

苹果和土壤中三乙膦酸铝含量的气相色谱分析

苟春林, 葛 谦, 刘元柏, 姜 瑞* (宁夏农林科学院农产品质量监测中心, 宁夏银川 750002)

摘要 [目的] 研究三乙膦酸铝农药在苹果及土壤中的残留量, 以促进安全生产。[方法] 样品采用硫酸溶液提取, 三甲基硅重氮甲烷正己烷溶液进行衍生, 通过气相色谱-火焰光度检测器测定, 面积外标法定量检测。[结果] 方法检出限为 9.5×10^{-3} mg/kg, 回收率为 79.8% ~ 117.1%, 相对标准偏差为 7.0% ~ 12.3%。[结论] 该方法简便、快速、准确度高、精密度好。

关键词 苹果; 土壤; 三乙膦酸铝; 残留量; 气相色谱

中图分类号 S481+.8; TQ450.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)06-01686-02

Determination of Fosetyl-aluminium Residue in Apple and Soil by Gas Chromatography

GOU Chun-lin, JIANG Rui et al (Analysis and Test Center of Agriculture, Ningxia Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Yinchuan, Ningxia 750002)

Abstract [Objective] To study the residues of fosetyl-aluminium in apple and soil and promote the safety production. [Method] Samples were extracted by sulfuric acid, purified by trimethylsilyl diazomethane, and determined by GC-FPD. [Result] The detectable limit of this method was 9.5×10^{-3} mg/kg, the average recovery rate was 79.8% - 117.1%, the relative standard deviation was 7.5% - 12.3%. [Conclusion] The method was fast, simple and sensitive with good accuracy.

Key words Apple; Soil; Fosetyl-aluminium; Residue; Gas chromatography

三乙膦酸铝(Fosetyl-aluminium)属内吸性杀菌剂,在植物体内能上下传导,具有保护和治疗作用。既能通过根部和基部茎叶吸收后向上输导,也能从上部叶片吸收后向基部叶片输导,对藻菌亚门中的霜霉属、疫霉属病原真菌、单轴病菌引起的病害如蔬菜、果树霜霉病、疫病、菠萝心腐病、柑橘根腐病、茎溃疡病、草莓茎腐病、红髓病有效。

笔者将苹果中残留三乙膦酸铝用1%硫酸溶液提取,提取溶液用异丙醇稀释定容,取该溶液在40℃下恒温用三甲基硅重氮甲烷正己烷溶液进行衍生化,终产物用气相色谱仪检测,研究三乙膦酸铝农药在苹果及土壤中的残留量,以促进安全生产。

1 材料与方法

1.1 试剂 三乙膦酸铝标准品(德国DR.公司,纯度90%), 2 mol/L 三甲基硅重氮甲烷正己烷溶液,异丙醇(色谱纯),硫酸(优级纯)。

1.2 仪器设备 Agilent6890 气相色谱仪(配有FPD检测器),电子天平(精度0.01 g),离心机(TDL-40B),分散器(T18basic型,德国),氮吹仪(N-EVAPTM24,美国)。

1.3 试样制备 苹果样品用四分法分取并切成小丁,用组织捣碎机将样品打浆,于-20℃低温保存;土壤样品除去杂草、砂石,混匀,于-20℃低温保存。

1.4 样品分析 苹果:称取样品10.00 g加入10 ml 1% H_2SO_4 ,分散机高速匀浆2 min,离心机4 000 r/min离心5 min,用1% H_2SO_4 定容至25.00 ml,摇匀。4 000 r/min离心5 min。吸取上述离心液50 μ l于1.5 ml具有刻度的进样小瓶中,加入450 μ l异丙醇,在氮气流保护下加入200 μ l 2 mol/L三甲基硅重氮甲烷正己烷溶液,迅速将瓶盖拧紧,在

35℃水浴酯化30 min。酯化完成后打开瓶盖用氮吹仪将多余的三甲基硅重氮甲烷吹去,吹至无色时将样品定容至0.50 ml,过滤后上机测定。

土壤:称取样品10.00 g加入25.0 ml 1% H_2SO_4 ,振荡30 min,4 000 r/min离心5 min。吸取上述离心液50 μ l于1.5 ml具有刻度的进样小瓶中,加入450 μ l异丙醇,在氮气流保护下加入200 μ l 2 mol/L三甲基硅重氮甲烷正己烷溶液,迅速将瓶盖拧紧,在35℃水浴酯化30 min。酯化完成后打开瓶盖用氮吹仪将多余的三甲基硅重氮甲烷吹去,吹至无色时将样品定容至0.50 ml,过滤后上机测定。

1.5 仪器条件 色谱柱:AgilentDB-17 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 320 μ m $\times$ 0.25 μ m),检测器温度200℃;程序升温:初始柱箱温度70℃,保持0.5 min,以30℃/min升温至80℃,保持5 min,再以10℃/min升温至250℃,保持7 min。载气恒压:氮气30 ml/min,氢气150 ml/min,空气110 ml/min,进样量:1.0 μ l。

2 结果与分析

2.1 色谱条件 按照以上色谱条件,对标准工作液和样品等体积进样,测定结果用面积外标法定量。三乙膦酸铝标准色谱图见图1。

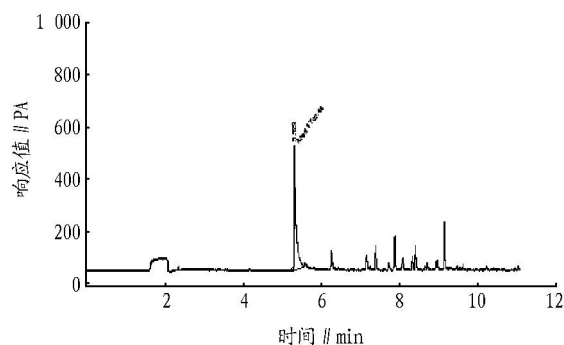


图1 三乙膦酸铝标准色谱图(0.2 mg/kg)

2.2 标准曲线 精确称取三乙膦酸铝标准品,以异丙醇溶

基金项目 农业部农药残留课题资助项目(2010H155)。

作者简介 苟春林(1980-),男,陕西汉中,人,硕士,助理研究员,从事农产品质量检测及方法研究。* 通讯作者,实验师,从事农产品质量检测及方法研究。

收稿日期 2014-02-04

解定容至 10 ml,配成标准母液。用异丙醇逐级稀释,配成由 0.1、0.2、0.5、1.0 μg/ml 组成的标准工作液,在氮气流保护下加入 200 μl 2 mol/L 三甲基硅重氮甲烷正己烷溶液,迅速将瓶盖拧紧,在 35 ℃ 水浴酯化 30 min。酯化完成后打开瓶盖用氮吹仪将多余的三甲基硅重氮甲烷吹去,吹至无色时将样品定容至 0.50 ml 待测。在试验浓度范围内,仪器的响应值与进样浓度呈线性相关,线性方程为 $A = 50\ 736.898\ 2A_{mt}$

-462.715 1,相关系数为 0.999 8。
2.3 回收率和精密度 向空白的苹果和土壤试样中添加三乙磷酸铝农药标准液,添加质量浓度为 1.0、5.0、10.0 mg/kg,静置 30 min 后进行测定,同时测定苹果和土壤空白试样,每个添加质量浓度水平作 5 个重复。由表 1 可知,三乙磷酸铝添加回收率为 79.8% ~ 117.1%,相对标准偏差(RSD)为 7.0% ~ 12.3%,回收率、精密度符合检测要求。

表 1 土壤、苹果中三乙磷酸铝添加回收率、精密度 %

样品	1 mg/kg			5 mg/kg			10 mg/kg		
	回收率	平均值	RSD	回收率	平均值	RSD	回收率	平均值	RSD
土壤	112.0	107.3	7.0	88.2	89.2	9.7	106.3	102.3	8.4
	117.1			95.2			91.2		
	102.6			82.4			106.8		
	98.2			79.8			95.4		
	106.5			100.6			111.6		
苹果	98.8	96.8	12.3	90.1	88.8	7.5	111.0	101.3	8.5
	100.3			99.7			109.3		
	108.0			87.2			90.6		
	80.0			83.1			97.7		
	83.5			84.0			97.8		

2.4 样品含量 对苹果及土壤中三乙磷酸铝农药残留量进行测定,结果见表 2,图 2 和 3。由表 2 可知,苹果中三乙磷酸铝农药残留量为 1.32 ~ 1.82 mg/kg,RSD 为 3.0% ~ 6.5%,土壤中三乙磷酸铝含量为 1.02 ~ 1.04 mg/kg,RSD 为 2.5% ~ 6.6%。

表 2 苹果和土壤样品三乙磷酸铝含量

样品	编号	含量//mg/kg				RSD
		1	2	3	平均	
苹果	1	1.32	1.35	1.29	1.32	3.0
	2	1.86	1.79	1.81	1.82	3.6
	3	1.55	1.49	1.42	1.49	6.5
土壤	1	1.01	1.09	0.96	1.02	6.6
	2	1.05	1.02	1.00	1.02	2.5
	3	1.09	1.01	1.02	1.04	4.4

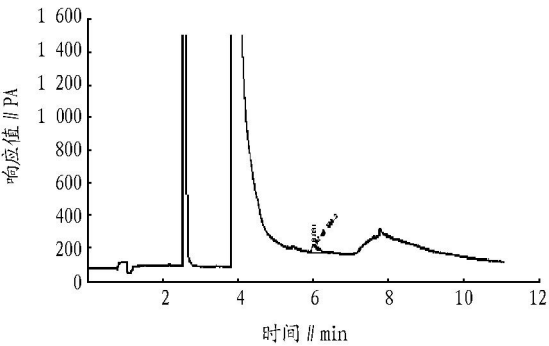


图 3 土壤样品中三乙磷酸铝含量色谱图
相对标准偏差为 7.0% ~ 12.3%,该方法精密度和准确性较好,符合农残分析的要求^[6-10]。

参考文献

[1] 范志先,宋述尧,马凡如,等.三乙磷酸铝及其与代森锰锌混剂的顶空气相色谱分析方法[J].色谱,1993,11(5):285-287.
[2] 丁宁,范志先,葛海英,等.三乙磷酸铝的纯化与离子色谱分析[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2008,19(3):200-203.
[3] 孙立荣,迟志娟,刘贤金,等.气相色谱法测定苹果中三乙磷酸铝残留[J].农药,2009,48(10):747-748,759.
[4] JAP-088.磷乙铝(三乙磷酸铝)检测方法[EB/OL].(2007-02-06)[2007-11-19].http://down.foodmate.net/standard/sort/13/10544.htm.
[5] LOPES A. Analytical Method for the Determination of Fosetyl-Al in Plants and Replacement of Diazomethane with (Trimethylsilyl) Diazomethane [J]. Washington: Environmental Protection Agency(EPA),1995.
[6] 汪智渊,杨红福,吴汉章.乙磷铝农药废液农业利用技术研究[J].安徽农业科学,2002,30(5):750-751.
[7] 王仪,郑斐能.代森锰锌或福美双与三乙磷酸铝混合可湿性粉剂中三乙磷酸铝的测定[J].农药,1991,30(6):22.
[8] 赖丰英,周徽.农药混剂中三乙磷酸铝含量测定方法的探讨[J].化工技术与开发,2007,36(1):39-41.
[9] 李本昌.农药残留量实用检测方法手册(第一卷)[M].北京:中国农业出版社,1995:28-31.
[10] 樊德方.农药残留量分析与检测[M].上海:上海科学技术出版社,1982:18-20.

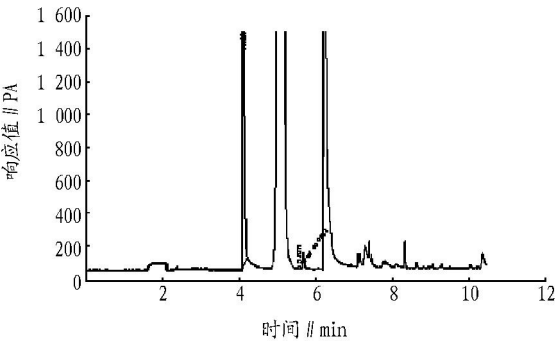


图 2 苹果样品中三乙磷酸铝含量色谱图

3 结论与讨论

该研究用硫酸水解,三甲基硅重氮甲烷酯化,建立了苹果及土壤中三乙磷酸铝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、精密度进行了探讨,比现有的测定方法^[1-3]更加快速、高效。三乙磷酸铝农药在苹果和土壤中的 3 个添加质量浓度水平的回收率为 79.8% ~ 117.1%,