

砒嘧磺隆(TITUS)在玉米和土壤中 残留分析方法的研究

黄士忠, 刘潇威, 李治祥, 凌联银, 买光熙

(农业部环境保护科研监测所, 农业部农产品污染防治重点实验室, 天津 300191)

摘要: 报道了砒嘧磺隆(DPX – E9636)在土壤和玉米中的残留测定方法。样品以丙酮提取, 二氯甲烷萃取, 弗罗里硅土柱净化, 气相色谱测定, 最小检测量为 0.2×10^{-11} g, 土壤、玉米籽和玉米茎叶中的最低检测浓度为 $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 添加标准样品的回收率和变异系数分别为 85.72%、87.89%、90.20% 和 3.37%、1.86%、3.67%。

关键词: 砒嘧磺隆; 气相色谱; 弗罗里硅土; 土壤; 玉米

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 – 0246 – 03

Gas Chromatographic Determination of Residue of Rimsulfuron in Soil and Corn

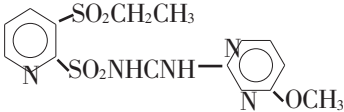
HUANG Shi-zhong, LIU Xiao-wei, LI Zhi-xiang, LING Lian-yin, MAI Guang-xi

(Agro – Environment Protection Institute, Tianjin 300191 China)

Abstract: A gas chromatographic method without derivatization was developed for analysis of rimsulfuron residues in soil and corn, respectively. The samples were extracted with acetone by blending and the extracts were partitioned with dichloromethane. The extracts were cleaned up by a column of florisil. The final residue was detected with gas chromatography equipped with an electron capture detector. The minimum detection limit for rimsulfuron was 0.2×10^{-11} g and the lowest detection concentrations in soil, corn and stem, leaf were $0.002 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The recoveries of the analytical method for soil, corn and stem, and leaf were 85.72%, 87.29% and 90.20%, with variable coefficients of 3.37%, 1.86%, and 3.67%, respectively.

Keywords: rimsulfuron; gas chromatography; florisil; soil; corn

砒嘧磺隆 25% 干悬浮剂 (Titus 25DF) 是美国杜邦公司生产的一种玉米田专用的一次性除草剂, 主要防除一年生及多年生禾本科杂草及某些阔叶杂草。主要成分为 DPX – E9636, 通用名 (Rimsulfuron), 化学结构式:



在土壤和玉米中的残留物为 DPX – E9636, 对其测定方法, 国外采用液相色谱及液质联用仪测定。方法本身非常复杂, 对仪器条件的要求又十分苛刻, 目前国内还不能满足上述提出的仪器条件。为了使其测定方法适应我国目前仪器条件和实验室设备, 我们对美国杜邦公司提供的分析方法进行了较多方面

的变更如样品的提取、净化和测定等, 现将此方法报告如下。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

气相色谱仪 (HP6890 型带电子捕获检测器), 旋转蒸发器 (ZFQ3 型), 调速多用振荡器 (ZD – 2 型), 粉碎机 (FW – 80 型), 玻璃层析柱 (内径 1.5 cm, 长 18 cm), 抽滤装置。

1.1.2 试剂

丙酮 (优级纯)、二氯甲烷 (分析纯, 经重蒸), 无水硫酸钠、氯化钠 (均为分析纯), 弗罗里硅土 (进口分装, 135 ℃ 活化 72 h, 加 16% 水脱活), 干冰 (天津啤酒厂提供), DPX – E9636, 纯度 99%, 由杜邦公司提供。

1.2 测定方法

收稿日期: 2000 – 09 – 14

作者简介: 黄士忠 (1942—), 男, 农业部环境保护科研监测所研究员, 主要从事农药环境化学及环境毒理学研究。

1.2.1 样品提取

1.2.1.1 土壤中砒嘧磺隆有效成分(DPX-E9636)的提取

准确称取解冻的土壤样品 $10\text{ g}(\pm 0.1\text{ g})$ 置入 300 mL 三角瓶中,加 1 mL 蒸馏水,混合后加入 30 mL 丙酮,振摇 1 min ,浸泡过夜。在 ZD-2 型调速多用振荡器上振荡提取 1 h ,减压抽滤,用 35 mL 丙酮分 3 次冲洗滤渣,合并滤液于 500 mL 分液漏斗中,用 2.5% NaCl 水溶液 40 mL 洗抽滤瓶,洗出液倒入分液漏斗中,用 40 、 30 、 20 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相,过无水硫酸钠漏斗干燥脱水后置入 250 mL 平底烧瓶中,在旋转蒸发器上(水浴温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $50\text{ }^{\circ}\text{C}$)浓缩至约为 3 mL 供净化。

1.2.1.2 玉米籽中砒嘧磺隆有效成分(DPX-E9636)的提取

玉米籽粒置入 FW-80 型高速万能试样粉碎机中,加适量干冰,冷冻粉碎,挥发去干冰,样品制备好后存放在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中供分析用。称取已制备好的解冻玉米样品 $10\text{ g}(\pm 0.1\text{ g})$,加 1 mL 蒸馏水,以下步骤同土壤提取方法(1.2.1.1)。

1.2.1.3 玉米茎叶中 DPX-E9636 的提取

先将玉米茎叶切成 1 cm 左右片段,置入 FW-80 型试样粉碎机中,然后加入适量干冰,冷冻粉碎,挥发去干冰,样品存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中至分析。称取已制备好的解冻茎叶样品 $10\text{ g}(\pm 0.1\text{ g})$ 置入 300 mL 三角瓶中,以下步骤同土壤(1.2.1.1)。

1.2.2 样品净化

取内径 1.5 cm ,长 18 cm 玻璃层析柱,在底部垫少许玻璃棉,其上装入 3 g 无水硫酸钠,接着装 8 g 经过处理的弗罗里硅土,稍加振实,最上层加入 3 g 无水硫酸钠。该柱先用 20 mL 二氯甲烷:丙酮($4:6\text{ V/V}$)预淋,待液面进入无水硫酸钠层时,将待净化的样品浓缩液移入柱中,弃去预淋液,用 80 mL 二氯甲烷:丙酮($4:6\text{ V/V}$)分 3 次淋洗层析柱,收集淋洗液,在旋转蒸发器上(水浴温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $50\text{ }^{\circ}\text{C}$)浓缩至 3 — 5 mL ,用丙酮定容至 10 mL ,待测定。

1.2.3 气相色谱测定

气相色谱条件(HP6890 型)

色谱柱:毛细管柱,长 30 m ,内径 0.5 mm ,固定液 HP-5;检测器:ECD⁶³Ni;柱温: $240\text{ }^{\circ}\text{C}$;汽化室温度: $280\text{ }^{\circ}\text{C}$;检定器温度: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;载气:高纯氮 99.99% , $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;保留时间: 15.3 min 。

在上述条件下,DPX-E9636 的保留时间为

15.3 min ,见气相色谱图 1。

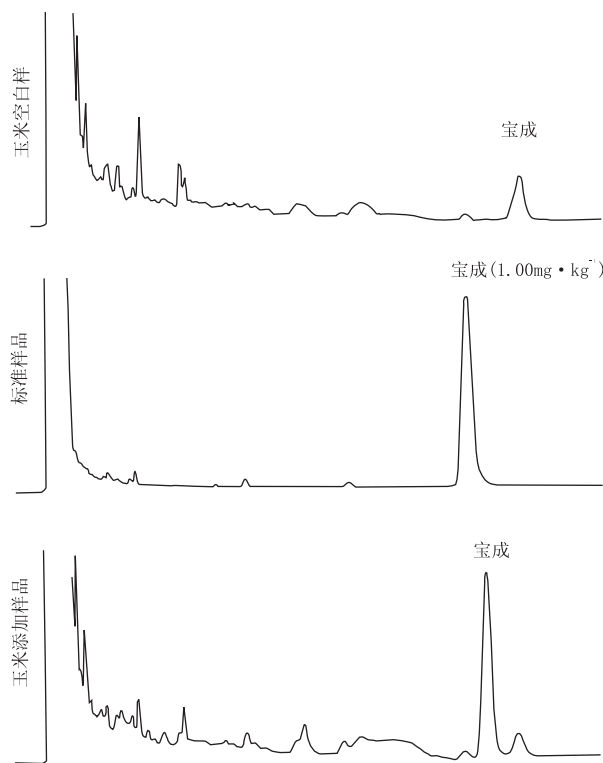


图1 气相色谱图

Figure 1 Gas-Chromatograms for pure rimsulfuron, control sample and analyzed sample

2 结果与讨论

2.1 柱层析净化方法的比较与确定

先按(1.2.2)方法装好二根层析柱(采用的弗罗里硅土经 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 36 h 活化,用 6% 蒸馏水脱活,淋洗体系分别采用:二氯甲烷:丙酮($8:2\text{ V/V}$)和石油醚:丙酮($8:2\text{ V/V}$),先用 15 mL 预淋,弃去预淋液,加入 DPX-E9636 标准样品,再用 65 mL 淋洗液分 3 次淋洗层析柱,经测定淋洗回收率分别为 20% 和 15% ,表明上述弗罗里硅的脱活加水比率和淋洗体系都不可采用,因为回收率太低。

为了降低弗罗里硅土吸附 DPX-E9636 的活性,增强 DPX-E9636 从弗罗里硅土上层析柱上的洗脱力度,我们把脱活蒸馏水含量从 6% 增加到 16% ,然后按(1.2.2)方法装好三根层析柱,采用:二氯甲烷:丙酮($4:6\text{ V/V}$);二氯甲烷:丙酮($6:4\text{ V/V}$);二氯甲烷:乙腈:石油醚($15:20:30\text{ V/V}$),3 种淋洗体系,先用 20 mL 预淋,弃去预淋液,加入标准样品,再用 80 mL 淋洗液分 3 次淋洗层析柱,承接淋洗液浓缩后测定,回收率分别为 99.96% 、 82.93% 、 65.38% 。根据上述的试验结

果我们确定了弗罗里硅土在 135℃ 下活化 36 h, 使用时用 16% 蒸馏水脱活, 采用二氯甲烷: 丙酮(4: 6 V/ V)淋洗体系, 20 mL 预淋液和 80 mL 淋洗液。

2.2 方法灵敏度

在上述 (1. 2. 3) 气相色谱条件下, DPX - E9636 在 0. 01—0. 16 ng 范围内 (表 1), 进样量与峰面积呈线性相关, 其相关系数: $r = 0. 976\ 0$, 标准曲线见图 2。

表 1 DPX - E9636 进样量与峰面积关系
Table 1 Relationship between injected amounts of rimsulfuron against peak areas

进样量/ng	0. 01	0. 04	0. 08	0. 12	0. 16
峰面积(HZ·S)	268. 78	918. 25	1 652. 44	1 901. 08	2 326. 07

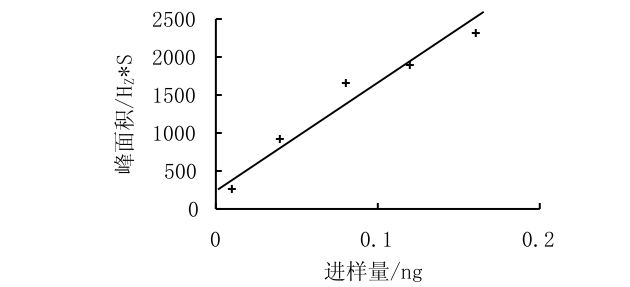


图 2 DPX - E9636 标准曲线

Figure 2 Standard curve for determination of rimsulfuron

采用外标法峰面积定量, DPX - E9636 在土壤、玉米籽、玉米茎叶中的最小检测量为 $0. 2 \times 10^{-11}$ g, 样品中 DPX - E9636 的最低检测浓度为 $0. 002\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.3 方法的准确度及精密度

在已制备好的空白土壤、玉米粉和玉米茎叶样品中, 添加 DPX - E9636 的浓度范围为 $0. 05\text{—}1. 0\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($0. 05$ 、 $0. 20$ 、 $1. 0\text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 每个浓度设 3 个重复, 另设空白对照样, 按上述分析方法检测, 其添加回收率的结果见表 2。总回收率平均值: 土壤、玉米和玉米茎叶分别为 $85. 72\%$ 、 $87. 89\%$ 、 $90. 20\%$ 。其变异系数分别为 $3. 37\%$ 、 $1. 86\%$ 、 $3. 67\%$ 。

表 2 DPX - E9636 添加回收率试验结果
Table 2 The recoveries of spiked samples with known amounts of rimsulfuron

样品	添加浓度 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率 / %			平均回收率 / %	变异系数 / %
土壤	2. 00	84. 90	94. 55	90. 36	89. 94	4. 39
	0. 20	89. 82	85. 11	82. 45	85. 79	3. 55
	0. 02	83. 67	81. 29	79. 36	81. 44	2. 16
玉米	2. 00	85. 45	86. 61	88. 32	86. 79	1. 36
	0. 20	82. 28	86. 25	81. 43	83. 32	2. 52
	0. 02	93. 11	95. 72	91. 89	93. 57	1. 71
茎叶	2. 00	93. 34	91. 05	95. 21	93. 20	1. 83
	0. 20	92. 02	87. 11	88. 45	89. 19	3. 55
	0. 02	83. 27	85. 16	94. 56	87. 66	5. 63

注: 表中平均回收率为添加 3 个平行样品的均值; 总回收率 (%) 均值为同一样品 3 个添加浓度的平均回收率。

参考文献:

[1] 黄士忠. 农药多组分残留气相色谱法[M], 北京: 中国科学技术出版社, 1991. 87 - 88.
[2] 樊德芳. 农药残留分与检测[M]. 上海: 科学技术出版社, 1982. 230 - 231.
[3] DUPONTREPORTNO. AMR - 1241 - 88.

《国土资源科技管理》2002 年征订启事

由国土资源部国际合作与科技司和成都理工学院主办, 以刊载土地、矿产、水、海洋等自然资源管理成果的综合性学术刊物——《国土资源科技管理》, 以其科技性、学术性、实用性, 真诚地为土地、地矿、海洋、水利、交通、农业、旅游等部门的各级领导、科技管理人员, 以及上列各专业的大专院校和科研院所的科技工作者服务。《国土资源科技管理》报道的重点和内容: 国土资源的方针政策, 可持续发展战略研究; 土地、矿产、海洋、农业、旅游等资源的规划, 优化配置; 资源开发的生态效益、经济效益以及环境保护; 矿产、海洋和水资源的调查与勘查; 环境与地质灾害; 国土资源的研究与国际合作; 高新技术应用; 科技体制与管理体制改革的探索; 资源经济学的研究与企业发展策划; 信息网络与管理知识; 国土资源管理动态与经验交流。主要栏目: 国土资源管理; 可持续发展; 地学与资源研究; 科技管理; 信息与网络管理; 资源勘探和保护; 环境与地质灾害研究与管理; 西部大开发论坛等。欢迎作者寄赠上述各方面的研究成果, 支持本刊。

本刊为大 16 开, 72 页, 每逢双月 15 日出版, 每册定价 6. 00 元, 全年定价: 36. 00 元。刊号 ISSN 1009 - 4210, CN 51 - 1592 / N, 邮发代号 62 - 171, 全国各地邮局均可办理订阅, 如漏订, 请与本刊编辑部直接联系。

编辑部地址: 四川成都市二仙桥东三路一号 成都理工学院 《国土资源科技管理》编辑部 邮 编: 610059
电 话: 028 - 4078996 E - mail: gzg@ cdut. edu. cn