

气相色谱仪 FPD 检测器对有机磷农药检测效果分析

摘要：农残检测主要集中在蔬菜，水果，肉类、茶叶、饮用水等与老百姓生活息息相关的领域。有机磷类农药由于高效、快速、广谱等特点，因而在农药中占有很重要的地位，本文通过采用赛里安 436C 气相色谱仪与市场主流进口品牌气相色谱仪进行了 9 种有机磷类农药检测分析，在检出限、重复性、校正曲线线性关系等方面进行了综合分析对比，经实验证明国产赛里安气相色谱仪在有机磷农药残留分析中综合检测效果优于其他两家知名进口仪器，尤其在检出限指标上更具优势。

关键词：气相色谱；有机磷；检出限；重复性；线性关系

1. 引言

目前国内农药产量约 130 万吨,位居世界第二位(仅次于美国), 其中杀虫剂占总量四分之一, 而有机磷杀虫剂又占到杀虫剂产量的 70%^[1]。对于国内每年农药使用量及主要使用区域和施用作物调查表明, 有机磷(甲胺磷,乙酰甲胺磷,氧乐果,敌敌畏等)是造成瓜果、蔬菜中农残超标,引发急性中毒的主要农药品种^[2]。因此对食品中有机磷类农药残留检测至关重要, 同时由于样品的复杂性对仪器的检出限、重复性等提出了更高的要求。

气相色谱法是一种具有高选择性、高分离效能、高灵敏度特点的分离分析技术, 样品用量少, 且分析速度快, 能对食品中农药残留的种类、含量进行准确的分析, 广泛用于食品安全农药残留检测领域^[3]。

本文选用上海天美公司生产的赛里安 436C 气相色谱仪同两个市场主流进口品牌 A 和 B 对 9 种有机磷农药进行了性能比较。

2. 实验条件

2.1 标准品：敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、喹硫磷、三唑磷

2.2 仪器：赛里安 436C 气相色谱仪、品牌 A、品牌 B

2.3 分析条件：

色谱柱 SC-1701 30m×0.32mm id×0.25μm

载气：氦气，恒流 2.0 mL/min

进样口：250°C

进样方：不分流进样

进样量：1 μ L

柱温箱：初始温度 160°C，保持 5min，以 8°C/min 的速率升温至 260°C，保持 2min

检测器 FPD：300°C 空气：27 mL/min 氢气：13 mL/min

(A、B 品牌气相色谱仪检测器参考厂家提供的最佳分析条件)

3. 结果与分析

以 9 种有机磷组分研究对象，按照 2.3 分析条件操作，测定各组分的信噪比(SNR)，并通过计算检出限 (LOD, 3 倍信噪比) 考察仪器的灵敏度。在相同的分析条件下连续 7 次进样测定组分的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 表示仪器的稳定性，同时配置 5 种不同浓度的组分混标，进样分析建立校正曲线，考察线性关系。

3.1 检出限

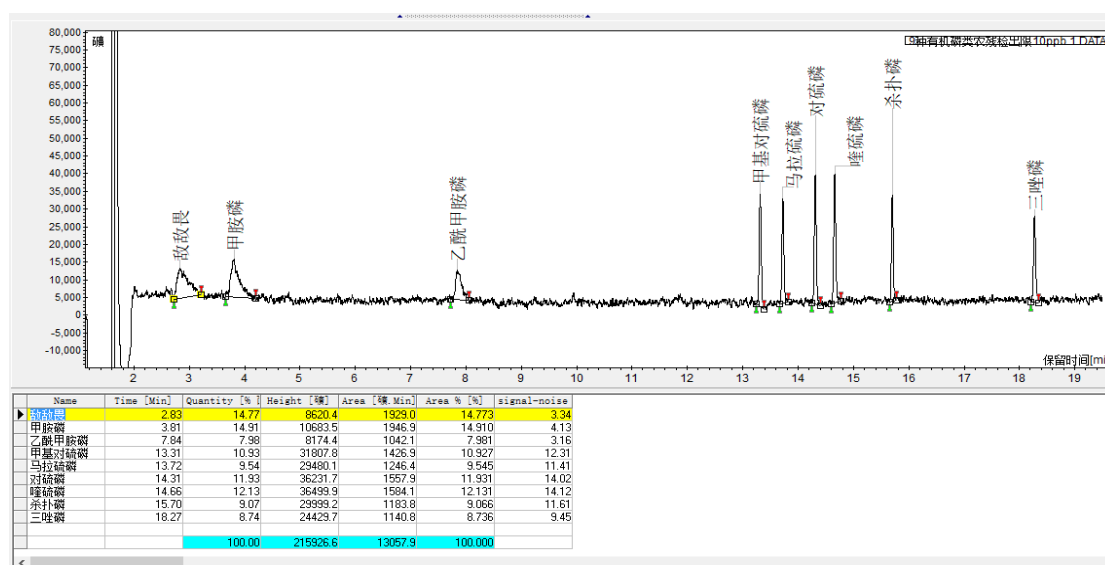
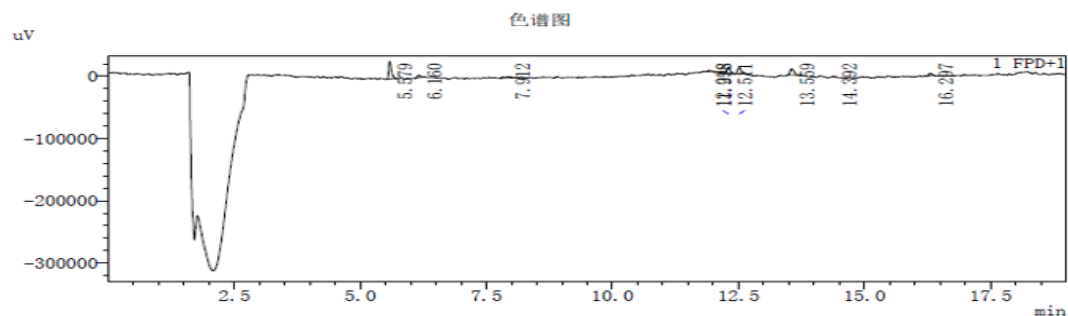


图 1 赛里安 436C 10ppb 色谱图



峰表

化合物名	保留时间	面积	浓度	S/N
敌敌畏	5.579	103129	9.221	2.11
甲胺磷	6.160	18480	10.985	0.28
乙酰甲胺磷	7.912	26821	10.064	0.18
甲基对硫磷	11.918	12396	18.925	0.19
马拉硫磷	12.298	50522	19.200	0.78
对硫磷	12.511	43976	13.757	0.69
唑硫磷	13.559	56852	11.731	0.76
杀扑磷	14.392	4450	38.638	0.10
三唑磷	16.297	14174	22.635	0.29
		330801		

图 2 品牌 A 10ppb 色谱图



图 3 品牌 B 10ppb 色谱图

对所得数据进行信噪比分析处理，依据检测限 $SNR \geq 3$ ，计算出各有机磷农药的最低检出限浓度，结果如下：

表 1 仪器检出限

项目	赛里安 436C		品牌 A		品牌 B	
	SNR	检出限 (ng/mL)	SNR	检出限 (ng/mL)	SNR	检出限 (ng/mL)
敌敌畏	3.34	8.98	2.11	14.22	2.66	11.28
甲胺磷	4.13	7.26	0.28	107.14	2.50	12.00

乙酰甲胺磷	3.16	9.49	0.18	166.67	1.67	17.96
甲基对硫磷	12.31	2.44	0.19	157.89	3.87	7.75
马拉硫磷	11.41	2.63	0.78	38.46	4.88	6.15
对硫磷	14.02	2.14	0.69	43.48	6.91	4.34
啶硫磷	14.12	2.12	0.76	39.47	8.71	3.44
杀扑磷	11.61	2.58	0.10	300	2.63	11.41
三唑磷	9.45	3.17	0.29	133.45	3.26	9.20

通过表 1 对比不同品牌仪器对 9 种有机磷组分混标 10ppb 检出限 LOD 的数值可知，赛里安 436C 在相对较难检测的敌敌畏、甲胺磷和乙酰甲胺磷 3 种组分依然有比较低的检出限在 7.26 ~ 9.49 ng/mL 之间，同时对其它 6 种组分甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、啶硫磷、三唑磷具有更高的灵敏度，检出限在 2.12 ~ 3.17 ng/mL 之间。对有机磷组分的检出限指标上赛里安 436C 明显优于其它两家品牌仪器。

3.2 重复性

3.2.1 赛里安 436C 重复性

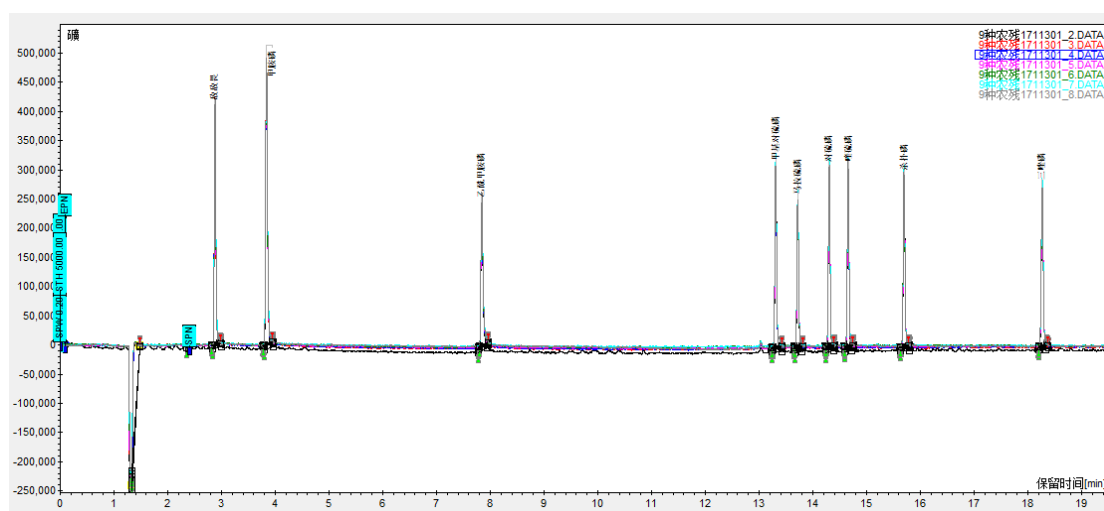
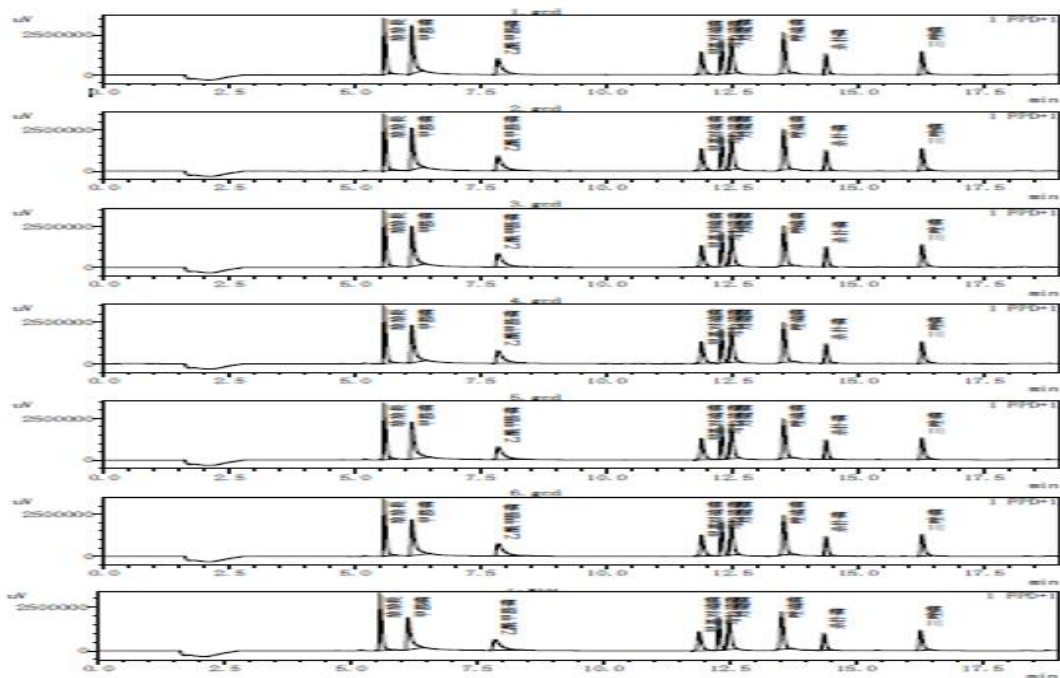


图 4 赛里安 436C 重复性谱图

3.2.2 品牌 A 重复性



敌敌畏	1.37	0.03	1.39	0.01	1.88	0.02
甲胺磷	2.07	0.01	6.58	0.02	2.87	0.02
乙酰甲胺磷	2.12	0.01	5.49	0.08	3.92	0.01
甲基对硫磷	2.04	0.00	4.11	0.02	1.99	0.00
马拉硫磷	2.47	0.01	3.72	0.01	1.77	0.01
对硫磷	1.89	0.00	2.95	0.01	1.05	0.01
啶硫磷	2.35	0.01	3.40	0.01	0.74	0.00
杀扑磷	2.11	0.01	6.63	0.01	1.43	0.01
三唑磷	2.28	0.01	4.73	0.01	0.72	0.01

通过表 2 数据对比可知，赛里安 436C 和品牌 B 两种仪器的定性重复性结果（保留时间重复性）和峰面积重复性结果基本一致，远优于品牌 A。赛里安 436C 的保留时间 RSD 值范围在 0.00%~0.03%，峰面积 RSD 值在 1.37~2.47%，品牌 B 的保留时间 RSD 值范围在 0.00~0.02%，峰面积 RSD 值在 0.72~3.92%。同时对图 4、5 和 6 对比可以看出品牌 A 和 B 中敌敌畏、甲胺磷和乙酰甲胺磷的峰形拖尾，赛里安 436C 所得峰形对称，优于其它两家仪器。

3.3 线性关系

本项目针对赛里安 436C 和品牌 B 进行了 5 个浓度点 9 种有机磷农药混标分析，对所得数据进行处理，建立校正曲线。

图 7 赛里安 436C 校正曲线

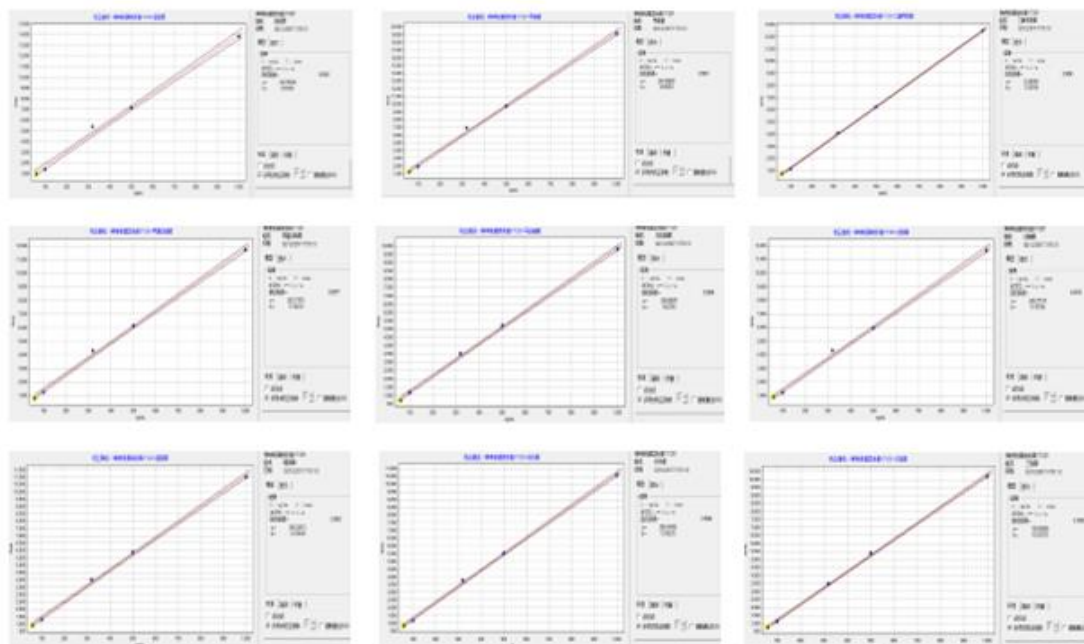
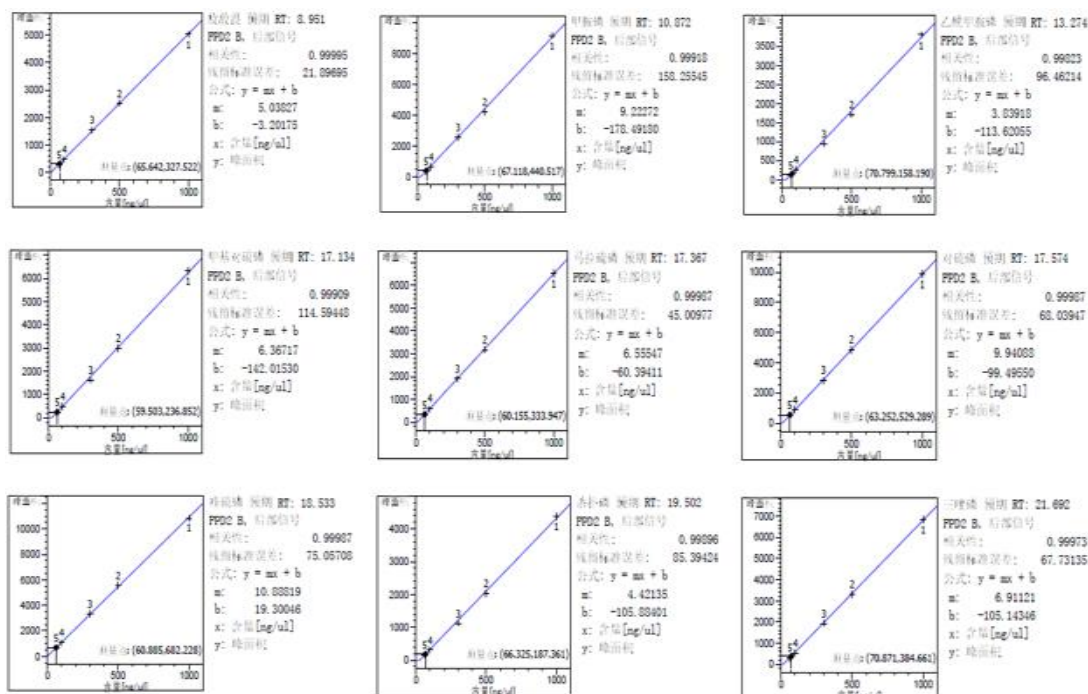


图 8 品牌 B 校正曲线



通过图 7 和图 8 对两种仪器 9 种组分校正曲线线性关系对比可知，品牌 B 略胜一筹，线性关系在 0.9982 ~ 0.9999 之间，赛里安 436C 线性关系在 0.9943 ~ 0.9998 之间。

4. 结论

通过上海天美公司生产的赛里安 436C 气相色谱仪同市场主流进口品牌 A 和 B 对 9 种有机磷农药（敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、杀扑磷、噻虫嗪、三唑磷）在检出限、重复性和校正曲线线性关系进行了试验对比。由于赛里安气相独特的 FPD 检测器设计，具有时间分辨、光学分辨和间歇燃烧等特点区别于常规的 FPD 检测器（只具备光学分辨），因此极大地提高了检测物质的选择性，降低本底噪声。在有机磷检出限指标上赛里安 436C 明显优于其它两家品牌仪器，检出限在 2.12 ~ 9.49 ng/mL 之间，同时对图 4、5 和 6 对比可以看出品牌 A 和 B 中敌敌畏、甲胺磷和乙酰甲胺磷的峰形拖尾，赛里安 436C 所得峰形对称，优于其它两家仪器。

在重复性（保留时间、峰面积）指标上赛里安 436C 和品牌 B 基本在同一水平远优于品牌 A，赛里安 436C 的保留时间 RSD 值范围在 0.00%~0.03%，峰面积 RSD 值在 1.37~2.47%，品牌 B 的保留时间 RSD 值范围在 0.00~0.02%，峰面积 RSD 值在

0.72~3.92%，品牌 A 的保留时间 RSD 值范围在 0.01%~0.08%，峰面积 RSD 值在 1.39~6.63%。在对 9 种有机磷农药校正曲线线性关系中对赛里安 436C 和品牌 B 进行了对比试验，赛里安 436C 线性关系在 0.9943 ~ 0.9998 之间，品牌 B 线性关系在 0.9982 ~ 0.9999 之间，品牌 B 略胜一筹。

综合以上分析，赛里安 436C 配置 FPD 检测器对有机磷农药检测在检出限、重复性、峰形对称度等方面具有明显优势，可为广大分析研究者在低浓度有机磷农残检测中提供更有力的分析测试仪器。