

[研究简报]

## 多元校正-速差动力学分光光度法同时测定三组分有机磷农药

倪永年, 曹东霞

(南昌大学化学系, 南昌 330047)

关键词 动力学; 多元校正; 对硫磷; 甲基对硫磷; 杀螟硫磷

中图分类号 O657.32

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1048-03

对硫磷(Parathion, PT)、甲基对硫磷(Methyl-parathion, PTM)和杀螟硫磷(Fenitrothion, FT)是常见的有机磷农药, 它们具有相似的分子结构, 常被用作杀虫剂. 可用荧光光度法<sup>[1]</sup>、紫外-可见光度法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[3]</sup>和高效液相色谱<sup>[4]</sup>等对其进行测定. Guilbault等<sup>[5]</sup>采用荧光动力学法对一些有机磷和有机碳酸酯化合物进行测定. 反应基于过硼酸钠将有机磷农药氧化为过磷酸盐或过碳酸盐阴离子, 氧化产物再将无荧光的吡啶氧化成荧光物质吡啶酚的原理, 但该方法选择性不够好.

速差动力学分析结合化学计量学对动力学数据进行解析计算, 可扩大动力学分析的范围, 提高分析的准确度<sup>[6,7]</sup>. 本文利用对硫磷、甲基对硫磷和杀螟硫磷在碱性介质中能与氧化剂过氧化氢发生氧化反应生成对硝基苯酚的性质, 引入多元校正方法中的经典最小二乘法(CLS)、偏最小二乘法(PLS)和主成分回归法(PCR)对动力学数据进行解析, 实现了三组分人工合成样品的同时测定.

多元校正方法原理可见文献[8].

### 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 3种农药标准溶液(浓度均为100 μg/mL)的配制: 准确称取0.0100 g农药标准品(Chem. Service), 用无水甲醇溶解后转移到100 mL容量瓶中定容. 氢氧化钠溶液(0.5 mol/L); 过氧化氢溶液(体积分数为2.5%). Agilent 8453紫外-可见分光光度计(有恒温槽搅拌功能).

1.2 实验过程 移取一定量的有机磷农药于1 cm比色皿中, 加入0.12 mL氢氧化钠溶液, 再加入二次蒸馏水至总体积为2.8 mL. 将比色皿置于313 K恒温的比色皿架中保温3 min后作动力学空白扫描(作参比). 再移取与参比溶液中相同量的杀虫剂于比色皿中, 加入0.12 mL氢氧化钠溶液和二次蒸馏水(总体积2.49 mL), 将比色皿置于比色架中保温3 min后, 迅速加入0.31 mL过氧化氢溶液(总体积为2.8 mL), 开始计时并进行动力学扫描. 扫描波长范围为350~450 nm, 波长间隔为1 nm, 时间间隔( $\Delta t$ )为0.5 s, 总反应时间为300 s. 整个反应在恒温及搅拌状态下进行, 采集扣除空白后的测量数据, 用多元校正程序进行数据运算.

3种农药的吸收光谱及动力学曲线分别见图1和图2, 可见它们的吸收光谱几乎无差异, 重叠相

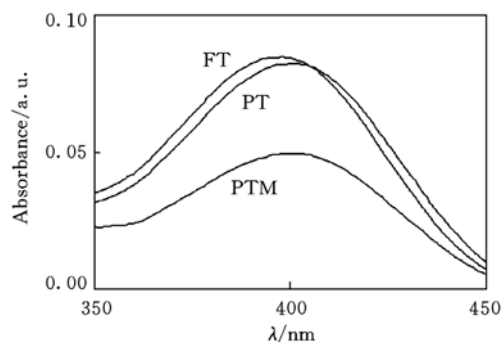


Fig. 1 Spectra of parathion, methyl-parathion and fenitrothion

$\rho(\text{PT}) = \rho(\text{PTM}) = \rho(\text{FT}) = 1.786 \mu\text{g/mL}$ ,  
 $t = 300 \text{ s}$ ,  $T = 313 \text{ K}$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.28\%$ ,  
 $w(\text{NaOH}) = 2.41 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

收稿日期: 2005-08-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20365001, 20562009)资助.

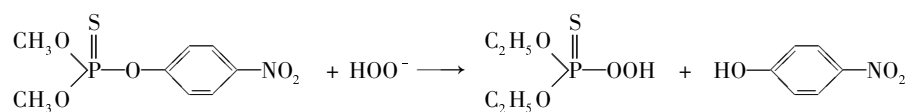
联系人简介: 倪永年(1945年出生), 男, 教授, 主要从事化学计量学等方面的研究. E-mail: ynni@ncu.edu.cn

当严重. 实验所得到的对硫磷的线性范围为 0.21 ~ 3.93  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 而甲基对硫磷和杀螟硫磷均为 0.21 ~ 4.64  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

## 2 结果与讨论

2.1 反应机理探讨 考察反应过程发现, 有机磷分子中的磷原子因接有对硝基苯氧基(吸电子基)从而易受亲核集团进攻, 且过氧化氢在碱性介质中产生的  $\text{HOO}^-$  负离子可进攻磷原子而取代对硝基苯氧基, 即过氧化氢氧化有机磷生成过氧化磷酸盐及对硝基苯酚.

由于两者分子结构上的差异使它们的反应速率不同. 反应原理如下:



本实验依据假一级动力学模型  $A = a_0 + a_1 \exp(-kt)$ , 用单纯形搜索法进行动力学模拟, 获得了各组分的速率常数(表 1). 从表 1 可见, 甲基对硫磷和杀螟硫磷的速率常数比值较小, 仅为 1.35.

2.2 温度的影响 当温度为室温时, 在测定时间内, 甲基对硫磷和杀螟硫磷反应基本完全, 而对硫磷反应速率较为缓慢. 随着温度的上升, 反应速率加快, 对硫磷的灵敏度也逐渐增加, 而甲基对硫磷和杀螟硫磷的吸光度基本保持稳定, 故选择反应温度为 313 K.

2.3 氢氧化钠和过氧化氢浓度的选择 实验研究了氢氧化钠在  $2.68 \times 10^{-3} \sim 2.41 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  浓度范围内对各单组分动力学反应的影响, 结果发现, 随着氢氧化钠浓度的增大, 反应速率加快, 灵敏度也增大. 在  $2.41 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  时吸光度趋于平缓, 故选用此浓度进行实验. 实验结果还表明, 过氧化氢浓度过低会使反应速率变慢, 灵敏度也降低, 本实验选择过氧化氢体积分数为 0.28%.

2.4 干扰物质的研究 在待测化合物质量浓度均为 1.786  $\mu\text{g}/\text{mL}$  时, 实验对经常使用的其它农药进行了干扰测定, 在相对误差  $\pm 5\%$  范围内的测定结果如表 2. 由表 2 可见, 大部分干扰物质由于不带有吸电子基团, 不易受亲核基团( $\text{HOO}^-$ )进攻, 因此对反应不发生干扰作用. 而水胺硫磷和毒死蜱在测定条件下产生的最大吸收峰分别在 335 和 320 nm 处, 对该体系的测定干扰较小.

Table 2 Effect of foreign species in the determination of a three compound mixtures

Foreign species	Tolerated ratio(%)
Zineb, maneb, ziram, captan, folpet, captafol	100
Ethion, phoxim, acephate, triazophos, propoxur, isoprocarb, aldicarb, oxamyl	>50
Isocarbophos	25
Chlorpyrifos, carbaryl	20

2.5 合成样品测定 采用正交设计  $L_{16}(4)^5$ , 配制 16 组混合校正组溶液, 建立 CLS, PLS 和 PCR 解析模型, 进而测得 13 组未知浓度混合物的动力学数据, 即可预报出对硫磷、甲基对硫磷以及杀螟硫磷混合物的浓度. 从表 3 可看到, PLS 和 PCR 均给出较好的结果, 而 CLS 较差, 主要由于 CLS 仅适合于加和性好的体系, 但本体系加和性不好, 因此 CLS 无法得到满意的结果. 相反, PLS 和 PCR 对线性加和性差的体系可以有较强的解析能力.

## 3 实际样品的测定

分别采集 20 mL 南昌市自来水、青山湖水和南昌大学池塘水, 各加入 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的对硫磷、甲基对硫磷和杀螟硫磷 2 mL, 过滤后置于 100 mL 具塞锥形瓶中, 再加入 0.6 g 氯化钠和 20 mL 二氯甲烷,

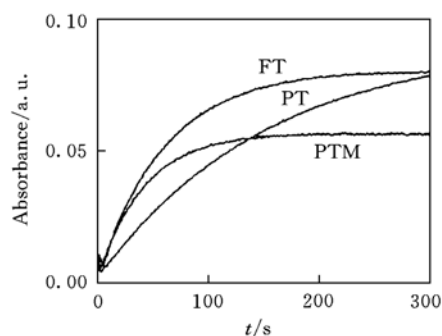


Fig. 2 Plot of absorbance vs. time for parathion, methyl-parathion and fenitrothion

Absorbances were measured at 400 nm. Experimental conditions are the same as in Fig. 1.

Table 1 Kinetic rate constants of the pesticides

Pesticides	Kinetic rate constant/ $\text{s}^{-1}$
Parathion	0.007 8
Methyl-parathion	0.020 1
Fenitrothion	0.014 9

**Table 3 Prediction results for organophosphorus pesticides validation samples by different chemometrics methods ( $\mu\text{g/mL}$ )**

Parameter	CLS			PLS*			PCR*		
	PT	PTM	FT	PT	PTM	FT	PT	PTM	FT
Recovery (%)	90.2	95.4	116	101.00	96.4	105.00	101.00	100.00	106.00
RPE <sub>S</sub> (%)	4.59	17.3	13.2	5.24	9.20	6.12	5.76	8.41	6.47
RPE <sub>T</sub> (%)	15.3			8.24			7.82		

\* The number of factors used for PLS and PCR are 4 and 7, respectively.

振荡 30 min 后进行分离. 再加入 10 mL 二氯甲烷重复萃取两次. 将 3 次萃取的有机相合并, 自然风干后用甲醇定容至 10 mL. 移取 200  $\mu\text{L}$  溶液于比色皿中, 按 1.2 节实验方法进行测定. 测量数据用主成分回归 (PCR) 法进行解析, 对硫磷、甲基对硫磷和杀螟硫磷的回收率分别为 88%~91%, 85%~89% 和 88%~92%, 其中甲基对硫磷的回收率略小, 其主要原因可能在于甲基对硫磷与杀螟硫磷之间在动力学差异较小和容易带来测量误差所致.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hornyak I., Kozma L., Brisching E.. *Microchem. J.* [J], 1995, **51**: 187—190
- [ 2 ] Sastry C. S. P., Vijaya D.. *Talanta*[J], 1987, **34**(3): 372—374
- [ 3 ] Schellin M., Hauser B., Popp P. J.. *Chromatogr. A*[J], 2004, **1040**: 251—258
- [ 4 ] Rodriguez-Cuesta M. J., Boque R., Rius F. X. *et al.*. *Chemom. Intell. Lab. Sys.* [J], 2005, **77**: 251—260
- [ 5 ] Guilbault G. G., Lubrano G. J.. *Anal. Chim. Acta*[J], 1968, **43**: 253—261
- [ 6 ] GU Zhi-Cheng(顾志澄), XU Liang(许 亮). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 1991, **12**(6): 748—750
- [ 7 ] CAI Ru-Xiu(蔡汝秀), JIANG Jiang(江 江), LIN Zhi-Xin(林智信). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 1995, **16**(4): 527—531
- [ 8 ] NI Yong-Nian(倪永年). *Application of Chemometrics in Analytical Chemistry(化学计量学在分析化学中的应用)*[M], Beijing: Science Press, 2004: 134—174

## Simultaneous Kinetic-spectrophotometric Determination of Three Organophosphorus Pesticides with Multivariate Calibration Methods

NI Yong-Nian\*, CAO Dong-Xia

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract** A kinetic-spectrophotometric method for the determination of parathion, methyl-parathion and fenitrothion was developed. It was based on the kinetic reaction of these compounds with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkaline medium. Under the optimal conditions, quantitative analysis for each compound in mixtures was investigated with the aid of multivariate calibration methods. The proposed method was applied to several water samples spiked with known amounts of the pesticides with satisfactory results.

**Keywords** Kinetics; Multivariate calibration; Parathion; Methyl-parathion; Fenitrothion

(Ed.: A, G)