

气相色谱法测定葡萄中烯唑醇农药的残留量

熊 芳, 戴 华, 黄志强

(湖南出入境检验检疫局技术中心, 湖南 长沙 410007)

摘要 :用气相色谱法测定葡萄中的烯唑醇农药残留量。样品中的烯唑醇经丙酮提取,液-液分配和固相萃取小柱净化,用毛细管色谱柱分离,气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定,外标法定量。方法的检测限为 0.01 mg/kg,回收率 >85%,相对标准偏差 <5%。

关键词 :气相色谱,固相萃取,烯唑醇,葡萄,残留

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2002)04-0383-02

Determination of Diniconazole Residue in Grape by Gas Chromatography

XIONG Fang, DAI Hua, HUANG Zhi-qiang

(Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410007, China)

Abstract : An efficient method was developed for the determination of diniconazole in grape by gas chromatography. The diniconazole residue in the sample was extracted by acetone. The extract was cleaned-up by liquid-liquid extraction and then solid phase extraction. The diniconazole residue was separated completely from other impurities in the sample through SPBTM-1701 capillary column (30 m × 0.53 mm i.d. × 1.0 μm) and determined by an electron capture detector. The recoveries ranged from 85.8% to 94.7% when the added levels were from 0.01 mg/kg to 1.00 mg/kg. The RSD was within 5% and the limit of detection was 0.01 mg/kg.

Key words : gas chromatography ; solid phase extraction ; diniconazole ; grape ; residue

烯唑醇(diniconazole)又称力克菌、特普唑,是具有保护和治疗作用的三唑类内吸杀菌剂和甾醇脱甲基化抑制剂,可预防各类作物叶部和穗部病害,具有广谱杀菌作用。目前国内尚未制订烯唑醇残留限量标准,而国际上对葡萄中烯唑醇残留的限量要求为 0.20 mg/kg(法国)。国内外测定烯唑醇残留量的方法有气相色谱-碱热离子检测器(GC-FTD)^[1],用以检测烯唑醇在小麦中的残留量。该方法样品处理繁琐,使用大量试剂,耗时长。国内目前关于水果中烯唑醇残留量检测^[2]的报道很少。本文采用微量样品处理技术^[3],用丙酮提取,液-液分配,固相萃取(SPE)小柱净化处理,毛细管色谱柱分离,气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定葡萄中烯唑醇残留量,方法简便、快速,净化效果很好,检出限(0.01 mg/kg),回收率(>85%)和重复性(RSD<5%)均满足葡萄中烯唑醇残留量检测的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Shimadzu GC-17A 气相色谱仪,配备 ECD 和 C-

R2A 数据处理机。

烯唑醇标准品:Chem Service 产品,纯度 ≥ 99%。准确称取烯唑醇标准品 0.100 0 g,用少量丙酮溶解后,用正己烷定容至 100 mL,配成 1.00 g/L 的烯唑醇标准储备液。再根据检测要求用正己烷稀释成相应的标准工作溶液。

1.2 色谱分析条件

色谱柱:OV-1701 石英毛细管柱,30 m × 0.53 mm i.d. × 1.0 μm(膜厚)。柱温为 220 °C,进样口温度为 270 °C,检测器温度为 300 °C;载气为氮气(99.999%),流速 20 mL/min,尾吹 100 kPa;外标法定量,进样量:1 μL。

1.3 实验步骤

提取:将葡萄样品用组织捣碎机捣碎,称取均匀试样 5 g(精确到 0.01 g)于 30 mL 离心管中,加入 5 mL 丙酮,在混匀器上混匀 1 min,以 2 500 r/min 的速率离心 3 min,将上清液倒入另一 50 mL 离心瓶中,残渣用 2 × 5 mL 丙酮处理,合并提取液。

净化:在提取液中加入 10 mL 50 g/L 硫酸钠水溶液和 7 mL 正己烷,于混匀器上混匀 1 min,以

2 500 r/min 的速率离心 3 min 后,用尖嘴吸管将有机相取到另一试管中,提取液再用 2×7 mL 正己烷提取,合并提取液并于 45℃ 空气流下浓缩至近干,用 2 mL 丙酮-正己烷(体积比为 1:1)溶液溶解残渣。

将固相萃取小柱自上而下的按 Supelclean EN-VI-Carb SPE 小柱(3 mL)、Supelclean LC-ALUMNINA N SPE 小柱(3 mL)的顺序串联接好,安装在真空抽滤装置上,用 8 mL 丙酮-正己烷(体积比为 1:1)溶液淋洗小柱,然后在固相萃取小柱下放好收集管,将 2 mL 样品提取液加到小柱上,再用 4×2 mL 丙酮-正己烷(体积比为 1:1)溶液洗涤试管并一起转移至小柱中。收集洗脱液(保持洗脱流速为 2 mL/min)。将洗脱液于 45℃ 空气流下吹干,用 1.0 mL 正己烷溶解残渣后进行 GC-ECD 测定。

2 结果和讨论

2.1 净化条件的确定

根据烯唑醇的化学性质,丙酮作为提取液可以保证样品中烯唑醇残留的完全提取。但该提取液中含有大量色素,在提取液中加入适量的盐溶液,先经液-液萃取,再用固相萃取小柱净化,可以得到满足测定要求的样品净化液。经比较,烯唑醇溶液过中性氧化铝、硅酸镁载体(Florisil)等固相萃取柱时不产生吸附,过活性炭小柱时,当洗脱液大于 8 mL 后烯唑醇可以完全洗脱下来。实验表明,中性氧化铝与活性炭小柱同时使用能起到很好的净化作用。

2.2 色谱条件的选择

经反复比较,采用本文中确定的色谱条件,样品提取液中烯唑醇农药与其他干扰物能完全分离。图 1 和图 2 分别是葡萄空白样品及添加 0.25 mg/L 烯唑醇标准液的葡萄样品(即 5 g 葡萄空白样品添加 0.25 μg 烯唑醇标准品)色谱分离图。

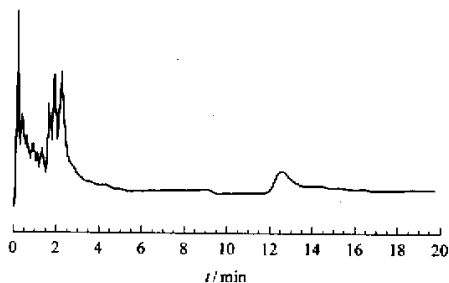


图 1 葡萄空白样品色谱分离图

Fig.1 Chromatogram of the sample of blank grape

2.3 标准工作曲线和方法学评价

在所选定的色谱条件下,以不同质量浓度的烯

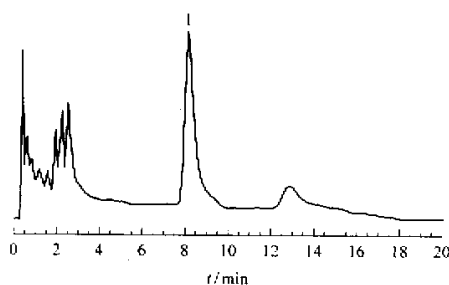


图 2 5 g 葡萄样品中添加 0.25 μg 烯唑醇的色谱分离图

Fig.2 Chromatogram of the sample of 5 g blank grape spiked with 0.25 μg diniconazole
1. diniconazole.

唑醇标准溶液分别进样,结果发现当标准溶液的质量浓度为 0.05 mg/L~5.00 mg/L 时,即相当于检测样品中烯唑醇的含量为 10 μg/kg~1 000 μg/kg 时,峰高与质量浓度呈正比,线性方程为 $Y = 0.189 \times 10^3 X + 2.559 \times 10^3$, $r = 0.999$ (其中 X 为进样质量浓度,mg/L; Y 为峰高)。

2.4 回收率试验及精密度

在所选定的色谱条件下,称取 5.00 g 空白葡萄样品,分别添加 1 mL 系列浓度的标准溶液,使样品中烯唑醇含量分别为 0.01 mg/kg,0.10 mg/kg,0.20 mg/kg,0.50 mg/kg 和 1.00 mg/kg。将其置于冰箱中保存 7 d,然后按本法进行提取和净化,测定回收率。每个水平浓度平均测定 6 次,所得回收率及精密度的结果见表 1。

表 1 回收率及精密度测定结果($n = 6$)

Table 1 The results of recovery and precision($n = 6$)

Added(mg/kg)	Recovery(%)	RSD(%)
0.01	85.8	4.73
0.10	94.7	2.89
0.20	90.5	4.33
0.50	92.4	3.16
1.00	91.6	3.89

以上数据表明,本法采用丙酮提取、液-液分配、SPE 净化来测定葡萄中烯唑醇残留量,方法灵敏度高,重现性好且无其他成分的干扰,完全可以满足葡萄等水果中烯唑醇农药残留测定的要求。

参考文献:

[1] XIA Xing-yun, ZHU Jiu-sheng, ZHANG Cai-feng, et al. Pesticides, 1993, 33(1):34
夏杏运,朱九生,张彩凤,等. 农药,1993,33(1):34

[2] FENG Xiu-qiong, ZHAO Qiu-xia, LI Hu. Pesticides, 1997, 36(2):26
冯秀琼,赵秋霞,李 琥. 农药,1997,36(2):26

[3] NIE Hong-yong, Huang Zhi-qiang. Bulletin of Analysis and Testing, 1992, 11(6):50
聂洪勇,黄志强. 分析测试通报,1992,11(6):50