

快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定莎稗磷残留

郭春景¹, 孙长华², 王玉芝²

(1. 辽宁省农业科学院 开放实验室, 辽宁 沈阳 110161; 2. 黑龙江省质量监督检测研究院, 黑龙江 哈尔滨 150051)

摘要:建立了快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤、大米中莎稗磷残留量的分析方法。样品经快速溶剂萃取, 旋转蒸发, SPE-C18 柱净化后, 在流动相为甲醇:水=70:30, C18 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m), 230 nm, 流速 1.0 mL·min⁻¹ 条件下分析测定。结果表明:以甲醇为萃取剂、选择 50% 的冲池体积选、于 100℃ 萃取 10 min, 循环 1 次, 10 mL 洗脱液进行洗脱的条件下, 回收率在 90.2%~98.3%, 相对标准偏差小于 2.89%, 检出限为 0.1 mg·L⁻¹, 线性范围为 0.2~10.0 mg·L⁻¹。研究表明该方法操作简单, 灵敏度高, 干扰小, 可满足莎稗磷农药残留检测的要求。

关键词:高效液相色谱; 快速溶剂萃取; 莎稗磷; 残留

中图分类号: S481+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-2767(2011)07-0067-03

莎稗磷(anilofos), 学名 O,O-二甲基-S-4-氯-N-异丙基苯胺基甲酰甲基二硫代磷酸酯, 是一种内吸传导选择型, 高效、低毒除草剂, 主要防治一年生禾本科杂草和莎草等, 可以抑制杂草细胞分裂与伸长, 受害杂草叶片变短、厚、脆, 心叶不易抽出, 停止生长, 最后枯死, 尤其对正在萌发的杂草效果较好。作为一种高效广谱的除草剂, 莎稗磷已经在国内外稻田系统中广泛应用, 也能在玉米、小麦、高粱、大豆、果蔬中使用。随着农药残留问题的日益严重, 莎稗磷的残留问题也应受到重视。

目前国内对莎稗磷残留的研究并不多, 主要有气相色谱法^[1]、气相色谱-质谱联用^[2]方法, 但利用快速溶剂萃取-高效液相色谱法对稻田体系莎稗磷残留的研究未见报道。高效液相色谱法具有高效、快速、稳定、可靠等特点; 加速溶剂萃取(ASE)具有有机溶剂用量少、萃取效率高、选择性好的优点, 且使用方便、安全性好、自动化程度高, 可以解决前处理过程操作繁琐, 提取时间长, 回收率低等问题。快速溶剂萃取-高效液相色谱法的灵敏度、精密度、准确度都能满足实际工作的要求, 操作简便, 且节约成本。基于以上优势, 所以开展快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定莎稗磷残留的研究, 可为其它产品及农残检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

供试试剂甲醇、乙腈为色谱纯; 无水硫酸钠、无水乙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷为分析纯; 莎稗磷标准物质(纯度≥99%)。供试仪器有美国 Agilent1200 高效液相色谱(UV); Direct-Q 高纯水机; 快速溶剂萃取仪(美国戴安公司); 固相萃取 SPE-C18 柱(500 mg, 6 mL, 广州菲罗门公司); ZFQ28 型旋转蒸发器; 氮吹仪。

1.2 样品提取

土壤样品在自然条件下风干后粉碎, 取 4 g 样品加 1 g 硅藻土混合后填装到 34 mL 萃取池中, 所用溶剂为甲醇, 温度 100℃, 静态萃取时间为 10 min, 冲池体积为 50%, 收集全部提取液, 用无水 Na₂SO₄ 脱水, 在 50℃ 下旋转蒸发浓缩近干, 用甲醇定容至 5 mL, 得待净化液。

大米样品粉碎后, 过 1 mm 筛, 取 4 g 样品加 1 g 硅藻土混合后填装到 34 mL 萃取池中, 其它操作步骤同土壤处理方法。

1.3 样品净化

取 SPE-C18 柱, 依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水活化净化柱。加入待净化液, 弃去流出液。有 5 mL 40% 甲醇水溶液淋洗, 最后用 10 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 氮气吹干, 最后定容至 2 mL, 过 0.45 μ m 滤膜上机测定。

1.4 色谱条件

色谱柱 C18(250 mm×4.6 mm, 5 μ m), 柱温

收稿日期: 2011-05-05

第一作者简介: 郭春景(1982-), 女, 辽宁省阜新市人, 硕士, 助理研究员, 从事农产品检测及色谱方法研究。E-mail: guocj464@qq.com。

30℃,流动相为甲醇:水=70:30(体积比),流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长 230 nm,进样量 20 μL。

1.5 标准溶液配制

先配制莎稗磷标准储备液:准确称取莎稗磷标准品 10 mg,用甲醇定容至 100 mL,使其浓度为 100 mg·L⁻¹。再依次配制系列标准溶液:0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹。

2 结果与分析

2.1 提取溶剂选择

分别使用了甲醇、乙腈、无水乙醇、乙酸乙酯、二氯甲烷 5 种有机溶剂作为萃取剂,从回收率试验结果看,甲醇和乙腈萃取效果最好,因为甲醇较乙腈毒性小、成本低,所以选择甲醇作为萃取剂。

2.2 萃取温度选择

由于莎稗磷本身的性质,150℃会分解,所以控制萃取温度在 150℃以下。当萃取温度升高时,溶剂活性增大,有利于待分析物进入溶剂。但温度过高,可能会造成待分析物的分解。为此,分别考察了 60、80、100、120℃4 个萃取温度。结果表明,随着温度的升高,萃取效率逐步提高。100℃以上趋于平稳。所以,选择 100℃为最佳萃取温度。

2.3 冲池体积与萃取时间选择

设置萃取之后冲池所用溶剂体积分别为萃取池体积的 50%、60%、70%、80%。结果表明,50%的冲池体积可以达到试验要求,为节约溶剂,选择 50%的冲池体积。

选择 5、10 和 15 min 3 个萃取时间进行试验,比较了不同萃取时间的影响。结果表明,萃取时间 10 min 比 5 min 效果要好,但萃取时间 15 min 并未比 10 min 效果明显,因此选择萃取时间为 10 min。

为考察单次萃取是否能够达到需要的萃取效果,分别收集了静态萃取循环 1、2、3 次的萃取液。经测定发现,第 2 次循环测得的莎稗磷浓度比第一次高 0.58%,而第 3 次循环则为临界检出限。因此选择 1 次循环可以达到萃取效果,这样可以节省溶剂和缩短试验时间。

2.4 净化条件考察

用 SPE-C18 柱净化过程中,考察了洗脱溶剂的体积的影响。分别用 5、10、15、20 mL 的甲醇进行洗脱。结果表明,当洗脱体积为 10 mL 时,回收率达到一个缓台,继续增加洗脱溶剂体积,回收率无显著增加,所以选用 10 mL 洗脱液进行洗脱。

2.5 线性范围和最低检出限

配制莎稗磷浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg·L⁻¹ 的系列标准溶液,绘制标准曲线的线性回归方程: $y=1\ 204.2x+153.37(R^2=0.999\ 4)$,线性关系良好。

取 1 mg·L⁻¹ 标准溶液,采用逐级稀释的方法,测定仪器最低检出限。得到莎稗磷最低检出限为 0.1 mg·L⁻¹ (见图 1)。

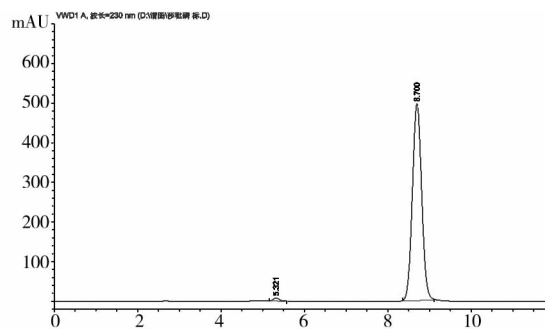


图 1 莎稗磷标样,保留时间 8.7 min

2.6 回收率和精密度

分别在土壤和大米空白样品中加入 0.05、0.50、5.00 mg·kg⁻¹ 的 3 个水平莎稗磷标准溶液,按此方法测定添加回收率,每个添加水平重复 6 次(见表 1)。平均回收率在 90.2%~98.3%,相对标准偏差小于 2.89%,符合准确度和精密度的要求。

表 1 莎稗磷平均回收率结果

样品名称	加标水平 /mg·kg ⁻¹	平均回收 率/%	相对标准 偏差/%
土壤	0.05	90.2	2.89
	0.50	95.7	2.46
	5.00	98.3	1.09
大米	0.05	91.1	2.38
	0.50	94.3	2.11
	5.00	97.9	1.26

3 结论

建立了快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤、大米中莎稗磷残留量的分析方法。该方法所有溶剂约 50 mL,耗时约 20 min。时间短、溶剂消耗少,前处理方法简单,灵敏度高,结果符合农药残留检测的要求。可作为其它产品中农药残留检测的参考。

参考文献:

- [1] 吕宙明,林永,黄琼辉,等.莎稗磷在稻田系统中的残留动态及最终残留分析[J].福建农林大学学报(自然科学版),2007,36(5):466-470.

[2] 孔祥虹,何强,李春艳,等.气相色谱-质谱法同时检测枸杞子

中的克百威、氧环唑、莎稗磷[J].农药,2010,49(3):188-190.

Residue Determination of Anilofos in Soil and Rice by Rapid Pressure Organic Solvents Extraction-High Performance Liquid Chromatography

GUO Chun-jing¹, SUN Chang-hua², WANG Yu-zhi²

(1. Open Testing Center of Liaoning Academy of Agricultural Sciences, Shenyang, Liaoning 110161;

2. The Academy of Quality Inspection and Research in Heilongjiang Province, Harbin, Heilongjiang 150051)

Abstract: A rapid pressure organic solvents extraction-high performance liquid chromatography method was built to determine the residual of anilofos in soil and rice. The sample was extracted by organic solvents, rotary evaporation, by C18 solid-phase extraction. The C18 column was used and the mobile phase was a mixture of methanol: water = 70:30. The detector was VWD and the flow rate was 1.0 mL per minute and the detection wavelength was 230 nm in the HPLC system. The results showed that samples were extracted with methanol, 50% of the sample cell, 100 °C and 10 min, once circle, 10 mL eluent, the recoveries were 90.2% ~ 98.3%. The relative standard deviation was less than 2.89%. The minimum detection was 0.1 mg·L⁻¹. The standard working curve of anilofos had a good linear relation in the concentration range from 0.2 ~ 10.0 mg·L⁻¹. This method could meet the requirements of determination because of its simple operation, small interfering and high sensitivity.

Key words: high performance liquid chromatography (HPLC); rapid pressure organic solvents extraction; anilofos; residue

一棚内种植二三种蔬菜存弊端

很多菜农的大棚里都是种着二三种蔬菜,并且茬口不一致,例如大棚内有的蔬菜进入了结果期,有的则刚栽上,这种栽培模式存有很多弊端:

1. 作物在生长过程中,都会有一定的分泌物和气味,不同的作物分泌物不同,大棚内若同时栽培二三种蔬菜,就会有二三种分泌物和气味,它们相互之间非常敏感,常常会抑制对方生长发育,造成两败俱伤,降低产量。如番茄和黄瓜同棚种植,两者分泌出来的物质和气味相互制约,就会影响生长。

2. 二三种蔬菜在同一个棚内,就是同一天种植,生长势也截然不同,更不用说是在不同时期定植了。棚内蔬菜生长势不一致,就会相互遮阴,影响光照,大大降低光合作用。

3. 不同作物在同一棚内,管理起来非常麻烦。因为不同作物所需的温度和湿度不尽相同,棚内若栽培着二三种蔬菜,菜农不好控制棚内的温度和湿度,管理上很难兼顾,往往顾此失彼。另外,不同蔬菜之间浇水、施肥和打药均不同。而针对这些不同作物,菜农都是一起管理,很多在时间和方式上是不适宜的。

4. 棚内病害易大面积发生。因为二三种蔬菜在同一棚内管理,如果一种蔬菜得了病害,势必就会传染到其它蔬菜上,增加了感染病害的可能性。

由此得出,一个大棚内种植二三种蔬菜非常不科学,建议菜农朋友在一个棚内只种植一种作物,既便于管理,又能获得高产。