

文章编号: 1003-8701(2000)06-0029-03

农药分析方法的现状及展望

王义生, 刘洪涛

(吉林省农业科学院植物保护研究所, 吉林 公主岭 136100)

摘要: 综述了农药的化学分析和仪器分析的研究进展, 重点讨论了化学和仪器的联合分析、仪器之间的联用及其多元化发展, 为农药分析提供了广阔前景。

关键词: 农药; 分析方法; 现状; 展望

中图分类号: S 482.05

文献标识码: A

1 农药分析方法的进展

农药原药和制剂的分析方法与农药的发展历史、分析化学学科本身有密切关系, 随着分析研究的进展, 农药分析的方法在不断改善, 虽然在整个分析中常规化学分析所占的份额逐步减少, 但在整个分析中有着不可取代的地位。

早期应用无机农药时期, 主要使用重量法和滴定法测其含量和理化性质。随着农药种类的繁多, 常规的化学分析在六七十年代占据着主要位置。由于常规的化学分析不需要特殊的仪器, 实验费用低, 现在仍在一般实验室占据主要地位。由于溶剂及实验处理的改进, 精确度和准确度有了很大提高。如采用三乙胺代替氢氧化钠滴定亚磷酸二甲酯的酸度, 碱解法测定亚磷酸二甲酯的含量^[1]。磺酸盐法中由甲醇代替乙醇等能减少实验误差。在滴定分析领域, 氧化还原滴定所占比重较大, 由于极谱利用了氧化还原的性质, 且极谱具有较高的速度和准确度, 所需样品量少和灵敏度高等优点, 氧化还原滴定被取代了一部分。现在极谱法的灵敏度甚至可以达到 10^{-11} mol/L^[2], 此方法互补了其他方法的不足。

常用的极谱分析方法有示波极谱^[3]、方波极谱^[4]和差分脉冲极谱法; 现在推出方波伏安法(SWV), 又称现代方波极谱法^[5], 是一种多功能、快速、高灵敏度和高效能的电分析方法; 并相继出现了方波库仑法(SWVC)、多方波伏安法(MSWV)^[6]、积分多方波伏安法(TMWV)和叠式方波伏安法(Δ SWV)^[7]等。在极谱使用方面, 50年代 Barker 等提出了 swp, 使用的是结构复杂、性能不稳且价格昂贵的极谱仪, 其后, 不少专家进行了设计和改进。70年代末, SWV 仪器有质的飞跃, 体现在以微机为基础, 配置数据处理系统。由于化学计量方法在 SWV 上的应用, 使得其在峰形改善、重叠峰分离、背景扣除和噪音消除方面都得到明显进步^[8], 在农药测试领域形成了一种新的方法和手段。

在滴定分析中, 电位滴定的理论基础和实践经验也得到了长足的发展。研究主要集中在电极研制^[9], 即新技术的开发和电化学、电催化的理论研究。低信膜比条件下金膜电极电

收稿日期: 2000-03-03

作者简介: 王义生(1973-), 男, 吉林省公主岭市人, 吉林省农科院植保所助理研究员, 从事农药分析方法研究。

位分析法^[10]已在应用中。

电位滴定分析虽取得突飞的发展,但在农药分析领域并没有多大的延伸,仍停留在七八十年代水平,但其理论和实践的发展对农药分析仍有很大参考意义。

根据农药本身的化学性质,常规化学分析发展到发光分析(根据化学反应产生辐射光强度来确定物质含量的分析方法),其优点是灵敏度高,不需外来光源,避免了瑞利散射和拉曼散射等噪音,与酶法反应结合检测限可达 120 个分子^[11]。随着化学分析的发展,利用农药的特殊理化性质来分析将占主导地位。

在仪器分析上,除以上极谱法及电位滴定,60 年代开始使用紫外和红外分光光度法,大多数农药为芳香族化合物,化合物本身或其衍生物在可见紫外区都有吸收峰。在农药分析上配合薄层法净化,既可用于测定原药及制剂中有效成分含量^[12],也可测定农药残留量及痕量农药^[12]。红外光谱法(IP)目前很少用于定量分析,主要用于鉴定分子结构,并常和核磁共振相配合,作为定性鉴定的主要工具。

在农药与杂质的分离上,薄层色谱(TC)的介入,使农药的分析极大地排除了杂质的干扰。薄层色谱与其它方法的联用,拓展了农药的分析领域,如薄层层析—电位滴定^[13]、薄层—电泳和薄层紫外^[14]。60 年代后期,气相色谱(GC)在农药分析中越来越普遍,由于其分离效能高、分析速度快、分离和测试一次完成等优点,对农药的分析具有重要的现实意义,在用法上,主要有归一化法、内标法和外标法。随着应用的扩展和应用水平的进一步提高,主要表现在检测器、柱处理及进样装置上。已相应开发出的化学发光检测器、N/P 检测器、新脉冲放电 He 离子检测器、ICP(AED)检测器、磷光检测器以及多个联用检测器等,在现实中应用最多的是以前开发的热导检测(TCD)、氢焰离子化检测器(FID)和电子捕获检测器(ECD)。在 GC 柱方面,新型的多孔高聚生物柱、键合水相柱和手性柱等已有相应的论文报道,在实践上,混合农药的多含量一次性分析已较普遍^[15,16],极大地缩短了分析时间。

高效液相色谱(HPLC)的分离是在室温和较低温度下进行的,弥补了气相色谱在高温条件下对部分农药的限制,彼此形成互补的方法。在最近几年的分析方法中,HPLC 法已占很大比重,使用固定进样环和自动进样装置,使用 HPLC 法测定结果的重现性可达到气相色谱法(GC)的内标水平。目前此两种方法是农药常量分析中用得最多的,而分析仪器我国主要是进口。

HPLC、LC、TC、TLC 的分析对象从成分含量发展到研究立体、异构体、对映体手性等分子特性的研究,为农药的开发开阔了视野。

毛细管电泳(CE)和毛细管色谱(CEC)为生物农药的分析、检测提供了强有力的分析手段,弥补了上述各种方法对大分子农药特别是转基因生物农药的分析限制。毛细管电泳—电化学检测(CE—ECD)^[17]自 80 年代问世以来,已迅速成为生物农药及有机助剂的重要分离分析方法。现在用 CE 测定在水中或生物中极性农药残留,已达到 0.2×10^{-9} 水平,可在 20 mm 内得到有 16 个土壤中的多环芳烃的全部分离谱图,CEC 已被称为一种新的电分离技术,它可以被看作是 CE 和 HPLC 的进一步结合。目前的数据表明,同样是反相型的分离,CEC 的柱效是标准反相 HPLC 的 5~10 倍,是一种重要的分离分析方法。

在联用技术上,常规化学分析与仪器之间的联用,使噪音更小。色谱联用(GC—MS)经过 50 年左右的发展,仪器及分析手段已相当先进。GC—MS、HPLC—MS 联用发挥了色谱法高分离能力,又发挥了质谱法的高鉴别能力。目前,LC—MS、HPLC—I cp/ms、FT—MS 以及 SFE—GC、SFE—SPC^[18]的在线联用,已相当广泛和深入,为农药的开发及产品检测铺垫了技

术基础。

2 农药分析方法的展望

农药分析已不单纯表现在化学分析和仪器分析上,更多的是技术上的联用,即将质谱和核磁作为检测器与其它光谱技术或分离技术结合起来,以弥补其它技术在定性方面的不足,这仍将是目前及将来一段时期的研究发展方向。色谱分离的高选择性与化学发光检测的高灵敏度相结合是一种很有前途的联用技术。农药本身分析研讨的内容,不仅是成分含量及简单的理化性质的分析,全方位的测定已被农业发展和环保现状提出更高的要求。在我国普通的农药科研单位及生产企业,其设备装置、分析水平仍很落后,影响着我国农药质量和开发速度。

总之,农药的分析技术随着现代分析技术的发展,正逐渐向检测器多元化、数据处理多维化和仪器的快速、自动、微型化发展,而联用技术是目前主要的研究和实践推广领域。

参考文献:

- [1] 曾 鸣,委汝泉. 滴定法测亚磷酸二甲酯含量的改进[J]. 农药,1997(4):19-20.
- [2] 钱传范. 农药分析[M]. 北京:北京农业大学出版社,1992,178-179.
- [3] 孟昭仁,等. 方波极谱滴定法测定生物碱氢酸盐类药物[J]. 分析测试学报,1997,6(2):63-64.
- [4] 袁立. 仪器分析[M]. 长春:吉林科学技术出版社,1987,33-39.
- [5] 杨晓云,等. 现代方波伏安法[J]. 分析测试学报,1998,(17)3:80-83.
- [6] Fatouros N, et al. *Electroanal Chem and Interfacial Electrochem*. 1986, 213(1):1.
- [7] 莫金垣. 叠式方波伏安法及其卷积和导数[C]. 第四届全国电分析化学学术会议论文集. 上海:上海交通大学出版社,1990,58.
- [8] 詹 淳. 现代阶跃伏安法电容电流的研究[C]. 中山大学硕士论文集,1996.
- [9] 徐文铜,等. 电位法测定异价阳离子通过阳离子交换膜时的选择透过性[J]. 分析化学,1997(4):442-445.
- [10] 阮湘元,等. 低信膜比条件下金膜电极电位溶出分析法研究[J]. 分析测试学报,1998(5):13-16.
- [11] 何治柯,等. 化学发光分析进展[J]. 分析测试学报,1997(1):72-80.
- [12] 钱传范. 农药分析[M]. 北京:北京农业大学出版社,1992,17-18.
- [13] 罗玉萍,张 敏. 薄层层析-电位滴定法测定恶霉灵含量的研究[J]. 农药,1997(2):29-30.
- [14] 李 楠,等. 薄层-紫外分光光度法分析辛-灭乳油中灭多威含量[J]. 农药,1997(2):24-25.
- [15] 朱鲁生,等. 气相色谱法分析辛硫磷、水胺硫磷、灭多威混合农药[J]. 农药,1997(8):26-27.
- [16] 季国旭,等. 40%甲基对硫磷、顺式氰菊酯乳油气相色谱分析[J]. 农药,1997(8):24-25.
- [17] 胡 深,等. 毛细管电泳化学检测[J]. 分析测试学报,1997,16(6):70-74.
- [18] 梁延寿. SFE-填充柱SFC联用体系在生药分析中的应用[J]. 药物分析杂志,1996(6):60.