

计算机拟合技术优化氯氰菊酯 GC 检测条件的研究

万俊杰¹, 余煜棉¹, 夏 莲¹, 赖子尼²

(1. 广东工业大学 测试中心, 广东 广州 510090; 2. 广州珠江水产研究所, 广东 广州 510380)

摘要: 借助均匀设计法合理安排试验及应用计算机拟合技术科学地进行了氯氰菊酯的毛细管气相色谱检测条件的设计与优化的研究, 建立了相关的数学模型. 成功地求出了柱温 258.8 °C、压力 17.3 Pa 时能够满足出峰时间快、峰型好的气相色谱检测条件, 优化色谱条件的方法具有广泛的应用价值.

关键词: 氯氰菊酯; 气相色谱; 计算机拟合技术; 检测条件

中图分类号: O657. 7⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2004) 02-0028-05

拟除虫菊酯类农药在第三代农药中的生产量最大, 由于具有杀虫谱广、施用量小、速效、持效期长而低毒等特点, 已被广泛地应用在农业、林业、园艺业、公众健康和家居中. 氯氰菊酯 (cypemethrin) 商品名称: 安绿宝、兴棉宝、灭百可、赛波凯等. 化学名称: α - 氰基- (3- 苯氧苄基) (IRS) - 1R, 3R- 3- (2, 2- 二氯乙烯基) - 2, 2- 二甲基环丙烷羧酸酯. 氯氰菊酯是一种胃毒性、触杀性杀虫剂, 可用于棉花、果树、蔬菜、葡萄、烟草和其它作物, 有效地防治多种害虫, 特别是叶食性和果食性的鳞翅目和鞘翅目害虫. 迄今为止对氯氰菊酯的分析检测方法已有报道, 如液相色谱法、气相色谱法、化学分析法、薄层层析法等, 但对氯氰菊酯类农药气相色谱检测条件的优化的文章没有报道. 本文将利用均匀设计试验法对氯氰菊酯的气相色谱检测条件进行优化, 并利用计算机多元拟合技术, 求出出峰时间、出峰面积与温度和压力之间的数学模型, 进而确定最佳色谱条件. 本文提出优化色谱条件的手段和方法在其他类型样本的色谱条件的优化上有广泛的应用价值.

1 仪器及试剂

安捷伦 PLUST- 6890 气相色谱仪, μ - ECD 检测器.

氯氰菊酯: 0.1 mg/mL, 介质石油醚, 农业部环境保护科研监测所研制, GSB. G23032- 92 国标液.

石油醚: 分析纯, 汕头市光华化学厂提供, 60~ 90 °C 沸程.

2 标准溶液的配制

取质量浓度为 0.1 mg/mL 氯氰菊酯 0.01 mL, 于 10 mL 容量瓶中, 用石油醚定容, 再从混和

收稿日期: 2003-01-06

基金项目: 国家基础公益项目资助(2001. BID10088)

作者简介: 万俊杰(1975-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测.

液中取出 1 mL 溶液于 10 mL 容量瓶中, 用石油醚定容待用. 氯氰菊酯的质量浓度为 0. 01 $\mu\text{g/mL}$.

3 均匀设计试验及模型的推求

为了能用较少的试验次数获取较多的信息, 本文选择了均匀设计试验法去安排温度和压力两因素的试验. 我们选择 $U_5(5^4)$ 表安排两因素五水平的试验 5 次, 重复试验 1 次. 表 1 是对应于均匀设计实验安排表.

3.1 出峰时间的优化

按表 1 的条件, 对两个平行试样进行了 5 个试验, 表 2 是 5 次出峰时间的测定结果. 利用计算机拟合技术来求出出峰时间与温度和压力之间的数学关系(表 3), 该表求出的线性和非线性模型是出峰时间(Y)(min)与温度(X_1)($^{\circ}\text{C}$)和压力(X_2)(Pa)之间的数学模型. 用表 1 的试验条件代进两种模型中, 可求出峰时间值, 再与测量的结果相比可求得回代准确率. 表 4 为模型 (1) 和 (2) 的 5 次不同水平试验的回代准确率.

由表 4 可知, 非线性模型试验结果的回代准确率为 100. 93%, 而变化幅度为 100. 01% ~ 104. 57%, 相对标准偏差为 4. 66%, 远优于线性模型的回代准确率为

97. 12%、变化幅度为 50. 42% ~ 122. 24%、相对标准偏差为 30. 11%. 可以看出非线性模型远比线性模型好, 且该模型的预报能力较强. 本文选定式 (2) 的函数作为所求的模型. 分别对式 (2) 求温度(X_1) 和压力(X_2) 的偏导数, 求出其极值分别为 $X_1=258.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $X_2=1.9\text{ Pa}$. 而图 1 和图 2 是出峰时间分别同温度和压力之间的关系曲线(图中的纵坐标值是相对值, 因为它没有考虑到另一个 X 对 Y 的影响). 从图中可以看出它们呈非线性关系, 其极值确与对式 (2) 求偏导得出的值相同.

从图 1 中可以看出温度在 220~ 258. 8 $^{\circ}\text{C}$ 之间时, 随着温度的增加出峰时间变短明显; 在 250~ 258. 8 $^{\circ}\text{C}$ 时, 出峰时间变短缓慢, 并到最小值; 大于 258. 8 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度的增加出峰时间变长, 所以最佳温度为 258. 8 $^{\circ}\text{C}$. 从图 2 中可以看出在 0~ 1. 9 Pa 区间, 随着压力增加出峰时间变化不大, 在大于 1. 9 Pa 的区间随着压力的增加出峰时间变短. 如果我们希望尽快出峰以节省检测时间, 可以在应用的范围内存选较大的压力, 且越大越好.

表 1 均匀设计试验安排

因素	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/Pa
水平 1	220. 0	16. 0
水平 2	230. 0	22. 0
水平 3	240. 0	13. 0
水平 4	250. 0	19. 0
水平 5	260. 0	25. 0

表 2 不同温度和压力条件下氯氰菊酯的出峰时间 min

	1	2	3	4	5
平行样 1	26. 902	13. 833	16. 214	8. 703	4. 683
平行样 2	27. 642	13. 828	16. 192	8. 081	4. 674
平均值	27. 272	13. 831	16. 203	8. 077	4. 678

表 3 出峰时间和压力之间的关系模型

模 型	函 数 关 系
线 性	$Y=1.28\times 10^2-0.44X_1-0.49X_2$ (1)
非线性	$Y=4.48\times 10^4-336.47X_1+0.65X_1^2+6.42X_2-1.69X_2^2$ (2)

表 4 两种模型的 5 次试验的回代准确率 %

模型	1	2	3	4	5	平均值	相对标准偏差
线 性	88. 75	122. 24	104. 64	119. 56	50. 42	97. 12	30. 11
非线性	100. 01	100. 02	100. 02	100. 04	104. 57	100. 93	4. 66

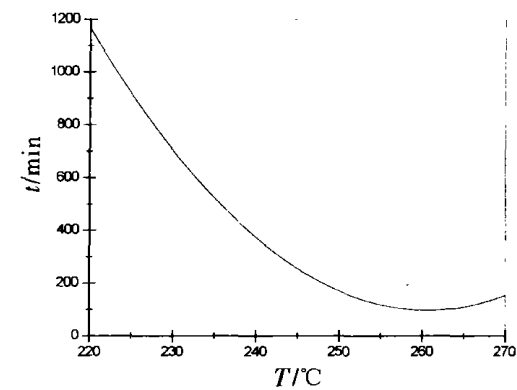


图 1 出峰时间与温度之间的关系图

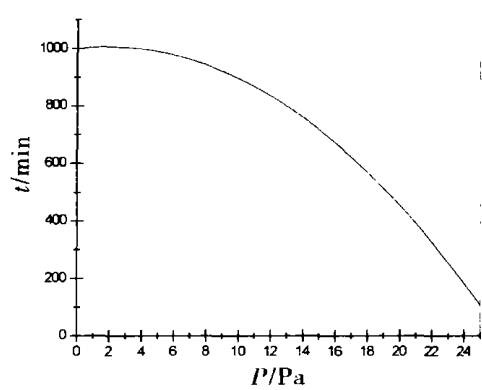


图 2 出峰时间与压力之间的关系图

3.2 出峰面积与温度和压力之间的关系

出峰面积与温度和压力的关系, 也进行 5 次试验, 每次试验用两个平行样进行测定, 不同条件下的峰面积与温度和压力的关系的试验结果见表 5. 利用计算机拟合技术求出出峰时间和压力之间的数学关系(表 6). 该表列出了所得峰面积与温度和压力之间的数学关系. 表 7 为模型(3)和(4)的 5 次不同条件试验的回代准确率.

同理其最佳模型仍然是非线性模型, 这个模型的试验回代准确率为 100. 22%, 优于线性模型的 395. 62%, 且其准确率的标准偏差甚小, 可见模型的预报能力很强, 是个较理想的模型. 本文选择式(4)为所求的面积与温度和压力间的模型. 分别对式(4)求温度(X_1)和压力(X_2)的偏导数, 求出其极值分别为 $X_1=265.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $X_2=17.3\text{ Pa}$. 而图 3 和图 4 是出峰面积分别同温度和压力之间的关系曲线. 从图中可以看出它们呈非线性关系, 其极值确与对式(4)求偏导得出的值相同.

从图 3 中可以看出在小于 $265.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间, 随着温度增加出峰面积增加, 在大于 $265.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的区间随着温度的增加出峰面积变小, 也就是说对于出峰面积而言最佳温度值为 $265.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. 从图 4 中可以看出压力小于 17.3 Pa 时, 随着压力的增加出峰面积增加, 大于 17.3 Pa 时, 压力的增加使出峰面积减小, 所以最佳压力为 17.3 Pa .

表 5 不同温度和压力条件下氯氰菊酯的峰面积 $\times 10^7$

	1	2	3	4	5
平行样 1	0. 95101	1. 20226	1. 60674	1. 83742	1. 82022
平行样 2	1. 00238	1. 46336	1. 60674	1. 89196	1. 92527
平均值	0. 97669	1. 33781	1. 64072	1. 86469	1. 87274

表 6 出峰时间和压力之间的关系模型

模型	函数关系
线性	$Y=-4.28\times 10^4+2.54\times 10^5X_1-1.49\times 10^5X_2$ (3)
非线性	$Y=-3.30\times 10^8+2.60\times 10^6X_1-4.90\times 10^3X_1^2+5.66\times 10^5X_2-1.64\times 10^4X_2^2$ (4)

表 7 两种模型的 5 次试验的回代准确率 %

试验序号	1	2	3	4	5	平均值	相对标准偏差
线性	547.78	412.26	359.79	325.42	332.84	395.62	23.16
非线性	99.90	101.00	99.91	100.10	100.20	100.22	2.03

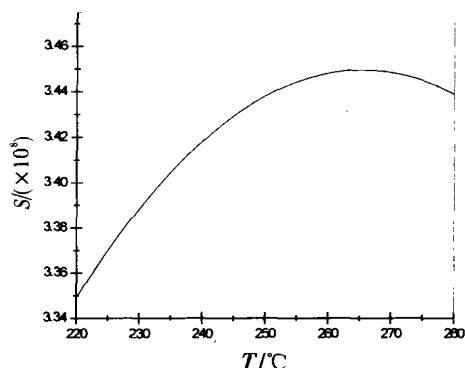


图3 峰面积(相对值)与温度之间的关系图

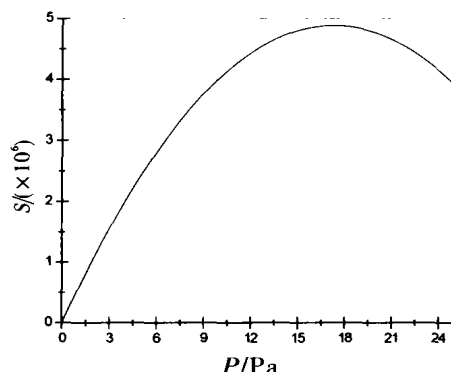


图4 峰面积(相对值)与压力之间的关系图

4 优化检测条件的确定

1) 根据出峰时间和温度的数学模型可以看出, 在温度 $T \leq 258.8$ °C 时, 出峰时间随着温度的增加变小, 也就是说, 在温度 $T \leq 258.8$ °C 时, 温度越高, 出峰越快. 在温度 $T \geq 258.8$ °C 时, 温度的增加对出峰时间的影响已经不是很大, 相反, 还有所减慢. 所以最佳出峰温度应该为 258.8 °C.

2) 根据出峰时间和压力的数学模型可以看出, 在压力为 1.9 Pa 时, 出峰时间最慢, 而选择压力 $P \leq 1.9$ Pa 时, 因载气流速不够大, 可能导致物质残留在炉中, 所以不易采用. 一般采用压力 $P \geq 15$ Pa, 当压力 $P \geq 15$ Pa 时, 随着压力的增大, 出峰时间缩短. 但一般气相色谱可以应用的最大压力为 25 Pa, 所以压力一般不可以大于 25 Pa, 如果仅考虑出峰时间, 可以选择压力为 25 Pa.

3) 根据峰面积和温度的数学模型可以看出, 在温度为 265.3 °C 时, 峰面积最大, 峰型最好, 灵敏度最高.

4) 根据峰面积和压力的数学模型可以看出, 在压力为 17.3 Pa 时, 峰面积最大, 出峰最好, 灵敏度最高.

5) 综合考虑出峰快慢和灵敏度高低两种因素, 最佳的压力值为 17.3 Pa. 这时出峰时间稍微长些, 但测定灵敏度最高; 从图中可以看出在 258.8~270 °C 之间, 测定灵敏度的变化很小, 所以在此温度范围内选取哪一个温度值都可以. 考虑到温度高会使柱子寿命降低, 我们选择 258.8 °C 为最佳温度.

5 结论

本文讨论了应用计算机技术对氯氰菊酯的气相色谱条件进行优化, 得出了最佳的氯氰菊酯的气相色谱检测条件: 温度为 258.8 °C, 压力为 17.3 Pa. 同时, 用均匀设计法安排试验、用回归技术推求数学模型、用对模型求导的方法求试验极值的手段和方法对其它类型样本检测条件的优化同样具有参考价值.

参考文献:

- [1] 黄小维, 陈军, 柳艳, 等. 毛制品中防虫蛀剂氯氰菊酯萃取、净化条件的研究[J]. 苏州丝绸工学院学报, 2000, 20(1): 43-50.

- [2] A Colum, S C idenas, M Gallego, et al. Semiautomatic multiresidue gas chromatographic method for the screening of vegetables for 25 organochlorine and pyrethroid pesticides[J]. Analytica Chimica Acta. 2001, (436): 153-162.
- [3] David Emlyn Hughes, Keith E Gunton. Representing Isocratic multicomponent solid-phase extraction data by an extension of liquid-liquid extraction theory[J]. Anal Chem. . 1995, (67): 1194-1196.
- [4] GB/T 17332- 1998, 食品中有机氯和拟除虫菊酯类农药多种残留的测定[S].
- [5] GB/T 14929. 4- 1994, 食品中氯氟菊酯、氰戊菊酯和溴氟菊酯残留量测定方法[S].

The Study of Optimization of Capillary Gas Chromatographic Detection Conditions of Cypermethrin by the Computer Pattern Recognition(CRP) Technology

WAN Jun-jie¹, YU Yu-mian¹, XIA Lian¹, LAI Zi-ni²

(1. The Testing Centre, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China;

2. Guangzhou Pearl River Fisheries Research Institute, CAFS, Guangzhou 510380, China)

Abstract: The even design examination and computer technology are applied to the study on design and optimization of capillary gas chromatographic detection conditions, and mathematic model is established in the article. The capillary gas chromatographic detection conditions—temperature is 258.8℃ and pressure is 17.3Pa—that can satisfy apex speed and well-shape are successfully obtained. Also, the detection conditions have extensive value in use.

Key words: cypermethrin; gas chromatographic; computer pattern recognition(CRP) technology; detection conditions

(上接第 27 页)

Application of Kalman Filtering Method in HPLC for Xylene Isomer

DONG Feng-qiang, YU Yu-mian, LIU Chun-ying, ZHANG Jun-hao

(Analytical Testing Center, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: In this research, Kalman filtering mathematical methods are introduced to determine xylene isomers and the differentiation for xylene isomers chromatographic overlapping peak under certain experimental condition was studied. N2000 chromatographic working-station are used to collect data. Then, these data are made to be some matrix. The result is obtained to operate these matrix in a Kalman filtering program. The result shows that the average rate of recovery of every component reaches 91.1%~107.5% and RSD is 3.6%~8.3%.

Key words: xylene isomers; the differentiation of chromatographic overlapping peak; Kalman filtering method