

【化学测定方法】

气相色谱-氮磷检测法测定养殖水产品中三唑磷的残留量

何云亚,周伦敏

(浙江省象山县疾病预防控制中心,浙江宁波 315700)

[摘要] 试样用苯提取,采用 HP-5 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) 分离,用气相色谱-氮磷检测法测定养殖水产品中三唑磷的残留量。养殖水产品中残留三唑磷的线性范围为 0.005~1.0 mg/L;检出限为 0.0035 mg/kg。对方法的回收率及精密度做了试验,测得回收率在 93.5%~98.0% 之间,相对标准偏差 (n=6) 在 2.10%~3.54% 之间。

[关键词] 气相色谱;三唑磷;养殖水产品

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2009)12-2799-02

DETERMINATION OF RESIDUE OF TRIAZOPHOS PESTICIDE IN AQUICULTURE PRODUCTS BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

HE Yun-ya, ZHOU Lun-min

(Xiangshan Center for Disease Control and Prevention, Ningbo 315700, China)

[Abstract] The residue of triazophos insecticide in aquaculture products sample was extracted with benzene and separated by HP-5 capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) and detected by GC-NPD. Ranges of linearity of the triazophos in aquaculture products sample were obtained from 0.005 to 1.0 mg/L. Detection limit was 0.0035 mg/kg. Recovery and precision of the method were tested, giving value of recovery in the range of 93.5%~98.0%, and values of RSD (n=6) in the range of 2.10%~3.54%.

[Key words] GC; Triazophos; Aquaculture products

三唑磷是 1971 年联邦德国赫司特公司首先开发出的一种广谱性硫逐式一硫代磷酸酯类杀虫杀螨剂,它对农业害虫有触杀和胃毒作用,兼具一定的内渗作用。由于三唑磷具有低毒、高效和广谱的特点在当前被广泛使用。随着近几年改革开放的深入及象山半岛特殊的地理环境,象山的渔业尤其是养殖业发展迅速,养殖户在清塘清淤时使用三唑磷以保护养殖水产品免遭虫害。但是三唑磷对海涂、海塘养殖的水产品(虾、蟹、蛏子、蛤等)毒性较大^[1],故在本地区养殖水产品因三唑磷中毒事件时有发生,许多国家特别是发达国家以农药残留量为技术壁垒,同时也为保障国民身体健康限制水产品进口,对水产品农药残留的进口标准不断提高,因此要引导养殖户合理使用三唑磷,降低对水产品及环境的污染。目前报道水中三唑磷残留的检测方法有气相色谱法^[2,3],潘丹丹等^[2]采用火焰光度检测器,其使用乙酸乙酯作萃取剂,徐莹^[3]使用氯仿作萃取剂,本文对苯与乙酸乙酯、氯仿、丙酮、环己烷、二氯甲烷等提取溶剂进行比较,结果以苯作萃取剂理想,平均回收率为 95.7%,相对标准偏差小。故有必要研究开发灵敏度和回收率高的养殖水产品中三唑磷残留的检测方法。本文建立了以苯做萃取剂,使用带 HP-5 的毛细管色谱柱的氮磷检测器检测养殖水产品中三唑磷的测定方法。

[作者简介] 何云亚 (1964-),女,副主任技师,主要从事理化检验工作。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪带氮磷检测器 (NPD), G2070AA 色谱工作站, 旋转蒸发仪; 苯 (GR), 无水硫酸钠 (AR), 三唑磷标准溶液 (GSBO5-1861-2005)。

1.2 样品的提取和净化

取可食部分均匀试样 10.0 g, 置于 100 mL 离心管中, 加入 10 mL 苯, 超声 1 min 后于 3000 r/min 下离心 5 min, 将苯层收集, 再分别用 10、5 mL 苯萃取试样, 合并三次苯萃取液, 并通过装有 2 g 的无水硫酸钠漏斗脱水, 用少量苯洗涤漏斗和硫酸钠层, 萃取液用旋转蒸发仪浓缩至近干, 加入 10 mL 水-甲醇 (体积比为 20:80) 溶解残留物, 并将此液移入 100 mL 离心管中, 加入 10 mL 正己烷, 摆匀后, 于 3000 r/min 下离心 5 min, 移去正己烷层后再重复去脂一次, 挥去正己烷, 用丙酮定容至 5.0 mL, 供气相色谱分析。

1.3 色谱分析条件

色谱柱为 HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 进样口温度为 250, 氮磷检测器温度为 300, 以氮气为载气, 载气流速为 3.0 mL/min, 氢气流速为 3.0 mL/min, 空气流速为 60 mL/min, 尾吹气流速为 5.0 mL/min。程序升温: 初始温度为 70, 保持 2 min 后以 20 /min 速率升温至 150, 保持 3 min, 再以 10 /min 速率升温至 210, 保持 0 min, 最后以

40 /min速率升温至 250 。不分流进样 1.0 μ l

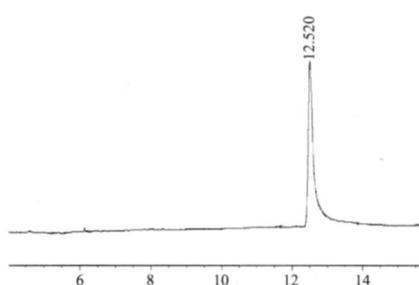


图 1

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的选择

三唑磷微溶于水,易溶于有机溶剂,在水中溶解度为 30~40 mg/L(20),在乙酸乙酯、丙酮等有机溶剂中的溶解度大于 1000 mg/L。本实验分别用二氯甲烷、氯仿、丙酮、乙酸乙酯、环己烷、苯作为提取液对添加 0.50 mg/L 的样品进行回收率试验,结果以苯的回收率高、相对标准偏差小为优选。减少有机相与水相之比,少量多次(相同量的萃取溶剂)可使萃取较完全且稳定。实验证明:1次(25 ml)提取平均回收率 75.6%,2次(15、10 ml)提取平均回收率为 89.4%,3次(10、10.5 ml)提取平均回收率可达 95.7%。

表 1 不同提取溶剂对养殖水产品中三唑磷添加回收结果的影响(n=6)

提取溶剂	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
二氯甲烷	86.2	4.66
氯仿	82.6	4.10
丙酮	84.1	8.78
环己烷	90.6	6.02
乙酸乙酯	94.0	5.13
苯	95.7	3.06

2.2 线性范围及方法的检出限

用丙酮作溶剂,将三唑磷配制成适当浓度的标准溶液,按上述色谱条件进行重复 6 次测定三唑磷,在 0.005~1.0 mg/L 范围内,其质量浓度(X)与峰面积(Y)呈线性关系。回归方程为 $Y = 4916.157X - 15.8634, r = 0.99962$ 。

以 3 倍信噪比为基准,经检测得三唑磷在养殖水产品中的最低检出限为 0.0035 mg/L。

2.3 方法的精密度及回收率试验

在试样中加入三唑磷标准溶液按试验方法进行样品处理,按色谱工作条件进行回收率试验,结果见表 2。

表 2 三唑磷精密度及回收率试验结果

标准加入量 (mg/L)	回收量 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
0.10	0.097	97.0	3.54
0.20	0.187	93.5	3.16
0.50	0.490	98.0	2.10

2.4 干扰试验

采用 HP - 5 毛细管柱在本文的色谱条件下,对 GB/T5009.20 - 2003^[4]中的 13 种有机磷农药残留(标准溶液)及三唑磷进行色谱分析,结果见图 2,三唑磷与常规食品中的农药残留能够完全分离。

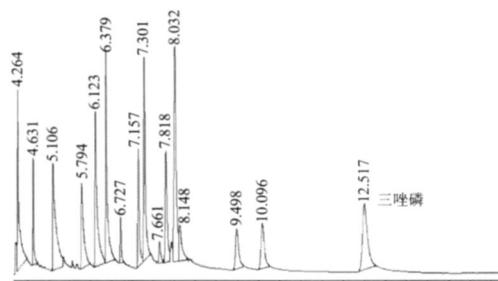


图 2 三唑磷和其他 13 种有机磷的色谱图

3 小结

本文采用带 HP - 5 毛细管色谱柱的氮磷检测器测定海塘养殖水产品中的三唑磷残留,以上结果表明本法灵敏度、重复性和准确度较好,适合于养殖水产品中三唑磷的测定。对实际样品进行检测,其检出限能满足养殖水产品的安全要求。同时利用该法可同时进行 14 种有机磷的分离检测,也可推广至其它食品中三唑磷的检测。

[参考文献]

- [1] 丁跃平,金彩杏,郭远明,等.三唑磷对海水虾类、蟹类的定性毒性试验[J].浙江海洋学院学报,自然科学版,2002,21(2):116-118.
- [2] 潘丹丹,何晓东.三唑磷在水中残留分析方法的研究[J].农药科学与管理,2006,27(6):13-15.
- [3] 徐莹.气相色谱法测定水样及生物体中三唑磷的残留量[J].中国环境检测,2002,19(6):1-30.
- [4] GB/T5009.20 - 2003.食品中有机磷农药残留的测定[S].

(收稿日期:2009-08-05)