40	286.3	393.2	387.9	397.6
水胺硫磷		0.10	689.7	796.1	750.4	789.5
水胺硫磷		0.20	1400.2	1607.6	1425	1506

水胺硫磷	0.40	2699.8	2947.5	2876.5	3019.9
三唑磷	0.10	480.1	610.2	563.2	612.3
三唑磷	0.20	954.1	1208.9	1010.2	1209.7
三唑磷	0.40	1897.1	2428.3	2178.3	2492.8
亚胺硫磷	0.10	不出峰	500.7	39.6	65.0
亚胺硫磷	0.20	不出峰	110	81.2	123.8
亚胺硫磷	0.40	52	223.4	161	243.4
伏杀磷	0.10	179.5	270.6	250.4	260.7
伏杀磷	0.20	361.9	550.8	479.3	512.3
伏杀磷	0.40	700.5	1023	964.6	1064.9



图2 不同情况下标液峰面积比较 (标液浓度为 0.40 $\mu\text{g/mL}$)

从表2可知, 加不加 AP, 峰面积有三种情况发生。

(1) 峰面积稍有增加, 比如毒死蜱、马拉硫磷、甲拌磷亚砷、水胺硫磷、三唑磷、伏杀磷等峰面积增加了 100-300。

(2) 峰面积大幅增加, 甲胺磷、乙酰甲胺磷、亚胺硫磷的峰面积约提高了 1.5-2 倍。

(3) 加 AP 后峰面积增加的幅度比更换分流平板的幅度大。

2.3 更换新村管

衬管是进样口的核心,样品在此气化,随着分析样品次数的增多,衬管会变脏,吸附样品,灵敏度降低。

旧衬管是白色高惰性衬管,中间有塞板,塞板稍有污染,变黑。新衬管是蓝色高惰性衬管,中间有塞板。进 10 种混标与单标,同时进加了 AP 的混标与单标。

表 3 更换新村管后的标液峰面积

农药名称	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	新分流平板			
		旧衬管		新衬管	
		不加 AP 的 标液峰面积	加 AP 的 标液峰面积	不加 AP 的 标液峰面积	加 AP 的标 液峰面积
甲胺磷	0.10	660.2	930	1123	1312.6
甲胺磷	0.20	1156.9	1900.1	2100.5	2600.4
甲胺磷	0.40	2637.7	3607.7	4272.5	5170.1
乙酰甲胺磷	0.10	60.8	124.9	120.2	138.9
乙酰甲胺磷	0.20	125.6	260	250.8	290.8
乙酰甲胺磷	0.40	262.3	502.3	528.3	603.1
氧化乐果	0.10	不出峰	88.9	不出峰	350.6
氧化乐果	0.20	不出峰	180.7	不出峰	698.3
氧化乐果	0.40	不出峰	377.5	55.8	1416.7
毒死蜱	0.10	867.5	897.3	965.3	980.1
毒死蜱	0.20	1842	1801.1	1789.5	1798.5
毒死蜱	0.40	3682.8	3682.8	3674.4	3727.8
马拉硫磷	0.10	570.3	567.4	590.7	640.3
马拉硫磷	0.20	1100.6	1121	1200.9	1324.1
马拉硫磷	0.40	2224.7	2228.7	2524.1	2602.7
甲拌磷亚砷	0.10	100.4	102.5	110.2	120.4
甲拌磷亚砷	0.20	190.4	201.1	199.6	220.3
甲拌磷亚砷	0.40	387.9	397.6	407	445.1
水胺硫磷	0.10	750.4	789.5	900.2	910.2
水胺硫磷	0.20	1425	1506	1798	1800.4

水胺硫磷	0.40	2876.5	3019.9	3413.1	3385.7
三唑磷	0.10	563.2	612.3	670.5	770.3
三唑磷	0.20	1010.2	1209.7	1342.8	1507.5
三唑磷	0.40	2178.3	2492.8	2684.2	3069.4
亚胺硫磷	0.10	39.6	65.0	148.9	300.7
亚胺硫磷	0.20	81.2	123.8	300.7	598.1
亚胺硫磷	0.40	161	243.4	620.3	1178.5
伏杀磷	0.10	250.4	260.7	370.7	409.6
伏杀磷	0.20	479.3	512.3	730.8	820.9
伏杀磷	0.40	964.6	1064.9	1470.3	1681.2



图3 更换衬管后标液峰面积比较（标液浓度为0.40 μ g/mL）

从表3可知，用新分流平板后，新旧衬管、加不加AP等标液峰面积都有不同。

2.3.1 加不加AP的峰面积比较

(1) 峰面积稍有增加，比如乙酰甲胺磷、氧化乐果、毒死蜱、马拉硫磷、甲拌磷亚砷、水胺硫磷、三唑磷、亚胺硫磷、伏杀磷等峰面积增加100-200。

(2) 峰面积增加较大，比如甲胺磷峰面积增加1000,约提高了1.4倍，亚胺硫磷峰面积增加1.5-2倍。

(3) 峰面积增加25倍，比如氧化乐果，峰面积增加了约25倍。

2.3.2 新旧衬管比较

(1) 新衬管峰面积稍有增加, 比如氧化乐果、毒死蜱、马拉硫磷、甲拌磷亚砷等峰面积增加 100-200。

(2) 新衬管峰面积增加较大, 比如水胺硫磷、三唑磷、伏杀磷峰、甲胺磷等面积增加 1.2-1.5 倍。

(3) 新衬管峰面积增加 2 倍, 比如乙酰甲胺磷峰面积增加 2 倍。

(4) 新衬管峰面积增加 4 倍, 比如氧化乐果、亚胺硫磷峰面积增加了约 4 倍。

3 结论

本文从分流平板、加 AP、更换新的衬管等三个方面做了试验。

(1) 更换分流平板后, 甲胺磷、亚胺硫磷灵敏度提高 1.5-3 倍, 其它农药峰面积有所增加, 灵敏度稍有提高。

(2) 加 AP 后, 甲胺磷峰面积增加 1.4 倍, 亚胺硫磷峰面积增加 3 倍, 氧化乐果峰面积增加 25 倍, 其它农药峰面积增加了 100-200。比更换分流平板的灵敏度要高些。

(3) 更换新衬管后, 甲胺磷、水胺硫磷、三唑磷、伏杀磷、乙酰甲胺磷峰面积增加了 1.2-2 倍, 亚胺硫磷的峰面积增加了 3 倍、氧化乐果的峰面积增加了 4 倍。其它农药峰面积有所增加, 灵敏度稍有提高。

从上面的分析可以看出, 针对大部分农药提高灵敏度的办法依次是更换新的高惰性衬管、加 AP 分析保护剂、更换分流平板等。针对甲胺磷、亚胺硫磷、氧化乐果等易吸附极性强的农药, 加 AP 分析保护剂是最好的办法。在不想频繁更换衬管的情况下, 加 AP 分析保护剂是最经济最有效的提高灵敏度的办法。

参考文献:

[1] 张艳丽,刘宏伟,王景蕊,等.气相色谱法测定蔬菜中 13 种有机磷的农药残留[J]. 中国计量,2009,(6):72-73.

[2] 张艳丽,韩木先.NY/T761-2008 标准方法中蔬菜样品前处理过程应注意的问题[J]. 理化检验-化学分册,2015,(8):1130-1132.

[3] NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].2008-04-30

[4] GB 23200.113-2018 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的

测定气相色谱-质谱联用法 [S].2018-12-21

[5] GB 23200.121-2018 食品安全国家标准植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的

测定液相色谱-质谱联用法 [S].2021-09-03

[6] 张艳丽.气相色谱仪维修案例[J]. 分析仪器, 2018,(1):146-154.

[7] 黄宝勇,潘灿平,张微.应用分析保护剂补偿基质效应与气相色谱-质谱快速检测果蔬中农药多残留[J].分析测试学报,2006,(3):11-16.

[8] 许秀丽,赵海香,李礼.分析保护剂补偿基质效应-气相色谱-质谱法-快速测定水果中 40 种农药残留[J].色谱,2012,(3):267-272.

中国仪器仪表学会