

毒性与残留

## 气相色谱法同时测定玉米中辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯的残留

邹静<sup>a</sup>, 侯志广<sup>b</sup>, 王思威<sup>a</sup>, 逯忠斌<sup>a</sup>, 张浩<sup>a</sup>

(吉林农业大学 a. 资源与环境学院; b. 测试中心, 长春 130118)

**摘要:**研究了辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯在玉米植株、土壤和籽粒中的残留分析方法。玉米植株、土壤和籽粒中的辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯经乙腈提取后,用SPE柱净化、浓缩、定容,用气相色谱仪进行测定。辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯的最小检出量均为 $5 \times 10^{-13}$  g,最低检测质量分数土样为 $2 \times 10^{-5}$  mg/kg,植株和玉米籽粒为 $5 \times 10^{-5}$  mg/kg,平均回收率在81.3%~106.4%之间,变异系数为2.0%~12.6%。

**关键词:**辛酰溴苯腈; 2,4-滴丁酯; 玉米; 残留; 气相色谱

**中图分类号:**TQ450.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-0413(2009)11-0831-02

## Determination of Bromoxynil Octanoate and 2,4-D Butylate Residue in Corn by GC

ZOU Jing<sup>a</sup>, HOU Zhi-guang<sup>b</sup>, WANG Si-wei<sup>a</sup>, LU Zhong-bin<sup>a</sup>, ZHANG Hao<sup>a</sup>

(Jilin Agricultural University a. College of Resource and Environmental Science;

b. The Center for Measurement and Test, Changchun 130118, China)

**Abstract:** The residue analysis method of bromoxynil octanoate and 2,4-D butylate in corn plant, soil and maize was developed. Bromoxynil octanoate and 2,4-D butylate in corn plant, soil and maize was extracted by acetonitrile, purified by the column of SPE and concentrated and then determined by GC. The limit of detection was estimated to be  $5 \times 10^{-13}$  g, and minimum determination concentration of bromoxynil octanoate and 2,4-D butylate was  $2 \times 10^{-5}$  mg/kg in soil, were  $5 \times 10^{-5}$  mg/kg in plant and maize respectively. The average recoveries ranged from 81.3 to 106.4% with a coefficient variation between 2.0 to 12.6%.

**Key words:** bromoxynil octanoate; 2,4-D butylate; corn; residue; GC

除草剂合理混用已引起世界各国高度重视,不但可提高药效,扩大杀草谱,而且可降低在作物和土壤中的残留,减轻药害,提高对作物的安全性<sup>[1-2]</sup>。辛酰溴苯腈与2,4-滴丁酯混用于小麦、玉米等作物,防除一年生及多年生阔叶杂草,可以优势互补,降低了辛酰溴苯腈的使用成本,同时减少了2,4-滴丁酯的用量从而减少了对邻近敏感作物造成的飘移药害,且能兼治对2,4-滴丁酯具有耐药性的杂草<sup>[3-4]</sup>。本实验研究目的在于建立一种高效、实用的残留分析方法同时检测玉米中辛酰溴苯腈与2,4-滴丁酯的含量,为制定玉米中农药限量标准提供科学依据。目前同时分析辛酰溴苯腈与2,4-滴丁酯两种农药的研究尚未见报道。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N气相色谱仪,μECD检测器,美国安捷伦公司;水浴恒温振荡器(SHZ-88型);组织捣碎机(DS-1型);超声波清洗器(KQ-250DE型);固相萃取柱(Florisil),容积6 mL,填充物1000 mg。辛酰溴苯腈:纯品96.0%,2,4-滴丁酯标准品:纯度99.5%,均由沈阳化工研究院试验厂提供;乙腈为色谱纯,正己烷、丙酮、氯化钠、助滤剂545均为分析纯;超纯水。

收稿日期:2009-08-11,修返日期:2009-09-20

基金项目:吉林省科技厅资助项目(20070568)

作者简介:邹静(1984—),女,陕西韩城人,在读硕士,从事农药残留研究。E-mail:zoujing5@163.com。

通讯作者:张浩,教授。E-mail:haozhang100@163.com。

#### 1.2 实验方法

##### 1.2.1 样品提取

称20.0 g切碎的玉米植株放入高速组织捣碎机中,加入100 mL乙腈,高速匀浆提取3 min;称土样50.0 g(过425 μm筛)、玉米籽粒粉碎样品20.0 g,分别置入具塞三角瓶中,加入10 mL蒸馏水,再加入100 mL乙腈,在水浴恒温振荡器上振荡60 min。将上述提取溶液减压抽滤,滤液收集到装有5~7 g氯化钠的100 mL具塞量筒中,盖上塞子,剧烈震荡1 min,室温下静置60 min以上,使乙腈相和水相充分分层,待净化备用。

##### 1.2.2 提取液净化

吸取10 mL上层乙腈提取溶液,放入100 mL烧杯中,在80 °C恒温水浴条件下,杯内缓缓通入氮气或空气流,蒸发近干,加入2 mL正己烷,盖上铝箔,待柱净化用。

将弗罗里硅土固相萃取柱依次用10 mL丙酮-正己烷(体积比10:90)、10 mL正己烷预淋洗,弃去淋洗液。当溶剂液面到达上层筛板表面时,立即倒入上述样品溶液,用20 mL刻度试管接收洗脱液,用12 mL丙酮-正己烷(体积比10:90)分2次冲洗烧杯,冲洗液淋洗弗罗里硅土柱,收集淋

洗液于同一刻度试管中。将盛有样品溶液的刻度试管置于氮吹仪上,在水浴温度80℃条件下,氮吹蒸发至样品溶液小于2 mL,正己烷定容至2 mL,气相色谱测定。

### 1.2.3 色谱分析条件

色谱柱:HP-5 30.0 m×0.32 mm×0.25 μm毛细管柱;柱温:100℃保持1 min,以25℃/min升至200℃,保持10 min,以10℃/min升至260℃,保持20 min;进样口温度280℃;检测器温度:300℃;载气类型:氮气;载气流速:2.0 mL/min;尾吹气流量60.0 mL/min;进样量:1 μL。

### 1.2.4 回收率测定

取空白土壤50.0 g,植株、玉米籽粒样品各20.0 g,分别添加辛酰溴苯腈、2,4-滴丁酯0.01、0.05、0.5 mg/kg三个水平,重复5次,按照上述前处理方法和仪器条件测定方法回收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 洗脱液的选择

玉米植株、土壤及籽粒中的辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯采用乙腈进行提取。分别用正己烷-丙酮体积比为9:1和4:1洗脱,结果发现4:1洗脱回收率不高,且有杂质干扰,不能满足分析要求,因此采用正己烷-丙酮体积比为9:1进行实验。将洗脱液分前12 mL(2 mL+10 mL)和后10 mL进行上机检测,发现后10 mL完全检测不到辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯,因此选择洗脱液的体积为12 mL。

### 2.2 标准曲线

准确称取辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯标准品,用丙酮定容,得到100 mg/kg标准溶液,用正己烷逐级稀释得到0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/kg系列标准溶液,按照上述色谱条件测定,建立标准曲线。以进样量为横坐标,峰面积为纵坐标做图,得到2,4-滴丁酯直线回归方程 $y=46308x+370.72$ , $r=0.9998$ ;辛酰溴苯腈直线回归方程 $y=218623x-10119$ , $r=0.9996$ 。结果表明:2种除草剂在0.01~5.0 mg/kg范围内呈线性关系,满足定量分析的需要。2,4-滴丁酯相对保留时间为7.895 min,辛酰溴苯腈相对保留时间为17.301 min。

### 2.3 检出限

在所设定的仪器条件下,辛酰溴苯腈、2,4-滴丁酯最小进样量峰高为仪器噪声3倍时,其最小检出量均为 $5.0 \times 10^{-13}$  g。

取空白土壤样品50.0 g,玉米植株、玉米籽粒样品各20.0 g,按照上述前处理方法,最后用正己烷定容2 mL,进样1 μL,按照公式(1)计算得出最低检测质量分数土样为 $2 \times 10^{-5}$  mg/kg,植株和玉米籽粒为 $5 \times 10^{-5}$  mg/kg。同样取相同空白样添加,实际上机测得的最低检测质量分数分别为土样 $2 \times 10^{-3}$  mg/kg、植株和玉米籽粒 $1 \times 10^{-2}$  mg/kg。均

符合残留分析的要求。

$$\text{最低检测质量分数 (mg/kg)} = [\text{最小检出量 (ng)} \times \text{样本溶液定容体积 (mL)}] / [\text{样本溶液定容体积 (μL)} \times \text{称样质量 (g)}] \quad (1)$$

### 2.4 分析方法的精密度和准确度

取空白土壤50.0 g,植株、玉米籽粒样品各20.0 g,分别添加辛酰溴苯腈、2,4-滴丁酯0.01、0.05、0.5 mg/kg三个水平,重复5次,按照上述前处理方法和仪器条件测定方法回收率(见表1)。辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯标准品色谱图见图1。

表1 2,4-滴丁酯和辛酰溴苯腈添加回收率结果

	添加质量分数/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	平均回收率/%		相对标准偏差/%		变异系数/%	
		2,4-滴 丁酯	辛酰 溴苯腈	2,4-滴 丁酯	辛酰 溴苯腈	2,4-滴 丁酯	辛酰 溴苯腈
土壤	0.01	89.5	98.6	8.0	7.3	8.9	7.4
	0.05	102.1	92.3	11.7	6.4	11.5	6.9
	0.5	98.1	95.9	12.4	8.4	12.6	8.8
植株	0.01	99.3	98.7	5.4	10.7	5.4	10.8
	0.05	95.6	97.8	4.1	9.6	4.3	9.8
	0.5	100.7	106.4	2.9	5.3	2.9	5.0
籽粒	0.01	81.3	104.1	1.7	2.1	2.1	2.0
	0.05	85.5	105.4	2.1	2.3	2.5	2.2
	0.5	93.9	104.5	2.8	2.1	3.0	2.0

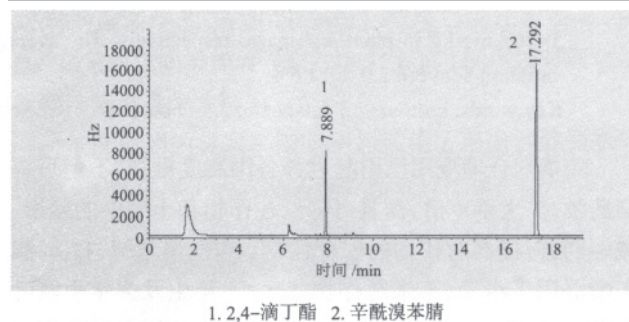


图1 2,4-滴丁酯、辛酰溴苯腈标准样品色谱图

## 3 结论

本文采用弗罗里硅土固相萃取小柱快速净化,气相色谱-电子捕获检测,建立了玉米植株、土壤和籽粒中辛酰溴苯腈和2,4-滴丁酯残留量的前处理方法和气相色谱检测条件,并对方法的回收率、精密度及检出限进行了探讨,结果令人满意,简便快速,具有可行性。

### 参考文献:

- [1] 张瑞亭. 农药混用与混剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 173-179.
- [2] 胡宏云. 农药混剂研究现状及展望[J]. 安徽农业科学, 1994, 22: 110-111.
- [3] 苏少泉, 宋顺祖. 中国农田杂草化学防治[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996: 126-127.
- [4] 杨玉廷, 林长福, 耿贺利, 等. 辛酰溴苯腈与2,4-D丁酯混用后对鸭跖草联合作用研究[J]. 农药, 2001, 40(7): 37-38.

责任编辑: 李新