

测定土壤中氟乐灵残留物的 毛细管色谱方法

安 琼 钱文恒

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文推荐用毛细管气相色谱法测定除草剂氟乐灵在土壤中的残留物。此法具有操作简单灵敏度高,准确性好等优点。其中尤以乙腈提取法有省时、节能的特点。可用于研究有关氟乐灵在土壤中残留的工作。

除草剂氟乐灵广泛用于控制大豆、棉花田间的禾本科杂草及阔叶杂草。近年来,许多地区还用于防治稻田中的各种杂草。据文献介绍,氟乐灵是一种持留期较长的农药^[1,2],因此,建立一个测定土壤中氟乐灵残留的方法,对研究该农药在土壤环境中的动向具有重要的意义。现有提取土壤中氟乐灵残留物的方法主要是用复合有机溶剂萃取,但此法回收率不高^[3];现有的测定方法有填充柱色谱法、薄层层析法和色质联用法。在这些方法中,有的或是因为前处理操作复杂,有的或是因为试验条件要求较高,而不尽令人满意^[4]。本文推荐的方法具有提取方法简单,回收率高,重复性好,灵敏度高的特点,适用于检测土壤中微量氟乐灵残留物。

一、实 验 部 分

(一)材料

1. GC-9A型气相色谱仪。配⁶³Ni-电子捕获检定器、振荡器、离心机和索氏提取器。
2. 乙腈(CP级)。加蒸馏水配制成9:1(重量比)的乙腈溶液,待用。
3. 石油醚(30—60℃, AR级)。用全玻璃装置重蒸,收集42±2℃馏份。
4. 无水硫酸钠(CP级)。置于马富炉600℃灼烧4小时,冷至常温后取出装入广口瓶中密封,使用前装入底部填有少许脱脂棉的玻璃层析柱(1×15厘米)中,高度约10厘米,供干燥脱水用;以蒸馏水配成饱和硫酸钠水溶液,待用。

(二)供试土壤

供试土壤分别采自江西省鹰潭市第四纪红粘土发育的水稻土和黑龙江省的黑土,取表层

表1 供 试 土 壤 理 化 性 质

土 壤	有机质 (g/kg)	pH (H ₂ O)	质 地	各级颗粒含量%			
				2—0.2mm	0.2— 0.02mm	0.2— 0.002mm	<0.002mm
水 稻 土	33.6	5.24	粘壤土	5.4	36.6	35.0	23
黑 土	—	6.55	壤粘土	1.0	37.9	28.3	32.8

土壤(0—15厘米),该两土壤当年均未施农药。土样经风干,除去植物根系残体及石砾后,磨碎过60目筛,待用。供试土壤的理化性质列于表1。

(三) 试验步骤

1. 校正曲线的制作。准确称取氟乐灵标样用重蒸石油醚配制成标准母液,并由此母液逐步稀释成0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准系列,各取1 μl 进样,经色谱测定,以浓度对应其峰高作图可获得标准曲线,作为土样中残留的氟乐灵定量的标准。

2. 土样中氟乐灵的提取。通常以有机溶剂振荡提取土样中残留的农药。随着农药的“键合残留”的发现,国际原子能委员会推荐用甲醇经索氏法提取,样品在24小时内所测出的农药残留物即为可提性残留物。笔者在试验中采用了以下两种方法,并比较二者的回收率,以便择优选其一。

(1) 乙腈振荡提取 称取鲜土样(均已剔除植株残体及石砾)10.0—20.0g,置于100ml三角瓶中(另称一土样测水份含量),加乙腈水溶液25ml,置于振荡器上振荡30分钟后,离心,取上清液10ml,放入已盛有60ml的饱和硫酸钠水溶液和10ml重蒸石油醚的分液漏斗中,再将分液漏斗置于振荡器上振荡15分钟,静置分层,除去水相,石油醚经无水硫酸钠脱水后收集入10ml容量瓶中,再用2—3ml石油醚将分液漏斗洗净,石油醚经无水硫酸钠脱水与前述石油醚合并,定容10ml,供色谱测定用。

(2) 索氏提取 称取土样20.0g,置于滤纸筒中(另称一土样测水份含量),上覆盖一滤纸圆片以防土壤溅出,纸筒放入索氏提取器中加甲醇60ml,70 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴加热提取24小时,此过程中提取物必须避光,以免被提物发生光解反应。提取结束后,甲醇提取液定容至50ml,取20ml放入已盛有60ml饱和硫酸钠水溶液和10ml石油醚的分液漏斗中,其它处理同上。将待测物转移至石油醚中供色谱测定用。

(3) 空白土壤添加法测回收率 称取风干土(已过60目筛)10.0g,加蒸馏水调至土壤含水量为25%,添加氟乐灵标准溶液,使土壤中氟乐灵的含量分别为0.4、1.0和4.0 $\mu\text{g}/\text{g}$,在4 $^{\circ}\text{C}$ 及黑暗环境中放置过夜后,分别按上述二种方法提取和净化,提取物待色谱定量,并计算其回收率。

(4) 色谱测定条件 OV—101弹性石英毛细管色谱柱:0.2mm \times 25m;柱温200 $^{\circ}\text{C}$,检定器270 $^{\circ}\text{C}$,高纯氮气,压力1.2kg/cm 2 ;流速1ml/min;分流比80:1,检定器尾吹50ml/min。待测液中氟乐灵的含量以其峰高按外标法定量。

二、结果和讨论

(一) 方法的灵敏度

本方法对氟乐灵的灵敏度很高,多次重复结果表明,在上述试验条件下,色谱对氟乐灵的最小检出量为 $1 \times 10^{-11}\text{g}$ (噪音的二倍)。在实际样品的测定中,最低检出浓度可达0.001 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

(二) 方法的准确性和精密度

本方法的准确性和精密度分别以添加回收率及其变异系数来表示,所得结果示于表2。从表2可见,振荡提取回收率一般比甲醇索氏提取回收率稍低;在所选择的添加浓度范围内,添加浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,乙腈振荡提取可获得最高回收率(平均值为 $99.9 \pm 6.9\%$),而甲醇索氏提取的回收率随添加浓度增加而稍有增加;就两种供试土壤而言,未发现氟乐灵的回收率与土壤性质有任何明显的特征性关系。

根据实验结果,笔者认为在试验选择的条件下,乙腈振荡提取和甲醇索氏提取法从土壤

表2

土壤中氟乐灵添加回收率

添加浓度 ($\mu\text{g/g}$)	提取法	水稻土中的回收率(%)				黑土中的回收率(%)				平均值 %	变异系数 %
		实验次数			$\bar{X} \pm S$	实验次数			$\bar{X} \pm S$		
		1	2	3		1	2	3			
0.4	震荡法	95.0	95.0	90.0	93.3 ± 2.9	95.0	90.0	90.0	91.7 ± 2.9	92.5 ± 2.7	3.0
	索氏法	99.8	99.8	104	101 ± 2.4	99.3	104	104	102 ± 2.7	102 ± 2.4	2.4
1.0	震荡法	95.0	96.0	110	100 ± 8.4	108	96.0	95.0	99.5 ± 7.0	99.9 ± 6.9	6.9
	索氏法	95.0	108	110	104 ± 8.0	108	105	97.5	103 ± 5.2	104 ± 6.1	5.9
4.0	震荡法	93.8	88.9	100	94.2 ± 5.6	99.4	93.8	93.8	95.7 ± 3.2	95.0 ± 4.1	4.3
	索氏法	100	109	115	108 ± 7.5	104	98.5	97.5	99.7 ± 3.4	104 ± 6.1	6.7

中萃取残留的氟乐灵均可获得很高的回收率($>92.5\%$),而且变异系数均小于6.9%,由此可见这两种方法的准确性好精密度高,用于实际工作中皆可获得可靠的结果。但乙腈振荡提取法具有省时、节能、操作简便等特点,在研究残留物工作中多选用此法。

(三)毛细管柱色谱的分离效果

在本文所规定的色谱工作条件下,氟乐灵的保留时间约为3'05"。含氟乐灵的土壤在25℃下培养360天后,用本文推荐的方法所得的图谱,不仅氟乐灵峰形好,与杂质峰分离清晰;而且还分离出氟乐灵的二种代谢产物。故推荐方法不仅可用于研究氟乐灵在土壤中的残留动态,而且还可用于研究氟乐灵在土壤中的降解机制及反应动力学。

参 考 文 献

- [1] Savage K.E., Weed Sci., 21, 285-288, 1973.
- [2] Rahman A., Weed Res., 17, 145-152, 1977.
- [3] Te C. Yu., Eugene R.J., et al., J. Agric. Food Chem., 27(6), 1413-1415, 1979.
- [4] Smith A.E., J. Agric. Food Chem., 29(1), 111-115, 1981.

新书推荐

《中国化肥手册》将出版

《中国化肥手册》将于1992年3月出版。《手册》约100万字,包括四篇和附录。第一篇,作物养分和肥料;第二篇,化学肥料的品种和生产技术;第三篇,科学施肥、土壤养分水平和肥效鉴定技术;第四篇化肥的流通和价格。

《手册》全面介绍了国内各种化肥的生产技术,以及作物、土壤与科学施肥的关系,还介绍了化肥流通的环节和作用。《手册》将化肥生产、流通、施用三者密切结合起来,在国内尚属首创。

《手册》是化肥、农业、农资工作者及有关院校师生必备的工具书。

本书定价40.00元。欲预订者请与南京市北京东路71号(邮政编码210008)中国科学院南京土壤研究所时正元联系,并请写明预订数、单位名称(或个人姓名)、详细地址和邮政编码,以便及时寄发订单。