

大豆中赛乐特残留量分析方法的研究

张 浩 张成文 刘伊玲

(吉林农业大学农商学院, 长春 130118)

提 要 本文用气相色谱仪分析了赛乐特残留量的测定方法^[1,2],与国外同类方法比较,操作简便,分离效果好,平均回收率为 85.08%~92.31%,最低检测浓度为 0.02 mg/kg。

关键词 赛乐特;残留量;气相色谱分析

本文将样品提取、净化后,在加热条件下氧化,然后甲基化,使赛乐特及其残留物最终转化成 DME 和 DME-OH,即 3-[2-(乙基磺酰基)丙基]戊二酸甲酯和[3-(乙基磺酰基)丙基]-3-羟基戊二酸甲酯。用带火焰光度检测器的气相色谱进行分析,赛乐特残留量的测定方法,回收率为 85.08%~92.31%,最小检出量为 4.22×10^{-9} g,最低检出浓度为 0.02 mg/kg。

1 实验方法

1.1 试剂

试剂包括甲醇、二氯甲烷、丙酮、浓盐酸、氢氧化钙、30%过氧化氢、淀粉、碘化钾、冰醋酸、碳酸氢钠、无水硫酸钠(均为分析纯)、焦亚硫酸钾(优级纯)和过氧化氢酶(65 000 u/mg)。

农药标准品均由美国 Chevron 公司提供;赛乐特(含量 98.5%)、DME(含量 98.0%)和 DME-OH(含量 93.4%)。

1.2 仪器

GC-9A 型气相色谱仪配有火焰光度检测器(394 nm)、谷物粉碎机、振荡机、真空旋转蒸发器和磁力加热搅拌器。

1.3 分析步骤

1.3.1 样品提取

将大豆子粒置谷物粉碎机中,加入少许干冰磨成粉状,待干冰挥发后,称取 50 g 豆粉置碘量瓶中,加入 200 mL 75% 甲醇水溶液、5 g 氢氧化钙和 2~5 g Celite 545,混合后置振荡机上振荡 30 min。在布氏漏斗上铺一张 Whatman No 4 滤纸和 1 cm 的 Celite 545,减压抽滤。用 33% 甲醇水溶液(25 mL×2)洗涤,合并滤液于三角瓶中。

1.3.2 二氯甲烷液—液分配

加 5 mL 浓盐酸调滤液, pH < 1, 加 10~20 g NaCl(加至饱和液饱和),然后转移滤液到 500 mL 分液漏斗中,用 100 mL 二氯甲烷洗三角瓶,并转入分液漏斗中。振荡萃取,将二氯甲烷相放入 500 mL 圆底烧瓶中,再用 3 份 50 mL 二氯甲烷萃取水相 3 次,合并二氯甲烷相置旋转蒸发器上。50℃ 水浴减压蒸干,以备氧化。

1.3.3 氧化

将蒸干的残渣中加入 100 mL 新配制的 1% 氢氧化钡溶液, 置磁力搅拌器上回流, 并缓慢加入 30% H_2O_2 10 mL, 回流 10 min, 再加入过氧化氢 10 mL, 继续回流 20 min。然后将带有冷凝器的烧瓶放入冰浴中, 冷却至室温后将冷凝器取下。

1.3.4 除去剩余的 H_2O_2

在上液中加入浓盐酸, 调 pH 至 7.0, 加入 50 μ L 1.8% 的过氧化氢酶溶液, 当没有较多的 O_2 放出时, 加焦亚硫酸钾直到 pH 至 4.0~4.5。用淀粉-碘化钾试纸测试有无多余的过氧化氢存在, 试纸不变蓝则表示已无过氧化氢存在。如仍有过氧化氢存在, 调 pH 至 7.0 后, 重复上述操作, 直到过氧化氢全部去除。

1.3.5 甲基化

在蒸干的残渣中加入 25 mL 2N 脱水的盐酸甲醇液及 50 mL 无水甲醇, 至磁力搅拌器上回流 30 min。将连有冷凝器的烧瓶置冰浴中, 冷却至室温后将冷凝器取下。加入 130 mL 饱和碳酸氢钠溶液调至 pH 7.0, 转入 500 mL 分液漏斗中。用二氯甲烷(50 mL \times 3)进行萃取, 合并二氯甲烷相。用无水硫酸钠脱水, 置旋转蒸发器上 50 $^{\circ}$ C 减压蒸干。丙酮定容 1 mL, 气相色谱测定。

1.3.6 样品分析

色谱条件: 检测器为火焰光度的 GC-9A 型气相色谱仪, 色谱柱为玻璃柱(长 1.1 m, 内径 3 mm), 固定液及担体为 Chromosorb W-Hp 80~100 目涂以 10% OV-17。

载气(高纯氮)以 40 mL/min, 空气为 0.65 kg/cm², 氢气为 0.65 kg/cm², 进样温度为 270 $^{\circ}$ C, 检测器温度为 300 $^{\circ}$ C; 程序升温(同时检测 DME 和 DME-OH), 起始温度为 190 $^{\circ}$ C, 升温速率为 6 $^{\circ}$ C/min, 终温为 200 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 保留时间 DME 为 4.14 min、DME-OH 为 4.67 min。

定量方法: 仪器定量方法为两点校准法(指数计算)。

赛乐特残留量的计算方法:

$$\text{赛乐特}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{DME 浓度}(\mu\text{g/mL}) \times \text{样品最终体积}(\text{mL})}{\text{样品重量}(\text{g})} \times 1.22$$

$$\text{赛乐特}(\mu\text{g/g}) = \frac{\text{DME-OH 浓度}(\mu\text{g/mL}) \times \text{样品最终体积}(\text{mL})}{\text{样品重量}(\text{g})} \times 1.16$$

按上述条件 DME 及 DME-OH 的最低检出量均为 4.22×10^{-9} g。取样 50 g, 定容 1 mL, 进样 4 μ L。最低检出浓度为 0.02 mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 方法的准确度和精密度

取 9 份样, 各加 3 个浓度水平, 添加回收率结果平均为 85.08%~92.31%, 变异系数为 8.09%~1.82%。

2.2 赛乐特标准及残留量图谱(图 1)

2.3 讨论

本试验对毛细管柱[Hp-1(甲基硅橡胶)]10 m \times 0.53 mm \times 2.65 μ m)程序升温、玻

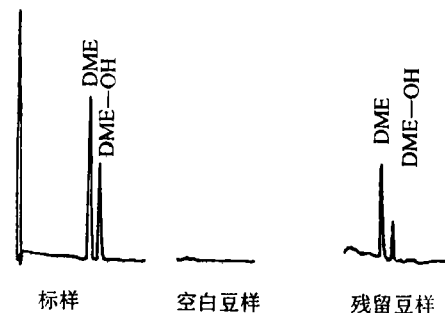


图 1 赛乐特标样、残留豆样及残留豆样气相色谱

璃柱(Chromosorb W - Hp 80 ~ 100 目涂以 10% OV - 17)程序升温 and 玻璃柱(Chromosorb W - Hp 80 ~ 100 目涂以 10% OV - 17)恒温 3 种条件进行考查。其结果表明,恒温条件下玻璃柱不能同时分析两种代谢物。而毛细管柱程序升温分离效果不好。只有在玻璃柱程序升温条件下,分离度及峰形最佳,具有较好的稳定度,如图 2。

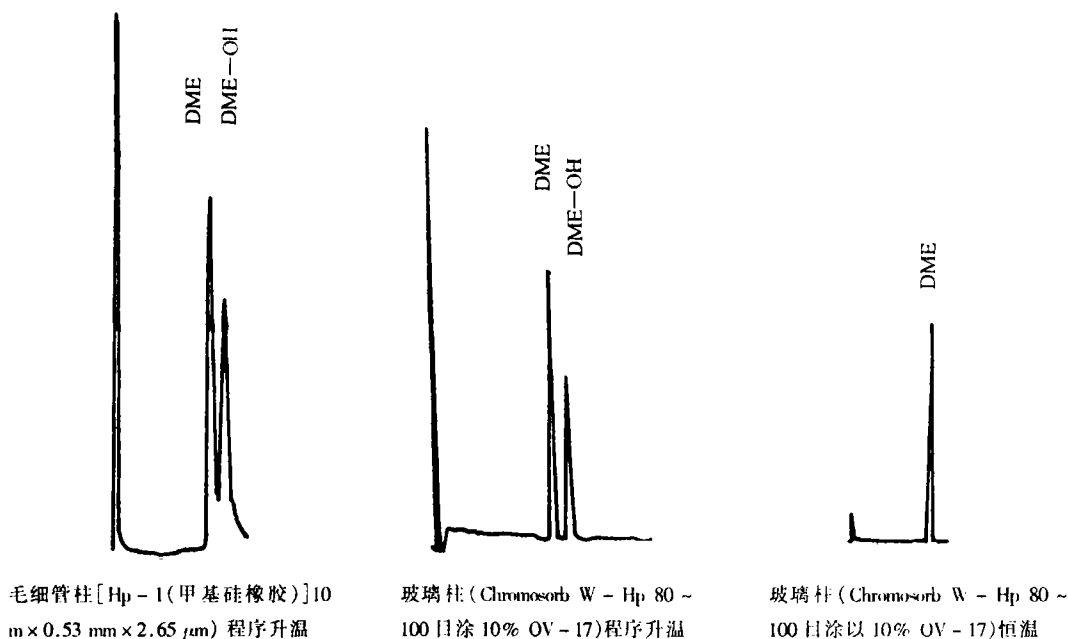


图 2 赛乐特氧化产物 DME 和 DME - OH 的气相色谱

2.4 结论

本试验采用的赛乐特在大豆中残留量分析方法与国外同类方法相比,所需试剂少,提取净化步骤简单,操作简便,用普通玻璃柱同样得到了比较满意的分离效果。

参 考 文 献

- 1 Paul G, et al. Gas - Liquid chromatographic determination of residues of poast and its metabolites in soybean seed, soybean seed process fractions, Chickentissues, milkand eggs, pesticide analytical manual, 1984, 2(180):412
- 2 Rahman A, et al. Efficacy, persistence and movement of clethodim in two soils. Proc. N. Z. Weed Pest Control Conf, 1988, 41st. 39 ~ 43

Study on Residual Analysis Method of Clethodim in Soybean

ZHANG Hao, ZHANG Chengwen and LIU Yiling
(Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

Abstract The method of residual analysis of clethodim in soybean was determined by gas chromatography. It can be operated more simply and separated more easily compared with foreign methods. The average recovery rates were 85.08% ~ 92.31%. The lowest concentration which can be detected was 0.01mg/kg.

Key words Clethodim, Residual, Gas chromatography

(责任编辑:张 瑛)