

# 气相色谱/原子发射检测法测定毒死蜱中的杂质

马立新, 陈吉平, 张 青, 梁鑫森

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116012)

摘要: 利用气相色谱/原子发射检测(GC/AED)法, 并通过元素内标测定, 对农药毒死蜱产品分别进行碳(496 nm 和 193 nm)、氯(479 nm)和硫(181 nm)等通道的选择性定量检测。根据检测结果及由气相色谱/质谱(GC/MS)测得的分子结构式, 分别计算杂质的质量分数。由此可知, 各组分从不同通道得到的定量结果比较接近, 对杂质的最大相对误差不超过 5.8%。在无纯物质作标样的条件下, 该方法比气相色谱/火焰离子化检测(GC/FID)面积归一化法更为可靠, 可作为对农药及其他复杂有机混合物准确、方便的定量方法。

关键词: 气相色谱/原子发射检测, 毒死蜱, 杂质

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2001)05-0407-03

## 1 前言

气相色谱/原子发射检测(GC/AED)法是建立在氦微波感应等离子体基础上的具有高灵敏度和高选择性的多元素检测方法<sup>[1~3]</sup>。与氢火焰、热导等常规检测器相比, 在分析组分中杂原子(特别是卤素)质量分数较高而又难以获得标准样的复杂混合物样品时, AED 具有更多的优点。如在 Sullivan 和 Quimby<sup>[4]</sup>的实验中, 已测出碳、氢、氮或氧元素的响应值在不同化合物中均接近于常数。这说明 GC/AED 法对大多数元素的响应只与被测元素在化合物中的质量分数有关而基本上不受结构类型及其他元素的影响。本文以毒死蜱为例, 利用 GC/AED 法对元素的响应值与组分的结构无关的特性, 建立了农药全成分分析方法。通过对毒死蜱样品不同元素通道的选择性检测并通过元素内标测定, 再根据毒死蜱样品杂质中某一元素在样品中的质量分数, 结合其分子组成, 计算出相应杂质在样品中的质量分数。在此基础上, 与气相色谱/火焰离子化检测(GC/FID)面积归一化法所测得的结果进行了比较。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

6890 GC/G2350A AED, SE-54 石英毛细管色谱柱 60 m × 0.25 mm i.d. (惠普公司), 丙酮(分析纯), 毒死蜱标样(购自农业部药检所, 纯度为 99.0%), 正十八烷(购自上海试剂总厂, 色谱纯), 毒死蜱样品(市售)。

### 2.2 实验条件与方法

GC/AED 实验条件: 进样器温度 280 °C; 柱温为 150 °C, 保持 5 min 后以 5 °C · min<sup>-1</sup> 的速率升温至 280 °C 并保持至结束; 载气为 He(纯度 99.99%) 柱流量恒定为 0.9 mL · min<sup>-1</sup>, 分流比

100:1; H<sub>2</sub> 为 64.8 kPa, O<sub>2</sub> 为 142.6 kPa, N<sub>2</sub> 和甲烷为 297.2 kPa; 尾吹气流量 40 mL · min<sup>-1</sup>; 样品用丙酮稀释 6 倍。

GC/FID 实验条件: 载气为氮气, 恒压 0.1 MPa, 分流比 50:1, 空气流量 300 mL · min<sup>-1</sup>, 氮气和尾吹气流量均为 30 mL · min<sup>-1</sup>, 其他条件同 GC/AED。

用 GC/AED 法测定杂质在毒死蜱样品中的质量分数, 是以毒死蜱样品中的主组分毒死蜱(纯度为 92.71%) 为内标物, 分别通过碳通道(检测波长为 496 nm 和 193 nm)、氯通道(检测波长为 479 nm)和硫通道(检测波长为 181 nm)的选择性检测进行的。由于 GC/AED 法可同时检测几个元素, 所以, 碳通道(496 nm)和氯通道的选择性检测是同时进行的。碳通道(193 nm)和硫通道的选择性检测也是同时进行的。两次检测的反应气压力稍有差别, 故其保留时间也略有不同。样品中毒死蜱的纯度 92.71% 是通过火焰离子化检测器, 利用毒死蜱标样, 以正十八烷为内标测定的。而各杂质组分在 GC/FID 上的定量分析结果则是通过 GC/FID 积分面积直接归一化法得出的。毒死蜱样品中尚含有水分(0.46%)和固体杂质(0.35%)。

杂质在样品中的质量分数的计算公式如下:

$$C_i = (C_m \times G_m \times A_i) / (G_i \times A_m)$$

式中:  $C$  为组分在样品中的质量分数;  $G$  为所检测元素在相应组分分子中的质量分数;  $A$  为峰面积。下标  $m$  及  $i$  分别指主组分及杂质组分。

## 3 结果与讨论

(1) 用质谱对毒死蜱样品中主要杂质进行结构鉴定, 通过对毒死蜱样品的质谱分析可确定: 在

GC/AED 谱图中,各杂质组分的结构分别为 *O*, *O'*-二乙基-硫代磷酸氯, 2,3,5,6-四氯吡啶, 3,5,6-三氯-1-乙基-1*H*-吡啶-2-酮和 2,3,5-三氯-6-乙氧基吡啶。毒死蜱及其杂质的分子结构式见图 1。我们分

别用 496 nm 的碳通道(图 2)、479 nm 的氯通道(图 3)、193 nm 的碳通道(图 4)和 181 nm 的硫通道(图 5)对各组分中的 C, Cl, S 元素进行了选择性检测,检测结果见表 1。

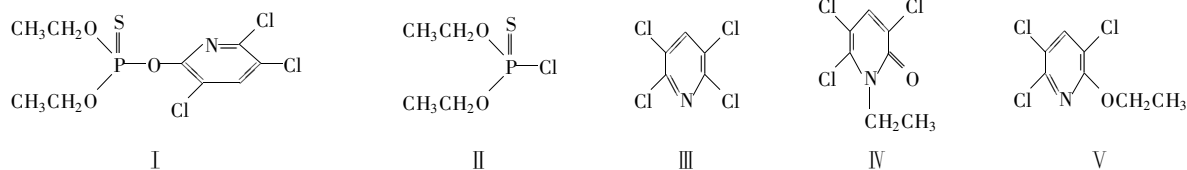


图 1 毒死蜱及其杂质的分子结构式

Fig.1 Molecular structures of chlorpyrifos and impurities

Compounds: I . chlorpyrifos ; II . thiophosphorochloridic acid *O*, *O'*-diethyl ester ; III . 2,3,5,6-tetrachloropyridine ; IV . 3,5,6-trichloro-1-ethyl-1*H*-pyridin-2-one ; V . 2,3,5-trichloro-6-ethoxy-pyridine.

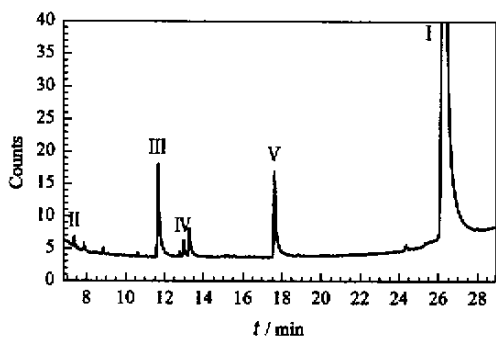


图 2 碳检测通道(496 nm)上的色谱图

Fig.2 Carbon selective chromatogram at 496 nm  
For peak identification, see Fig. 1.

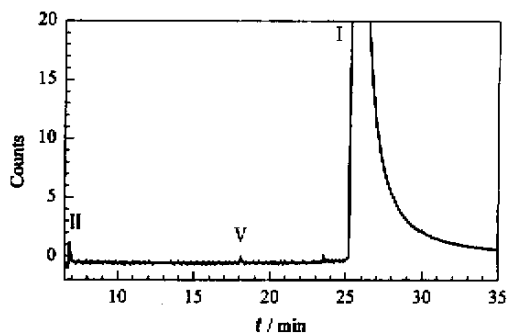


图 5 硫检测通道(181 nm)上的色谱图

Fig.5 Sulphur selective chromatogram at 181 nm  
For peak identification, see Fig. 1.

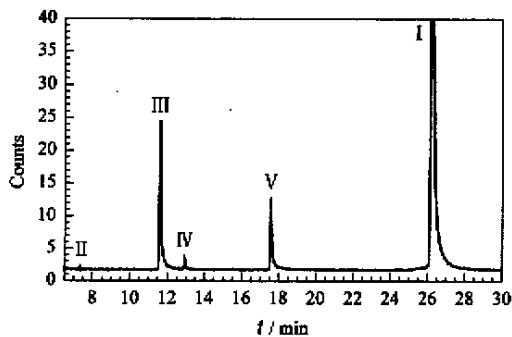


图 3 氯检测通道(479 nm)上的色谱图

Fig.3 Chlorine selective chromatogram at 479 nm  
For peak identification, see Fig. 1.

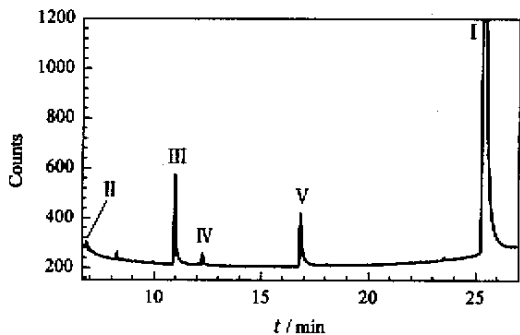


图 4 碳检测通道(193 nm)上的色谱图

Fig.4 Carbon selective chromatogram at 193 nm  
For peak identification, see Fig. 1.

表 1 不同通道检测出的各组分的峰面积

Table 1 Areas of compounds from different channels

Compound code <sup>1)</sup>	<i>w</i> (element %)			Peak area			
				C	S	C	Cl
	C	Cl	S	(193 nm)	(181 nm)	(496 nm)	(479 nm)
I	30.81	30.39	9.13	73912.60	7297.74	4898.91	2392.10
II	25.46	18.83	16.98	85.25	18.63	5.32	1.94
III	27.65	65.44		2117.89		128.22	151.61
IV	37.09	47.02		216.97		13.91	9.31
V	37.09	47.02		1900.89		122.36	75.64

1) For compound assignments, see Fig. 1.

(2)我们在不同实验条件下,对毒死蜱样品用不同元素通道进行选择检测,并依据图 2~图 5 中峰面积的积分结果和表 1 所示各组分分子中 C, Cl, S 元素的质量分数,分别进行毒死蜱杂质的定量分析,其分析结果及相对误差见表 2。从表 2 的计算结果可知,在对毒死蜱杂质的定量分析中,无论是采用 193 nm 或 496 nm 的碳通道选择性定量检测,还是采用 479 nm 的氯通道或 181 nm 的硫通道选择性检测,最终的分析结果都是一致的。这说明氯元素、碳元素和硫元素用 GC/AED 法得到的响应值与化合物的结构类型无关,反过来也证明了 GC/MS 对杂质定性的可靠性。如果从 MS 得到的分子结构

式有差错,则从不同通道得到的结果必然不一致。所以,用 GC/AED 法进行定量分析时,所有待测组分并不都需要纯物质,只要内标物已含有待测组分

中的一种元素,就可进行待测组分的定量分析。与其他分析方法比较,这是 GC/AED 定量分析中最为优越和方便的特性之一。

表 2 不同方法所得杂质的分析结果

Table 2 Results obtained from different methods

Compound	C(193 nm)		Cl(479 nm)		C(496 nm)		S(181 nm)		AED mean	FID	RD
	m	rd	m	rd	m	rd	m	rd			
II	0.129	3.2	0.122	-2.4	0.122	-2.4	0.127	1.6	0.125	0.129	3.2
III	2.960	5.8	2.729	-2.5	2.704	-3.4			2.798	3.145	12.4
IV	0.226	0.0	0.233	3.1	0.219	-3.1			0.226	0.325	43.8
V	1.981	2.5	1.895	-2.0	1.924	0.5			1.933	2.621	35.6

For compound assignments, see Fig. 1.

m: mass fraction of compounds, rd: relative deviation between the values from individual channels and the average, AED: atomic emission detector, FID: flame ionization detector, RD: relative deviation between the results from AED and FID.

(3)从表 2 的计算结果可以看出,由 AED 不同通道得到的数据与平均值的相对误差范围为  $-3.4\% \sim 5.8\%$ 。总的来说,各组分用不同通道得到的结果比较接近,证明了 AED 测定的准确性。反观从 FID 得到的结果,与 AED 的平均结果相差较大,从而证明用 GC/FID 面积归一化法所得结果计算质量分数,可能会引起较大的误差。

#### 4 小结

从实验结果可看出,利用 GC/AED 法的高灵敏度和高选择性进行元素的定量分析,再加上 GC/MS

的正确性,即可对适于 GC 分析的农药进行全分析。此方法的准确性高,又不需要纯物质作标样,因而对农药及其他含复杂组分的有机混合物进行分析的快捷方便的方法。

#### 参考文献:

- [1] Quimby B D, Sullivan J J. *Anal Chem*, 1990, 62: 1027-1034
- [2] Sullivan J J, Quimby B D. *Anal Chem*, 1990, 62: 1034-1043
- [3] Uden P C. *Trends Anal Chem*, 1987, 6(9): 238-246
- [4] Sullivan J J, Quimby B D. *J High Resolut Chromatogr Commun*, 1989, 12: 282-286

## Determination of Impurities in a Technical Chlorpyrifos by Gas Chromatography with Atomic Emission Detection

MA Li-xin, CHEN Ji-ping, ZHANG Qing, LIANG Xin-miao

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116012, China)

**Abstract:** Mass fraction of impurities in a technical chlorpyrifos sample may be obtained by selective determination on carbon (496 nm and 193 nm), chlorine (479 nm), and sulfur (181 nm) channels using gas chromatography with atomic emission detection (GC/AED). According to the formulas from GC/MS and analytical results from GC/AED, mass fraction of compounds may be calculated by internal standard of elements. The results for the same compound obtained from different elemental channels were consistent. This shows the responses of carbon, chlorine and sulfur on AED are independent on molecular structures. Moreover, the reliability of the qualitative results of impurities from GC/MS was proved. If the formulas from GC/MS were wrong, the results from different elemental channels on GC/AED would be different. The relative deviations were in the range of  $-3.4\%$  to  $5.8\%$ . When standards are not available, the results from GC/AED are more reliable than those from GC/FID which usually depend on the area normalization without corrections. Pesticides and other complex organic mixtures may be analyzed reliably and expediently by this method.

**Key words:** gas chromatography with atomic emission detection; chlorpyrifos; impurity