

## 拟除虫菊酯杀虫剂在苹果和土壤中 多残留分析方法的研究

钱传范 明九雪 薛占强

(北京农业大学土化系)

### 一、前 言

拟除虫菊酯杀虫剂是近年来发展很快的一类杀虫剂。它不但具有高效、低毒、杀虫谱广等优点,而且在生物体内无积累、在自然界中能很快降解,是防治棉花、果树、蔬菜及粮食作物害虫的理想药剂。目前,我国已停止生产 DDT,六六六等高残留农药,拟除虫菊酯在取代有机氯杀虫剂的品种方面占有很重要的地位。

目前主要的农用拟除虫菊酯杀虫剂是:氯菊酯(permethrin),氰氰菊酯(cypermethrin),氰戊菊酯(fenvalerate)和溴氰菊酯(decam-

ethrin)。它们具有类似的化学结构、相似的理化性质和生物活性。至今已在八十多个国家的几十种农作物上使用,目前我国也在生产和使用。

天然除虫菊酯和拟除虫菊酯的残留分析约始于 1953 年。当时只能采用比色法和分光光度法。这两种方法不仅灵敏度低,而且不能分离除虫菊酯的光活性异构体。六十年代,采用薄层色谱法,可使除虫菊酯的光活性异构体及其代谢产物得到分离,且灵敏度显著提高。采用气相色谱仪,不但使除虫菊酯各种组分和光学异构体得以分离,而且与检测器结合起来,作为痕量农药的有效检测工

## ·环境信息·

### 脉冲能电除尘器

法国 F. L. Smidth 公司与丹麦科技大学合作研究和发了一种脉冲能电除尘器。该电除尘器利用电压脉冲增加电除尘器的效率。在此电除尘器内,数个高压(50—60 千伏)和短时间(50—200 毫秒)的脉冲叠加,定期供给连续电压,以便改进颗粒物负荷和位移。此外,为了回收大量散失的能量,以便能够在高压下每秒多次向沉淀器充电(500pF/米<sup>2</sup>收集面),此电除尘器还包括一个贮能器:脉冲电路具有一个向存贮电容器馈电的充电元件。上述结构使此电除尘器具有下列优点:(1)对于捕获电阻率至少为 10<sup>12</sup> 欧姆·厘米的尘来说,脉冲能电除尘器的沉淀器的收集面比直流电除尘器的沉淀器的收集面小一半,从而使电除尘器的费用降低 25—

30%;(2)较通常电除尘器节省电能 65%;(3)由于电子转换开关元件价低廉,可减少安装脉冲能电除尘器的投资;(4)结构紧凑。

Smidth 公司的第一个脉冲能沉淀器从 1982 年 8 月起已在丹麦的一个火力发电厂运转。此外,该公司还向世界上 28 家工厂出售了 63 个脉冲能发生器,其中 27 个脉冲能发生器已在 10 家工厂内运转。此电除尘器特别使需去除大电阻率尘的水泥厂感兴趣,可以节省一个调节塔。

[羽辛编译自 *Industries & Techniques* 533,  
60—61 (1984)]

具。

现在,各种拟除虫菊酯工业品的分析方法,以及各种拟除虫菊酯杀虫剂在各种作物和动物中的残留分析方法,国内外均有大量报道,但对拟除虫菊酯类杀虫剂在动物和植物体内的多残留分析而言,国内尚未见到多于两种以上拟除虫菊酯杀虫剂在动植物体和土壤中的多残留分析方法的报道。为了满足拟除虫菊酯类杀虫剂残留分析和代谢研究的需要,我们参考国内外有关拟除虫菊酯的分析方法及 A. O. A. C. 推荐的多残留分析方法,对上述四种拟除虫菊酯在土壤和苹果中的残留分析方法进行了研究,找出了适用于多种拟除虫菊酯的残留分析方法。

## 二、分析方法

### (一) 提取

#### 1. 苹果样本

称取 50g 苹果、切碎、放入高速组织捣碎机内,加入丙酮(分析纯) 70ml,捣碎 2 分钟。抽滤,用少量丙酮洗涤滤渣,将滤液转入 500 ml 分液漏斗中,加入 2% 食盐水溶液 200ml,用 60—90℃ 石油醚 50, 25, 25ml 分三次提取。合并石油醚层,再将石油醚提取液用 2% 食盐水 50ml 和 25ml 各洗一次。弃去水相,将石油醚提取液通过无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  漏斗滤入圆底烧瓶中,用旋转蒸发器在 50℃ 左右减压浓缩近干。用少量石油醚溶解残留物,转入 10ml 刻度试管中,定容至 10ml,待过柱。

#### 2. 土壤样本

将土样过 40 目筛,然后称取 50g 干土样本,放入 250ml 具塞三角瓶中。加入 20g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 100ml 丙酮石油醚混合提取液( $V:V = 1:1$ ),放于康氏振荡器上,振荡 2 小时。抽滤,并用少量丙酮石油醚混合液洗涤滤渣。滤液转入 500ml 分液漏斗中,加入 200ml 2% 食盐水溶液,洗去丙酮。石油醚层再加入两倍于石油醚体积的 2% 食盐水溶液,洗涤。石油

醚层通过无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  漏斗,转入圆底烧瓶中,用旋转蒸发器于 50℃ 左右浓缩近干,用少量石油醚溶解残留物,定容至 10ml,待过柱。

### (二) 净化

在规格为 1 × 25cm 玻璃层析柱中,底部垫上少量脱脂棉,再从下至上分别装入 2cm 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4g 弗罗里硅土(130℃ 下活化 48 小时,不脱活,保存在干燥器中。), 2cm 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 轻轻墩实。用 10ml 石油醚预淋,然后将石油醚提取液 2ml (相当于 10g 样本) 倒入层析柱中。用 5% 乙酸乙酯-石油醚混合液淋洗,从加入样本后开始计算体积,接收 0—50ml 淋洗液,该淋洗液直接进样测定或浓缩后测定。

### (三) 气相色谱测定

#### 色谱条件 I

##### 1. 仪器

日本岛津 GC-6A 气相色谱仪,  $^{63}\text{Ni}$  电子捕获检测器。

##### 2. 标准样品

氯菊酯(93.3%, 英国)、氰菊酯(95%, 英国)、氰戊菊酯(95.1%, 日本)、溴氰菊酯(100%, 法国)均由农牧渔业部农药检定所提供,标准溶液用 60—90℃ 重蒸石油醚配制。

##### 3. 色谱操作条件

1.5M × 3mm U形玻璃柱,固定液:5% ov-101,担体: Gas ChromQ 60—80 目。柱温: 250℃; 进样口温度: 270℃, 检测室温度: 270℃, 载气: 高纯氮; 流速: 70ml/min; 灵敏度: 100; 衰减: 8; 纸速: 2.5mm/min。

在此气谱条件下,四种拟除虫菊酯的分离较好。但就各异构体的分离而言,除氰戊菊酯的异构体分出两个峰外,氯菊酯和氰菊酯的异构体不能分离,均为一峰形很好的单峰,各峰保留时间在 7—16 分钟之内(见图 1)。

#### 色谱条件

##### 1. 仪器

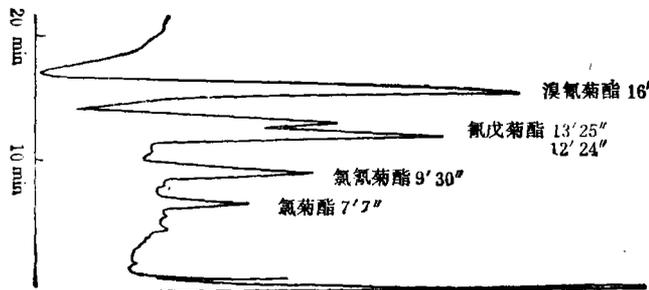


图 1 拟除虫菊酯混合标样色谱图

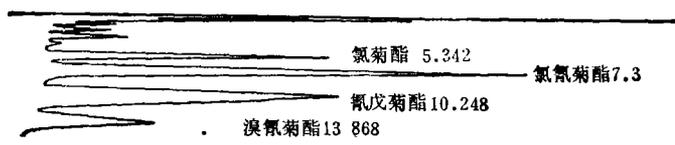


图 2 拟除虫菊酯混合标样色谱图

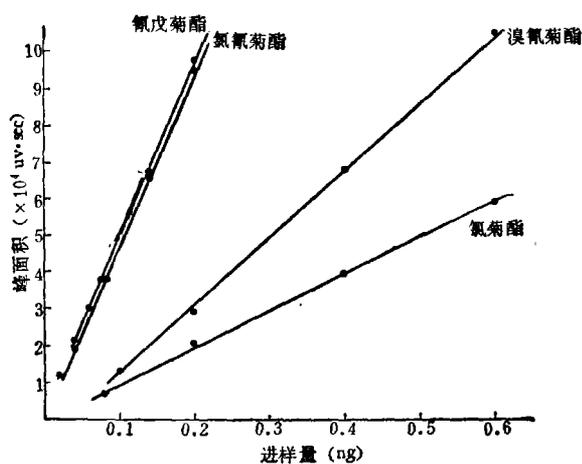


图 3 四种拟除虫菊酯的线性关系

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪, <sup>63</sup>Ni 电子捕获检测器.

2. 色谱操作条件

0.5M×3mm U 形玻璃柱, 固定液 3% ov-101+3% Apeizon, 担体: Gas Chrom Q60—80 目. 柱温: 240℃; 检测室温度: 250℃; 进样口温度: 250℃; 载气: 高纯氮; 流速: 70ml/min; 灵敏度: 10; 衰减: 2; 纸速:

1.5mm/min.

在此气谱条件下, 四种拟除虫菊酯能很好分离, 但四种拟除虫菊酯的异构体不分离, 故便于计算每个拟除虫菊酯的总量. 各色谱峰保留时间在 5—14 分钟之内(见图 2).

四种拟除虫菊酯的最小检出量为: 氯菊酯  $6 \times 10^{-12}$ g, 氰戊菊酯  $6 \times 10^{-12}$ g, 氯氰菊酯  $4 \times 10^{-12}$ g, 溴氰菊酯  $8 \times 10^{-12}$ g. 在土壤

和苹果中的最小检出浓度为: 氯菊酯 0.006 ppm, 氰戊菊酯 0.006 ppm, 氯氰菊酯 0.004 ppm, 溴氰菊酯 0.008 ppm.

线性范围: 氯菊酯进样量 0.1—0.6 ng, 氯氰菊酯 0.02—0.2 ng, 氰戊菊酯 0.04—0.2 ng, 溴氰菊酯 0.1—0.6 ng 范围内(不动放大器衰减, 峰近满度), 进样量与峰面积有较好的线性关系(图 3).

#### (四) 回收率试验

用 50g 空白苹果和土壤, 添加标准药量为 0.1ppm 和 0.5ppm 时, 四种拟除虫菊酯的回收率为 80—100% (见表 1—2).

表 1 苹果样本中四种拟除虫菊酯的回收率

标样名称	样本重 (g)	添加浓度 (ppm)	添加量 (μg)	实测量 (μg)	回收率 (%)
氯菊酯	50	0.2	10	8.39	83.9
		1	50	44.15	88.3
氯氰菊酯	50	0.1	5	4.04	80.7
		0.5	25	21.93	87.7
氰戊菊酯	50	0.1	5	4.63	92.6
		0.5	25	23.73	94.9
溴氰菊酯	50	0.1	5	4.99	99.7
		0.5	25	22.38	89.5

#### (五) 讨论

1. 提取 根据 A. O. A. C. 推荐的多残

表 2 土壤样本中四种拟除虫菊酯的回收率

标样品称	样本重 (g)	添加浓度 (ppm)	添加量 (μg)	实测量 (μg)	回收率 (%)
氯菊酯	50	0.2	10	9.78	97.8
		1	50	43.05	86.1
氯氰菊酯	50	0.1	5	4.99	99.8
		0.5	25	20.85	83.4
氰戊菊酯	50	0.1	5	4.775	95.5
		0.5	25	21.85	87.4
溴氰菊酯	50	0.1	5	4.045	80.9
		0.5	25	21.15	84.6

注: 土壤含水量为 10%, 有机质含量为 1.6%。

留分析方法, 苹果样本应采用乙腈提取, 但乙腈毒性较高, 因此改用丙酮提取. 由于丙酮与乙腈极性相近, 故改用丙酮提取后, 得到较满意的结果. 对于土壤样本, 采用丙酮-石油醚混合提取液 ( $V:V = 1:1$ ), 效果也较好.

2. 样本净化, 苹果提取液中含有大量的色素和其它杂质, 土壤中有机质含量也较高. 这些杂质对电子捕获检测器有很大干扰. 因此, 首先采用液液分配, 将药剂从丙酮中转移到石油醚中, 这样可除去大部分水溶性杂质, 但仍达不到电子捕获检测器所要求的净化水平. 因此, 经过丙酮石油醚液液分配的样本还必须经过弗罗里硅土层析柱净化. 采用 5% 乙酸乙酯石油醚淋洗, 收集 0—50ml 流

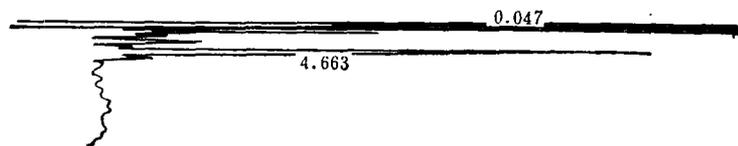


图 4 苹果空白样本色谱图

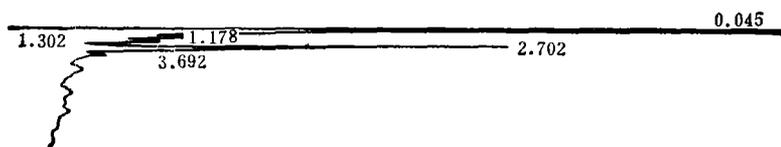


图 5 土壤空白样本色谱图

分,四种拟除虫菊酯标样过柱的回收率均接近 100%。

3. 色谱条件 两种气相色谱条件以后一种较好。它不仅柱温和检测室温度较低,而且保留时间亦较短,适于大量样本的分析。我们亦曾试图改变前一种色谱条件,降低柱温和检测室温度,但当柱温和检测室温度降低 10℃ 时,则不仅保留时间变长,而且色谱图也不很理想。

上述方法虽然只对四种拟除虫菊酯在苹果和土壤中的残留分析进行了试验,但对于其它作物,可根据其含水量和所含杂质的不同,采用相应的提取剂(如乙腈,正己烷,石油醚,苯,1:1 丙酮石油醚混合液等)。改变柱层析条件,例如改变弗罗里硅土的含水量(弗罗里硅土用 1—5% 水脱活)和淋洗液(用 2% 丙酮石油醚或 20% 正己烷苯淋洗)。对于种

类更多的拟除虫菊酯杀虫剂的多残留分析,则应改变固定液的涂量比例,增加色谱柱的长度以便达到预期的目的。

### 参 考 文 献

- [1] 戴正文等,农药, 5, 9(1983).
- [2] 江苏农药研究所,农药, 4, 16(1983).
- [3] Abd El-Salam M. Marei et al., *J. Agric. Food Chem.*, **30**(3), 558(1982).
- [4] Braun, H. E. and J. Stanek, *J. A. O. A. C.*, **65**(3), 685(1982).
- [5] Chapman, R. A. and C. R. Harris, *J. of Chromatography*, **166**(2), 513(1978).
- [6] Luke, M. A. et al., *J. A. O. A. C.* **64**(5), 1187(1981).
- [7] Chapman, R. A. and H. S. Simmons, *J. A. O. A. C.*, **60**(4), 977(1977).
- [8] Ambrus, A. et al., *ibid.*, **64**(3), 733(1981).
- [9] Chapman, R. A. et al., *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **26**(4), 513(1981).
- [10] Baker, P. G. and P. Bottmley, *Analyst (London)*, **107**(1271), 206 (1982).

## 离子缔合型离子选择电极的研究

### VI. 丁基黄原酸根电极的研制\*

丰 达 明

(广州有色金属研究院)

丁基黄原酸钾(丁基黄药)是一种用途广泛的浮选药剂。选矿浮选工艺中,需要了解黄药浓度的变化,同时要监测废水中的黄药,但目前采用的萃取紫外光度法手续较繁。Kowal 等<sup>[1]</sup>用乙基黄原酸银制成液膜黄原酸根离子选择电极可测定水中  $8 \times 10^{-6} M$  以上的黄原酸盐。俞永庆<sup>[2]</sup>利用银与黄原酸根的反应,用硫化银电极间接测定了废水中微量黄原酸盐,但这两种方法中硫离子都有干扰,而在某些浮选工艺流程中需加入硫化钠以促进氧化性矿的浮选,因而硫离子的干扰是必需考虑的。

本文报道一种用四(十二烷基)碘化铵为

活性材料制成的 PVC 膜丁基黄原酸根电极,对丁基黄原酸根的 Nernst 响应下限为  $6 \times 10^{-7} M$ ,可快速测定水中 0.1ppm 以上的丁基黄原酸盐。

#### 一、主要仪器和试剂

901 型微处理机离子计(美国 Orion)

丁基黄原酸钾,株洲冶炼厂提纯品。

四(十二烷基)碘化铵,上海有机化学研究所提供。

\* 本文前五报依次发表于:化学学报,**41**,371(1983);化学通报,(6),22(1983);分析化学,**11**,822(1983);分析化学,**12**,251(1984);化学通报,(3),15(1984)。