

关键字

ELCD
卤素
氮
农药
硫

在 1990 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出, 纽约市, 纽约州,
1990 年 3 月
5-9 日



采用电解电导检测器选择性检测含 有卤素、氮和硫的农药

摘要

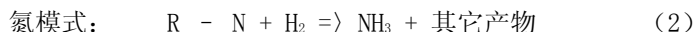
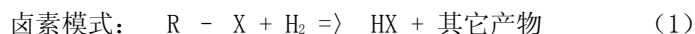
电解电导检测器 (ELCD) 用于选择性地检测从气相色谱柱子洗脱出来的含有卤素、氮或硫的农药。检测器的操作原理是基于在高温反应腔中, 卤素 (Cl、Br)、氮或者硫分别转变为可电离的物质 HX (X=Cl、Br)、NH₃ 或 SO₂, 然后在溶剂中电离, 测量其电导率的改变。所有三种操作模式的检测限都达到了极低的 pg 级。卤素模式的线性范围是 6 个数量级, 氮模式是 3.5 个数量级, 而硫模式是 4 到 5 个数量级。

简介

政府机构, 例如环境保护署 (EPA), 食品和药品监督管理局 (FDA) 和美国农业部 (USDA), 要求执行残留分析的实验室需要分析我们国家的农产品中正在不断增加的农药和除草剂。这就需要一种筛选的方法能够在一次分析中识别大量的物质。类似的方法在 1975 年由 Luke et al. (1) 推出, 并在 1981 年 (2) 进行了改进。这个改进的方法用于分析多达 79 种物质。一个经过修订的“Luke 方法”在 1988 年得到加利福尼亚州的采用 (修改过的 CDFA 多残留筛选方法) (3), 它包括 107 种物质。因为需要在分析中进行快速的转变, 这些方法对于通常复杂的样品基体只需要极少的甚至不需要净化。通常这将导致复杂的色谱图形。当使用非特定的检测器, 例如电子捕获检测器 (ECD), 使错误地指定或者不能够指定目标分析物的现象频繁发生。由于这些原因, Luke 方法选定了一种元素特定的检测器, 电解电导检测器 (ELCD) 作为主检测器 (1、2)。加利福尼亚方法将 ELCD 作为二中选一的检测器。由于其不需要样品净化, 因此使用这个检测器可以减少样品的分析时间。这样一来, 消除了样品污染的可能性以及由于净化过程导致的分析物损失。而且, 由于 ELCD 对于元素特定检测的配置, 使干扰峰减少, 从而将分析物的检测浓度进一步降低。

这里呈现的内容在于证明 ELCD 操作于三种不同的元素选择模式 (例如, 卤素 (X), 氮 (N) 或硫 (S)) 的多功能性。电导率检测器在 1965 年由 Coulson 提出, 然后由 Hall 进一步作了大量的改进。检测器系统采用一个高温的反应器, 放置在气相色谱 (GC) 的检测器口上。反应器将要分析的元素转变为离子物质。然后这些离子物质通过一个电导率池, 在电导率溶剂中被离子化, 测量其电导率的改变。操作模式取决于所用反应气体、溶剂系统和化学吸附器 (如果需要的话) 的类型。在卤素模式和氮模式, 反应气体是氢气, 在反应器中产生一个还原的环境。硫模式使用空气 (氧

气), 从而产生一个氧化的环境。各种模式的反应如下:



卤素模式使用 1-丙醇不使用吸附器。使用 1-丙醇只是因为强电解液 (例如, HCl 和 HBr) 将在溶液中离子化, 因此这个模式只是对卤素具有选择性。氮模式使用水溶液, 因为需要检测的物质, 氨 (NH₃) 是一个弱的电解液, 而水是几种能够电离它的中性溶剂之一。虽然如此, 水也将电离一些存在的 HX 物质; 因此, 使用一个快速的反应器化学吸附器去除反应器中产生的酸性物质。硫模式的溶剂是甲醇, 它是一种能够离子化电解液的、性能适中的溶剂。SO₂ 是一种中等的电解液, 能够很好地被甲醇离子化。为了达到更高的灵敏度, 在甲醇中加入水, 但是这将降低选择性。因此, 再次使用一个吸附器以去除其它强的电解液, 主要是卤化氢。

实验

图 1 显示了 4420 型 ELCD (OI 分析仪器公司, College Station, TX) 检测器系统的流程图。在这个系统中, 一个反应器放置在 GC 的炉子上, 柱子的流出物与显示在方程 1-3 中的适当的反应气体混合。当分析物进入反应器时, 它们被裂解形成很多物质。在还原和氧化条件下的反应器产物的列表, 显示于表 1。表 1 还包括这些产物在每种模式中的结果的评论。在氮和硫模式中, HX 采用一个吸附器去除。余下的产物进入电导率池。很多反应器产物没有被离子化, 因此不会给出响应。正如这里所示, 选择适当的溶剂并且使用吸附器, 将只检测含有感兴趣的杂环原子的物质。表 2 给出了每种模式的优化的操作条件。

配置了一个填充式连接注入口的一台 HP5890 系列 II GC (Hewlett-Packard, Avondale, PA) 用于这项分析。在填充式连接注入口处使用一个毛细管柱连接组件, 用于分离农药。GC 的炉温程序, 以 25°C/分钟从 50°C 至 150°C, 然后以 7°C/分钟至 250°C。采用超高纯度的氦气作为载气, 流速为 7mL/分钟。另外 20mL/分钟的氦气作为检测器的尾吹气。流速为 100mL/分钟的超高纯度的 H₂ (卤素或模式) 或零级空气 (硫模式) 作为反应气体。

结果和讨论

三种操作模式各自的检出限已经计算得到。这些值通过注入很低浓度的标准, 然后计算能够给出背景噪声的标准偏差三倍峰值的样品量而得到。卤素模式的最低检出限 (MDL) 是 5pg, 采用林丹作为标准。氮模式的 MDL 为 5pg, 以偶氮苯为标准。硫模式的 MDL 为 5pg, 以甲拌磷为标准。因为 ELCD 对于元素具有选择性, 它对于任何给定物质的响应只取决于物质中存在的杂环原子的量。例如, 对于同样浓度的每种物质, 林丹含有大约 73% 的 Cl, 因此在卤素模式下具有毒死蜱 (含有大约 30% 的 Cl) 两倍的响应。峰高度的响应取决于色谱的条件, 例如柱子的内径和炉温。因此, 这种检测器灵敏度的更为常用的描述被定义为在单位时间内检测到的杂环原子 (例如, Cl, N, S) 的量。对于不同量的杂环原子的补偿也用于柱子的内径和其它色谱变量。灵敏度的计算通过 MDL 乘以存在的杂环原子的百分比, 再除以半高处的峰宽。卤素模式的灵敏度为 0.1-0.2pg Cl/秒; 氮模式为 0.4pg N/秒; 硫模式为 0.5-1.0pg S/秒。

每种模式的线性范围也已经检测得到。图 2 显示了卤素模式 (a) 氮模式 (b) 和硫模式 (c) 的线性曲线。最大的线性响应被定义为曲线从线性区域逐渐减少点的 10% 位置。从图中可见, 卤素模式的线性范围是 6 个数量级, 氮模式是 3.5 个数量级, 而硫模式是 4.5 个数量级。

每种模式的选择性通过注入一个既含有要分析的元素又含有高浓度碳氢化合物的标准检测得到。在卤素模式, Cl 的选择性是 10⁶:1。在氮模式的选择性 (N:C) 是 10⁶:1。在硫模式的选择性 (S:C) 是 2.5*10⁴:1, 使用纯的甲醇作为电导率溶剂。图 3 显示了将水加入到甲醇中以增加硫的灵敏度。虽然如此, 灵敏度的

增加带来了选择性的下降。

物质	还原产物	模式（卤素、氮）评论	氧化产物	硫模式评论
卤素物质	HX	HX 在卤素模式下被选择性地检测，而在氮模式下采用吸附器去除	HX	HX 在硫模式下采用吸附器去除
硫物质	H ₂ S	H ₂ S 在卤素模式下离子化较差，而在氮模式下采用吸附器去除	SO ₂	SO ₂ 在硫模式下被选择性地检测
氮物质	NH ₃	NH ₃ 在卤素模式下离子化较差，而在氮模式下被选择性地检测	N ₂ , NO	在硫模式下响应极小或无响应
烷烃	CH ₄	在卤素模式或在氮模式下，不能离子化	CO ₂	在硫模式下响应较差
氧化物物质	H ₂ O	在卤素模式和在氮模式下，响应较差	CO ₂ , H ₂ O	在硫模式下响应较差

表 1 在还原和氧化条件下的反应产物

模式	反应温度（℃）	反应气体	电导率溶剂	吸附器
卤素（X）	850° - 995°	H ₂	1-丙醇	无
氮（N）	825° - 925°	H ₂	10%叔丁醇/水	氮模式
硫（S）	875° - 995°	空气（O ₂ ）	甲醇	硫模式

表 2 每种操作模式的优化条件

为了证明检测器的多功能性，制备并且分析 12 个农药和除草剂的混合物。表 3 列出了这 12 个物质和每个物质中要检测的元素。物质 13，硫丹 II，是物质 12，硫丹 I 的异构体。图 4 显示了这个混合物在卤素模式（a）、氮模式（b）和硫模式（c）下得到的色谱图。如图所示，在每个模式下，只含有选定的杂环原子的农药能够被检测。请注意，可以采用每种 ELCD 模式分析一个样品以发现杂环原子是否存在，以确认农药的成分。

一个 23 物质的农药混合物加入到玉米叶萃取液和土壤萃取液中。然后这些萃取液用 ELCD（以所有三种模式）、ECD 和氮磷检测器（NPD）进行分析。图 5 显示了 ELCD 在每种模式下分析农药的色谱图。在每种情况下，显示在色谱图中的物质才含有那种模式中具有选择性的杂环原子。图 6 显示了采用 ELCD 卤素模式（a）和 ECD（b）分析玉米叶萃取液的色谱图。ECD 色谱图含有大量与样品基体有关的峰，导致难以识别和定量。ELCD 的色谱图只含有氯化农药的峰。图 7 中的色谱是采用 ELCD 氮模式（a）和 NPD（b）分析玉米叶萃取液的色谱图。NPD 比 ECD 相对于氮来说，更具有选择性，但是相比于 ELCD 氮模式的选择性就差了。NPD 还存在溶剂猝灭，致使每次分析的前几分钟谱图不能用于定量。ELCD 排放了溶剂从而避免了这个缺点。图 8 显示了 ELCD 硫模式分析玉米叶萃取液的色谱图。在这种情况下，硫农药被选择性检测。加入标准的土壤萃取液的色谱图显示于图 9-11。图 9 显示了 ELCD 卤素模式（a）和 ECD（b）的色谱图。色谱图中靠后的大的不能识别的峰，可能是狄氏剂或样品本身中的 4,4-DDE。土壤萃取液的 ELCD 氮模式和 NPD 色谱图显示于图 10。而且，ELCD 氮模式只对于含氮的农药进行选择性的检测。图 11 显示了采用 ELCD 硫模式分析土壤萃取液中硫物质的色谱图。

结论

已经显示，采用卤素-、氮-或硫模式的 ELCD 是采用多物质残留筛选过程，检测复杂样品基体中的农药的理想检测器。检测器系统能够提供含有选择性的杂环原子的农药残留物质的检测，而不会由于化学结构的不同导致对于物质的非线性响应和/或非选择性的检测。由于减少了样品制备的要求，而且使实验室分析人员能够更简便地识别和确认物质，因此，采用 ELCD 系统能够提高样品的分析速度。

参考

- (1) Luke, M. A., Froberg, J. E., 和 Masumoto, H. T. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1975 年, 58, 1020-1026 页。
- (2) Luke M. A., Froberg, J. El, Doose, G. M., 和 Mosumoto, H. T. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1981 年, 64, 1187-1195 页。
- (3) 加利福尼亚州食品和农业部, 多物质残留农药筛选。1988 年 1 月 27 日。
- (4) Coulson, D.M. *J. 气相色谱*, 1965 年, 3. 134 页。
- (5) Hall, R.C. *J. 色谱科技*, 1974 年, 12, 152-160 页。

序号	名称	中文名称	杂环原子
1	Chlorpropham	氯苯胺灵	Cl, N
2	Thimet	甲拌磷	S
3	Propham	苯胺灵	N
4	Atrazine	莠去津	Cl, N
5	Lindane	林丹	Cl
6	Diazinon	二嗪农	N, S
7	Alachlor	甲草胺	Cl, N
8	Ronnel	皮蝇磷	Cl, S
9	Prometryn	扑草净	N, S
10	Chlorpyrifos	毒死蜱	Cl, N, S
11	Malathion	马拉硫磷	S
12	Endosulfan I	硫丹 I	Cl, S
13*	Endosulfan II	硫丹 II	Cl, S

* 硫丹 I 的异构体

表 3 方式用于杂环原子比较的农药

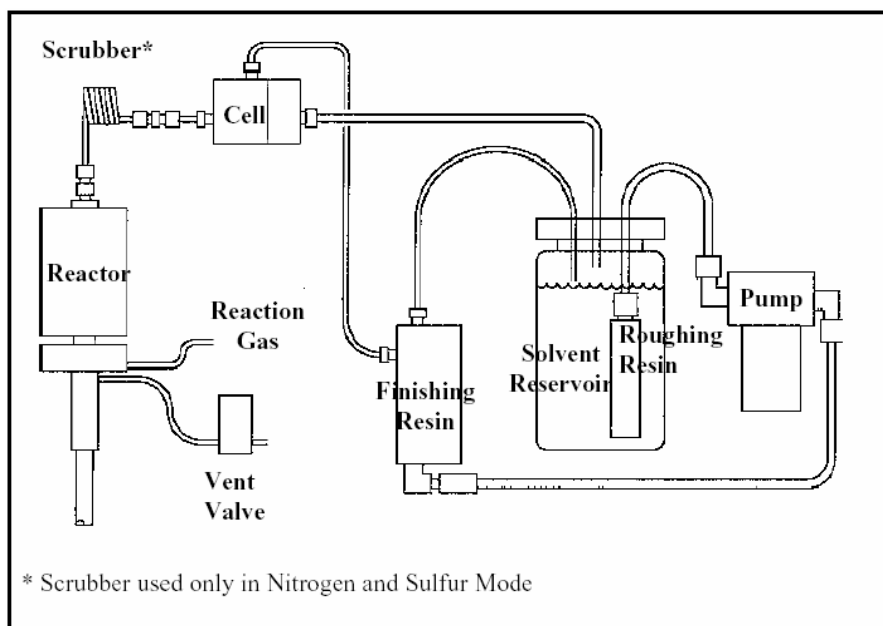


图 1 ELCD 的流程图

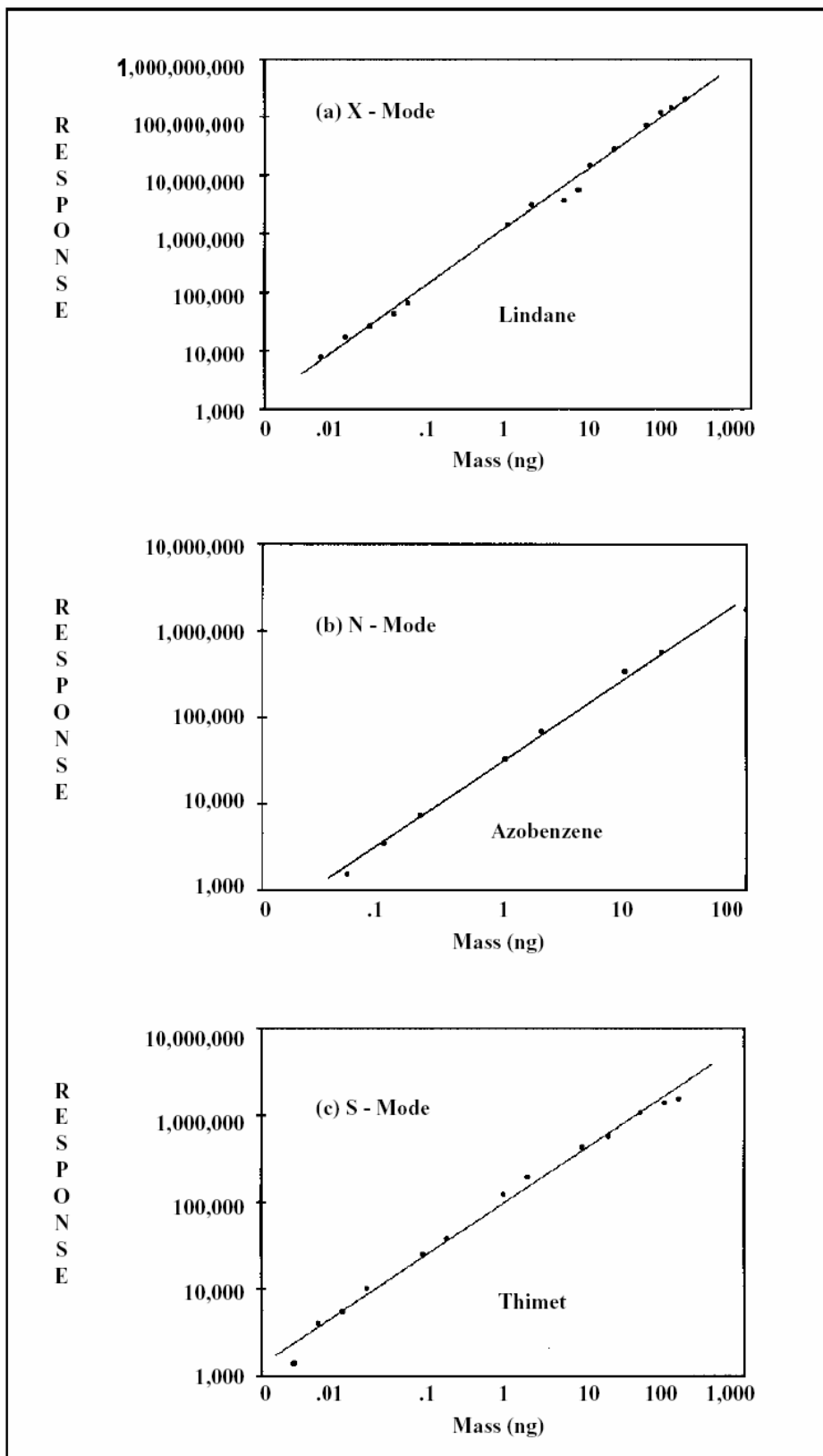


图2 线性范围，(a) 卤素模式为 6 个数量级，(b) 氮硫模式为 3.5 个数量级和 (c) 硫模式为 4.5 个数量级

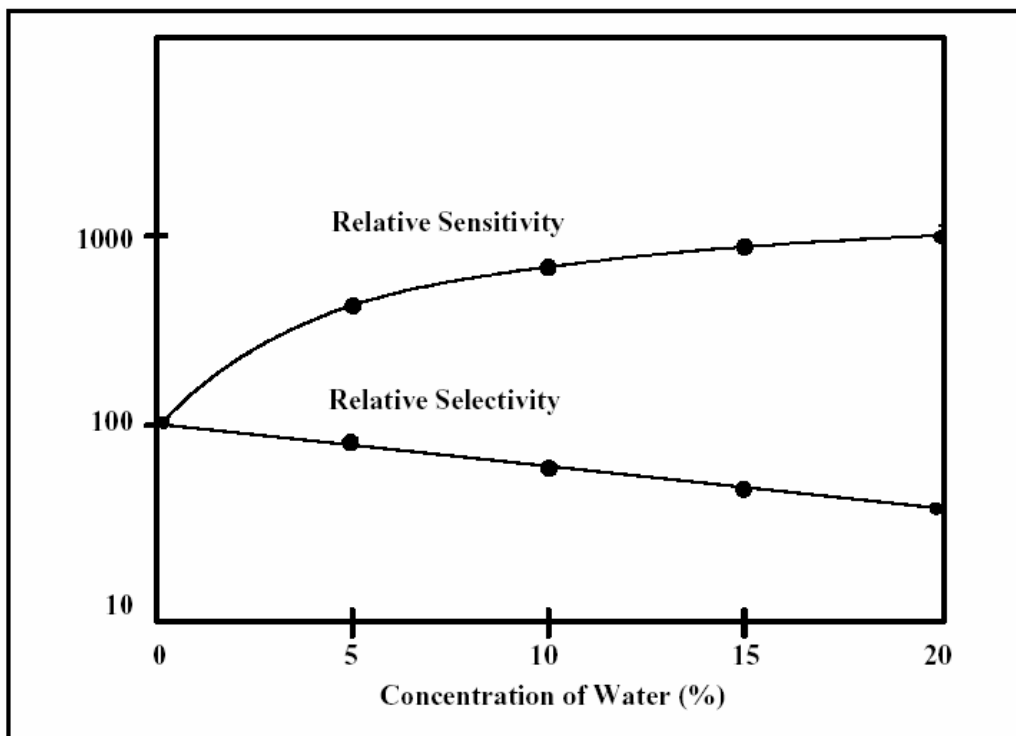


图3 相对于溶剂中水浓度的硫检测响应特性

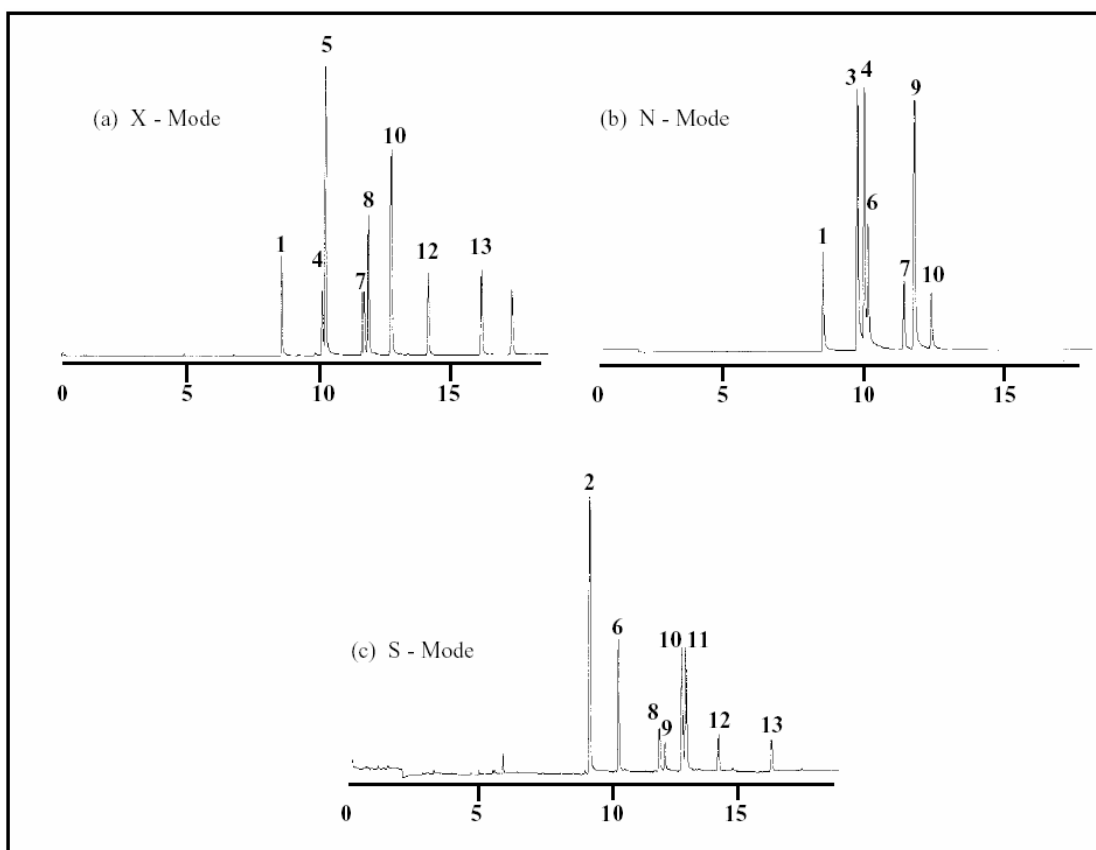


图4 检测12种农药的色谱图，采用(a)卤素模式ELCD、(b)氮模式ELCD和(c)硫模式ELCD

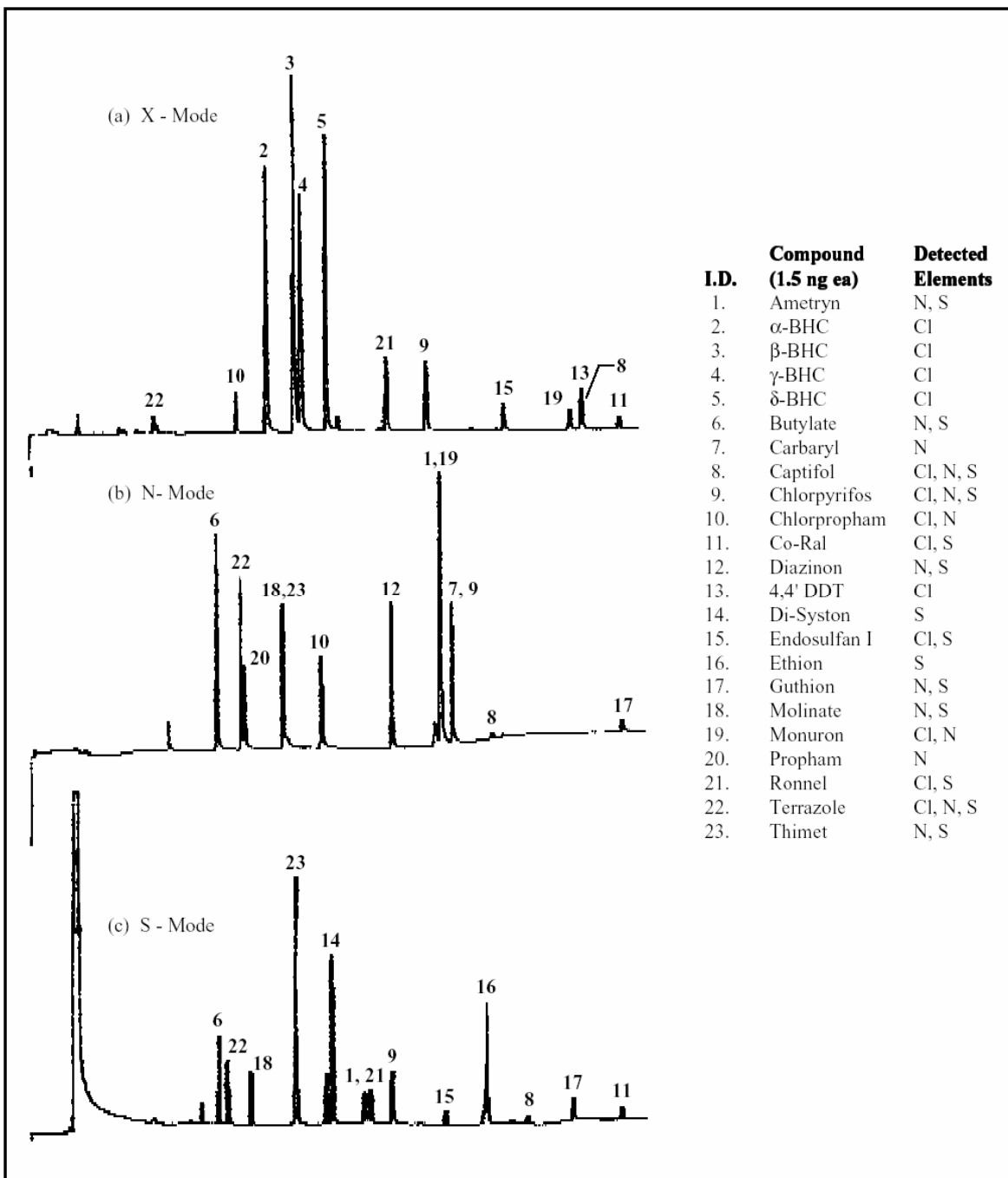


图 5 检测添加到玉米叶和土壤萃取液中的 23 种农药标准，采用 (a) 卤素模式 ELCD，
(b) 氮模式 ELCD 和 (c) 硫模式 ELCD

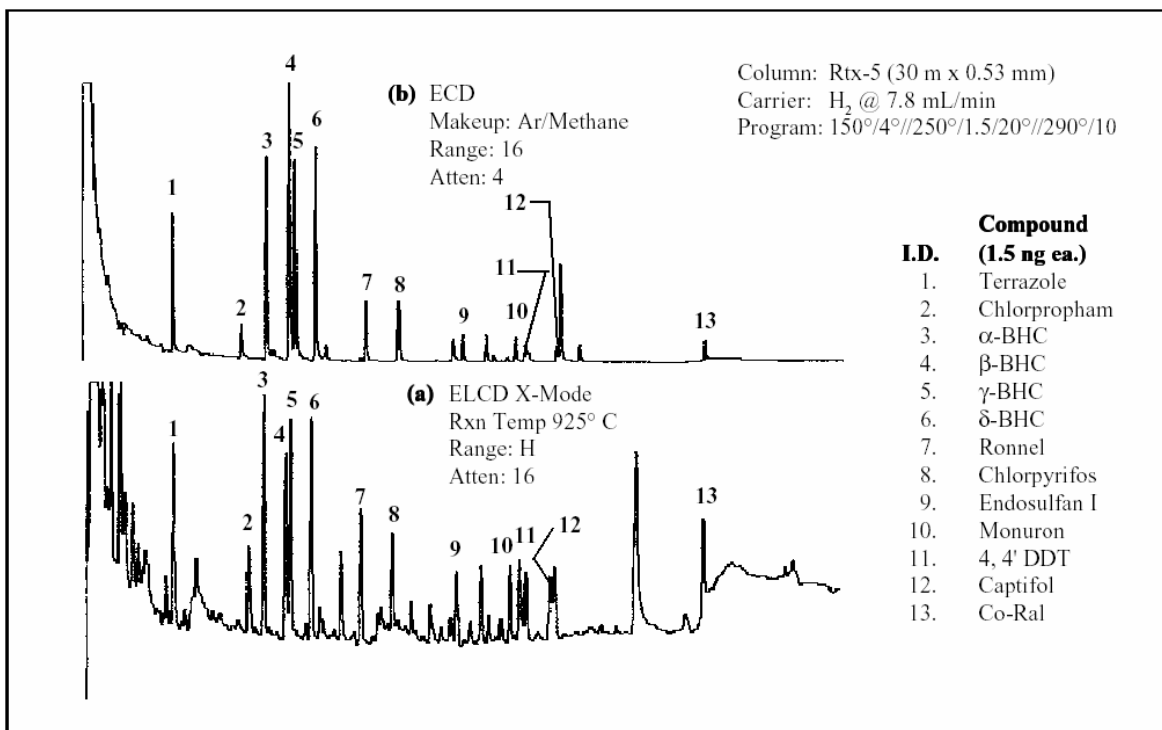


图 6 检测添加到玉米叶萃取液中的农药标准，采用(a) 卤素模式 ELCD 和(b) ECD

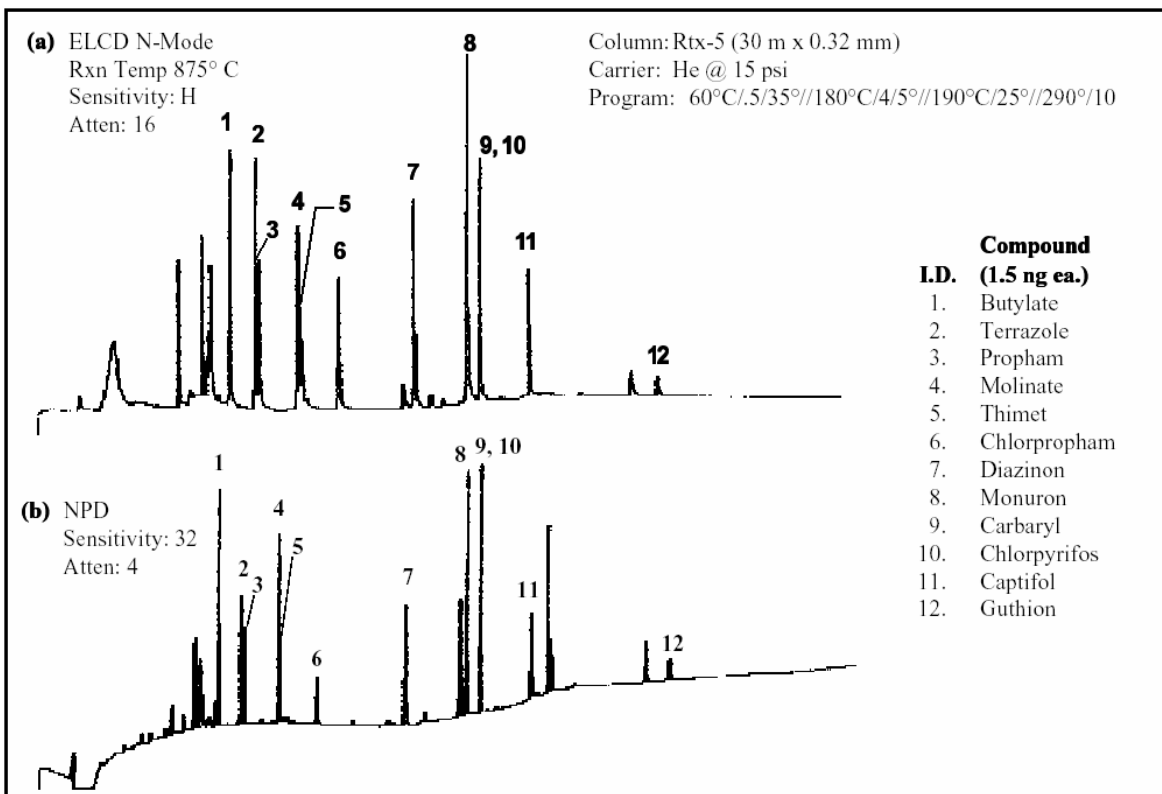


图 7 检测添加到玉米叶萃取液中的农药标准，采用(a) 氮模式 ELCD 和(b) NPD

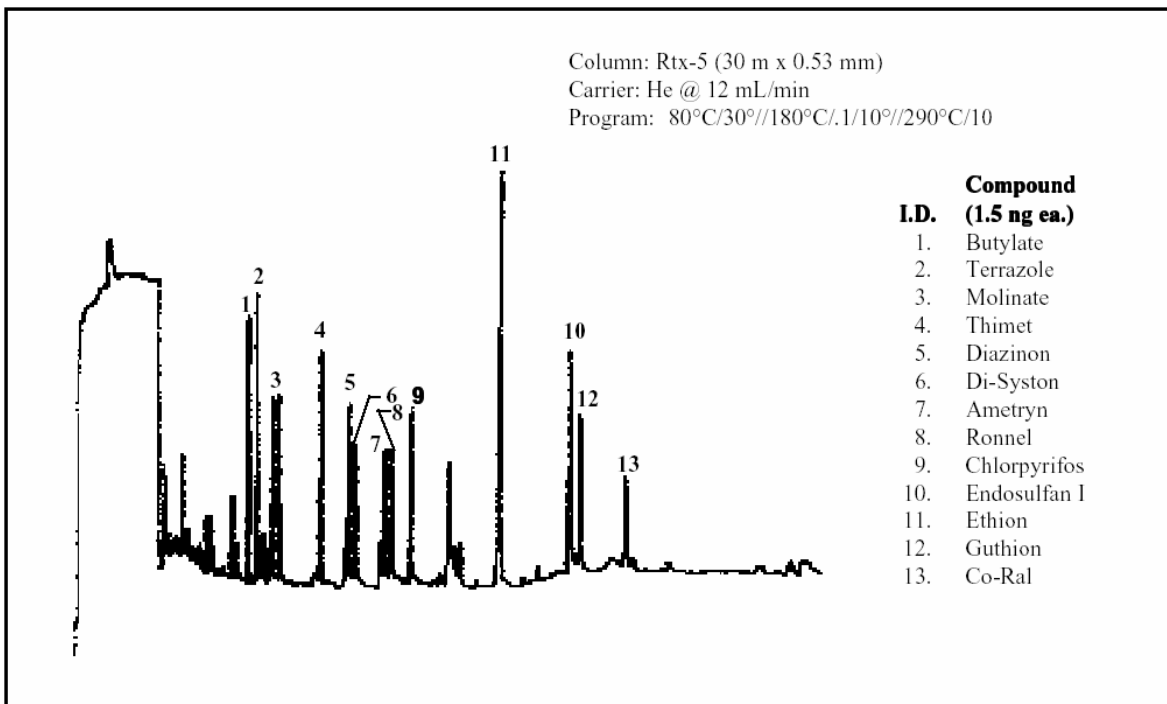


图 8 检测添加到玉米叶萃取液中的农药标准，采用硫模式 ELCD

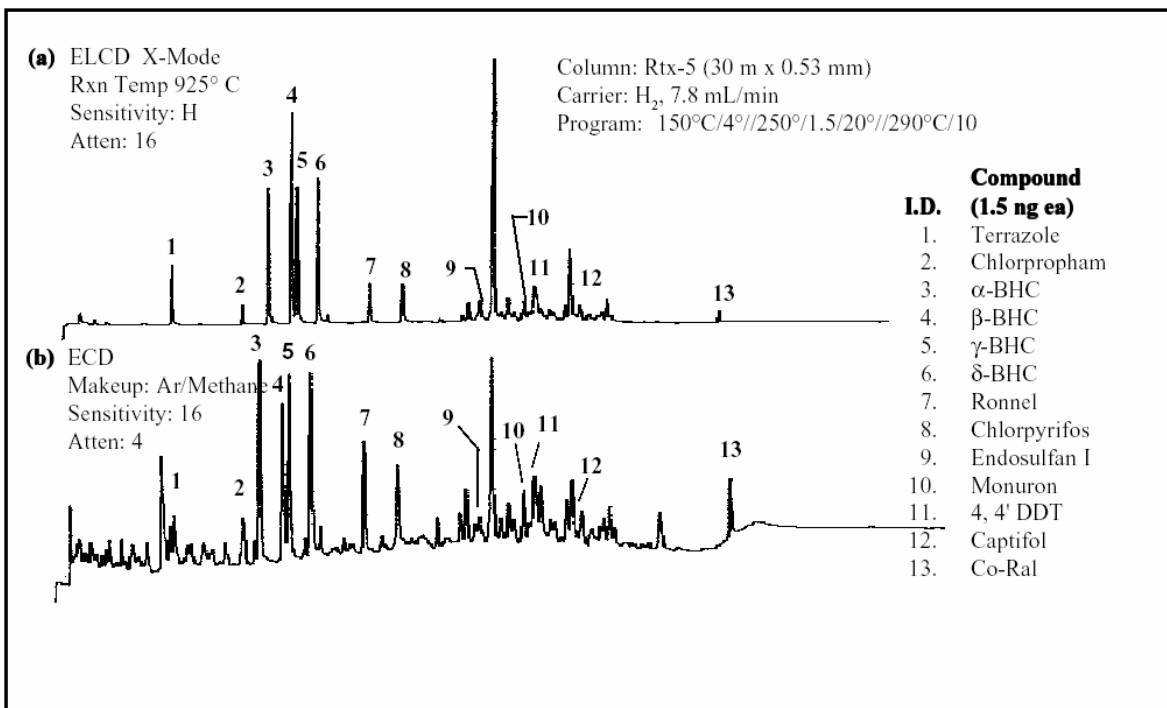


图 9 检测添加到土壤萃取液中的农药标准，采用 (a) 卤素模式 ELCD 和 (b) ECD

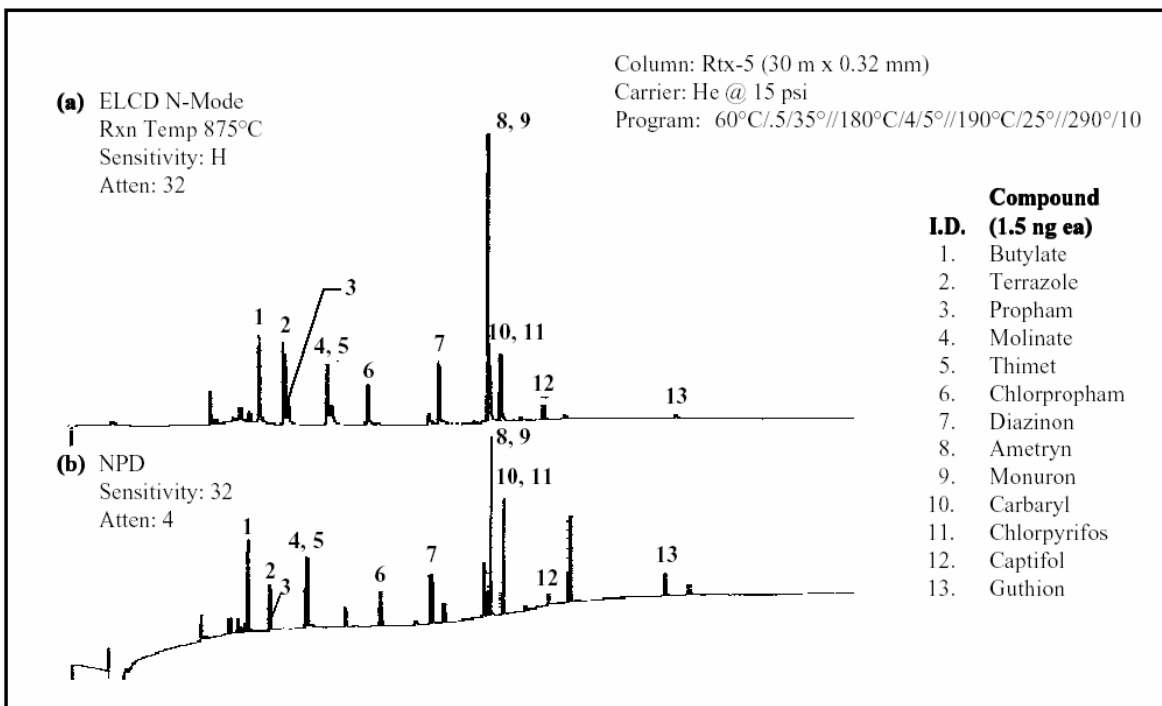


图 10 检测添加到土壤萃取液中的农药标准，采用(a)氮模式 ELCD 和(b)NPD

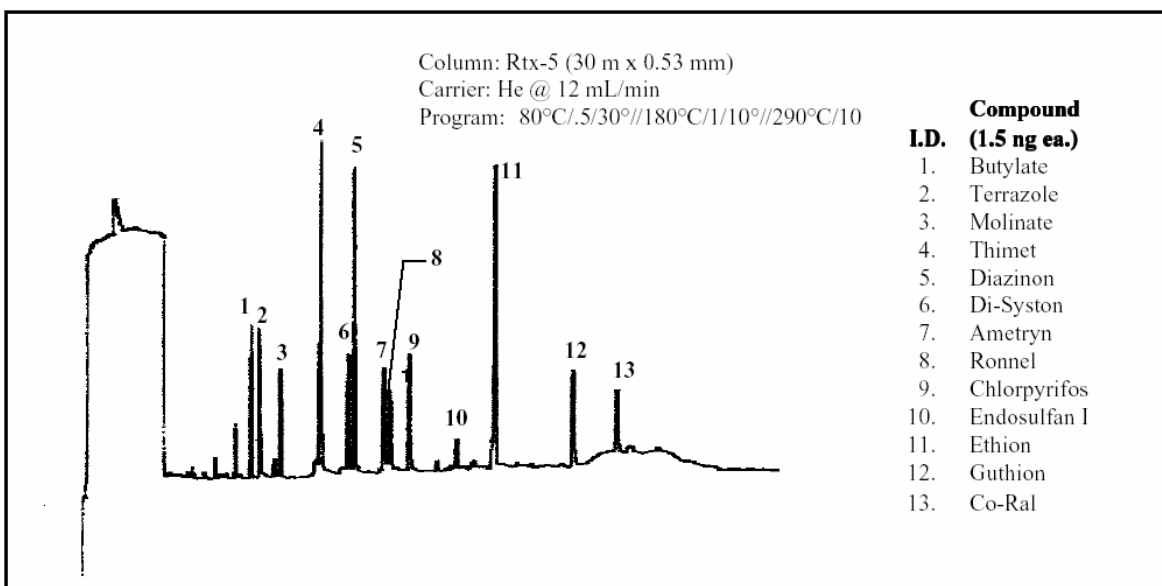


图 11 检测添加到土壤萃取液中的农药标准，采用硫模式 ELCD