农业环境科学学报 2004, 23(5):1034 – 1036
Journal of Agro-Environment Science

水土和柑桔中三唑磷残留量的气相色谱分析方法研究

龚道新，郑丽英，杨仁斌，郭正元，周作明

（湖南农业大学农业环境保护研究所，湖南 长沙 410128）

摘 要：采用丙酮（水样用二氯甲烷）提取，提取液经二氯甲烷萃取，浓缩后过氟罗里硅土柱净化，淋出液经浓缩后再用丙酮定容，用 GC—NPD 法检测，研究了湿性样品（土壤、柑桔果肉和果皮样品）中的三唑磷残留物的测定方法。结果表明，当样品三唑磷的添加浓度为 0.05、0.2、2.0 mg·kg^{-1} 时，样品的平均回收率为 90.61% ~96.58%，变异系数为 1.74% ~9.25%。方法最小检出量为 4×10^{-12} g，水样、土壤、柑桔果肉、果皮中的最低检测浓度分别为 0.000 1、0.002、0.001、0.004 mg·kg^{-1}。

关键词：三唑磷；气相色谱；残留；柑桔；土壤；水
中图分类号：O657.71，X592　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1672 – 2043(2004)05 – 1034 – 03

Analytical Method of Residue of Triazophos Insecticide in Citrus, Water and Soil with Gas Chromatography

GONG Dao-xin, ZHENG Li-ying, YANG Ren-bin, GUO Zheng-yuan, ZHOU Zuo-ming
(Institute of Agro – Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: The residue of triazophos insecticide in wet samples (water, soil, citrus pulp and peel) was extracted with acetone (water sample with dichloromethane) and the extract was re – extracted with dichloromethane. After being concentrated by evaporation, the re – extracts were cleaned up by a column chromatography on florisil. The final residue can be detected by GC – NPD with high sensitivity. The average recoveries from untreated control samples fortified with triazophos at rates of 0.05, 0.2 and 2.0 mg·kg^{-1} ranged from 90.61% to 96.58%, and the coefficient of variation was from1.74% to 9.25%. The lowest detectable quantity was 4×10^{-12} g and the lowest detectable concentrations of various samples were 0.000 1 mg·L^{-1}, 0.002 mg·kg^{-1}, 0.001 mg·kg^{-1} and 0.004 mg·kg^{-1} in water, soil, pulp and citrus peel, respectively.

Keywords: triazophos; residue; gas chromatography; citrus; water; soil

三唑磷（Triazophos）是 1971 年联邦德国赫司特公司（Hoechest A. G.）首先开发出的一种广谱性硫逐式 – 硫代磷酸酯类杀虫杀螨剂，它对农业害虫（螨）具有触杀、胃毒作用，兼具一定的内渗作用[1]。由于三唑磷具有低毒、高效和广谱的特点，被认为是甲胺磷、乐果、氧化乐果、甲基对硫磷和乙基对硫磷等高毒农药的换代产品，当前广泛应用于果树、蔬菜、棉花和禾谷类作物，防治蚜虫、叶蝉、蓟马、鳞翅目幼虫和叶螨等农业害虫[1,2]。为了全面评价三唑磷的生态环境行为和效应，指导三唑磷的科学合理使用，很有必要研究三唑磷的分析检测方法。综观现有文献资料，发现目前国内外有关三唑磷分析方法的研究，主要集中在三唑磷的加工产品及其混剂的检测方法上[3~9]，而对三唑磷在环境介质和生物样品中的残留分析检测方法的研究较少[10]，而且所报道的方法又主要集中在气相色谱法和液相色谱法上，其中气相色谱法则大多采用填充柱及内标法[3,10]，本文率先采用弹性石英毛细管柱及外标法较为系统地研究了三唑磷在柑桔和水、土环境中残留量的分析检测方法。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

仪器：6890N 型气相色谱仪（美国安捷伦公司生

收稿日期：2004 – 02 – 17
作者简介：龚道新（1964—），男，副教授，主要从事有机污染物环境行为的研究。E – mail: gongdaoxin@ etang. com

产，带 NPD），AM－9 型匀浆器，K－D 浓缩器，旋转蒸发器，玻璃层析柱（ϕ1.5 cm×20 cm），分液漏斗（250 mL、500 mL），石英双蒸馏水器。

试剂：三唑磷标准品（纯度大于 99.0%，由中国农药质检中心提供），石油醚（沸程 60 ℃～90 ℃）、二氯甲烷、丙酮（均为分析纯，用前按规范处理[11]）、氟罗里硅土（Florisil，色谱层析用，60～80 目，Acros organics 生产；630 ℃灼烧 4 h，冷却后加 5% 双蒸馏水脱活，保存于 130 ℃的干燥箱中[11]）。氟罗里硅土柱从下至上依次装填：少许脱脂棉、2.0 cm 高无水硫酸钠、5.0 gFlorisil 和 2.0 cm 高无水硫酸钠，用 30 mL 石油醚/二氯甲烷（1∶1，*V*/*V*）混合液预淋，备用。

1.2 分析步骤

1.2.1 样品的制备

水样：在湖南农大柑桔园灌溉水塘中随机取表层水 5 000 mL，立即用定性滤纸过滤，收集滤液贮于冷藏室中备用。

土壤样品：于以往未使用三唑磷农药的湖南农大柑桔园取 0～20 cm 耕作层土壤至少 10 个点，去掉植物根系、石块等非土壤部分，混合均匀，过 20 目筛，贮于冷藏室中备用。

柑桔果皮和果肉样品：于以往未使用过三唑磷农药的湖南农大柑桔园随机摘取近成熟的柑桔果实 2.0 kg，将其果皮和果肉分开，果皮切碎成小于 0.5 cm×0.5 cm 的碎块，混合均匀后贮存备用；果肉置于 AM－9 型匀浆器中匀浆，混合所有匀浆液贮存备用。

1.2.2 提取和净化

水样：量取 400 mL 水样放入盛有 20.0 gNaCl 的 500 mL 分液漏斗中，振摇至 NaCl 完全溶解后，用 40、40、20 mL 二氯甲烷萃取，合并萃取液浓缩至 1.0 mL，无损转入 Florisil 柱中，用 60 mL 石油醚/二氯甲烷（1∶1 *V*/*V*）淋洗，收集全部淋出液，浓缩至 1.0 mL 左右，再在 N_2 流保护下浓缩至干，用丙酮定容后待 GC 检测。

土壤样品、柑桔果皮和果肉样品：准确称取土壤样品 20.0 g，柑桔果皮样品 10.0 g，匀浆果肉样品 50.0 g，分别放入 250 mL 具塞三角烧瓶中，加入 100 mL 丙酮，于恒温（20 ℃±1 ℃）振摇提取 1 h，减压抽滤，滤渣用 60 mL 丙酮分 3 次洗涤，合并抽滤液，浓缩至近无丙酮，无损转入盛有 50 mL 饱和 NaCl 水溶液的分液漏斗中，用 40、40、20 mL 二氯甲烷萃取。余下步骤同水样处理。

1.2.3 GC 检测条件

6890N 型气相色谱仪带 NPD，毛细管柱：30 m×0.53 mm×1.0 μm，固定液为 DB－5，柱温为 250 ℃，汽化温度为 260 ℃，检测器温度为 280 ℃，采用恒压、不分流方式，载气为 N_2（99.9993%），柱流量为 10 mL·min^{-1}，补偿流量为 15 mL·min^{-1}，H_2 流量为 2.5 mL·min^{-1}，Air 流量为 60 mL·min^{-1}。

1.3 检测方法

1.3.1 三唑磷的标准曲线

在上述气相色谱检测条件下，采用不同量的三唑磷梯度标准溶液，确定三唑磷的色谱峰在 6.264 min 处。同时，以三唑磷标准溶液的进样量（*X*，ng）与相对应的色谱峰面积（*Y*）作标准曲线，见图 1、图 2。

1.3.2 柱层析淋洗试验

取含三唑磷 10 mg·L^{-1} 的标准溶液 2 mL 入上述 Florisil 柱中，用 80 mL 石油醚/二氯甲烷（1∶1 *V*/*V*）混合液淋洗，以 10.0 mL 为单位依次收集淋洗液，经浓缩定容后待 GC 检测；以淋出液体积对三唑磷的回收率作柱层析淋洗曲线。

1.3.3 添加回收率试验

分别向空白对照样品中添加三唑磷标准溶液使样品中三唑磷的浓度达 0.05、0.2、2.0 mg·kg^{-1}（水样为 mg·L^{-1}），按上述各类样品中三唑磷的提取、净化及分析检测方法测定其回收率。

2 结果和讨论

2.1 三唑磷标准曲线

表 1 列出了三唑磷的进样量（*X*，ng）与相对应的色谱峰面积（*Y*）的测定结果，作统计处理，结果表明二者呈现良好的线性关系，其线性范围为 0.04～8 ng，方程式为：$Y = 2\,693X + 34.82$；$r^2 = 0.998\,6$。

表 1 三唑磷的进样量与其相对应的色谱峰面积的测定结果

Table 1 Relationships between injected amounts of triazophos and peak area

水平	1	2	3	4	5	6
进样量/ng	0.05	0.1	0.25	0.5	1.0	2.0
峰面积	132.86	265.78	678.30	1 420.59	2 865.35	5 348.90

2.2 柱层析淋洗试验

图 1 为淋洗液体积对淋出液中三唑磷回收率所作的淋洗曲线，从淋洗曲线可以看出，在本试验条件下，三唑磷主要集中在第 2～5 个 10 mL 被淋出，用 60 mL 淋洗液即可将 98.86% 的三唑磷从 Florisil 柱中淋洗下来，考虑到此法装柱可保证杂质被分离及三唑磷

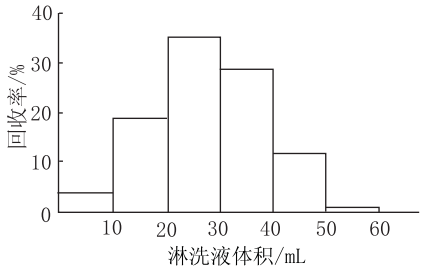

图 1 淋洗曲线

Figure 1 Drip washing curve of triazophos

的回收率, 故选用 60 mL 石油醚/二氯甲烷淋洗样品是正确可靠的。

2.3 添加回收率试验结果

表 2 列出了供试样品中三唑磷的添加回收率试验结果,其结果表明三唑磷在各类样品中的平均回收率为 90.61% ~96.58% , 变异系数为 1.74% ~9.25% ,符合农药残留量分析的技术要求[11]。

3 结论

(1) 在试验条件下, 对三唑磷在水土样品及柑桔果皮和果肉中的最小检出浓度进行了试验研究,结果发现在本试验条件下三唑磷在供试样品中的最小检出浓度分别为: 柑桔园土壤样品为 0.001 mg · kg^{-1} (烘干重), 柑桔果皮样品为 0.002 mg · kg^{-1}(鲜重), 柑桔果肉样品:0.001 mg · kg^{-1}(鲜重)。

表 2 三唑磷添加回收率试验结果

Table 2 Recovery rates of triazophos from fortified samples

样品	添加量/mg · kg^{-1}	回收率/%				平均回收率/%	变异系数/%
水	0.05	83.68	88.23	94.50	98.70	91.28	7.28
	0.20	98.94	95.32	96.58	92.68	95.88	2.75
	2.00	98.66	97.06	94.73	95.87	96.58	1.74
土壤	0.05	101.2	86.98	84.00	99.06	92.81	9.25
	0.20	87.66	89.75	89.16	95.86	90.61	3.98
	2.00	94.87	98.40	90.57	97.95	95.45	3.78
柑桔果肉	0.05	83.69	102.3	94.68	96.23	94.23	8.24
	0.20	86.53	92.68	98.75	92.65	92.65	5.38
	2.00	95.58	89.62	93.57	98.56	94.33	3.98
柑桔果皮	0.05	86.20	95.78	98.62	82.87	90.88	8.28
	0.20	100.8	98.56	86.76	98.70	96.20	6.63
	2.00	89.64	99.13	90.53	93.50	93.20	4.57

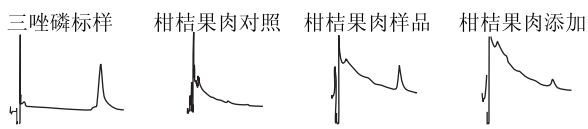

图 2 三唑磷标样及其在果肉样品中的气相色谱图

Figure 2 Chromatograms for control samples, samples and fortified samples

(2) 本方法应用于“20% 三唑磷乳油在柑桔上的降解动态和残留行为研究”,获得了满意的结果,研究结果已作为制定“农药合理使用准则”的重要依据。经过大量的分析检测,发现该方法适用于环境样品和生物样品中三唑磷残留量的分析检测。

参考文献:

[1] 韩熹莱, 钱传范, 陈馥衡, 等 . 中国农业百科全书(农药卷)[M]. 农业出版社,1993. 324.

[2] 谢光东 . 8% 三唑磷微乳剂的研制及田间药效试验[J]. 农药, 2002, 41(12):19 – 20.

[3] 戴廷灿, 魏爱华, 徐心植, 等 . 唑威乳油的气相色谱分析[J]. 农药,1996,35(12):22 – 23.

[4] 李秀杰, 姜敏怡 . 三唑磷的气相色谱分析[J]. 农药,1997,36(10):32, 26.

[5] 张 彬, 孙卫国, 赵治萍 . 甲氰、三唑磷乳油的气相色谱分析[J]. 农药科学与管理,1998(增刊),19, 32.

[6] 孙卫萍, 方 路, 王高升 . 三唑磷—三氟氯氰菊酯乳油的气相色谱分析[J]. 浙江化工,1999,30(1):23 – 24.

[7] 石国荣 . 三 . 仲乳油中三唑磷和仲丁威的高效液相色谱法测定[J]. 湖南农业大学学报(自然版),2001,27(6):

[8] 吴宇迪 . 毒唑磷乳油的气相色谱分析[J]. 山东化工,2001,1(30):37 – 38.

[9] 陈光玲 . 三唑磷高效液相色谱分析方法研究[J]. 安徽农业科学, 2003,31(4): 663, 673.

[10] 徐 莹 . 气相色谱法测定水样及生物体中三唑磷的残留量[J]. 环境污染与防治(网络版),2003,1:192.

[11] 樊德方 . 农药残留量分析与检测[M]. 上海:上海科技出版社, 1982. 18 – 20.