

气相色谱法同时测定土壤中毒死蜱、乙草胺和丁草胺残留量

Determination of Residue of Chlorpyrifos, Acetochlor and Butachlor in Soil by GAS Chromatography

黄碧燕, 韦宇宁, 李小夏, 谭运妹, 梁金英, 杨文武

HUANG Bi-yan, WEI Yu-ning, LI Xiao-xia, TAN Yun-mei, LIANG Jin-ying, YANG Wen-wu

(广西农业环境监测管理站, 广西南宁 530022)

(Guangxi Agriculture Environmental Monitoring Management Station, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:通过改进样品前处理方法及加标回收验证试验,建立以乙腈为提取剂,超声快速提取,固相萃取净化,氮吹浓缩,气相色谱仪 ECD 检测器测定土壤中毒死蜱、乙草胺、丁草胺残留量的方法。研究结果表明,土壤中毒死蜱、乙草胺、丁草胺在 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 种添加水平下平均回收率分别是毒死蜱 110.7%、99.1%、96.6%,乙草胺 96.6%、97.94%、100.5%,丁草胺 91.8%、93.0%、93.9%;变异系数范围分别为 6.2%~10.3%,7.9%~10.4% 和 5.9%~9.6%;最低检测浓度分别为 $0.0008\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.0036\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.0029\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该方法准确度、精密度高,重现性好,能达到农药残留量检测要求。

关键词:气相色谱法 土壤 毒死蜱 乙草胺 丁草胺 残留量

中图分类号:O657.71 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0255-03

Abstract: By pretreatment improvement and recoveries test, a method for determination of chlorpyrifos, acetochlor and butachlor in soil samples, which were rapidly extracted by ultrasonic with acetonitrile as extractant, purified by solid phase extraction, concentrated by nitrogen-blowing, and determined by GC ECD detector was established. When adding chlorpyrifos, acetochlor and butachlor at concentration of $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the average recoveries for the chlorpyrifos were 110.7%, 99.1%, 96.6%, acetochlor were 96.6%, 97.94%, 100.5%, butachlor were 91.8%, 93.0%, 93.9%. The relative standard deviation of chlorpyrifos, acetochlor and butachlor ranged from 6.2% to 10.3%, 7.9% to 10.4% and 5.9% to 9.6%. The limits of detection were $0.0008\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0036\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.0029\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The method is accuracy, precision and reproducibility, which meet the requirement of pesticide residue testing.

Key words: GC, soil, chlorpyrifos, acetochlor butachlor, residues

毒死蜱是应用广泛的有机磷杀虫剂之一,可有效防治粮食、苹果、蔬菜等多种作物的百余种害虫,还可以用来防治白蚁和蟑螂等^[1]。丁草胺和乙草胺是近年来在大田应用较多的除草剂之一^[2,3],灭除杂草效果好。随着农业生产的不断发展,毒死蜱、丁草胺和乙草胺在环境中的残留会直接污染土壤、地表

水和地下水,最终影响生态环境、农产品质量和人们的身体健康。

目前国内没有气相色谱法快速检测土壤中毒死蜱、丁草胺和乙草胺残留量的国标方法^[2~5],只有单独检测土壤中毒死蜱、丁草胺或乙草胺的非国标方法,而且这些方法前处理多是采用丙酮振荡提取,经高速离心、旋转蒸发仪浓缩后,用重蒸石油醚萃取。上述检测方法操作麻烦,步骤烦琐、费时,溶剂用量大,检测效率低,结果也不稳定,因此,寻求快速灵敏准确的检测方法已成为人们关注的热点。为了准确

收稿日期:2010-06-15

作者简介:黄碧燕(1964-),女,高级农艺师,主要从事农业环境监测与管理工

快速检测土壤中毒死蜱、丁草胺和乙草胺的残留量,我们以乙腈为提取剂,对土壤中毒死蜱、乙草胺、丁草胺进行超声快速提取,固相萃取净化,氮吹浓缩,用气相色谱仪 ECD 检测器来测定,并对该方法的准确度、精密度进行试验研究,取得了满意的结果。

1 实验材料与方法

1.1 仪器设备

Agilent-6890N 气相色谱仪 GC 双柱-双自动进样塔-双 μ -ECD 检测器及工作站,氮吹仪,超声波,旋涡混合器、电子天平及其他玻璃器具等。

1.2 药品试剂

毒死蜱、乙草胺和丁草胺的标准溶液,乙腈(分析纯)、正己烷(分析纯)、丙酮(分析纯)、氯化钠(分析纯)或食盐,佛罗里砂(Florisil(r))固相萃取柱(6 ml,1000 mg)。

1.3 样品采集与制备

参照 NY/T 395-2000 采集土壤样品后,捡去杂物,充分混匀,用四分法保留 500g 左右,过筛制成待测鲜样。不能及时检测时放入冰箱中冷冻保存。

1.4 样品提取与净化

准确称取 25 g 待测样于 150ml 具塞磨口三角瓶中,加入 50.0ml 乙腈,超声快速提取后过滤至装有 3~5 g 氯化钠(或食盐)的 100ml 具塞量筒中,剧烈振摇 1min,在室温下静置 10min 分层后,从 100 ml 具塞量筒中移取 10ml 上清液至 10ml 刻度离心管中,再放置 80℃ 水浴的氮吹仪上氮吹至近干,加入 2ml 正己烷待净化。

将佛罗里砂柱依次用 5.0ml(1+9)丙酮+正己烷、5.0ml 正己烷预淋洗,当溶剂液面到达吸附层表面时,立即倒入上述待净化溶液,用 15ml 刻度离心管接洗脱液,用 5.0ml(1+9)丙酮+正己烷冲洗离心管后淋洗佛罗里砂柱,重复一次。将接有淋洗液的 15ml 刻度离心管置于氮吹仪上,50℃ 水浴至小于 5ml,用正己烷定容至 5ml,在旋涡混合器上混匀,分取 1ml 自动进样样品瓶 2 瓶供上机待测。

1.5 仪器检测条件

检测器: ECD; 色谱柱: DB-1(30m × 0.25mm × 0.25 μ m), DB-17(30m × 0.25mm × 0.25 μ m); 柱温: 150℃(保持 2min)升温(6℃/min)至 270℃(保持 2min); 进样口温度: 200℃; 检测器温度: 320℃; 载气: 氮气,恒压设置,压力: 21psi(恒流设置,流速 1ml/min); 尾吹: 氮气,流速 60ml/min; 进样量: 1 μ l; 进样方式: 10:1 分流进样。

1.6 上机测定

1 μ l 双自动进样器同时进样,以双柱保留时间进行定性,以 DB-1 柱的样品溶液峰面积与标准溶液的峰面积进行定量。

1.7 定性与定量计算

1.7.1 色谱定性

双柱测得样品溶液中未知组分的保留时间(RT)分别于标准溶液在同一色谱柱上的保留时间(RT)相比较,如果样品溶液中某组分的两组保留时间与标准溶液中某一农药的两组保留时间相差都在 ± 0.05 min 内,则定性为该农药,否则不是该农药。

1.7.2 定量计算

样品中被测农药残留量以质量分数 ω 计,数值单位以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{V_1 \times A_1 \times V_3}{V_2 \times A_0 \times W} \times C_0 \quad (1)$$

式中, A_1 是试样溶液中组分峰面积; A_0 是标准溶液中组分峰面积; C_0 是标准溶液中组分的浓度(mg/L); V_1 是提取溶剂总体积(ml); V_2 是吸取用于检测的提取溶液的体积(ml); V_3 是定容体积(ml); W 是称取土壤样品的重量(g)。

最低检出限(LODs)计算公式:

$$\text{LODs}(\text{mg}/\text{kg}) = 3 \text{CN}/\text{S} \quad (2)$$

其中, C 是加标浓度; S 是信号值(峰高); N 是噪音值(噪音高)。

2 实验结果与分析

2.1 定性结果

配制浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙草胺、毒死蜱、丁草胺单一农药标准溶液和混合标准溶液,按照以上仪器检测条件,逐个进样,确定每种农药的保留时间,再分别进 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙草胺、毒死蜱、丁草胺的混合标准溶液,利用相对保留时间,确定乙草胺、毒死蜱、丁草胺在 DB-1 柱上的保留时间和出峰顺序,结果见谱图 1(A),在 DB-17 柱上的保留时间和出峰顺序见谱图 1(B)。

2.2 选取提取剂

选取丙酮、乙腈、石油醚为提取溶剂在同一土壤样品及蒸馏水中添加浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标准溶液做回收提取效果的比对试验。结果表明,采用乙腈为提取剂的提取回收效果最理想,提取溶剂用量少。

2.3 选择提取方法

以乙腈为提取剂,在同一土壤样品及蒸馏水中

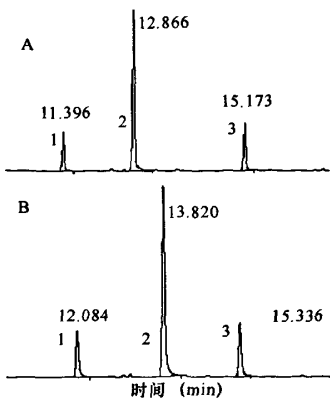


图1 混合标准溶液在DB-1柱(A)和DB-17柱(B)上的色谱

的添加浓度为 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标准溶液,分别采用超声波、匀浆机、振荡器及手摇振荡等提取方法进行对比试验研究。结果表明,采用超声波提取方法提取的回收率效果最满意,重现性最好。

2.4 选择净化方式

采用传统的液-液萃取、旋转蒸发浓缩和固相萃取、氮吹浓缩的方式进行比较试验,结果是固相萃取、氮吹浓缩方式的回收效果好,操作简单,溶剂用量少。

2.5 加标回收验证结果

分别将 $0.05\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 3个浓度水平的毒死蜱、乙草胺和丁草胺混合标准溶液添加到待测空白土壤样品中,以本方法进行各个水平3次重复的加标回收验证试验研究。研究结果见表1。

表1 加标回收验证研究结果

农药名称	添加水平 (mg/kg)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
乙草胺	0.05	96.63	7.97
	0.1	97.94	7.89
	0.5	100.49	10.40
毒死蜱	0.05	110.70	6.20
	0.1	99.07	6.35
	0.5	96.56	10.33
丁草胺	0.05	91.75	5.93
	0.1	93.00	8.60
	0.5	93.89	9.62

从表1可知,土壤中毒死蜱、乙草胺和丁草胺在3个添加水平的平均回收率分别是110.7%、99.1%、96.6%,96.6%、97.94%、100.5%和91.8%、93.0%、93.9%;变异系数分别为6.2%~10.3%,7.9%~10.4%和5.9%~9.6%。这表明,本方法可靠,准确度高,精密度高,能满足土壤中毒死蜱、乙草胺、丁草胺残留量的检测要求。

2.6 方法检出限

将 0.05mg/L 水平毒死蜱、乙草胺和丁草胺的混合标准溶液添加到待测空白土壤样品中按本方法进行方法最低检出限的测定,并按计算公式计算各个农药的最低检测浓度,结果见表2。

表2 方法最低检测浓度

农药名称	S (mm)	C (mg/kg)	N (mm)	LODs (mg/kg)
乙草胺	34.4	0.05	0.826	0.0036
毒死蜱	147.2	0.05	0.826	0.0008
丁草胺	43.0	0.05	0.826	0.0029

从表2可知,本方法检出限低,适用于土壤中乙草胺、毒死蜱和丁草胺残留量的检测。

3 结束语

本方法以乙腈为提取剂,采用超声波提取,应用固相萃取技术,氮吹浓缩,气相色谱仪ECD检测器同时测定土壤样品中毒死蜱、乙草胺和丁草胺残留量,具有操作简单、快速,溶剂少,成本低,准确度和精密度高,重现性好,检出浓度低等特点。该方法符合农药残留量检测要求,适用于大批或单个新鲜土壤样品中毒死蜱、乙草胺和丁草胺残留量的测定,与传统的液-液萃取、旋转蒸发浓缩以及单个农药残留量分别测定相比,能显著提高检测效率,节约检测成本,确保结果准确。

本方法也适用于气相色谱仪只带DB-1柱、单-ECD检测器时进行土壤样品中毒死蜱、乙草胺和丁草胺残留量的测定。

参考文献:

- [1] 韩畅,朱鲁生,王军,等. HPLC测定水体中毒死蜱及其有毒降解产物TCP[J]. 农业环境科学学报,2009,28(7):1552-1556.
- [2] 任仁.《斯德哥尔公约》禁用的12种持久性有机污染物[J]. 大学化学,2003,18(3):37-41.
- [3] 秦冬梅,龚勇. 水中莠去津、乙草胺残留量的检测方法的研究[J]. 农药科学与管理,2004,25(1):11-13.
- [4] 李卫建,聂志强,蔡彦明,等. 气相色谱法同时测定土壤中13种三嗪类除草剂残留量的方法研究[J]. 农业环境科学学报,2009,28(1):211-215.
- [5] Lucio F C Melo, Carol H Collins, Isabel C S F Jardim. High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH_2 and C_{18} solid-phase extraction materials[J]. Journal of Chromatography A,2005,1073:75-81.

(责任编辑:尹 闯)