

# 工作场所空气中各类农药的测定方法

曾海龙 练慧勇 余翀天  
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

**关键词：**空气；有机磷；有机氯；拟除虫菊酯；气相色谱法。

## 1 目标

为贯彻执行《工业企业设计卫生标准》（GBZ 1）和《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2），特建立本方法。该方法是赛默飞依据工作场所有害因素职业接触限值配套的整体解决方案，用于监测工作场所空气中有机磷农药[包括久效磷(Monocrotophos)、甲拌磷(Phorate)、对硫磷(Parathion)、甲基对硫磷(Methyl parathion)、内吸磷(Demetom)、甲基内吸磷(Methyl demeton)、马拉硫磷(Marathion)、乙酰甲胺磷(Acephate)、乐果(Rogor, Dimethoate)、氧化乐果(Omethoate)、杀螟松(Sumithion)、异稻瘟净(Kitazin-p)、倍硫磷(Fenthion)、敌百虫(Trichlorfon)、敌敌畏(Dichlorvos,DDV)、乙酰甲胺磷(Acephate)和磷胺(Phosphamidon)等]、有机氯农药[包括六六六(Hexachlorobenzene)、滴滴涕(DDT, 2,2-bis(p-Chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane)等]、拟除虫菊酯类农药[包括氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯]等的浓度。本文参考国标方法《GBZ/T 160.76-2004 工作场所空气有毒物质测定有机磷农药》、《GBZ/T 160.77-2004 工作场所空气中有机氯农药的测定方法》、《GBZ/T 160.78-2007 工作场所空气有毒物质测定 拟除虫菊酯类农药》建立了环境空气中有毒物质农药类毛细管 GC-FPD、GC-ECD 测定方法，操作简单、重现性好、灵敏度高，适用于检测工作场所、环境空气和工业废气中农药的含量。

## 2 引言

为贯彻执行工业企业设计卫生标准和工作场所有害因素职业接触限值，我国制订了测定环境空气和室内场所有机磷、有机氯、拟除虫菊酯农药的标准方法，目前国标方法大多采用的填充柱气相色谱法测定，由于填充柱柱效低且空气中有机成分复杂，所以会带来定性定量的困难。本文采用毛细管色谱柱 TG-1701MS (30m×0.25 mm×0.25 μm)和 TG-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 建立了空气中有有机磷和有机氯、拟除虫菊酯农药测定方法，且分离效果好。

## 3 仪器

Thermo Scientific™ TRACE 1310 气相色谱仪，配 ECD/FPD 检测器，包括：

-分流/不分流进样口

-AI/AS 1310 自动进样器

Thermo Scientific Dionex Chromeleon™ 7 Version 7.2.1.5833 数据处理系统

## 4 耗材

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱TG-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) (P/N 26098-1420)

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱TG-1701MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) (P/N 26090-1420)

Thermo Scientific™ 不分流衬管 (P/N 453A1925)

Thermo Scientific™ 低流失进样口隔垫 (P/N 31303233)

Thermo Scientific™ 气相色谱进样口石墨垫 (P/N 290GA139)

Thermo Scientific™ 2mL进样小瓶 (P/N C4000-88W)

Thermo Scientific™ 2mL进样小瓶样品架 (5×10, C4012-25)

Thermo Scientific™ 10~100μL移液器 (JH91538)

Thermo Scientific™ 100~1000 $\mu$ L移液器 (JH91348)

## 5 试剂与标准品

5.1 试剂：正己烷、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、苯 (Fisher 试剂，均为色谱纯)；

5.2 农药标准物质：敌敌畏、异稻瘟净、毒死蜱、倍硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷、丙溴磷和三唑磷 9 中农药标准物质购于农业部环境保护科研监测所或德国 Dr.E 公司。六六六和滴滴涕 (农业部环境保护科研监测所)，浓度为 100 $\mu$ g/mL。氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯 (农业部环境保护科研监测所)，浓度为 100 $\mu$ g/mL。

## 6 标准工作曲线溶液的制备

6.1 量取 9 种有机磷单标标准液，混合后用乙酸乙酯逐级稀释成浓度为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5  $\mu$ g/mL，备用。

6.2 量取六六六和滴滴涕混标标准液，混合后用正己烷逐级稀释成浓度为 0.02、0.05、0.1、0.2 和 0.5 $\mu$ g/mL，备用。

6.3 量取氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯单标标准液，混合后用正己烷逐级稀释成浓度为 0.02、0.05、0.1、0.2 和 0.5 $\mu$ g/mL，备用。

## 7 检测原理

7.1 空气中的有机磷农药 (包括久效磷、甲拌磷、对硫磷、亚胺硫磷、甲基对硫磷、倍硫磷、敌敌畏 (DDV)、乐果、氧化乐果、杀螟松、异稻瘟净) 用硅胶管或聚氨酯泡沫塑料管采集，溶剂解吸后进样，经色谱柱分离，火焰光度检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

7.2 空气中气溶胶态的六六六和滴滴涕用玻璃纤维滤纸采集，正己烷洗脱后进样，经色谱柱分离，电子捕获检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

7.3 空气中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯用聚氨酯泡沫塑料采集，正己烷解吸后进样，经色谱柱分离，电子捕获检测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

## 8 样品制备

### 8.1 有机磷农药样品制备

硅胶管：将采过样的前后段硅胶分别倒入溶剂解吸瓶中，加入 2.0ml 丙酮 (用于氧化乐果、杀螟松、甲基对硫磷、亚胺硫磷、久效磷、异稻瘟净、倍硫磷等) 或 2.0ml 丙酮-苯混合液 (用于乐果)，封闭后，振摇 1min，解吸 30min。解吸液供测定。若解吸液中待测物的浓度超过测定范围，可用丙酮或丙酮-苯混合液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

聚氨酯泡沫塑料管：将采过样的两段聚氨酯泡沫塑料分别放入溶剂解吸瓶中，加入 2.0ml 无水甲醇，用玻璃棒将聚氨酯泡沫塑料按入无水甲醇中，解吸 30min。解吸液供测定。若解吸液中待测物浓度超过测定范围，可用无水甲醇稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

### 8.2 有机氯农药样品制备

向装有玻璃纤维滤纸的具塞刻度试管中，加入 10.0ml 正己烷，封闭后，超声洗脱 10min。洗脱液供测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用正己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

### 8.3 拟除虫菊酯类农药样品制备

将采过来的聚氨酯泡沫塑料放入溶剂解吸瓶中，加入 2.0mL 正己烷，用玻璃棒将聚氨酯泡沫塑料按入正己烷中，解吸 30min，摇匀，解吸液供气相测定。若样品液中待测物的浓度超过测定范围，可用正己烷稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

## 9 GC 条件

### 9.1 有机磷测定方法

色谱柱： Thermo Scientific™ TG-1701MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, PN: 26090-1420);  
升温程序： 80 °C (2min), 20°C/min to 260 °C (10min);  
进样口： 进样口温度为 220°C; 不分流进样, 进样量为 1μL;  
FPD 检测器： 检测器基座温度: 300°C; 池体温度: 150°C; 空气: 100mL/min;  
氢气: 70mL/min。  
载气： 高纯氮气 (99.999%), 恒流模式, 流速: 0.8 mL/min。

### 9.2 有机氯测定方法

色谱柱： Thermo Scientific™ TG-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, PN: 26098-1420);  
升温程序： 100 °C (1min), 25°C/min to 280 °C (2min);  
进样口： 进样口温度为 250°C; 不分流进样, 进样量为 1μL;  
ECD 检测器： 检测器温度为 300°C; 尾吹气 (高纯氮气): 15mL/min。  
载气： 高纯氮气 (99.999%), 恒流模式, 流速: 1.2 mL/min。

### 9.3 拟除虫菊酯测定方法

色谱柱： Thermo Scientific™ TG-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm, PN: 26098-1420);  
升温程序： 100 °C (1min), 30°C/min to 300 °C (8min);  
进样口： 进样口温度为 250°C; 不分流进样, 进样量为 1μL;  
ECD 检测器： 检测器温度为 300°C; 尾吹气 (高纯氮气): 15mL/min。  
载气： 高纯氮气 (99.999%), 恒流模式, 流速: 1.2 mL/min。

## 10 保留时间、线性及 RSD

配置有机磷和有机氯、拟除虫菊酯农药标准溶液工作曲线, 各浓度均为分别为: 0.02、0.05、0.1、0.2 和 0.5μg/mL, 考察各组分的线性。实验结果表明 9 种有机磷、8 种有机氯、4 种菊酯在 0.02~0.05 μg/mL 线性关系良好, 相关系数均大于 0.99。对 0.2μg/mL 标准品连续进样 6 针, RSD 在 0.82%~3.91%之间, 重复性良好。(见表 10-1~10-3)。

表 10-1 有机磷农药保留时间、线性结果

编号	中文名称	保留时间 (min)	线性范围 (μg/mL)	线性相关系数 R <sup>2</sup>
1	敌敌畏	8.54	0.02~0.5	0.9999
2	异稻瘟净	12.21	0.02~0.5	0.9999
3	毒死蜱	13.09	0.02~0.5	0.9999
4	倍硫磷	13.36	0.02~0.5	0.9999
5	马拉硫磷	13.41	0.02~0.5	0.9998
6	杀螟硫磷	13.60	0.02~0.5	1.0000
7	水胺硫磷	14.25	0.02~0.5	0.9999
8	丙溴磷	15.17	0.02~0.5	0.9999
9	三唑磷	18.70	0.02~0.5	0.9997

表 10-2 有机氯农药保留时间、线性及 RSD 结果

编号	化合物名称	保留时间 (min)	线性相关系数 (R <sup>2</sup> )	RSD (%), n=6
----	-------	------------	--------------------------	--------------

1	a-666	6.985	0.99287	0.82
2	b-666	7.208	0.99529	1.05
3	r-666	7.278	0.99323	0.85
4	q-666	7.472	0.99561	1.07
5	4.4'-DDE	8.967	0.99193	0.83
6	4.4'-DDT	9.385	0.99291	0.97
7	4.4'-DDD	9.443	0.99868	1.85
8	2.4'-DDT	9.798	0.99969	2.83

表 10-3 拟除虫菊酯农药保留时间、线性及 RSD 结果

编号	化合物名称	保留时间 (min)	线性相关系数 (R <sup>2</sup> )	RSD (%), n=6
1	氯氰菊酯-1	10.532	0.99982	2.36
2	氯氰菊酯-2	10.595	0.99982	2.91
3	氯氰菊酯-3	10.690	0.99982	2.04
4	高氰戊菊酯	11.455	0.99892	2.50
5	氰戊菊酯	11.663	0.99726	2.72
6	溴氰菊酯-1	12.057	0.99699	1.93
7	溴氰菊酯-2	12.318	0.99423	3.91

## 11 典型色谱图

图 11-1~11-3 分别是标准品色谱图，从图 1 可以看出有机磷和有机氯、拟除虫菊酯农药在毛细管色谱柱 TG-1701MS 和 TG-5MS 上完全分离。

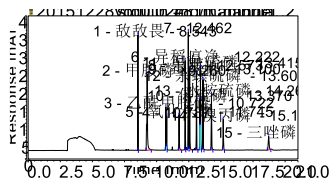


图 11-1 有机磷标准品色谱图 (混标浓度为 0.02μg/mL)

