

甲氰菊酯残留量的气相色谱分析

苏大水* 樊德方

(浙江农业大学农药残毒研究室)

摘 要

本文研究了用气相色谱分析植物、土壤和水中甲氰菊酯的残留量。样品于丙酮提取、石油醚萃取、微型弗罗里硅土层析柱净化后,用带有电子捕获检测器的气相色谱仪进行检测。土壤中添加浓度为 $0.10-4.00\mu\text{g/g}$ 时,平均回收率为 $81.3\pm 6.7\%$ ($\bar{X}\pm S\%$);植物中添加浓度为 $0.04-4.00\mu\text{g/g}$ 时的平均回收率为 $93.1\pm 3.6\%$;水中添加浓度为 $0.10\mu\text{g/ml}$ 时,回收率为 $100.8\pm 7.3\%$ 。

甲氰菊酯 (Fenpropathrin) 化学名称为 α -氰基-3-苯氧基苯甲基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯,属于拟除虫菊酯类杀虫、杀螨剂。有关甲氰菊酯的提取、净化及气相色谱分析国外文献已有报道。

本文对前人的提取、净化方法进行了改进,采用丙酮振荡提取,石油醚萃取,少量样品弗罗里硅土微型柱净化,用带有电子捕获检测器的气相色谱仪对甲氰菊酯的含量进行测定。本法与通常的分析方法比较,可以节省大量的淋洗液和弗罗里硅土,具有快速、灵敏、经济等优点,适用于环境样品中甲氰菊酯残留量的分析。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

Perkin-Elmer 900型气相色谱仪 (带 ^{63}Ni -ECD); 振荡器; K-D浓缩器; 微型层析柱 ($0.5\times 9\text{cm}$) 等。

丙酮, A.R.级; 石油醚, A.R.级, $60-90^\circ\text{C}$ 沸程, 用全玻璃装置重蒸馏, 收集 $69\pm 1^\circ\text{C}$ 馏分; 无水硫酸钠, A.R.级; 层析用弗罗里硅土, 60-100目, 130°C 活化6h, 冷却后用5% (W/W) 蒸馏水脱活于过夜后使用, 一周后需重新活化处理; 淋洗液, 石油醚-乙酸乙酯 (20:1, V/V)。

甲氰菊酯, 纯度为99% (日本住友化学工业株式会社提供); 贮备液, 含甲氰菊酯 $1\times 10^{-3}\text{g/ml}$ 丙酮液; 工作液, 含甲氰菊酯 1×10^{-6} , 1×10^{-7} , $1\times 10^{-8}\text{g/ml}$ 石油醚液和 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , $1\times 10^{-6}\text{g/ml}$ 丙酮液。

2. 分析步骤

*现在杭州第二中药厂

2.1 提取

植物 以甘蓝为材料,称取切碎混匀的甘蓝 25.0g,加入 100ml 丙酮,于振盪 30min后,用布氏漏斗抽滤,残渣用 $3 \times 30\text{ml}$ 丙酮洗三次。将丙酮提取液转入分液漏斗,于相继加入 30ml 石油醚、200mL 2% Na_2SO_4 水溶液 (W/V) 后,手摇 1 min,静置使分层。将下层液(水丙酮)转到另一分液漏斗,用 30ml 石油醚再萃取一次,于分层后弃去水层。合并石油醚液,经无水硫酸钠干燥后转入 K-D 浓缩器,在 60°C 水浴上减压浓缩,定容至 10.0ml,待净化。

土壤 称量过 2 mm 筛的风干土 25.0g,加入水 7 ml 左右使其含水约为 25%,供添加回收实验用。田间实际土样检测时,称取湿土 30.0g,另称一份测含水量,置于 500ml 锥形瓶中,加入蒸馏水 20ml,再加丙酮-石油醚 (10:3, V/V) 130ml,于振盪提取 1h 后,用布氏漏斗抽滤并以 $3 \times 10\text{ml}$ 丙酮洗涤残渣三次,以后步骤与处理植物样品方法相同。

水样 取水样 100ml,加入 2 g 无水硫酸钠,振摇溶解后,用 30ml 石油醚萃取二次。合并石油醚,经无水硫酸钠干燥后,滤入 K-D 浓缩器并在 60°C 水浴上减压浓缩,定容到适当体积后直接进样测定。若水样中杂质较多,需于净化后再进行检测。

2.2 净化

本净化方法采用少量样品微型柱净化,实需相当于 2.5g 样品的石油醚提取液过柱净化。微型层析柱规格为 $\phi 0.5 \times 9.0\text{cm}$,下端塞少许脱脂棉,用湿法装柱法,装入 0.8g 弗罗里硅土。从上端加 1 cm 厚的无水硫酸钠,用淋洗液 1.0ml 进行预淋洗,待淋洗液刚移入柱面时,即加入样品提取液 1.00ml。然后用淋洗液 7.0ml,在样品提取液刚移入柱面时开始淋脱,淋脱效果见图 1。收集 7.0ml 淋出液于 K-D 浓缩器中,在 60°C 时减压浓缩,定容至 1.0ml,供测。

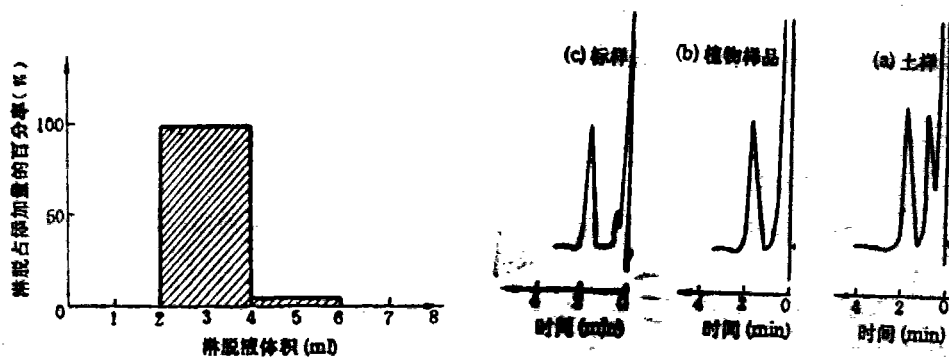


图1 甲氧菊酯在微型层析柱上的淋洗效果

吸附剂: 弗罗里硅土 0.8g; 淋洗液: 石油醚: 乙酸乙酯 = 20:1 (V/V)
Fig.1 The eluate effect of fenpropathrin on activated Florisil minicolumn

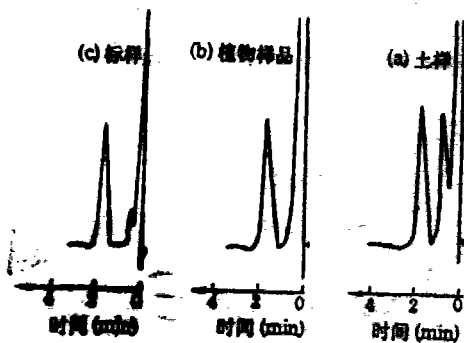


图2 甲氧菊酯气相色谱图

Fig.2 Gas chromatogram of fenpropathrin

2.3 色谱分析

色谱条件 色谱柱为 $0.4 \times 80\text{cm}$ 玻璃柱; 2% OV-101/Gas Chrom Q (60-80目); 柱温 210°C , 气化室 280°C , 检测器 280°C , 岐管 280°C ; 载气为高纯氮 (99.9995%), 流量 70ml/min; 衰减 64×10 ; 纸速 5mm/min; 岛津 CR-3A 微处理机,

定量方法 采用外标直接比较法定量, 在上述操作条件下甲氰菊酯的保留时间为1'45", 与杂质峰清晰分离(图2)。

在标准样品与样品量进样体积相同时, 计算公式为:

$$\text{甲氰菊酯 } (\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{样品响应值 (mm)}}{\text{标样响应值 (mm)}} \times \text{标样浓度 } (\mu\text{g/ml})$$

结 果 与 讨 论

1. 方法灵敏度

多次重复试验结果表明, 甲氰菊酯的最小检出量为 5×10^{-11} g。在实际样品检测时, 植物和土壤样品为2.5g, 净化定容1.0ml, 进样4.0 μ l, 植物和土壤样品的最低检出浓度为 5×10^{-3} μ g/g; 水样为100ml, 定容1.0ml, 进样4.0ml, 最低检出浓度为 1.25×10^{-4} μ g/ml。

2. 方法准确度

本法准确度用添加回收率表示。在未被甲氰菊酯污染的植物、风干土和自来水中, 按各种添加浓度添加已知浓度的丙酮标准液, 按上述方法测定回收率, 结果见表1—3。如表所示, 土壤在4.00, 1.00, 0.10 μ g/g残留含量时, 回收率分别为 $87.3 \pm 6.7\%$ ($\bar{X} \pm S_x$, 下同) $82.5 \pm 4.0\%$ 和 $74.0 \pm 2.7\%$; 植物样品在4.00, 1.00, 0.10, 0.04 μ g/g残留含量时, 回收率分别为 $90.3 \pm 3.0\%$, $90.3 \pm 4.6\%$, $94.2 \pm 7.1\%$ 和 $97.8 \pm 4.7\%$; 水样在0.10 μ g/ml残留含量时, 回收率为 $100.8 \pm 7.3\%$ 。可以看出, 在所添加的浓度范围内, 本方法的准确度甚好。

表1 土壤中甲氰菊酯添加回收率
Table 1 Fortified recovery of fenprothrin in soil

添加浓度 (μ g/g)	实 验 次 数							变异系数
	1	2	3	4	5	6	平均值	
	回 收 率 (%)						($\bar{X} \pm S$)	(%)
4.00	87.2	79.9	86.6	94.3	95.8	80.3	87.3 ± 6.7	7.6
1.00	77.3	84.3	77.6	85.8	86.2	83.7	82.5 ± 4.0	4.8
0.10	73.8	72.4	78.0	74.1	70.0	75.7	74.0 ± 2.7	3.7

表2 植物中甲氰菊酯添加回收率
Table 2 Fortified recovery of fenprothrin in plant

添加浓度 (μ g/g)	实 验 次 数							变异系数
	1	2	3	4	5	6	平均值	
	回 收 率 (%)						($\bar{X} \pm S$)	(%)
4.00	89.0	95.5	90.8	89.1	91.1	86.4	90.3 ± 3.0	3.3
1.00	87.1	85.7	88.8	97.0	95.0	88.2	90.3 ± 4.6	5.1
0.10	99.0	102.0	88.5	96.2	85.2	92.4	94.2 ± 7.1	7.5
0.04	100.0	105.0	96.2	95.2	92.9		97.8 ± 4.7	4.8

表3 水中甲氰菊酯添加回收率
Table 3 Fortified recovery of fenpropathrin in water

添加浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}$)	实 验 次 数							平均值 ($\bar{X} \pm S$)	变异系数 (%)
	1	2	3	4	5	6			
	回收率 (%)								
0.10	96.9	96.4	99.6	105.8	113.0	93.1	100.8 $\pm$ 7.3	0.4	

在实际使用甲氰菊酯时,植物、土壤和水中的残留含量正好在这些范围以内,所以方法可以用于一般环境样品中残留量的分析。

3. 方法精密度

本方法的精密度用5次以上平行添加回收率的变异系数来表示,其结果见表1—3。从三个表可以看出,方法的精密度是令人满意的。因此,本法的灵敏度、准确度和精密度均达到了当前农药残留分析技术的要求。

参 考 文 献

- [1] 樊德方主编, 1982. 农药残留量分析与检测. 上海科学技术出版社
- [2] Baker P G, Bottomley P, 1982, Determination of Residues of Synthetic Pyrethroids in Fruit and Vegetable by Gas-Liquid and High-Performance Liquid Chromatography, *Analyst*, 107:206-212
- [3] Chapman R A, Simmons H S, 1977, Gas-Liquid Chromatography of Picogram Quantities of Pyrethroid Insecticides, *J. AOAC*, 60(4):977-978
- [4] Chapman R A, Harris C R, 1978, Extraction and Liquid-Solid Chromatography Cleanup Procedures for the Direct Analysis of Four Pyrethroid Insecticides in Crops by Gas-Liquid Chromatography *J. of Chromatography*, 166:513-518

1987年7月7日收到。

ANALYSIS OF FENPROPATHRIN RESIDUES BY GAS CHROMATOGRAPHY

Su Dashui Fan Defang

(Division of Pesticide Residue Research, Zhejiang Agricultural University)

ABSTRACT

An analytical method has been developed for the determination of fenpropathrin residues in soil, plant, and water. Fenpropathrin residues were extracted with acetone and partitioned by petroleum ether. The extract was purified by minicolumn chromatography on activated Florisil, and determined by gas-liquid chromatography, fitted with a ^{63}Ni electron-capture detector. The mean recoveries from fortified samples were found to be $81.3 \pm 6.7\%$ ($\bar{X} \pm S, \%$) in the range of 0.10—4.00 $\mu\text{g/g}$ for soil, $93.1 \pm 3.6\%$ in the range of 0.04—4.00 $\mu\text{g/g}$ for plant, and $100.8 \pm 7.3\%$ in the level of 0.10 $\mu\text{g/ml}$ for water,