

# 毛细管气相色谱法测定粮谷及油籽中 酰胺类除草剂的残留

谢丽琪, 蓝芳\*, 林黎, 靳保辉, 赵琼晖, 吴卫东, 韩瑞阳  
(深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518067)

**摘要:** 建立了同时测定 9 种酰胺除草剂和莠去津、噻草酮残留量的气相色谱法。采用丙酮-水作提取溶剂, 旋转蒸发去除提取液中丙酮后, 加入氯化钠溶液, 用正己烷提取, 浓缩正己烷提取液, 再用乙腈提取, 弗罗里硅土固相萃取柱净化, 净化液由气相色谱 DB-35 毛细管柱分离, 微池电子捕获器测定, 外标法定量。11 种除草剂在大豆、大米样品的平均回收率为 70.5%~96.0%, 相对标准偏差小于 6% (n=10), 线性相关系数达 0.9989 以上, 检测下限均为 0.02mg/kg。该法灵敏、准确, 各项技术指标均满足农药残留测定的要求。

**关键词:** 毛细管气相色谱法; 酰胺类除草剂; 粮谷; 油籽

## Determination of Multiple Acetanilide Herbicide Residues in Cereals and Oil Seeds by Capillary Gas Chromatography

XIE Li-qi, LAN Fang\*, LIN Li, JIN Bao-hui, ZHAO Qiong-hui, WU Wei-dong, HAN Rui-yang  
(Shenzhen Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518067, China)

**Abstract:** A GC method for the determination of 9 acetanilide herbicides and atrazine, metribuzin residues in cereals and oil seeds was developed. Herbicide residues were extracted from rice and soybean samples with acetone-water mixture. Extracts were cleaned up with a Florisil SPE column and analyze by DB-35 capillary gas chromatography column. The recoveries obtained from rice and soybean samples spiked with standards are in the ranges of 70.5%~96.0%. Relative standard deviations (n=10) are below 6%. Correlation coefficients are above 0.9989. Limits of quantitative of all herbicides are 0.02 mg/kg. The method is accurate, sensitive and suitable for the determination of herbicide residues.

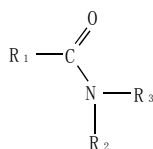
**Key words** capillary gas chromatography method; acetanilide herbicides; cereals; oil seeds

中图分类号: TS207.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)02-0310-04

酰胺类(acetanilides)除草剂化学结构通式为:



R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 被不同的取代基置换, 形成特性各异的酰胺类除草剂品种。酰胺类除草剂具有土壤处理和除禾本科杂草的作用, 且具有高效、高选择性、杀虫谱广和价格低廉的优点, 被广泛用于大豆、玉米和稻谷等粮谷作物种植中, 近年来美国、澳大利亚、世界粮农组织等先后对该类除草剂的最大残留量(MRL 值)进行了规定。目前文献报道可同时测定酰胺类除草剂残留的

方法很少, 采用的方法有 GC-MS 法、GC-NPD 和 GC-ECD 法, 大多数方法只检测四种以下酰胺类除草剂, 且灵敏度较低。为此, 本方法研究粮谷和油籽中甲草胺、乙草胺、丁草胺、丙草胺、异丙甲草胺、草胺、敌稗、噻草酮、二甲吩草胺、毒草胺等 9 种酰胺类除草剂及常与之混配使用的莠去津、噻草酮<sup>[1-2]</sup>等残留的分析条件, 采用微量样品处理技术, 应用液液分配和固相萃取相结合的样品前处理方式, 节省试剂, 有效去除粮谷油籽中油脂、蛋白质和磷脂等杂质的干扰, 采用 DB-35 毛细管色谱柱, 气相色谱-微池电子捕获检测器对提取液中 11 种目标化合物进行测定。

## 1 材料与方法

收稿日期: 2007-01-25

基金项目: 国家质检总局制标项目(B089-2003)

作者简介: 谢丽琪(1964-), 女, 高级工程师, 硕士, 研究方向为食品检验。E-mail: xielq@szonline.net

\*通讯作者: 蓝芳(1971-), 女, 工程师, 研究方向为食品检验。E-mail: lanfang@szciq.gov.cn

### 1.1 试剂与仪器

毒草胺、莠去津、乙草胺、二甲吩草胺、甲草胺、嗪草酮、异丙甲草胺、敌稗、丁草胺、丙草胺、草萘胺标准物质(纯度>97%) Riedel-de Haen公司; 丙酮(acetone)、正己烷(n-Hexane)、乙腈(acetonitrile)、乙醚(ethyl ether)为色谱纯, 其他试剂为分析纯; 无水硫酸钠使用前650℃灼烧4h, 冷却后置于干燥器中备用; 提取剂I: 乙腈加入少量正己烷饱和, 混合均匀; 提取剂II: 正己烷加入少量乙腈饱和, 混合均匀, 正己烷-乙醚(85:15); 佛罗里硅土固相萃取柱: 125mg, 3ml或相当者, 使用前预先依次用5ml正己烷-乙醚(85:15)溶液和5ml正己烷预处理; 10%(m/V)氯化钠溶液。

6890Plus气相色谱仪(配微池电子捕获检测器、固相萃取装置) 美国Agilent公司; 旋转蒸发装置 德国海道尔夫公司; 吹氮浓缩仪 美国Zymark公司; 低温离心机 美国Universal公司。

### 1.2 标准溶液的配制

分别准确称取 $25 \pm 0.1$ mg标准品, 用丙酮溶解并定容至50ml, 得到浓度为 $500 \mu\text{g/ml}$ 标准储备液, 此溶液可在0~4℃条件下保存3月。根据需要再用丙酮稀释储备液, 配制适当浓度的混合标准工作液, 此溶液可在0~4℃条件下保存1月。

### 1.3 色谱条件

色谱柱 DB-35:  $30\text{m} \times 0.25\text{mm}$ (内径)  $\times 0.25 \mu\text{m}$ (膜厚); 载气: 氮气(纯度>99.995%); 恒流模式流速 $1.0\text{ml/min}$ ; 进样口温度:  $270^\circ\text{C}$ , 不分流进样1min后开阀; 检测器温度 $300^\circ\text{C}$ ; 进样量 $1 \mu\text{l}$ 。

程序升温条件: 初始温度 $70^\circ\text{C}$ , 保持1min; 然后以 $15^\circ\text{C/min}$ 升温至 $200^\circ\text{C}$ , 保持1min; 再以 $5^\circ\text{C/min}$ 的速度升温至 $280^\circ\text{C}$ , 保持7min。

### 1.4 样品前处理

将大米、大豆样品磨碎, 通过20目筛, 均分成两份, 装入洁净的容器内, 作为试样。准确称取10g(精确至0.01g)试样于50ml离心管中, 加入10ml水浸泡混匀后, 加入20ml丙酮, 振荡提取3min,  $4000\text{r/min}$ 离心4min, 将上清液移入250ml茄形瓶中, 残渣用 $2 \times 30\text{ml}$ 丙酮提取, 并入茄形瓶中,  $38^\circ\text{C}$ 水浴下减压蒸除丙酮。茄形瓶中残液(约10ml)转移至另一个50ml离心管中, 加入10ml 10%氯化钠溶液和15ml正己烷, 振荡3min,  $2500\text{r/min}$ 离心3min, 收集正己烷相, 残液再用 $2 \times 30\text{ml}$ 正己烷提取, 合并正己烷相。正己烷相中加入无水硫酸钠脱水, 滤液收集至250ml茄形瓶中, 减压蒸发至干。残渣用 $2 \times 5\text{ml}$ 正己烷溶解, 转移至50ml离心管中, 用 $3 \times 10\text{ml}$ 提取液I提取, 收集乙腈相至另一50ml离心管中, 再加入10ml提取液II, 震荡提取, 弃去正己烷相, 合并乙腈相于100ml茄形瓶中, 减压蒸

发至干, 残渣用5ml正己烷溶解。将正己烷相过固相萃取柱, 流速保持 $0.5\text{d/s}$ , 用15ml正己烷-乙醚混合溶液洗脱, 收集洗脱液于定量试管中, 吹氮浓缩至近干, 残渣用正己烷溶解并定容至 $1.0\text{ml}$ , 供GC分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测器的选择

电子捕获检测器(ECD)是一种选择性很强的检测器, 它只对含卤素、硫、磷、氮、氧等电负性元素的组分产生响应, 对该类物质具有较高的检测灵敏度和选择性。酰胺类化合物和莠去津、嗪草酮均含有O、N和Cl等电负性强的元素, 非常适合ECD检测。为此, 本实验选择微池电子捕获检测器进行检测, 该检测器具有死体积小, 灵敏度高的特点, 是当今最灵敏的电子捕获检测器, 检测结果表明, 检测效果明显优于氮磷、火焰光度等检测器。

### 2.2 色谱柱的选择

据文献报道, 可用于分离农药的气相色谱柱种类较多, 如DB-5柱、DB-1柱、DB-1701柱、DB-35柱等。本实验选择DB-5柱、DB-1柱、DB-1701柱、DB-35柱进行了分离效果对比实验, 发现由于DB-35柱的固定相是交联键合的35%二苯基-65%二甲基聚硅氧烷, 固定相中苯基使该柱具有独特的极性, 并使被分析组分的流出次序和流出保留时间产生足以区别的变化, 对含氮的弱极性酰胺类除草剂具有优异的分离效果, 在上述四种类型柱中分离效果最佳。

### 2.3 提取溶剂的选择

酰胺类除草剂在丙酮、正己烷和乙腈中有良好的溶解性能。本实验分别用正己烷、乙腈、丙酮和丙酮-水作提取溶剂, 结果表明, 正己烷提取样品时把样品中的油脂也提取出来, 杂质干扰大; 乙腈提取效果好, 但不利于进一步净化富集; 丙酮提取效果一般; 采用丙酮-水提取的效果最佳。考虑到丙酮-水提取方法水的介入, 不能直接浓缩进样分析, 实验采用旋转蒸发浓缩丙酮-水提取液、加入氯化钠溶液后、正己烷再提取的步骤, 确保下一步净化的进行。

### 2.4 液-液分配条件的选择

油籽类样品含有油脂、磷脂、皂化物等组分, 干扰样品提取效果, 影响目标化合物在固相萃取柱(SPE)上吸附和洗脱, 造成净化和富集效果差。实验室采用乙腈和正己烷, 液液分配提取、反提取的手段, 发现只操作一次, 便得到很好去除脂肪和其他杂质效果, 对于大米类样品可不需经过进一步的SPE净化, 浓缩后可直接进行色谱分析。

### 2.5 固相萃取柱的选择

由于用正己烷进行液-液萃取只能去除部分脂肪等杂质, 因此需要用SPE法进一步净化。我们比较了氧化铝柱和Florisil柱的净化效果, 实验结果表明, Florisil柱净化效果较好, 并且在使用等量洗脱溶剂条件下, 分析物回收率较高。

2.6 固相萃取洗脱液的选择

由于11种除草剂的极性范围较宽, 用单一溶剂很难将其完全洗脱。分别用正己烷-乙醚(80:20), 正己烷-乙醚(85:15), 乙醚-丙酮(30:70)和正己烷-乙醚(70:30)进行洗脱效果的比较, 结果证明正己烷-乙醚(85:15)的效果最好, 淋洗曲线结果表明, 当洗脱液为15ml时, 各除草剂得到充分的洗脱, 见图1。

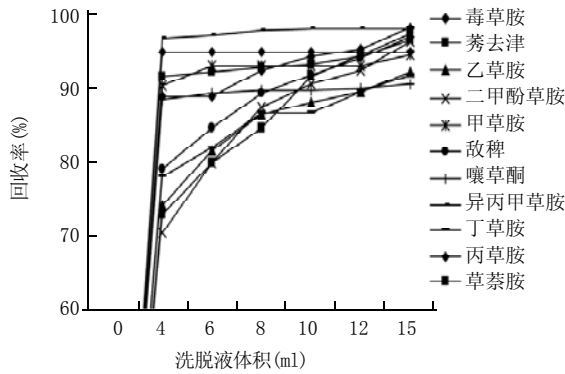


图1 洗脱体积对酰胺类除草剂回收率的影响  
Fig.1 Effects of elution volume on recovery of acetanilide

2.7 回收率、精密度及线性范围

逐级稀释标准混合工作液进行色谱分析, 测定结果用Microsoft Excel软件回归, 线性范围为50~1000μg/L, 回归方程、相关系数见表1, 取大豆和大米样品分别加入混合农药标准储备液, 制成五个浓度水平的添加样品, 按方法进行检测, 实验重复10次计算各种农药的平均回收率及相对标准偏差, 如表1所示, 气相色谱图见图2、3。

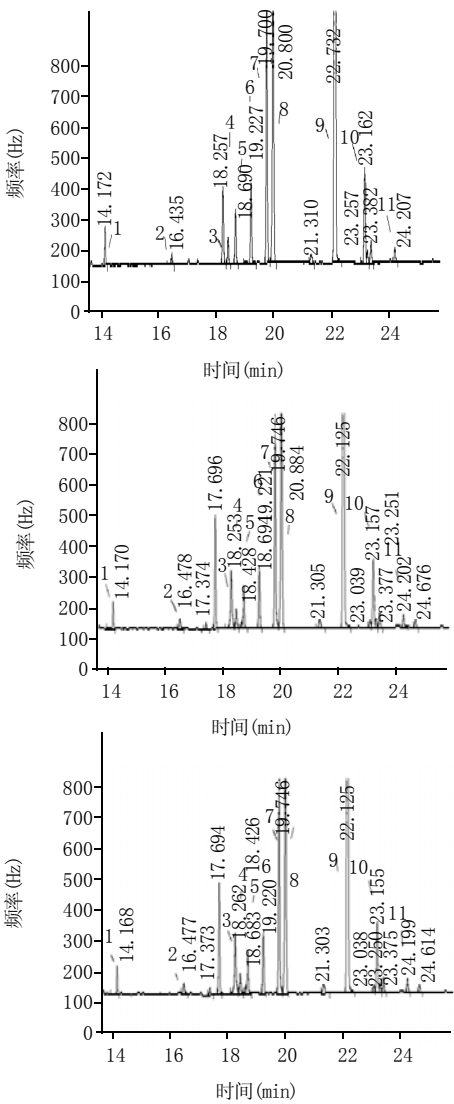
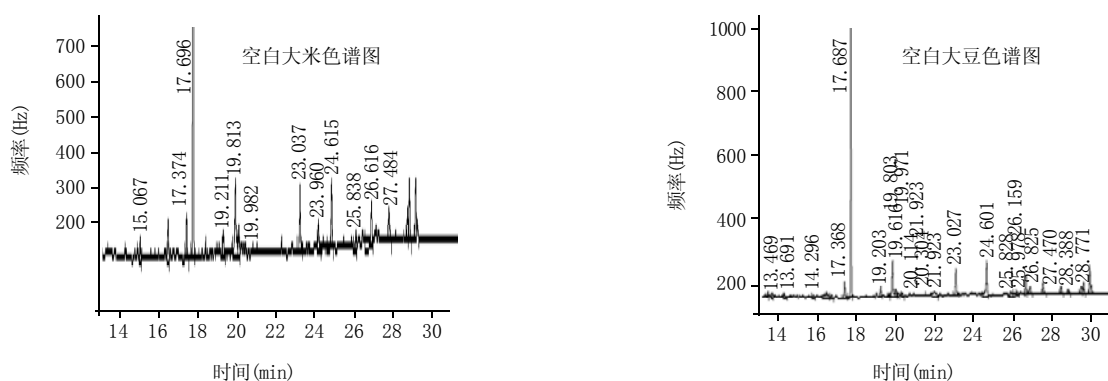


图2 标准品和添加水平0.02mg/kg样品的色谱图  
Fig.2 Gas chromatograms of standard solution and 0.02 mg/kg spiked sample

表1 11种除草剂的回归方程、相关系数、测定低限和回收率  
Table 1 Linear equation, relative coefficient, quantization limit and recoveries of 11 herbicides

组分名称	回归方程(y = a + bx)	相关系数(γ)	加标 0.02~2.0mg/kg (大米, n=10)		加标 0.02~2.0mg/kg (大豆, n=10)		测定底限(mg/kg)
			平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)	
毒草胺	y = 1.28 × 10 <sup>3</sup> x + 17.8	0.9996	90.1~95.1	1.88~2.77	78.7~87.3	3.23~5.67	0.02
莠去津	y = 427x + 3.82	0.9998	86.2~91.7	1.64~3.43	79.8~87.2	2.21~4.42	0.02
乙草胺	y = 3.45 × 10 <sup>3</sup> x + 71.5	0.9992	82.3~91.8	1.89~4.52	72.0~86.3	2.39~5.72	0.02
二甲酚草胺	y = 1.15 × 10 <sup>3</sup> x + 19.9	0.9996	82.8~92.1	2.92~5.56	74.0~88.0	3.57~5.10	0.02
甲草胺	y = 2.47 × 10 <sup>3</sup> x + 19.5 × 10 <sup>3</sup>	0.9999	78.7~91.6	1.89~5.32	70.5~86.4	3.29~5.92	0.02
敌稗	y = 3.75 × 10 <sup>3</sup> x + 51.7	0.9997	90.5~93.4	2.13~3.68	80.5~88.9	2.37~3.91	0.02
噻草酮	y = 13.7 × 10 <sup>3</sup> x - 107	0.9989	83.1~91.8	1.83~3.83	73.3~86.4	2.68~5.63	0.02
异丙甲草胺	y = 154 × 10 <sup>3</sup> x + 148	0.9994	83.4~95.5	2.19~4.55	72.3~91.5	2.71~5.19	0.02
丁草胺	y = 69.2 × 10 <sup>3</sup> x + 16.3	0.9991	74.1~85.9	2.01~5.08	71.4~79.8	2.57~3.86	0.02
丙草胺	y = 4.50 × 10 <sup>3</sup> x + 67.2	0.9997	86.1~93.1	2.91~3.80	74.7~88.5	3.60~4.67	0.02
草萘胺	y = 760x + 9.95	0.9989	90.7~96.0	2.32~4.04	80.8~91.8	2.14~5.67	0.02



1. 毒草胺; 2. 莠去津; 3. 乙草胺; 4. 二甲酚草胺; 5. 甲草胺; 6. 敌稗; 7. 嗪草酮; 8. 异丙甲草胺; 9. 丁草胺; 10. 丙草胺; 11. 草萘胺。

图 3 空白样品色谱图

Fig.3 Chromatogram of blank sample

本研究建立了酰胺类除草剂残留量的气相色谱测定方法, 总体平均回收率在 70.5%~96% 之间, 其中大豆基质中平均回收率为 70.5%~91.8%, 大米基质中平均回收率为 74.1%~96.0%; 方法的总体平均相对标准偏差在 1.64%~5.92% 之间, 其中大豆基质中平均相对标准偏差 2.14%~5.92%, 大米基质中平均相对标准偏差 1.64%~5.56%, 满足国内外对残留分析的要求。

此法操作简便省时, 灵敏准确, 适合于大豆及大米中多种酰胺类除草剂残留量同时定量分析。

#### 参考文献:

- [1] 张敏恒. 从美国玉米田除草剂市场看我国玉米田除草剂开发[J]. 农药, 2002, 41(6): 1-6.
- [2] 刘波静. 谷物中除草剂丁草胺、杀草丹及噻吩甲氯残留量的 GC/MS 分析方法研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(4): 29-31.