

气相色谱法测定土壤中菊酯类农药残留

王英健

(辽宁石化职业技术学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要:以正己烷-丙酮混合溶剂(体积比为 1:1)为提取剂,采用 Florisil 柱净化、气相色谱电子捕获检测器测定土壤中菊酯类农药残留,优化了提取条件。4 种菊酯类农药在 0.010 mg/L ~ 1.00 mg/L 范围内线性良好,方法检出限为 0.005 mg/L ~ 0.010 mg/L,甲氰菊酯回收率为 85.2% ~ 103%,RSD 为 2.3% ~ 5.4%;氯氰菊酯回收率为 80.5% ~ 103%,RSD 为 2.8% ~ 6.7%;氰戊菊酯回收率为 80.2% ~ 103%,RSD 为 2.3% ~ 6.0%;溴氰菊酯回收率为 80.8% ~ 103%,RSD 为 2.4% ~ 6.2%。

关键词:菊酯类农药;气相色谱法;土壤

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2010)02-0055-03

Determination of Pyrethroid Pesticide Residue in Soil by GC

WANG Ying-jian

(Liaoning Petrochemical College of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China)

Abstract: 4 pyrethroid pesticides in soil were determined by GC/ECD with extraction of solution [V(hexane)/V(acetone) = 1:1] and purification of Florisil columns. By optimizing extraction condition the results showed good linearity; results showed good linearity ranging from 0.010 mg/L to 1.00 mg/L of 4 pyrethroid pesticides; detection limits of pyrethroid pesticides between 0.005 mg/L and 0.010 mg/L; spiked recoveries of fenpropathrin between 85.2% and 103%; RSD of fenpropathrin between 2.3% and 5.4%; spiked recoveries of cypermethrin between 80.5% and 103%; RSD of cypermethrin between 2.8% and 6.7%; spiked recoveries of fenvalerate between 80.2% and 103%; RSD of fenvalerate between 2.3% and 6.0%; spiked recoveries of deltamethrin between 80.8% and 103%; RSD of deltamethrin between 2.4% and 6.2%.

Key words: Pyrethroid pesticide; Gas chromatography; Soils

病虫害侵袭会造成农作物产量和质量降低,适量施用农药可提高产量,减少损失。菊酯类农药药效高,毒性低,分解快,残留少,用途广,对环境友好^[1],是广泛施用于农作物的一种杀虫剂^[2],然而施用后会有相当一部分进入土壤,造成环境污染。今采用气相色谱法测定土壤中菊酯类农药残留^[3-5],精密度与回收率均符合农药残留监测的要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司; SE 812 型氮吹仪,北京帅恩科技有限

责任公司; HY-5 型调速多用振荡器,江苏金坛市亿通电子有限公司; Florisil 柱,美国安捷伦科技有限公司; 10 μ L 微量注射器。

甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品,农业部环境保护科研监测所; 10.0 mg/L 菊酯类农药标准储备液:准确称取适量甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准品,分别用正己烷溶解、定容配制而成; 0.500 mg/L 菊酯类农药混合标准使用液:准确吸取甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯标准储备液各 0.5 mL 于 10 mL 容量

收稿日期: 2009-07-14; 修订日期: 2009-12-26

作者简介:王英健(1965—),男,辽宁锦州人,副教授,硕士,主要从事工业分析、水土保持、环境监测等教学、管理与科研工作。

瓶中,用正己烷定容;氟罗里硅土 (Florisil 100 目 ~ 180 目),于马弗炉 450 °C 灼烧 4 h;提取剂^[6]:正己烷/丙酮混合溶剂 (体积比为 1:1);正己烷、丙酮、无水硫酸钠 (于 550 °C 灼烧 4 h)、活性炭,均为分析纯。

1.2 色谱条件

电子捕获检测器; HP - 1701 石英毛细管柱 (25 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气、尾吹气为氮气 (纯度 > 99.999%);载气流量 1.0 mL/min;尾吹气流量 35 mL/min;柱温: 65 °C 保持 1 min,以 20 °C/min 升至 280 °C,保持 25 min;进样口温度 280 °C;检测器温度 300 °C;进样方式为不分流进样;进样体积 1 μL;外标法定量^[7]。

1.3 试验方法

1.3.1 提取

准确称取 10 g 土壤样品与 5 g 氟罗里硅土,于研钵中研细混匀,放入盛有 3 g 氟罗里硅土的萃取池中。加入 20 mL 提取剂,于 60 °C 和 10.3 MPa 条件下萃取 5 min,酌情可循环一次。

1.3.2 净化

用 Florisil 柱净化土壤样品。在 20 cm × 1 cm 玻璃柱中加入 4 g 氟罗里硅土和 1 g 活性炭,制作成 Florisil 净化柱,用少量提取剂淋洗,弃去预淋洗液。将土样提取液倒入 Florisil 净化柱,用 30 mL 提取剂淋洗,控制流量为 3 mL/min。收集淋洗液,加入少量无水硫酸钠干燥,于 60 °C 水浴中,用氮吹仪吹至近干,加入正己烷定容至 5.0 mL,供气相色谱分析。

1.3.3 标准曲线绘制

分别取菊酯类农药混合标准使用液 0.4 mL、0.8 mL、1.2 mL、1.6 mL、2.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,配制 0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.060 mg/L、0.080 mg/L、0.100 mg/L 标准溶液系列。分别进样 1 μL,测定峰面积,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线 (存在同分异构体的农药以所出峰的峰面积之和计)。

2 结果与讨论

2.1 空白试验

用氟罗里硅土代替土壤样品在相同的操作条件下做空白试验,结果甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯和溴氰菊酯均未检出,说明试验过程未引入干扰,满足痕量农药残留监测的要求。

2.2 提取条件优化

2.2.1 提取剂的选择

选择正己烷、丙酮、乙醚、石油醚,分别试验单一溶剂和混合溶剂的提取效果,结果表明混合溶剂效果更佳。确定正己烷/丙酮混合溶剂为提取剂,试验表明当正己烷和丙酮的体积比为 1:1 时,提取效果最佳。

2.2.2 提取温度的选择

在 60 °C、70 °C、80 °C、90 °C、100 °C 等温度条件下试验,结果表明,当提取温度为 60 °C 时,即能将菊酯类农药残留完全提取出来。将土壤样品与氟罗里硅土混合研匀后再提取,可提高提取效率。

2.3 气相色谱峰

用微量注射器取 4 种菊酯类农药混合标准溶液,注入气相色谱仪,在上述条件下测定,保留时间分别为:甲氰菊酯 5.334 min;氯氰菊酯 8.573 min、9.758 min、10.462 min、11.379 min;氰戊菊酯 18.126 min、21.214 min;溴氰菊酯 25.205 min。4 种菊酯类农药的色谱峰见图 1。

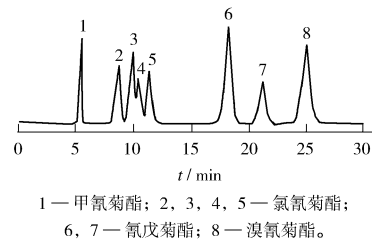


图 1 4 种菊酯类农药的色谱峰

Fig 1 Chromatogram of 4 pyrethroid pesticides

2.4 标准曲线与检出限

在上述试验条件下测定 4 种菊酯类农药混合标准溶液系列,绘制标准曲线,线性范围、回归方程与相关系数见表 1。

以 2 倍信噪比确定 4 种菊酯类农药的方法检出限,结果见表 1。

表 1 标准曲线与检出限

Table 1 Standard curves and detection limits

农药	线性范围 (mg·L ⁻¹)	回归方程	相关系数 r	检出限 (mg·L ⁻¹)
甲氰菊酯	0.010~1.00	$y = 2.41 \times 10^3 x + 1.65$	0.990 4	0.007
氯氰菊酯	0.010~1.00	$y = 2.92 \times 10^3 x - 2.16$	0.999 6	0.005
氰戊菊酯	0.010~1.00	$y = 2.33 \times 10^3 x - 4.49$	0.995 8	0.007
溴氰菊酯	0.010~1.00	$y = 1.84 \times 10^3 x + 3.10$	0.990 8	0.010

2.5 精密度与加标回收试验

称取适量土壤样品, 分别添加 0.010 mg/L、0.100 mg/L、1.00 mg/L 甲氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊

菊酯、溴氰菊酯标准溶液, 做加标回收试验, 每种质量浓度水平平行测定 5 次, 结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果

Table 2 Test results of precision and spiked recovery

农药	加标量 (mg · L ⁻¹)	回收率 / %					平均回收率 / %	RSD / %
		1	2	3	4	5		
甲氰菊酯	0.010	97.6	97.2	92.7	97.9	85.2	94.1	5.4
	0.100	97.2	95.3	91.9	92.0	93.6	94.0	2.3
	1.00	98.3	102	103	97.6	99.6	100	2.3
氯氰菊酯	0.010	86.4	97.1	80.5	83.6	81.5	85.8	6.7
	0.100	91.3	98.4	90.9	91.8	96.4	93.8	3.4
	1.00	102	103	98.3	95.5	100	99.8	2.8
氰戊菊酯	0.010	93.5	80.2	85.7	80.9	90.9	86.2	6.0
	0.100	95.7	94.0	97.7	91.4	94.4	94.6	2.3
	1.00	102	103	95.8	102	100	101	2.9
溴氰菊酯	0.010	95.7	89.8	96.2	80.8	92.5	91.0	6.2
	0.100	91.0	98.7	95.5	93.6	93.3	94.4	2.9
	1.00	99.0	97.0	103	103	99.7	100	2.4

2.6 土壤样品测定

用该方法测定玉米地、高粱地、黄豆地、果园、菜地等不同类型土壤中 4 种菊酯类农药残留^[8], 结果见表 3。

表 3 土壤样品测定结果 mg/kg

Table 3 Detective results of soil samples mg/kg

土壤类型	甲氰菊酯	氯氰菊酯	氰戊菊酯	溴氰菊酯
玉米地	0.385	0.345	0.544	0.810
高粱地	0.610	0.516	0.354	1.12
黄豆地	0.278	0.493	0.599	1.16
果园	0.333	0.336	0.546	0.663
菜地	0.391	0.491	0.564	1.08

3 结语

采用气相色谱法测定土壤中 4 种菊酯类农药残留, 方法简便快速, 可操作性强, 精密度高, 准确度高, 可用于土壤中多种菊酯类农药残留量的同时监测。

[参考文献]

[1] 张惠兰, 周建英, 孟淑洁, 等. 蔬菜中菊酯类农药残留情况调查 [J]. 辽宁农学, 2001 (3): 15 - 16

[2] 孙洪涛. 4.5% 高效氯氰菊酯水乳剂分析方法的研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2007 (11): 40 - 42

[3] 刘振坤, 蔡继红. 气相色谱法测定蔬菜中菊酯类农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17 (3): 31 - 35

[4] 康长安, 何娟, 杨柳, 等. 色谱、光谱及联用技术在多农药残留检测中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (4): 9 - 14

[5] 陈明, 任仁, 王子健, 等. 城市污水处理厂水样中菊酯类农药残留分析 [J]. 中国环境监测, 2007, 23 (1): 27 - 29

[6] 米雪梅, 崔艳红. 用加速溶剂提取仪提取污染土壤中的有机氯农药 [J]. 环境科学, 2002, 23 (5): 113 - 116

[7] 于力. 氯氰菊酯的大口径毛细管柱气相色谱分析 [J]. 农药, 1997, 36 (2): 22 - 23

[8] 孙洪涛. 气相色谱 (ECD) 法同时测定蔬菜和水果中 8 种菊酯类农药残留 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 13 (1): 62 - 63

· 简讯 ·

巴西与美国签署应对气候变化协议

新华网消息 巴西外长阿莫林与来访的美国国务卿希拉里 3 日在巴西利亚签署了应对气候变化协议, 双方承诺在全球气候变化问题上加强合作。

阿莫林和希拉里会后发表的联合公报说, 签署此协议的目的是“加强和协调各方力量以有效应对气候变化, 主要是实现低碳的可持续性经济增长”。协议制定了一项两国间新的应对气候变化的对话政策, 双方将通过这一政策讨论与气候变化有关的问题。

摘自 www.jshb.gov.cn 2010 - 03 - 05