

戊唑醇在苹果和土壤中的 残留分析方法

陈莉, 陈家梅, 戴荣彩, 夏福利, 余苹中

(北京市农林科学院植物保护环境保护研究所, 北京 100089)

Residue Analytical Method of Tebuconazole in Apple and Soil by HPLC

Chen Li, Chen Jiamei, Dai Rongcai, Xia Fuli, Yu Pingzhong (Institute of Plant Protection and Environment Protection, Beijing Academy of Agricultural Science, Beijing 100089)

Abstract: A method was developed to determine the residue of tebuconazole in apple and soil by HPLC. The lowest detection limit of instrument for tebuconazole was 4×10^{-11} g. The lowest detecting concentration was 0.002 mg/kg. The average recoveries were 85.6%~102.2% and coefficients of variation were 2.85%~9.47%, respectively.

Key words: tebuconazole; residue; HPLC; apple; soil

摘要: 本文建立了戊唑醇在苹果和土壤中残留的液相色谱分析方法. 该方法仪器最低检出量为 4×10^{-11} g; 最低检出浓度为 0.002 mg/kg; 平均回收率为 85.6%~102.2%; 变异系数为 2.85%~9.47%。

关键词: 戊唑醇; 残留; 液相色谱; 苹果; 土壤

中图分类号: S481+.8 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2005)06-10-03

1 前言

戊唑醇 (tebuconazole) 是德国拜耳作物科学公司开发的产品。戊唑醇属于低毒、广谱、内吸性的三唑类杀菌剂, 对于苹果斑点落叶病等病害的防治有效。国外有报道用薄层色谱、液相色谱法分析戊唑醇的残留量, 国内未见戊唑醇的残留分析方法报道。笔者在其实验室的条件下, 建立了戊唑醇在苹果和土壤中残留的液相色谱分析方法, 操作简单, 戊唑醇与杂质分离完全。方法的灵敏度、精密度和检测限都符合农药残留分析的要求。

收稿日期: 2005-03-08

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 日产岛津高效液相色谱仪 LC-10ATvp, 配有 UV 检测器、自动进样器和分析软件 Class-VP; 1/10 万和 1/100 电子天平, 康式振荡机、旋转蒸发器、高速离心机、超声波清洗器; 甲醇 (分析纯、色谱纯)、双蒸水、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚均为分析纯 (使用前需重蒸馏), 氯化钠、醋酸铅、无水硫酸钠 (使用前在 450℃烘烤 4h), 弗罗里硅土、中性氧化铝、545 助滤剂等; 戊唑醇标准品 (含量 95.6%), 由德国拜耳作物科学公司提供。

2.2 样品前处理

2.2.1 土壤样品 称取土壤样品 20g 于三角瓶中,加入 50mL 甲醇水溶液 (甲醇:水=7:3, V/V),振荡 30 min,抽滤,用 20mL 甲醇洗涤滤渣。合并滤液,转入分液漏斗,加入 5%氯化钠水溶液 100mL,用 40、40、20mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并二氯甲烷,经旋转蒸发至干,用 10 mL 甲醇定容,离心,待 HPLC 测定。

2.2.2 苹果样品 称取苹果样品 20g 于三角瓶中,加入 50mL 甲醇,振荡 30 min,抽滤,用 20mL 甲醇洗涤滤渣,合并滤液,转入三角瓶中,加 80mL 蒸馏水、5mL 饱和醋酸铅、20mL 饱和氯化钠水溶液,摇匀静置,经垫有 545 助滤剂的布式漏斗抽滤。将滤液转移到分液漏斗中,用 40mL 二氯甲烷分次洗涤滤瓶转入分液漏斗,手摇振荡 3min,静置分层,下层二氯甲烷经无水硫酸钠脱水后收集在圆底烧瓶中,水相再用 30mL×2 的二氯甲烷萃取 2 次,合并二氯甲烷,经 40℃ 水浴旋转蒸发至干,待柱净化。

玻璃净化柱下端垫少许脱脂棉,依次装入少许无水硫酸钠、1g 中性氧化铝、2g 弗罗里硅土、无水硫酸钠,先用 10mL 石油醚淋洗空柱,然后用 2mL 石油醚溶解、转移样品残留物到净化柱上,依次用 30mL 乙酸乙酯/石油醚 (5:95, V/V)、30mL 乙酸乙酯/石油醚 (1:9, V/V) 淋洗柱子,弃之;用 110mL 乙酸乙酯/石油醚 (15:85, V/V) 淋洗并收集,经旋转蒸发至干,用 10mL 甲醇定容,离心,待 HPLC 测定。

2.3 测定液相色谱条件 日产岛津高效液相色谱仪 LC-10ATvp, 色谱柱: 岛津 C₁₈ ODS 柱, 250mm (4.6mm i.d.), 流动相: 甲醇:水=80:20 (V/V); 柱温: 30℃; 检测波长: 223nm; 流速 0.8mL/min; 进样量 10μL; 戊唑醇相对保留时间: 约 8.8min。

2.4 最低检出量 4×10^{-11} g。

2.5 最低检出浓度 苹果、土壤: 0.002mg/kg。

3 结果与分析

3.1 检测波长的选择 紫外扫描表明戊唑醇

在 220nm 处有最大吸收波长,但在 220nm 处戊唑醇与苹果样品中的杂质分离不好,有干扰。选择 223nm 作为检测波长时,戊唑醇与苹果样品中的杂质分离完全,不干扰样品中戊唑醇的测定,所以选择 223nm 作为检测波长。

3.2 分析方法的线性相关性 准确称取戊唑醇标准品 0.052 30g (精确至 0.000 02g),用甲醇溶解并定容于 100mL 的容量瓶中,此液为浓度 500mg/kg 的标准母液。用甲醇逐级稀释母液,配置成浓度为 0、0.1、0.5、1、5、10mg/kg 的标准系列液,在上述条件下测定,获得浓度对峰高呈线性关系,方程 $Y = -12.66 + 1596X$ ($n=6$, $r=0.9999$) (图 1)。

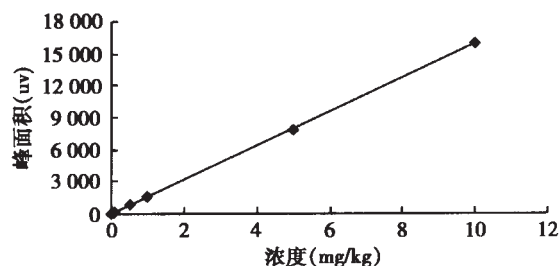


图 1 戊唑醇标准曲线图

3.3 分析方法的精密度和准确度 对未施用过戊唑醇的清洁苹果和土壤,添加戊唑醇标准溶液,添加浓度为 0.02、0.1、1.0mg/kg,获得全流程的回收率 (表 1)。戊唑醇在苹果中的回收率 85.6%~101.2%, 变异系数 2.85%~9.47%; 在土壤中的回收率 95.8%~102.2%, 变异系数 2.99%~9.27%。以上结果满足农药残留试验的要求。

表 1 戊唑醇标准添加回收率结果

试材	添加浓度 (mg/kg)	平均回收率/%	标准差	变异系数/%
苹果	0.02	101.2	2.88	2.85
	0.1	99.0	9.37	9.47
	1.0	85.6	2.49	2.91
土壤	0.02	95.8	5.63	5.88
	0.1	102.2	9.47	9.27
	1.0	98.3	2.94	2.99

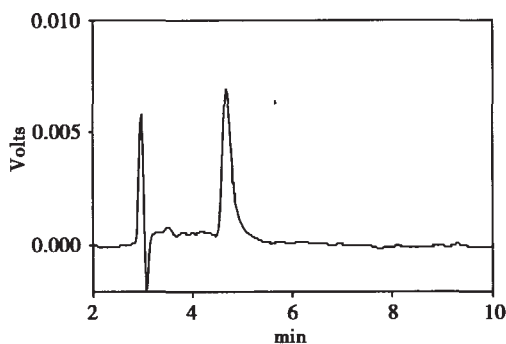


图2 戊唑醇土壤空白谱图

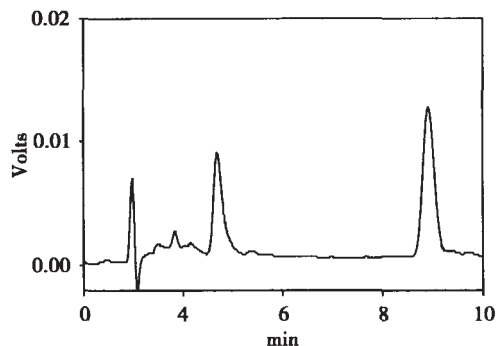


图6 戊唑醇苹果添加谱图

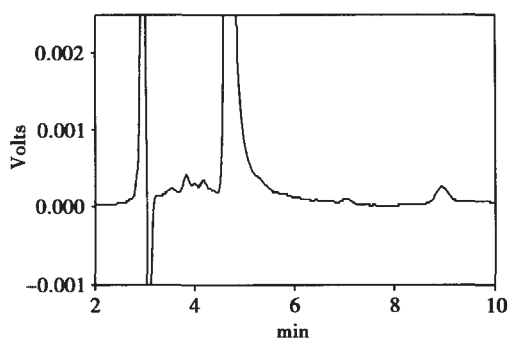


图3 戊唑醇土壤添加谱图

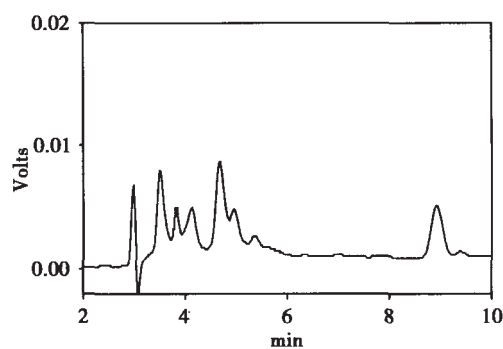


图7 戊唑醇苹果样品谱图

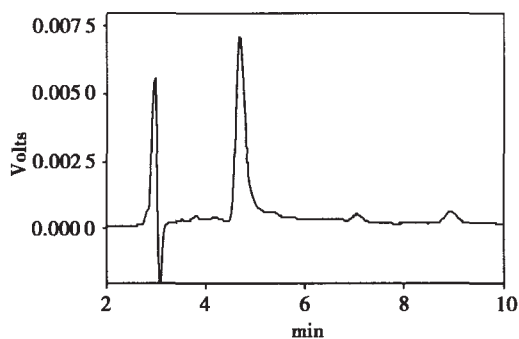


图4 戊唑醇土壤样品谱图

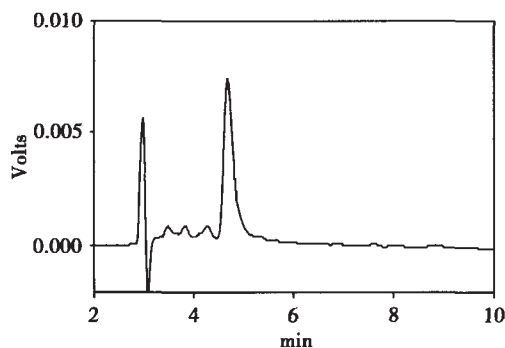


图5 戊唑醇苹果空白谱图

4 结论

本文利用液相色谱法测定戊唑醇在苹果和土壤中的残留量,方法的回收率、变异系数均符合要求,且线性关系良好。前处理简单,戊唑醇与样品中的杂质分离完全。此法准确、快速、灵敏度高,能够满足农药残留分析的要求。

参考文献

- [1] 樊德方.农药残留量分析与检测.上海:上海科学技术出版社,1982
- [2] Sannino A, Bolzoni L, Bandini M. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables, *Journal of Chromatography A*.2004, 1036: 161~169
- [3] Balinova A. Extension of the bioautograph technique for multiresidue determination of fungicide residues in plants and water, *Analytica Chimica Acta*, 1995, 311: 423~427