吉林农业大学学报 1998,20(2):38～42
Journal of Jilin Agricultural University

38-42

S482.22

代森锰锌的HS－GLC分析技术*

范志先 许允成 初丽伟 宋桂茹
(吉林农业大学测试中心 长春 130118)

摘 要 对来自代森锰锌产生的CS_2的HS－GLC分析技术做了较详细的分析讨论。结果表明,顶空瓶应避免用橡胶瓶盖,其干扰大约为0.3 mg/kg(代森锰锌)。手动进样的放空时间要尽可能一致。石油醚可作为CS_2的稀释剂,配制的CS_2母液至少可贮藏14 d。实际检测工作前,需测定代森锰锌标准悬浮液的均匀性和CS_2的转化率。

关键词 代森锰锌 CS_2 HS－GLC 残留分析
中图分类号 S482.1

The Analysis Technique of Mancozeb by HS-GLC

Fan Zhixian et al.
(*Test Center, Jilin Agricultural University, Changchun* 130118)

Abstract A headspace gas chromatography is a universal method for determining mancozeb residue. The improved method and the issues existed in the procedure were discussed in detail. The use of rubber lined septums of reaction flasks was avoided, because the contamination is about 0.3 mg/kg (mancozeb). Intervals of hand sampling should be about the same. The binlife of CS_2 mother liquor in lab. is 14d at least. CS_2 can be dissolved in petroleum ether. The analyses of homogenize of mancozeb suspension standard and the conversion rate to CS_2 carry out before the determination.

Key Words: mancozeb; CS_2; HS－GLC; residual analysis

代森锰锌是EBDCs类杀菌剂的重要品种,具有不溶于水和常见有机溶剂的特性,因此残留分析通常采用间接的测定方法。HS－GLC是最常用公认的方法之一[1]。代森锰锌的HS－GLC残留分析方法主要分成两步,第一步为代森锰锌转化产生CS_2的方法;第二步为CS_2顶空分析的方法。关于第一步已有许多报道[2~7];但第二步至今未见分析技术细节的报道,尽管HS－GLC用于$EBDC_S$类杀菌剂残留测定已经近30年[4]。由于该方法为间接的测定方法,加之采用特殊的GLC分析技术,因此有必要根据研究工作者本身的试验条件和经验,对影响测定结果准确度和精密度的诸多因子加以深入研究,进而掌握HS－GLC在EBDC类杀菌剂残留分析上的技术要点,保证测定结果的准确性和重现性。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

普通进样器:10～2 000 μL;气密进样器:100 μL,5 mL顶空具阀(SGE公司产品);顶空反

* 农业部农药检定所资助项目
范志先,男,41岁,副教授,博士,主要研究方向:农药生态毒理学
收稿日期:1998-02-19

应瓶:30 mL白色螺口瓶,聚四氟乙烯(PTFE)盖,居中内装螺旋扣压紧的气相色谱用进样隔膜垫;其余参见文献[8~10]。

1.2 实验内容

1.2.1 顶空反应瓶选择和瓶盖干扰测定 在同一色谱条件下,从顶空瓶(瓶内无裂解液,全部为空气)中取样100~2 000 μL进样,比较反口胶塞和PTFE瓶盖在测定CS_2时产生的干扰。

1.2.2 采样后不同放空时间的设计 温度设20℃和100℃,采样后不同放空时间间隔为5~7 s(直接进样),15 s和30 s。CS_2浓度(μg/mL)为0.0004,0.004,0.04,0.4和4。

1.2.3 采样方式对测定结果的影响 用普通进样器,采样方式一为先吸入等同于进样体积的空气,扎入反应瓶强行推入到底,一次性缓慢将针柄提到刻度;二为将进样器扎入反应瓶后,将针柄往复抽动3次后提到刻度;三为进样后,不冲洗针,吸到上次刻度的空气后进样,检测CS_2的残存。

1.2.4 不同进样器对测定结果的影响 进样体积:普通和气密进样均为100 μL;SGE顶空具阀进样为500 μL,取样后关闭阀门,扎入气化室后再打开阀门。水浴温度20℃,40℃,60℃,80℃和100℃;CS_2的浓度(μg/mL)为0.04,0.08和0.16。

1.2.5 CS_2母液的配制和贮藏 分别对CS_2、H_2S、石油醚、正己烷、丙酮、甲醇、无水乙醇、异丙醇、正丁醇、乙酸乙酯、四氢呋喃、乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷、苯、甲苯、二甲基甲酰胺在同一色谱条件下进行分离。将新母液分别配制成含CS_2 20,40,80 μg/瓶,以新配制的CS_2母液为基准,测定14 d前配制贮藏的CS_2母液的浓度。旧母液置于室温条件下保存。

1.2.6 代森锰锌标准悬浮液均匀性的测定方法 用3支移液管各吸10 mL代森锰锌标准母液,分别放入3个100 mL容量瓶中定容、摇匀即成代森锰锌标准悬浮液(10 μg/mL)[8],添加代森锰锌50 μg/瓶、100 μg/瓶。

1.2.7 代森锰锌转化率的测定 吸代森锰锌标准悬浮液10 mL分别加入3个反应瓶中,加入裂解液[8]后,用装有CS_2 40 μg/瓶和80 μg/瓶的反应瓶建立标准曲线,测定代森锰锌转化生成CS_2的浓度,实测浓度与理论浓度之比即为转化率。

2 结果与分析

2.1 CS_2的HS-GLC定量理论基础

代森锰锌在只有能量交换而没有物质交换的密闭系统(顶空反应瓶)中,与酸作用生成CS_2,该化学反应完成需30 min左右,建立气液平衡需1.5~2.0 h。顶空定量分析的理论依据是Raoult定律。遵循相律,恒温系统只剩下一个独立变量。一个组分一定,另一个组分和压力也相应确定。当压力变化时,相应的两个组分都会发生变化。由此可以看出,整个实验中所用全部反应瓶的气密性必须一致,否则,个别反应瓶发生漏气,反应瓶内的相平衡就发生向气相增多方向偏移,导致测定结果偏高。而压力的变化主要反映出反应瓶的气密性。本密闭系统虽然是一个复杂的多元体系,但可近似看成是CS_2和H_2O的二元系统。此系统中,由于水是大量的,其挥发能力与纯水大致相同,对于CS_2来讲,分子基本上被水分子包围,分子间的吸引力将减弱,从而体系中的CS_2挥发能力将比纯CS_2体系高得多。因此该体系$r_i>1$(此为推论,有待实验证实)应为正偏差系统。活度系数不单纯表现为被测组分的特性,同时还取决于组分所存在的混合液(即本实验的裂解液及样品)的组成。现已证明许多电解质盐类可以显著提高r_i值。因此,采用顶空分析方法测定未知混合溶液中组分时必须要加以校正。如CS_2的顶空分析,整个校正工作即是标品反应瓶中的介质要与样品的一致,或者校正系数近似为1。采用HS-GLC测定试样中代森锰锌时,盐析效应并不十分显著。

2.2 顶空反应瓶及瓶盖干扰的测定结果

反应瓶体积以100~300 mL为宜,体积小可节省裂解液。体积选择应该既经济,又要能满足方法检出限的要求。对于反应瓶的材料,葡萄糖瓶、血浆瓶都会满足要求,加热后的压力不会使反应瓶炸裂。反应瓶炸裂的主要原因是温度的剧烈变化,防止炸裂应先在烘箱中预热(40℃~60℃)。顶空反应瓶的关键是瓶盖,不漏气,无干扰。采用PTFE材料,可避免橡胶和其他塑料制品的干扰。反口胶塞(葡萄糖瓶盖)有干扰组分,其保留时间与CS_2相差不多,对测定造成干扰。在较高灵敏度的检测条件下,进样50 μL可检出,其浓度相当于0.3 mg/kg。如果采用反口胶塞,就无法检出

代森锰锌降解低于 0.3 mg/kg 后的残留动态。

2.3 采样后不同放空时间测定结果

常规的顶空采样用开放的方式，即采样→室内放空→进样，这样有必要明确采样后不同放空时间对测定结果的影响(表 1)。当 CS_2 浓度较低时，放空时间的长短对峰高值影响不大，而当浓度较高时这种影响就不能忽略。由于采用相对的测定方法，要求操作者进样的间隔时间尽可能一致。

表 1 采样后不同放空时间和不同温度进样测定结果

Table 1. The results of injecting time intervals after sample intake

采样放空时间 Intervals (s)	反应瓶温度 Temp. of the flasks (℃)	各反应瓶中 CS_2 的浓度 The conc. of CS_2 in the flasks (μg/mL)			
		0.0004	0.004	0.04	0.4
5～7	20	615	4 561	712	707
	100	3 273	3 340	9 809	5 250
15	20	408	2 588	591	302
	100	1 299	2 683	3 983	1 558
30	20	392	2 057	461	300
	100	623	2 008	2 116	510

2.4 不同采样方式的测定结果

采样方式对测定结果影响较大。在采样过程中，如果多次往复拉动针柄，会造成 CS_2 在进样器中的积累(表 2)。以 1 次提到位为基准同往复抽动针柄 3 次相比，当反应瓶内 CS_2 的浓度为 0.004 μg/mL 时，相对误差在 4% 左右；浓度 0.04 μg/mL时，约为 13%。每次进样后，在进样器中都会残存一定量的 CS_2，以 0.004 μg/mL 和 0.04 μg/mL的试样为例，相对于一次采样到位而言，分别残存约 31% 和 33%。上述结果表明，在采样上，必须采用相同固定的方式，如先吸入和进样体积相同的空气，扎入反应瓶后，一次缓慢提到指定的刻度，以减少 CS_2 积累造成的误差。每次进样后，应将进样器冲洗干净，再采样以便提高检测的重现性。经过测定，用 GLC 的另一路载气冲洗进样器 60 s 后，即使采过 2 mL 浓度为 4 μg/mL 的 CS_2，也测不出残存。

2.5 不同进样器及温度变化对测定结果的影响

在进样器选择上，国外文献多采用气密型进样器[1,4,11]，国内多用普通型进样器[8,12]。从表 3、表 4 可以看出，同一温度、浓度和进样量下，气密型进样器的峰高值显著高于普通型进样器。

表 2 采样方式对测定结果的影响

Table 2. The effect of sampling manners on the results

采样方式 Sampling manners	各反应瓶中 CS_2 的浓度 The conc. of CS_2 in the flasks (μg/mL)				
	0.0004	0.004	0.04	0.4	4
拉针柄缓慢 1 次至刻度 Pull the plunger slowly only one time to the scale	0.80	4.00	4.00	10.0	24.0
往复抽动针柄 3 次至刻度 Reciprocate the plunger three times to the scale	0.80	4.16	4.53	12.4	28.8
未冲洗针直接吸空气至刻度 Not flush the syringe by carrier gas intake air to the scale after injection	0.80	1.85	1.97	2.90	3.80

表 3 100 mL 的普通型和气密型进样器测定结果

Table 3. The measured values by the popular syringe and GTS respectively

反应瓶温度 Temp. of the flasks (℃)	进样器类型 Syringe types	各反应瓶中 CS_2 的浓度 The conc. of CS_2 in the flasks (μg/mL)		
		0.04	0.08	0.16
20	普通 Popular	56	275	1 008
	气密 GTS	98	525	2 022
40	普通 Popular	66	343	1 159
	气密 GTS	99	612	2 225
60	普通 Popular	104	523	1 558
	气密 GTS	176	793	3 197
80	普通 Popular	133	676	2 050
	气密 GTS	258	953	3 379
100	普通 Popular	198	725	3 582
	气密 GTS	301	1 060	4 938

表 4 使用具阀气密型进样器测定结果

Table 4. The measured values by GTS with a valve

温度 Temp. (℃)	各反应瓶中 CS_2 的浓度 The conc. of CS_2 in the flasks (μg/mL)		
	0.04	0.08	0.16
26	46.7	189	676
40	71.0	194	1 007
60	136.3	502	1 664
80	268.7	888	2 568

这一结果说明尽管二者采样后都放空,但是气密型进样器采样时尾端不进空气,而采样后进样时载气又不易将样品从尾端吹出。在100℃条件,CS_2浓度为0.017 μg/mL的反应瓶,气密型进样器和普通型进样器的变异系数分别为2.85%和2.35%,回收率分别为97.56%和98.47%;0.33 μg/mL的反应瓶,各项依次为2.30%和2.77%,99.88%和104%。在进样器的选择上,从相对量的角度考虑,也可以采用普通型进样器,便于清洗。温度对普通型进样器进样影响较小,而对气密型进样器(取样后关闭阀门)影响较大。对普通型进样器影响较小的原因可能是采样后,每次进样器拔出反应瓶后都会迅速放空,达到平衡的缘故。而气密型具阀进样器采样的空间压力和反应瓶中相同,这一点还证明反应瓶中的CS_2并不是完全以气态形式存在于反应瓶上层空间中。温度和采样重现性的关系是100℃时由于瓶内正压(约88 kPa)取样容易,重现性差,容易吸取到反应瓶中的液体。进样前手动振荡反应瓶后再采样可以避免吸液。室温测定重现性好,但分析时间会延长3 h以上(冷却降温平衡)。特别值得提出的是,当被测样品代森锰锌含量在临界值(MRLs)时,要用同一进样器采样测定。因为不同型号的或同型号不同体积的进样器采样误差很大。标样和样品应交替测定,因在较长的分析周期中有较大的误差。

2.6 CS_2母液配制和贮藏试验结果

表5 CS_2母液贮藏期限的测定结果

Table 5. The binlife of CS_2 mother liquor in lab

配制时间 Preparative date	CS_2的浓度值(峰高) The conc. of CS_2(peak height)		
	20 μg/瓶	40 μg/瓶	80 μg/瓶
1994-07-27	10 640 (20.1)	10 444 (40.6)	10 139 (70.9)
1994-08-10	10 000 (19.7)	10 000 (39.9)	10 000 (76.4)

2.6.1 配制CS_2溶剂的选择结果　对CS_2、H_2S及石油醚(60℃～90℃)等15种常见溶剂在相同的色谱条件下进行了分离,其目的是为了选择配制CS_2母液的合适溶剂。关于配制CS_2母液的溶剂有正己烷、丙酮、正辛烷和正丁醇等[1,4,10~12]。使用FPD时,当CS_2和烃类同时流出,烃类对S_2^*有熄灭发光的作用,从而产生一个很大的误差,降低灵敏度[11,13]。这点在选择CS_2的稀释溶剂时要考虑,同时还要注意色谱柱固定液的选择,使得二者能够很好分离。本实验结果表明,选择石油醚(60℃～90℃)作为CS_2的稀释溶剂较为合适,其保留时间在CS_2之后,能被分离开,不产生干扰。实测26℃饱和石油醚(60℃～90℃)蒸气进样50 mL,无色谱峰出现。这个结果也与使用抗烃类干扰的检测器有关。

2.6.2 CS_2母液贮藏试验结果　CS_2母液放置时间的考察结果见表5。多次测得的峰高平均值说明,1 000 mg/L的CS_2母液室温下放置14 d,母液中的CS_2逃逸不严重,3种浓度最大相差6.4%。将配制好的CS_2母液贴上密封条,置于冰箱的冷藏室内,至少14 d内不必重新配制。

2.7 代森锰锌标准悬浮液均匀性的测定结果

当添加代森锰锌100 μg/瓶,3次重复测定结果平均值为5.80,S=0.1368,CV=2.35%;添加代森锰锌50 μg/瓶时,2次平均值为2.83,S=0.0569,CV=2.01%,说明利用磁力搅拌方式,采用Rohm & Haas Company USA提供的代森锰锌标准品,制备的代森锰锌悬浮液的均匀性符合要求。被测国产的代森锰锌标准品用此种方法制备标准悬浮液均匀性不符合要求,有沉淀产生,可能是粉粒细度不够。如用国产代森锰锌标准品,可选用加入滑石粉研磨后制成代森锰锌标准粉的方法[10]。

2.8 代森锰锌转化为CS_2的转化率测定结果

反应瓶中的CS_2浓度理论值[11,13]应为:81.2 μg(代森锰锌)×0.57÷500 mL=0.0926 μg/mL,而3次重复测定结果为0.0962 μg/mL,转化率为103.9%。转化率高于100%的原因主要是裂解液的盐析效应产生的(当CS_2浓度相同,反应瓶溶液总体积相同,加入35 mL 10% EDTA溶液峰高值比加入24 mL时高6.26%)。转化率实验结果证明HS-GLC方法的可行性,说明代森锰锌能定量的转化成为CS_2。另外,也表明可以直接采用CS_2标准曲线对样品反应瓶中的CS_2进行定量。

3 讨　论

选用的反应瓶应正规,PTFE瓶盖,压盖,体积100～300 mL。手动采样应一次性提拉针柄到位,进样后用载气冲洗进样器。为避免吸入液体,

采样前需振荡反应瓶。进样后，最好用压力计测定反应瓶内的压力，决定数据的取舍。可以使用石油醚(60℃～90℃)配制 CS_2 母液。在冰箱冷藏室内贮存的标液，14 d 内不需要重新配制。代森锰锌标准悬浮液的均匀性及 CS_2 转化率的测定是整个残留测定方法评价的重要环节。

参考文献

1 Anon. Determination of residues of dithiocarbamate pesticides in foodstuffs by a headspace method. Analyst, 1981, 106(7):782～787

2 Engst R, Schnaak W. Residues of dithiocarbamate fungicides and their metabolites on plant foods. Residue Reviews, 1974, 52:45～67

3 Keppel G E. modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1969, 52(1):162～167

4 McLeod H A, McCully K A. Head space gas procedure for screening food samples for dithiocarbamate pesticide residues. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1969, 52(3):1226～1230

5 Clarke D G, Harry Baum, Stanley E L et al. Determination of dithiocarbamates. Anal. Chem., 1951, 23(12):182～1846

6 Lowen W K. Determination of dithiocarbamate residues on food crops. Anal. Chem., 1951, 23(12):1846～1850

7 Bontoyan W R. Analysis of dithiocarbamates by CS_2 evolution. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1965, 48(3):562～564

8 范志先，张浩，许允成等. GLC－HS 测定代森锰锌在番茄果实和土壤中的残留动态. 见：中国植物保护学会编. 植物保护研究进展论文集，北京：中国科学技术出版社，1995. 370～373

9 范志先，张浩，许允成等. 黄原酸法操作条件的控制及 ND－901 混剂中代森锰锌的测定. 吉林农业大学学报，1993, 15(1):58～61

10 范志先，宋述尧，张浩等. 代森锰锌和 ND－901 中代森锰锌在大棚黄瓜上残留动态研究. 中国环境科学，1994, 14(1):30～36

11 McGhie T K, Holland P T. Headspace gas chromatography of carbon disulphide in the determination of dithiocarbamate fungicide residues. Analyst, 1987, 112(7):1075～1076

12 姚建仁，郑永权，焦淑贞. 蔬菜中有机硫杀菌剂残留量气相色谱检测方法. 中国农业科学，1989, 22(5):76～80

13 樊德方主编. 农药残留量分析与检测. 上海：上海科学技术出版社，1982. 81～82

(上接第 34 页)

得到的人参新皂甙结晶Ⅶ，经过 HTLC 化学鉴定及 FAB-Ms、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR、DEPT-NMR、^{1}H-^{13}C-2D-NMR 大量光谱数据解析鉴定，确认了该未知皂甙的化学结构。由于这一人参新单体皂甙甙元是以齐墩果酸 C_{17}－COOH 直接与呋喃阿拉伯糖基相连，其结构特殊且 HTLC Rf 值大于人参皂甙 Rh_2，故命名该皂甙为人参皂甙 Ri (Ginsenoside Ri)，其化学命名为齐墩果酸-28-O-β-D-呋喃阿拉伯糖甙(Oleanolic acid-28-O-β-D-arabinoside)，结构式见图 3。

参考文献

1 徐任生. 天然产物化学. 北京：科学出版社，(第二次印刷)，1997. 568～570

2 郑占虎等. 中药现代研究与应用. 北京：学苑出版社，1997. 43

3 李向高等. 药材加工学. 北京：农业出版社，(第三次印刷)，1998. 42～43

4 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京：人民卫生出版社，1991. 274，280～282，319～321

5 Hiromichi Besso et al. Ginsenoside-Ra_1 and ginsenoside-Ra_2 new dammarane-saponins of ginseng roots. Chem. Pharm. Bull., 1982, 30(7):238