

好年冬在土壤和苹果中残留测定方法的研究

黄士忠 李治祥 凌联银 赵玉钢 陈延年

o 农业部环境保护科研监测所, 天津 $z\tau axZxp$

摘 要 报道了好年冬、呋喃丹和三羟基呋喃丹在土壤和苹果中的残留测定方法。样品以甲醇提取, 二氯甲烷萃取, 气相色谱 $\vartheta\phi P$ 测定, 最小检测量分别为 $y\ iB\times xw^{-xx}\ v$ 、 $x\ i\Gamma\times xw^{-xx}\ v$ 和 $\Delta uA\times xw^{-z}\ v$ 。土壤和苹果的最低检测浓度分别为 $wuad\Gamma$ 、 $wuadA$ 、 $wuay\ 1\ v\ v\omega$ 及 $wuadA\ zwax\ zwax\ 1\ v\ v\omega$; 添加标准品的回收率和变异系数分别为 $EZ\ iB\ \%$ — $x\tau avy\Delta\ \%$ 和 $x\ i\Gamma\ x\ \%$ — $Bux\ \%$ 。

关键词 好年冬 呋喃丹 三羟基呋喃丹 残留测定方法 气相色谱

好年冬 $o\pi\ \xi\ 6\ 0\ 3\ 7\ 9\ 0\tau\ \xi\ 2\ p$ 是美国 $T\epsilon\ II$ 公司生产的一种具有内吸性氨基甲酸酯类杀虫剂, 对多种作物上的害虫有很好的防治效果。它在植物体内不稳定, 其有毒代谢物为呋喃丹和 z -羟基呋喃丹, 在残留分析时需要对接好年冬母体及有毒代谢物分别进行测定。土壤中的好年冬、呋喃丹、 z -羟基呋喃丹及苹果中的好年冬、呋喃丹可分别同时提取, 但苹果上的 z -羟基呋喃丹需经酸水解后再提取。土壤和苹果中 z -羟基呋喃丹经提取后需乙基化转化成 z -乙氧呋喃丹才能供气谱测定。

x 材料与方法

$x\ i\omega$ 仪器与试剂

气相色谱仪 $os\chi\ 1\ \xi-y$ 型带氮磷检测器 p , 振荡器 $o\eta P-y\ p$, 旋转蒸发器 $o\eta T\kappa-z$ 型 $p\ s$ 恒温水浴锅 $p\ x\tau av\pm x\ ^\circ C\ p$, 回流装置, 抽滤装置。

甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯 o 均为分析纯 p ; 无水硫酸钠、氯化钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、浓盐酸、十二烷基磺酸钠 o 均为分析纯 p 。

好年冬标准样品纯度 $Z\tau ax\ \%$; 呋喃丹标

准样品纯度 $ZZ\ iB\ \%$; z -羟基呋喃丹纯度 $Z\Delta\ iA\ \%$; z -乙氧基呋喃丹纯度 $ZZ\ iB\ \%$ 。这四种标样都由美国 $T\epsilon\ II$ 公司提供。

缓冲液配制 $HAZ\ i\upsilon\ B\upsilon\ \Omega\ y\Phi\phi\phi_A+A\ i\Delta\ B\upsilon\ \Omega\Phi\ y\phi\phi_A$ 溶于蒸馏水中并定容至 $y\tau ax\upsilon\ 1\ \partial$ 。

$x\ i\upsilon\ y$ 测定方法

$x\ i\upsilon\ y\ i\omega$ 土壤中好年冬及其代谢物呋喃丹和 z -羟基呋喃丹的提取

称 $y\tau v\upsilon$ 土壤放入 $z\tau av\upsilon\ 1\ \partial$ 三角瓶中 o 同时称 $B\tau v\upsilon$ 烘干, 计算含水量 p 加 $E\ 1\ \partial$ 缓冲液, $x\tau w\upsilon\ 1\ \partial$ 水和 $E\tau w\upsilon\ 1\ \partial$ 甲醇浸泡过夜, 振荡提取 $x\phi$, 减压抽滤, 用 $\Gamma\tau w\upsilon\ 1\ \partial$ 甲醇分 z 次冲洗滤渣, 合并滤液于 $B\tau av\upsilon\ 1\ \partial$ 分液漏斗中, 加入 $x\ B\tau v\upsilon\ 1\ \partial$ 水和 $B\tau v\upsilon\ 1\ \partial$ 饱和食盐水, 用二氯甲烷 $B\tau v\upsilon\ B\tau v\upsilon\ A\tau w\upsilon\ 1\ \partial$ 萃取 z 次, 合并二氯甲烷萃取液, 经无水硫酸钠脱水后, 盛入 $y\ B\tau v\upsilon\ 1\ \partial$ 平底烧瓶中, 在旋转蒸发器上 $o\Gamma B\ ^\circ C$ 水浴 p 减压浓缩近干, 用丙酮定容测定好年冬和呋喃丹后, 将剩余丙酮定容溶液移入平底烧瓶中浓缩近干, 用 $z\ 1\ \partial$ 乙酸乙酯溶解, 按下述 $o\ x\ i\upsilon\ y\ u\Delta\ p$ 方法进行羟基乙基化反应。

$x\ i\upsilon\ y\ i\upsilon$ 苹果中好年冬及呋喃丹的提取

称 200 g 苹果匀浆样品置于 250 ml 三角瓶中,加 100 ml 缓冲液和 50 ml 甲醇浸泡过夜,振荡提取 24 h,以下步骤同土壤样品 0.01 g 样品。

0.01 g 样品中 2-羟基咪唑丹的水解提取

称 200 g 苹果匀浆样品放入 250 ml 三角瓶中,加入 20 ml 浓盐酸和 10 ml 水,置于 70℃ 水浴上加热水解 24 h,减压抽滤,将抽滤液移入 50 ml 分液漏斗中,加入 10 ml 12% 十二烷基磺酸钠和 10 ml 氯化钠,用 5 ml 5% 二氯甲烷萃取 2 次,合并萃取液,经无水硫酸钠脱水,在旋转蒸发器上 40℃ 水浴浓缩近干,用 2 ml 乙酸乙酯溶解,待进行羟基乙基化反应。

0.01 g 样品中羟基乙基化反应

为便于测定和提高灵敏度需 2-羟基咪唑丹通过乙基化反应转为 2-乙氧基咪唑丹。

在上述 2 ml 乙酸乙酯溶液中加入 10 ml 无水乙醇和 5 滴浓盐酸,回流 1 h 水浴温度 70℃,立即用冰水冷却,用 100 ml 冷盐酸 0.1% 冲洗冷凝器,将全部溶液移入 50 ml 分液漏斗中,用 5 ml 5% 二氯甲烷萃取 2 次,合并萃取液,经无水硫酸钠脱水后浓缩,用丙酮定容供测定。

0.01 g 样品气谱测定条件

0.01 g 样品色谱柱 1 玻璃柱内径 0.25 mm,长 1 m。

1. 测好年冬 10% 的 2-羟基咪唑丹。2. 测 2-羟基咪唑丹和 2-乙氧基咪唑丹 10% 的 2-羟基咪唑丹。

0.01 g 测咪唑丹和 2-羟基咪唑丹 10% 的 2-羟基咪唑丹。

2. 测 2-羟基咪唑丹和 2-乙氧基咪唑丹 10% 的 2-羟基咪唑丹。

0.01 g 样品色谱工作条件 表 1

表 1 色谱工作条件

项 目	好年冬	咪唑丹	2-乙氧基咪唑丹
汽化室温度/℃	170	170	170
柱温/℃	140	140	140
检定器温度/℃	170	170	170
高纯氮/10 ⁻² L/min	2	2	2
氢气/10 ⁻² L/min	1.5	1.5	1.5
空气/10 ⁻² L/min	20	20	20
衰减 10 ⁴ A	A-E	A-E	A-E
纸速 10 ⁴ L/min	B	B	B
进样量/μL	1	1	1
保留时间/min	2	2	2

在上述气相色谱工作条件下,好年冬、咪唑丹及 2-乙氧基咪唑丹的相对保留时间分别为 2.1 min 及 2.2 min 见色谱图 1。

2 结果与讨论

2.1 2-羟基咪唑丹的测定

好年冬的代谢物 2-羟基咪唑丹在植物体内与植物组织形成的轭合物 2-羟基咪唑丹,它在酸性加热条件下水解成 2-羟基咪唑丹,用极性有机溶剂提取,经羟基乙基化使 2-羟基咪唑丹转化成 2-乙氧基咪唑丹,然后供气谱测定。

2.2 方法灵敏度及好年冬残留量计算方法

在上述色谱条件下,好年冬、咪唑丹及 2-乙氧基咪唑丹,在 10⁻⁴~10⁻² 范围内进样量与峰高呈线性相关,其相关系数 $H^2 K$ 咪唑丹 0.999; $H^2 K$ 咪唑丹 0.999; $H^2 K$ 2-乙氧基咪唑丹 0.999,标准曲线见图 1。

图 1 气相色谱图

表y 好年冬及其代谢物添加回收率试验结果

样品	添加浓度 $\rho_1 \nu / \omega \rho$	回 收 率 $\% \rho$					
		好年冬	$\Pi u \tilde{\nu}$	呋喃丹	$\Pi u \tilde{\nu}$	z -羟基呋喃丹	$\Pi u \tilde{\nu}$
土壤	$\omega \rho \gamma$	$Z\Delta u \kappa \epsilon$	$B u \kappa \nu$	$ZB u \Delta \Delta$	$y u \tilde{Z} B$	$Z \kappa u \tilde{B} y$	$y u \rho z$
	$x u \nu$	$x \pi \alpha \nu \rho \gamma \Delta$	$z u \tilde{B} \Delta$	$ZB u \Delta B$	$y u \tilde{Z} \gamma$	$Z \Gamma u \kappa x$	$x u \tilde{\Gamma} x$
苹果	$\omega u \alpha$	$Z \epsilon u \tilde{\Gamma} Z$	$x u \tilde{\Gamma} \Delta$	$ZB u \tilde{B} \Gamma$	$z u \rho z$	$ZB u \rho \gamma \Delta$	$y u \tilde{E} y$
	$\omega u B$	$Z \epsilon u \tilde{\Gamma} \gamma$	$z u \tilde{Z} A$	$E Z u \tilde{B} \epsilon$	$z u \tilde{A} A$	$Z y u \tilde{\Delta} \epsilon$	$y u \tilde{E} E$
	$x u \nu$	$ZB u \kappa x$	$x u \tilde{\Gamma} A$	$Z \Delta u \rho y B$	$x u \tilde{E} A$	$Z \epsilon u \tilde{\Delta} y$	$z u \tilde{\Delta} y$

y。采用外标法峰高定量。由于好年冬与呋喃丹分子量比值为 $x u \Delta y$ ，因此将呋喃丹换算成好年冬时需乘以 $x u \Delta y$ 。同理将 z -羟基呋喃丹换算成好年冬时需乘以 $x u \tilde{\Gamma} w$ ，将 z -乙氧基呋喃丹换算成 z -羟基呋喃丹时需乘以 $\omega u E \Delta A$ 。方法的最小检测量为 $y u \tilde{B} \times x \tau \omega^{-x} \nu o$ 好年冬 ρ ； $x u \tilde{\Gamma} \times x \tau \omega^{-x} \nu o$ 呋喃丹 ρ ； $\Delta u A \times x \tau \omega^{-z} \nu o z$ -乙氧基呋喃丹 ρ 。样品的最低检出浓度 H 好年冬土壤为 $\omega u \kappa \alpha \tilde{\Gamma}^1 \nu \nu \omega$ ，苹果为 $\omega u \kappa \alpha A^1 \nu \nu \omega$ ；呋喃丹土壤 $\omega u \kappa \alpha A^1 \nu \nu \omega$ ，苹果为 $\omega u \kappa \alpha \epsilon^1 \nu \nu \omega$ ； z -乙基呋喃丹土壤为 $\omega u \kappa y^1 \nu \nu \omega$ ，苹果为 $\omega u \kappa x^1 \nu \nu \omega$ 。

y u 方法的准确度和精密度

在空白土壤、苹果中添加好年冬、呋喃丹和 z -羟基呋喃丹 z 种标样。土壤添加浓度为 $\omega \rho \gamma$ 、 $x u \nu^1 \nu \nu \omega$ ；苹果添加浓度为 $\omega u \alpha$ 、 $\omega u B$ 、 $x u \nu^1 \nu \nu \omega$ ，每个浓度设 z 个重复，另设空白对照样，按上述分析方法检测，其添加回收率结果见表y。该药添加浓度为 $\omega u \alpha-x u \nu^1 \nu \nu \omega$ 时，回收率的变化范围为 $E Z u \tilde{B} \%$ — $x \pi \alpha \nu \rho \gamma \Delta \%$ ，变异系数为 $x u \tilde{\Gamma} x \%$ — $B u \kappa \nu \%$ ，方法的准确度和精密度符合农药残留分析规定。

图y 好年冬及其代谢物标准曲线

参 考 文 献

x 张 乔等 u 农药污染物残留分析方法汇编 u 北京 H 化学工业出版社 x Z Z x
y 李本昌等 u 农药残留实用检测方法手册 u 北京 H 农业出版社 x Z Z B

作者简介

黄土忠，研究员，主要从事农药环境化学及环境毒理学研究。在农药污染防治和生态影响、农药环境化学分析、农药安全使用准则及农药残留分析标准化等方面进行了 y w 多年的研究工作。研究成果获国家、省部级科技进步奖 x z 项，发表论文 $\Delta \nu$ 余篇，出版专著 E 部。

欢迎订阅 x Z Z Z 年《农业环境保护》

《农业环境保护》是农业部主管、中国农业生态环境保护协会主办的科技类学术性刊物，是全国环境科学类中文核心期刊，中国科学引文数据库来源期刊，并入编《中国学术期刊(光盘版)》。本刊主要报道农业生态环境保护领域包括科研、监测、评价、管理等 ρ 研究的新成果、新理论、新技术、新方法，刊登其研究报告、专论与综述及动态信息，是环保、农业及相关各专业广大科技人员、管理干部、院校师生不可

缺少的参考资料。本刊为双月刊，国内统一刊号 $\Pi \rho x y-x u \tilde{B} B s$ 国内邮发代号 $\Gamma- \Gamma A$ 。每本定价 $A u \kappa \alpha \nu$ 元。由邮局公开发行，全国各地邮局均可订阅，有漏订者可直接与编辑部联系补订。

编辑部地址 H 天津市南开区复康路 z x 号
邮政编码 H z $\tau \alpha \nu Z x$

电 话 H ($\omega y y$) y z z $\Gamma x y A \Delta-y A \kappa \nu$