

• 研究简报 •

顶空气相色谱法测定土壤中氯化苦残留

汤珏婷^{1,2}, 王秋霞¹, 王方艳¹, 毛连刚¹, 侯明生^{*2}, 曹焯程^{*1}

(1. 中国农业科学院 植物保护研究所, 北京 100193; 2. 华中农业大学 植物科技学院, 武汉 430070)

摘要:建立了一种快速测定土壤中氯化苦残留的方法。用石油醚室温下浸提土壤 30 min 后振荡, 离心后取上清液直接采用顶空气相色谱法测定。结果显示, 在质量浓度 0.005~4 mg/L 范围内, 线性相关系数 $R^2 = 0.999$ 。氯化苦的添加水平在 0.0125~1.25 mg/kg 范围内, 5次重复的平均添加回收率在 82.7%~109.9% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 8.4%~9.5% 之间, 检测限为 0.0088 mg/kg, 定量限为 0.029 mg/kg。该方法可以满足土壤中氯化苦残留测定的要求。

关键词:氯化苦; 残留; 土壤; 顶空气相色谱

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2009.04.19

中图分类号: O657.7; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2009)04-0511-04

Determination of Chloropicrin in Soil by Headspace Gas Chromatography

TANG Jue-ting^{1,2}, WANG Qi-xia¹, WANG Fang-yan¹,
MAO Lian-gang¹, HOU Ming-sheng^{*2}, CAO Ao-cheng^{*1}

(1. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China;

2. College of Plant Science & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract An effective and rapid analytical method for determination of chloropicrin residues in soil was developed. Chloropicrin in soil was extracted with petroleum ether by shaking for 30 min. The supernatant was transferred into a clear headspace vial after centrifugation and determined by headspace gas chromatography with ECD. The correlation coefficient at the concentration range of 0.005-4 mg/L was 0.999. The average recoveries were 82.7%-109.9% at fortified concentration range of 0.0125-1.25 mg/kg with relative standard deviations (RSD) of 8.4%-9.5%. The limit of detection (LOD) was 0.0088 mg/kg. The limit of quantitation (LOQ) was 0.029 mg/kg. The results showed that this method can be applied to determine the residues of chloropicrin in soil.

Key words chloropicrin; residues; soil; headspace gas chromatography

植物土传病害是危害植物生长, 造成农业经济损失的重要原因之一, 当前最有效的方法是采用熏蒸剂进行土壤熏蒸消毒。溴甲烷 (methyl bromide, MB) 是目前效果最好的熏蒸剂, 能很好地

消灭土壤中的病虫草害, 使作物显著增产, 但由于溴甲烷是破坏臭氧层物质, 已被《蒙特利尔议定书》列为受控物质, 并将于 2015 年被禁止使用 (必要用途豁免除外)。因此需要尽快开展溴甲烷替

收稿日期: 2009-08-03; 修回日期: 2009-10-12

作者简介: 汤珏婷 (1985-), 浙江湖州人, 硕士研究生, E-mail tang_617@yahoo.com.cn * 通讯作者 (Author for correspondence): 曹焯程 (1963-), 男, 湖北麻城人, 研究员, 联系电话: 010-62815940, E-mail caoac@vip.sina.com; 侯明生 (1952-), 男, 教授, 湖北武汉人, 联系电话: 027-87280791, E-mail mingshenghou@mail.hzau.edu.cn

基金项目: 农业部财政专项“甲基溴替代技术示范 (2110402)”; 现代农业技术体系北京创新团队经费资助。

代技术研究,以保证保护地作物的可持续发展^[1]。氯化苦(chloropicrin, CP),化学名称为三氯硝基甲烷,分子式 CCl_3NO_2 ,因其对土传病虫害有很好的控制效果,现已成为国际上主要推广应用的溴甲烷替代品^[2],自2002年在农业上大面积推广氯化苦土壤消毒以来,用量逐年增加,目前在我国山东、辽宁、河北等地已被广泛使用^[3]。

由于氯化苦挥发性极强且具有刺激性气味,对人的眼睛及肺有强刺激作用,目前,保护地中土壤熏蒸大面积使用氯化苦熏蒸效果虽然良好^[4-5],但在使用过程中需要监测其在土壤中的动态变化,因此,需要建立必要的分析方法以检测土壤中的氯化苦残留。分光光度法是报道比较早的方法^[6],但该方法灵敏度低,重复性差。国外有用气质联用方法测定饮水中氯化苦残留的报道^[7-8],国内也有用气相色谱法测定土壤中氯化苦残留的报道^[9]。采用气相色谱-顶空进样法可以使待测物挥发后直接进入检测分析,免去样品的萃取、浓缩等前处理步骤,缩短样品处理时间,提高样品处理效率,还可以避免长时间放置对样品最终检测结果的影响。同时顶空进样也可以避免待测样品中非挥发性组分对色谱柱的污染^[7-8]。笔者在文献报道的基础上进一步优化了实验条件,采用气相色谱-顶空进样法建立了土壤中氯化苦残留的快速测定方法。

1 仪器和试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪(配备 Agilent 7694E 顶空自动进样器和电子捕获检测器)及色谱柱 AB0525-3002(规格 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)(安捷伦科技有限公司);其林贝尔 QL-861 漩涡振荡器(江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司)。

氯化苦(chloropicrin)标准品:纯度 99.5%(大连绿峰化学股份有限公司);石油醚(60~90℃)及无水硫酸钠为分析纯。

2 实验方法

2.1 样品前处理

采用随机 5 点取样法采集土样,田间取样深度为地表下 5、10、15、20 cm,共计 4 层,每块田挖取土样 0.5~1 kg,除去植物根、石块等杂物,过 20 目(孔径 0.9 mm)筛,充分混匀后按四分法

保留 100 g 装入自封袋密封,保存于 -20℃ 冰柜中备用。

准确称取 8 g(精确至 0.01 g)土样于 20 mL 顶空进样瓶中,加入 5 g 无水硫酸钠,8.0 mL 石油醚,用压盖器密封,摇匀后室温浸提 30 min,漩涡振荡 3 min,2 000 r/min 离心 3 min,取上清 2.0 mL 于另一 20 mL 顶空进样瓶中密封,-20℃ 保存待测。

2.2 顶空气相色谱条件

进样口温度 150℃;柱温 120℃,保持 8 min;检测器温度 250℃;柱前压 45.52 kPa,不分流进样,1 min 后开阀;进样量 1 mL;载气为高纯氮气。

顶空进样器条件:炉箱温度 50℃,样品环温度 60℃,传输线温度 60℃,瓶加热时间 5.0 min,瓶加压时间 0.1 min,样品环填充时间 0.5 min,样品环压力稳定时间 0.05 min,进样时间 0.5 min,循环时间 8.0 min。

2.3 标准曲线

准确称取氯化苦标准品 25 mg(精确至 0.1 mg)于 50 mL 容量瓶中,用石油醚定容至刻度,作为工作母液。移取适量母液用石油醚稀释成质量浓度为 0.005~4 mg/L 的系列工作液,以样品浓度为横坐标,氯化苦峰面积为纵坐标制作标准工作曲线。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件选择

柱温测试发现:柱温为 90℃ 时氯化苦的保留时间约为 6.18 min,所需时间较长;120℃ 时的保留时间为 5.44 min,峰面积与 90℃ 时无明显差异,保留时间合适,且目标化合物能与溶剂峰较好分离;因此,选择柱温为 120℃。

对顶空进样炉箱温度进行选择。由于氯化苦本身具有强挥发性,所以炉箱温度分别选择 50℃ 和 70℃,在两种条件下氯化苦出峰面积没有明显差异,由于溶剂本身也有挥发性,所以选择 50℃,以尽量减少溶剂的挥发。典型的氯化苦标准色谱图见图 1,土壤空白对照见图 2 对比色谱图可以发现,在选择的气相色谱条件下,氯化苦可以得到很好的分离和检测,不受任何干扰物影响(图 2)。

3.2 提取方法优化

3.2.1 提取溶剂选择 分别用甲醇、乙酸乙酯和

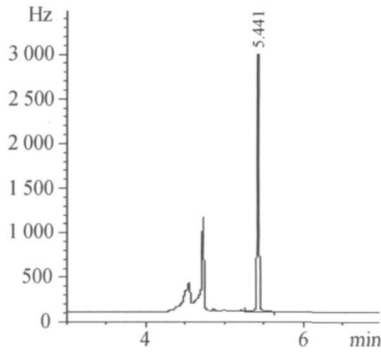


图1 氯化苦标准溶液色谱图(质量浓度 1.52 mg/L)

Fig. 1 Chromatogram of chloropicrin standard (1.52 mg/L)

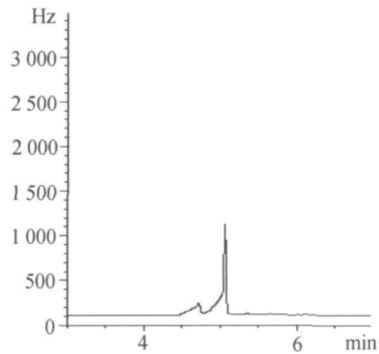


图2 土壤空白色谱图

Fig. 2 Chromatogram of blank soil

石油醚提取土壤中的氯化苦, 平均回收率分别为 30.3%、38.9% 和 80% 以上, 因此选择石油醚作为提取溶剂。

3.2.2 处理方法选择 加入溶剂后分 3 种处理: 即混合后立即进样测定、室温静置浸提 30 min 或室温浸提过夜并漩涡振荡后进样测定。第一种方法的回收率为 73.2%; 后两种方法的回收率分别为 92.3% 和 137.5%。结果表明, 后两种处理的回

收率明显高于第一种, 而第三种处理的回收率不符合残留测定的要求, 综合考虑选择第二种处理, 即室温静置浸提 30 min。

3.3 标准曲线

在选定的色谱条件下, 通过测定一系列不同浓度的氯化苦标准溶液, 获得氯化苦标准曲线的回归方程为 $Y = 2114.8x - 227.1$, 相关系数 $R^2 = 0.999$, 表明氯化苦在质量浓度 0.005~4 mg/L 范围内线性关系良好 (图 3)。

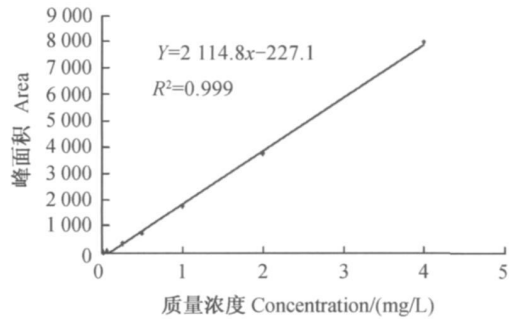


图3 氯化苦标准曲线

Fig. 3 Standard curve of chloropicrin

3.4 方法的添加回收率和最低检出限

在空白土壤中添加适量的氯化苦标准溶液以制备 3 个不同浓度水平的土壤添加样品, 每个浓度 5 个重复, 回收率结果见表 1。结果表明, 土壤中氯化苦的平均添加回收率在 82.7%~109.9% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 8.4%~9.5%。

以色谱峰信噪比为 3 时的浓度确定土壤中氯化苦的检出限 (LOD) 为 0.0088 mg/kg, 以色谱峰信噪比为 10 时的浓度确定土壤中氯化苦的定量限 (LOQ) 为 0.029 mg/kg。

表 1 氯化苦在土壤中的添加回收率和相对标准偏差

Table 1 Recovery and relative standard deviation of chloropicrin in soil

添加水平 Fortified level/(mg/kg)	回收率 Recovery/%					平均值 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
	I	II	III	IV	V		
1.25	85.8	101.1	104.1	111.7	97.6	100.1	9.5
0.125	88.7	75.4	90.4	76.0	83.0	82.7	8.4
0.0125	119.9	103.4	105.8	99.5	120.7	109.8	8.9

4 结论

本研究所建立的方法简化了样品的前处理程序, 操作简单, 减少了基质对仪器测定的干扰, 快

速准确、灵敏度高, 可以同时处理大批量样本, 其准确度、精密度和灵敏度均符合残留测定的要求, 可以有效地测定土壤样品中氯化苦的含量。

参考文献:

- [1] CAO Ao-cheng(曹焯程). Alternatives to the Use of Methyl Bromide in Soil Fumigation in China (中国甲基溴土壤消毒替代技术) [M]. Beijing(北京): China Agricultural University Press(中国农业大学出版社), 2000.
- [2] UNEP. 2006 Report of the Methyl Bromide Technical Options Committee Assessment United Nations Environment Programme[R]. 2006, 108(ISBN): 978-92-807-2827-9
- [3] DU Ying-jie(杜英杰), YANG Shou-guang(杨寿光), LI Xiang-ying(李向英), et al 氯化苦处理土壤防治草莓土传病害的效果和增产作用 [J]. Shandong Agric Sci(山东农业科学), 2007(4): 98-99.
- [4] HAN Run-ting(韩润婷), ZHANG Jin-hua(张金花), REN Jin-ping(任金平), et al 氯化苦液剂防治人参锈腐病田间药效试验 [J]. J Jilin Agric Sci(吉林农业科学), 2008 33(4): 32-33, 42
- [5] ZHAO Qin(赵勤), LIU Yun-hong(刘云虹), ZHANG Yu-kun(张玉坤), et al 氯化苦原液处理土壤防治姜根结线虫病药效试验 [J]. Agriculture & Technology(农业与技术), 2006 26(1): 149.
- [6] Chinese Academy of Sciences Prevention Research Institute of Labor Health and Occupational Diseases(中国预防医学科学院劳动卫生与职业病防治研究所). Air Monitoring and Testing Methods in Workshop(车间空气监测检验方法) [M]. 3rd(3版). Beijing(北京): Beijing People's Health Publishing House(北京人民卫生出版社), 1990: 418.
- [7] SOTNIKOV E E, MOSKOVKA A S. Determination of Chloropicrin in Drinking Water Using Static Headspace Gas Chromatographic Analysis [J]. J Anal Chem, 2005, 60(2): 149-151.
- [8] NIKOLAOU A D, LEKAKIS T D, GOLFOPOULOS S K. Application of Different Analytical Methods for Determination of Volatile Chlorination By-products in Drinking Water [J]. Talanta, 2002, 56(4): 717-726.
- [9] WANG Wen-bo(王文博), WANG Yu-ao(王玉涛), CHEN Zi-lei(陈子雷), et al 气相色谱法测定土壤中氯化苦残留 [J]. Shandong Agric Sci(山东农业科学), 2008(5): 93-94.

(Ed JIN SH)

中国农药工业协会会刊 ——《中国农药》征订启事

《中国农药》是由中国农药工业协会主办的大型综合性农药科技信息刊物,于2005年6月创刊,旨在为农药工业的发展提供宏观的、综合的、深层次的信息交流平台,总览全球农药工业发展现状与趋势,面向从事农药行业的相关工作人员,及时传达与农药相关的各项政策、法规,剖析行业发展的方针、措施,提供丰富的国内外信息,是了解全球农药工业发展的窗口,也是联系政府与企业间的桥梁和纽带。

《中国农药》目前设有:政策法规、农药论坛、研究与开发、生产与贸易、知识产权动态、行业动态、产业准入、海外信息与国际交流等栏目。

《中国农药》为月刊,大16开本60页,全年12期,印刷工本费240元,可通过邮局或银行汇款订阅。

汇款请寄:北京朝阳区安慧里四区16楼919号《中国农药》编辑部

邮 编: 100723 电 话: 010-84885035/84885145 传 真: 010-84885001

E-mail zgny913@ yahoo.com.cn

或银行转账:

开 户 行: 北京市工商行六铺炕分理处

户 名: 中国农药工业协会 帐 号: 0200022309014426780(请注明订阅《中国农药》字样)