

陈莉,董继盼,白雪,等.梨中硫酰氟残留的顶空气相色谱法测定[J].江苏农业科学,2021,49(8):167-170.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2021.08.030

# 梨中硫酰氟残留的顶空气相色谱法测定

陈莉<sup>1</sup>,董继盼<sup>1,2</sup>,白雪<sup>1,3</sup>,靖俊杰<sup>1</sup>,贾春虹<sup>1</sup>

(1.北京市农林科学院植物保护环境保护研究所,北京 100097; 2.中国农业大学理学院应用化学系,北京 100193;  
3.长沙环境保护职业技术学院,湖南长沙 410004)

**摘要:**建立顶空气相色谱法(headspace gas chromatography,简称 HS-GC)测定梨中硫酰氟残留量的分析方法。采用顶空毛细管气相色谱法测定,HP-PLOT-Q 毛细管气相色谱柱(30 m×0.53 mm,40 μm),进样口温度为 200℃,分流比为 20:1,柱温为 70℃,检测器为 ECD,温度为 250℃,载气为 N<sub>2</sub>,恒流为 4.5 mL/min,进样量为 1 mL,优化顶空平衡温度、时间等,以顶空进样器注入气相色谱仪进行分离检测,外标法定量分析。结果表明,硫酰氟在 0.001~1.000 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数  $r>0.99$ ,方法检出限(limit of detection,简称 LOD,  $S/N=3$ )为 0.001 mg/kg,定量限(limit of quantitation,简称 LOQ)为 0.01 mg/kg。在 0.01、0.50、1.00 mg/kg 添加水平下,硫酰氟在梨中的回收率为 85.5%~103.3%,相对标准偏差为 2.17%~6.01%。说明该方法操作简便,重现性好,结果准确可靠,可用于梨中硫酰氟残留的测定。

**关键词:**硫酰氟;梨;顶空气相色谱法;残留;定量限;方法检出限;HP-PLOT-Q 色谱柱

**中图分类号:** S481+.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2021)08-0167-04

硫酰氟(sulfuryl fluoride)化学式为 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>,是一种熏蒸杀虫剂,20 世纪 50 年代,由美国陶氏益农公司研制。蒙特利尔议定书(Montreal protocol)中明文规定禁止溴甲烷杀虫剂使用之后,硫酰氟便成为在全球被广泛采用的一种熏蒸杀虫剂<sup>[1]</sup>。硫酰氟杀虫的机制为通过抑制昆虫对氧的吸收,破坏正常的磷酸盐平衡,并阻止昆虫体内脂肪酸水解<sup>[2]</sup>,对赤拟谷盗、黑皮蠹、烟草甲、谷象、麦蛾、天牛、粉螟、黏虫、粉蠹等数十种害虫均有良好的防治效果<sup>[3-5]</sup>,国际食品法典委员会(CAC)、美国、澳大利亚、韩国、欧盟、日本、加拿大以及我国等机构或国家均制定了硫酰氟在食品/农产品中的残留限量标准。植物中的硫酰氟被降解为硫酸盐和无机氟,然而,经过 24 h 通气后,硫酰氟仍可能存在于农产品中,会产生一定的健康风险<sup>[6-8]</sup>。因此,有必要监测农产品上的硫酰氟残留量。

硫酰氟的检测方法主要有离子选择电极法<sup>[9]</sup>、气相色谱-热导检测器法<sup>[10]</sup>、气相色谱-火焰光度检测器法<sup>[11]</sup>、气相色谱-电子捕获检测器法<sup>[12]</sup>、气

相色谱质谱法<sup>[12-14]</sup>等。瞿进文等利用稀硫酸等提取了粮食中的硫酰氟,此方法经氮气吹扫,氢氧化钠溶液吸收,使其转化为氟离子,用氟离子选择电极法测定氟离子浓度,由此推算出硫酰氟含量,该方法对玉米、大米、豌豆中硫酰氟的检出限分别为 0.5、0.8、0.5 mg/kg<sup>[9]</sup>;Park 等利用密闭搅拌罐中的水从农产品样品中提取残留硫酰氟,硫酰氟的线性范围为 0.01~1.00 μg/mL,相关系数为 0.999,回收率为 74.1%~108.9%<sup>[12]</sup>;Magnusson 等采用商用吸附管碳筛 SIII(TM)、空气毒物(air toxics)和 TenaxTA,评估了空气中硫酰氟、磷化氢和甲基溴高挥发性化学物质的采样和随后的热脱附气相色谱-质谱(TD-GC-MS)分析的效果<sup>[1]</sup>;Du 等利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定了谷物、油籽、坚果和干果中硫酰氟等 8 种熏蒸剂的含量,硫酰氟的定量限为 6.64 ng/g,线性范围为 0.129~12.870 ng/g,相关系数为 0.999,平均回收率为 96.8%<sup>[13]</sup>。但目前尚未见梨中硫酰氟检测方法的报道。

顶空气相色谱法是一种间接分析液体样品中挥发性组分的方法,分析的是样品平衡体系中的气体,而不是液体样品直接进样,减少了基体干扰,消除了那些能干扰测定,污染进样器、检测器及分离柱的组分的影响<sup>[13]</sup>,因此,本研究利用硫酰氟强挥

收稿日期:2020-08-17

基金项目:农业农村部国家标准制定和修订项目(编号:14202018);

国家重点研发计划(编号:2017YFD0800900)。

通信作者:陈莉(1973—),女,河南永城人,博士,副研究员,研究方向为农药标准制定与风险评估。E-mail:chenli517@126.com。

发性的特点,建立顶空毛细管气相法测定梨中硫酰氟残留量的方法,方法简单快速,不需要有机溶剂,同时研究不同条件对硫酰氟灵敏度和梨中回收率的影响,为硫酰氟在梨中的残留检测提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试验主要试剂有硫酰氟标准品(CAS 号:2699-79-8,纯度 $\geq 99.5\%$ ,结构式见图1)、Aglient 7890B 气相色谱仪(美国安捷伦公司)、顶空进样器(Aglient 7696A Headspace Sampler,美国安捷伦公司)、JY2002 型 1/100 电子天平(0~200 g,上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、ME155DU 型 1/10 万电子天平[0~42.5 g,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]、铝箔气体取样袋、丙酮(色谱纯,德国默克公司)、氯化铵(分析纯,北京格瑞恩科技发展有限公司);试验所用水均为 Milli-Q 超纯水。试验时间为 2020 年 1 月,地点为北京市农林科学院植物保护环境保护研究所农药残留实验室。

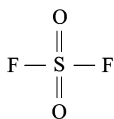


图1 硫酰氟结构式

### 1.2 样品处理

将市场采集的梨样品用四分法缩分样品,然后用不锈钢刀切成 1 cm 左右的小段,在均质机中充分混匀、打碎,分取 2 份 150 g 的样品,分别装入封口样品容器中,贴好标签,放入 -20 ℃ 低温冰柜中贮存。

### 1.3 仪器条件

色谱条件:采用色谱柱为 HP-PLOT-Q(30 m × 0.53 μm, 40 μm);载气为氮气(纯度 99.999%);载气流量为 4.5 mL/min;柱温为程序升温,初始温度为 70 ℃,保持 5 min,然后以 20 ℃/min 升到 200 ℃,保持 5 min,进样口温度为 200 ℃,检测器温度为 250 ℃;分流进样,分流比为 20:1。

顶空进样条件:炉内温度为 50 ℃,定量环温度为 60 ℃,传输线温度为 70 ℃,样品平衡时间为 30 min,进样量为 1.0 mL。

### 1.4 标准溶液配制

硫酰氟标准储备液:将铝箔气体取样袋中的硫酰氟注入装有约 50 mL 丙酮的带气密性瓶盖的顶

空瓶中,于分析天平(感量为 0.1 mg)上通过增量法称得溶解的硫酰氟质量,置于低温冰箱中冷却至 -20 ℃ 后,立即转移至 100 mL 容量瓶中,用 -20 ℃ 的冷丙酮定容至刻度,制得浓度约为 5 000 μg/mL 硫酰氟标准储备液,于 -20 ℃ 低温冰箱中避光保存。

硫酰氟标准工作液:用移液枪准确移取一定量硫酰氟标准储备液于 100 mL 容量瓶中(预先装有约 90 mL -20 ℃ 冷丙酮,再用 -20 ℃ 冷丙酮定容至刻度),制得浓度为 1.0 μg/mL 硫酰氟标准工作液,临用现配。

### 1.5 标准曲线绘制

用水代替试样,在 20 mL 顶空瓶(预先含有 0.1 g 氯化铵)中分别添加不同体积的硫酰氟丙酮标准溶液,迅速加入 10 mL 超纯水,盖紧瓶塞摇匀,置于自动顶空进样器中,进行气相色谱电子捕获检测器(electron capture detector,简称 ECD)测定。

### 1.6 回收率试验

分别称取 2 g 梨样品于 20 mL 顶空瓶中(预先含有 0.1 g 氯化铵),分别添加不同体积的硫酰氟丙酮溶液,然后迅速加入 10 mL 超纯水,盖紧瓶塞摇匀,置于自动顶空进样器中,进行气相色谱 ECD 测定。

### 1.7 空白试验

用水代替试样,称取 2 g 水于 20 mL 顶空瓶中(预先含有 0.1 g 氯化铵),然后迅速加入 10 mL 超纯水,盖紧瓶塞摇匀,置于自动顶空进样器中,进行气相色谱 ECD 测定。

### 1.8 数据分析

采用 Microsoft Excel 2010 对数据进行标准偏差与回归分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 顶空平衡温度的选择

顶空进样中,样品的平衡温度与样品的沸点、蒸汽压的分配系数直接相关。根据气液平衡原理,当温度升高,液气中蒸汽压部分随之升高<sup>[14]</sup>。按试验方法,于 20 mL 顶空进样瓶中分别注入 0.1 mL 质量浓度为 10 mg/L 的硫酰氟丙酮溶液,在 40、50、60、70 ℃ 平衡温度条件下分别进行考察。结果表明,随着平衡温度的升高,峰面积的响应值也不断升高。考虑随着温度升高,蒸汽压升高,进入色谱柱中的水蒸汽增多,影响硫酰氟的检测灵敏度,对

色谱柱的寿命也有影响,选择 60 ℃ 为顶空平衡温度。

### 3.2 顶空平衡时间的选择

顶空进样中,平衡时间是在一定温度下溶液达到气液平衡状态所需的时间,关系到气液两相的平衡。当平衡时间过短时,导致液体中的硫酰氟未被完全检出;平衡时间过长时,分析时间太长,影响分析效率,且会夹带部分水蒸汽<sup>[16]</sup>。选择合适的平衡时间非常重要。根据试验方法,于 20 mL 顶空进样瓶中分别注入 0.1 mL 质量浓度为 10 mg/L 的硫酰氟丙酮溶液,在 15、30、45、60 min 平衡条件下分别进行考察。试验结果表明,顶空平衡时间为 30 min 时,峰面积响应值达到最大,之后随着平衡时间延长,峰面积响应值逐渐降低。根据结果确定平衡时间为 30 min。

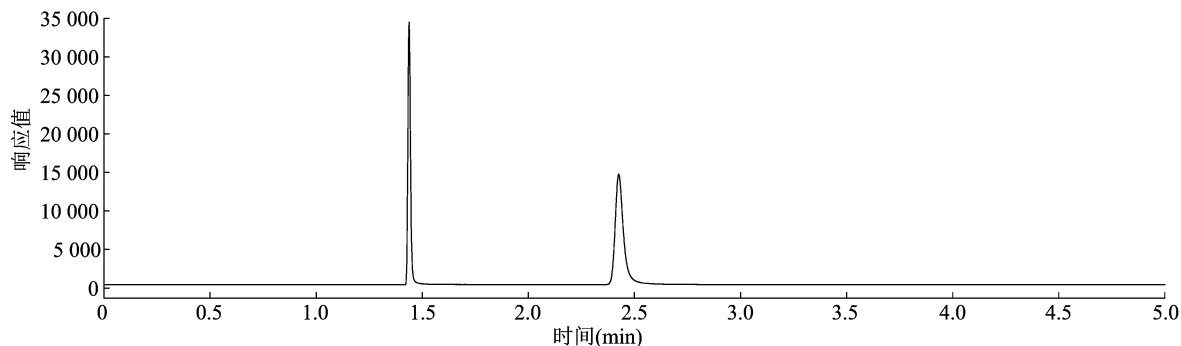
### 2.3 气液体积比的选择

气液体积比是影响顶空进样方法中色谱分析硫酰氟灵敏度的重要因素,气液体积比不同,组分

在气相中的浓度就不相同;在某些情况下,较大的气液相体积比可能导致被分析组分全部蒸发而进入气相,此时,样品已不再处于平衡状态。因此,本研究采用不同的气液体积比进行试验。按试验方法,分别量取 2、6、8、10、12、14 mL 于 20 mL 顶空进样瓶中,每小瓶注入 0.1 mL 质量浓度为 10 mg/L 的硫酰氟丙酮溶液,在 50 ℃ 下,平衡 30 min,气相色谱分析表明,气-液体积比为 3:2 时,硫酰氟的灵敏度最高,综合考虑分析物的取样体积,选择提取水溶液的体积为 10 mL。

### 2.4 标准曲线线性关系

硫酰氟保留时间为 2.426 min(图 2),根据保留时间定性,以峰面积对浓度绘制硫酰氟的标准曲线。硫酰氟的线性方程为  $y = 218\ 714.0x - 3\ 116.4$ ,相关系数  $r = 0.998\ 7$ ,其中  $x$  为硫酰氟浓度, $y$  为硫酰氟峰面积的积分值。表明在 0.001 ~ 1.000  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内,硫酰氟的线性关系良好。



图中第 1 个峰是空气峰,第 2 个峰是硫酰氟的峰

图2 硫酰氟标准图谱(0.5 mg/L)

### 2.5 添加回收率与检出限

分别在空白梨样本中添加不同浓度的硫酰氟标准溶液,添加浓度为 0.01、0.50、1.00 mg/kg,进行添加回收试验,每个添加浓度做 5 个样品,按照“1.5”节的方法进行添加回收试验,结果表明梨中

硫酰氟平均回收率范围为 85.5% ~ 103.3%,标准偏差为 2.17% ~ 6.01%,回收率满足农药残留分析的要求<sup>[15]</sup>(表 1)。硫酰氟标准(浓度 0.5 mg/kg)、梨添加(添加浓度 0.5 mg/kg)、梨空白的色谱图谱见图 2 ~ 图 4。

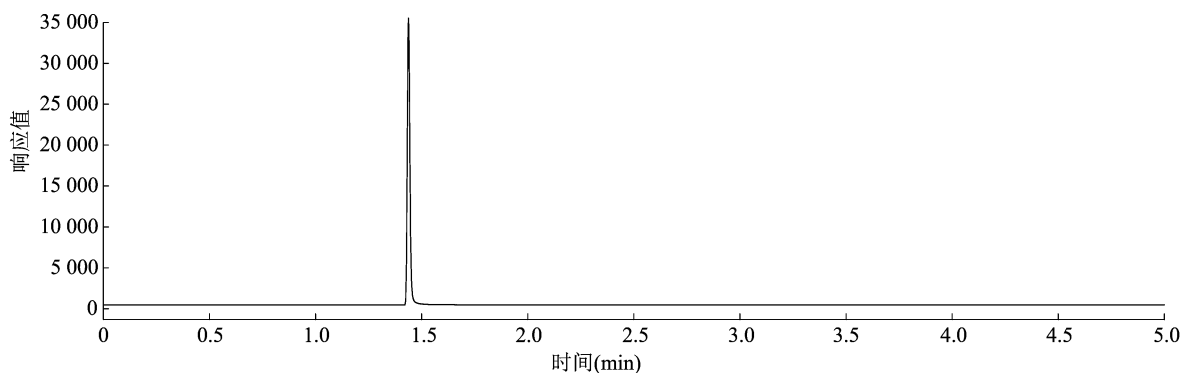


图3 梨空白对照图谱

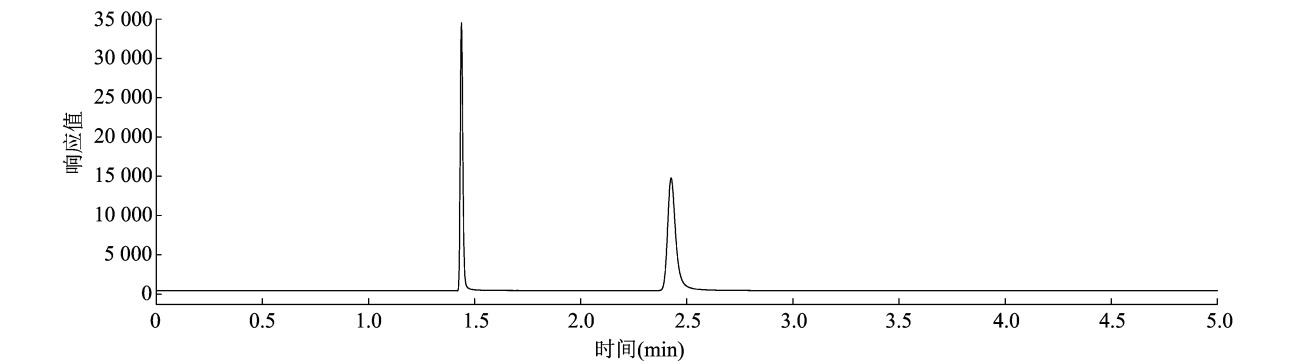


图4 梨硫酰氟添加图谱(0.5 mg/kg)

根据 3 倍信噪比计算出方法检出限为 0.001 mg/kg, 10 倍信噪比计算出定量限为 0.01 mg/kg, 该定量限也满足添加回收率的要求。

表 1 梨中硫酰氟的添加回收率(n = 5)

添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)						RSD (%)
	1	2	3	4	5	平均值	
0.01	95.5	101.4	97.8	97.7	98.6	98.2	2.17
0.5	92.0	100.9	99.6	101.5	103.3	99.4	4.42
1	95.5	98.7	85.5	96.7	99.7	95.5	6.01

3 结论

本研究建立顶空进样气相色谱法测定梨中硫酰氟残留量, 硫酰氟在 0.001 ~ 1.0 mg/L 范围内的线性关系良好, 相关系数  $r = 0.9987$ , 方法简单、快速, 灵敏度、准确度和精密度均满足农药残留分析的要求, 可用于梨等水果中硫酰氟残留量的检测。

参考文献:

[1] Magnusson R, Rittfeldt L, Åstot C. Evaluation of sorbent materials for the sampling and analysis of phosphine, sulfuryl fluoride and methyl bromide in air[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1375: 17 – 26.

[2] 严晓平, 穆振亚, 李丹丹, 等. 硫酰氟防治储粮害虫研究和应用进展[J]. 粮食储藏, 2018, 47(4): 15 – 19.

[3] 袁志能, 徐浪, 黄河清, 等. 硫酰氟熏蒸对竹绿虎天牛卵的杀灭效果[J]. 植物检疫, 2020, 34(2): 63 – 66.

[4] 郭超, 曾伶, 劳传忠, 等. 小麦粉堆垛硫酰氟熏蒸及杀虫效果的实仓试验[J]. 粮油食品科技, 2016, 24(3): 104 – 107.

[5] Cottrell T E, Aikins M J, Thoms E M, et al. Efficacy of sulfuryl

fluoride against fourth – instar pecan weevil ( Coleoptera: Curculionidae) in pecans for quarantine security [J]. Journal of Economic Entomology, 2020, 113(3): 1152 – 1157.

[6] 郑剑宁, 裴炯良. 硫酰氟在国外的研究及应用进展[J]. 中华卫生杀虫药械, 2004, 10(4): 244 – 248.

[7] 谢少秋, 王殿轩, 韩伟, 等. 小麦仓多点施药环流硫酰氟浓度变化及对锈赤扁谷盗的致死效果[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(5): 89 – 95.

[8] Tao J. Estimating sulfuryl fluoride emissions during structural fumigation of residential houses [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2019, 230(4): 96.

[9] 瞿进文, 张中亚, 徐海聂. 离子选择电极法测定熏蒸剂硫酰氟残留量[J]. 理化检验 – 化学分册, 2001, 37(8): 367 – 368.

[10] 王玉芹, 刘利, 张卫东. 气相色谱法分析气雾型杀虫剂产品中的硫酰氟和环氧乙烷[J]. 色谱, 2007, 25(2): 290 – 291.

[11] Sekhon R K, Schilling M W, Phillips T W, et al. Sulfuryl fluoride fumigation effects on the safety, volatile composition, and sensory quality of dry cured ham [J]. Meat Science, 2010, 84(3): 505 – 511.

[12] Park H, Kim H J, Kwon J E, et al. Development and validation of an analytical method for quantification of sulfuryl fluoride residues in agricultural products using gas chromatography with electron capture detection [J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(6): 1799 – 1804.

[13] Du X, Zhang W J, Liu B, et al. Optimization and validation of HS – SPME – GCMS method for determination of multifumigant residues in grain, oilseeds, nuts, and dry fruit [J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(6): 1877 – 1883.

[14] 时丽艳, 陈锐, 赵娜, 等. 顶空 – 气相色谱法测定珍珠粘土中 13 种挥发性有机化合物[J]. 中国标准化, 2018, 11(22): 192 – 194.

[15] 李雪原, 杨银, 李铭敏, 等. 顶空气相色谱法测定水中吡啶的影响因素分析[J]. 环境工程, 2019, 37(12): 144 – 148.