

顶空色谱法测定土壤中氰和氰化氢残留量*

李保同^{1,2,3} 曾鑫年² 任永林³ Desmarchelier J M³

(1 江西农业大学农学院, 南昌 330045)

(2 华南农业大学农药与化学生物学教育部重点实验室, 广州 510642)

(3 CSIRO Entomology, GPO Box 1700, Canberra ACT 2601, Australia)

摘要 氰(C_2N_2)是一种具有替代溴甲烷潜力的新熏蒸剂,建立土壤中 C_2N_2 及其降解产物氰化氢(HCN)的标准检测方法具有较重要的意义。本文采用溶剂顶空毛细管气相色谱-氮磷检测器(NPD)建立了熏蒸剂 C_2N_2 和 HCN 在土壤中的分析方法,优化了土壤中 C_2N_2 和 HCN 预处理的顶空参数,并通过了方法的精密度、检出限和定量限等质量控制参数的验证实验。结果表明,用 30% H_2SO_4 溶液作提取溶剂、顶空平衡温度 $50^\circ C$ 和顶空平衡时间 0.5 h 为最佳的顶空方法参数;在 $0.1 \sim 10 \text{ mg kg}^{-1}$ 的质量浓度范围内, C_2N_2 和 HCN 的浓度与色谱峰面积线性相关系数均大于 0.99。采用该方法测定土壤中 C_2N_2 和 HCN 的相对标准偏差(RSD)分别为 4.58% 和 6.32% ($n=5$),检出限(LOD)分别为 0.016 mg kg^{-1} 和 0.028 mg kg^{-1} ($S/N=3$),定量限(LOQ)分别为 0.053 mg kg^{-1} 和 0.093 mg kg^{-1} ($S/N=10$)。该方法操作简单、灵敏度高、干扰少,适用于土壤中 C_2N_2 和 HCN 残留量的检测。

关键词 土壤;氰(C_2N_2);氰化氢(HCN);熏蒸剂;顶空气相色谱

中图分类号 TS210.753 **文献标识码** A

植物土传病虫害是危害植物生长,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^[1]。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害,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)^[2]。因此需要尽快开展溴甲烷替代技术研究,以保证农作物的可持续发展。

氰(Cyanogen),分子式 C_2N_2 ,化学结构式 $N \equiv C-C \equiv N$,沸点 $-21.17^\circ C$,在标准状况下是无色、易燃、带苦杏仁气味的有毒气体^[3],其物理常数介于已用熏蒸剂溴甲烷和硫酰氟之间,对土传病虫害有很好的控制效果^[4-6],澳大利亚联邦科学与工业组织(CSIRO)和堪培拉大学已联合将其开发为新熏蒸剂^[7]。目前,在土壤中使用氰熏蒸效果虽好,但进入土壤的氰对人体有巨大的毒害作用,因此采用经济高效的方法开展土壤中氰监测,对于快速获得土壤中氰残留水平显得尤为重要。土壤中挥发性气体测定方法有溶剂萃取法^[8]、超临界流体萃取法^[9]和吹扫捕集法^[10]等,由于土壤基质的干扰及气体的

挥发性不同,使多数方法回收率不高。采用顶空气相色谱法可以使待测物挥发后直接进样检测分析,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及待测样品中非挥发性组分对色谱柱的污染,因此,顶空气相色谱法已广泛应用于土壤中挥发性气体的测定^[11-14]。本文对顶空气相色谱测定土壤中熏蒸剂氰(C_2N_2)及其降解产物氰化氢(HCN)的方法进行了相关探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 SRI 310C 气相色谱仪(带 NPD 检测器),3390A Integrator 数据处理仪。

1.1.2 试剂 C_2N_2 标准气体,在抽除空气的铃形管内,KCN 在热饱和的 $CuSO_4$ 溶液中反应生成 C_2N_2 ,用带气体密度天平的气相色谱仪标定其纯度在 93% 左右,主要杂质为空气;HCN 标准气体,在抽除空气的密闭聚乙烯塑料袋内,KCN 在 H_2SO_4 溶液中

* 国家自然科学基金项目(30960081)、澳大利亚联邦科学与工业组织(CSIRO)项目资助

作者简介:李保同(1966—),男,江西崇仁人,博士,教授,主要从事农药残留分析研究。Tel:0791-83828121,E-mail:libt66@163.com

收稿日期:2011-11-29;收到修改稿日期:2012-03-03

反应生成 HCN,用带气体密度电平的气相色谱仪标定其纯度在 99% 左右,主要杂质为空气。氰化钾 (KCN) 分析纯,澳大利亚 Sigma Aldrich 公司产品;硫酸铜 (CuSO_4)、98% 硫酸 (H_2SO_4)、98% 磷酸 (H_3PO_4) 和 36.46% 盐酸 (HCl) 分析纯,均为澳大利亚 Unplex 公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 土样制备 土样为暗棕壤土,含水量 82.0 g kg^{-1} ,有机质含量 14.0 g kg^{-1} ,pH 6.7,采自澳大利亚堪培拉市黑山菜地。在 500 ml 广口圆瓶内,加入 500 g 空白土样,旋紧瓶盖后,用 100 ml 气密性注射器加入标样 C_2N_2 或 HCN 20.0 mg (即浓度为 40 mg kg^{-1}),上下翻转熏蒸瓶 3~4 次,置于室温 (25 ± 2) °C 的通风橱内熏蒸 48 h,备用。

1.2.2 气相色谱条件 分离柱为 GSQ 型毛细管柱 ($10 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm}$,膜厚 $250 \mu\text{m}$),进样量 $60 \mu\text{l}$,汽化室、检测器温度 150°C ,柱温 98°C ,色谱柱氮气 (N_2) 流速 120 ml min^{-1} ,氢气 (H_2) 流速 80 ml min^{-1} 。

1.2.3 C_2N_2 或 HCN 标准曲线的绘制 用 $500 \mu\text{l}$ 气密性注射器取一定量标定气体 C_2N_2 或 HCN,注入装有 3~5 粒玻璃珠 (直径 3 mm 左右) 的 250 ml 密闭平底圆瓶内,分别配制成 0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、5 mg L^{-1} 的 C_2N_2 或 HCN 标准气体,备用。用 $100 \mu\text{l}$ 进样器取标准气体 C_2N_2 或 HCN $60 \mu\text{l}$,按浓度由低到高顺序注入色谱仪内,测定各处理的峰面积。每个浓度进样 3 次,取其平均值 (下同),用 Excel 软件绘制标准曲线。

1.2.4 测定步骤 称取 20.00 g 空白土样置于 100 ml 顶空瓶中,加入 30 ml 的提取溶剂,采用带 Tuf-Bond 圆盘式封垫的瓶盖对顶空瓶进行密封,根据设定的气相色谱对样品进行分析,定时测定溶剂顶空 C_2N_2 或 HCN 峰面积或浓度。以添加标样样品处理为标准,计算熏蒸样品中 C_2N_2 或 HCN 残留量。即:

$$R(\text{mg kg}^{-1}) = (m_{\text{spike}} \times S_{\text{aged}}) / (M_{\text{spike}} \times S_{\text{spike}})$$

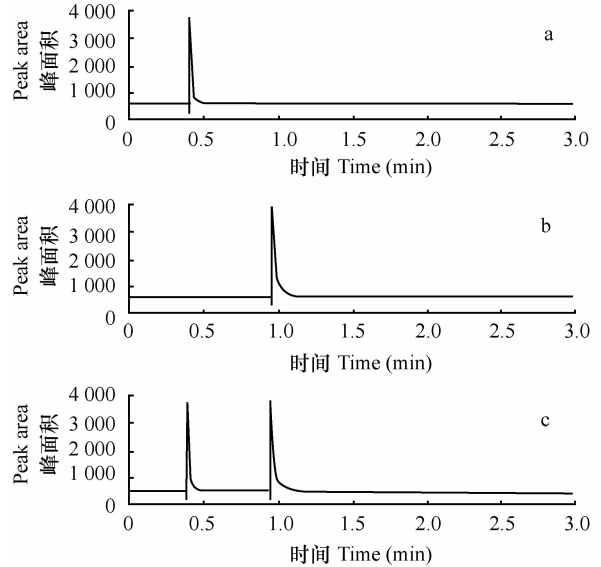
式中, m_{spike} 为掺加标样样本加入的 C_2N_2 或 HCN 量, μg ; S_{aged} 为熏蒸样本顶空 C_2N_2 或 HCN 峰面积; S_{spike} 为掺加标样样本顶空 C_2N_2 或 HCN 峰面积; M_{spike} 为掺加标样样品与熏蒸样品质量, g。

2 结果与分析

2.1 方法的灵敏度及线性范围

在本研究条件下, C_2N_2 和 HCN 能完全分离 (图 1), 保留时间分别约为 0.43 min 和 0.95 min,

仪器的最小检出量均为 $6.0 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 。在 $0.01 \sim 5 \text{ mg L}^{-1}$ 质量浓度范围内的标准曲线方程分别为 $Y = 576 623x + 1 535.4$ 和 $Y = 777 829x + 5 173.1$, 相关系数 (R^2) 分别为 0.999 7 和 0.999 8, 表明在该范围内, 仪器响应值与 C_2N_2 和 HCN 质量浓度呈良好线性关系。



A. $0.1 \text{ mg L}^{-1} \text{C}_2\text{N}_2$ 标准工作气体 (0.43 min); B. 0.1 mg L^{-1} HCN 标准工作气体 (0.95 min); C. $0.1 \text{ mg L}^{-1} \text{C}_2\text{N}_2$ 和 0.1 mg/L HCN 混合气体 A. Standard chromatogram of benchmark C_2N_2 at 0.1 mg L^{-1} (0.43 min); B. Standard chromatogram of benchmark HCN at 0.1 mg L^{-1} (0.95 min); C. Standard chromatogram of the mixture of C_2N_2 at 0.1 mg L^{-1} (0.43 min) and HCN at 0.1 mg L^{-1} (0.95 min)

图 1 C_2N_2 和 HCN 的气相色谱图

Fig. 1 Gas Chromatogram of C_2N_2 and HCN

2.2 提取溶剂的优化

2.2.1 酸溶液 取 20 g 土样置于 100 ml 顶空瓶中,分别加入 30 ml 10% H_2SO_4 、 H_3PO_4 、HCl 溶液和 30% H_2SO_4 、 H_3PO_4 、HCl 溶液,再向顶空分别加入 $100 \mu\text{g} \text{C}_2\text{N}_2$ 和 HCN 标样气体,在室温 (25 ± 2) °C 平衡 4 h 后,定时测定顶空 C_2N_2 和 HCN 浓度得到图 2。可以看出, C_2N_2 和 HCN 在 10% 和 30% 酸溶液顶空浓度均以 H_2SO_4 最高,其次分别为 H_3PO_4 和 HCl, 因此选择 H_2SO_4 为提取溶剂。

2.2.2 H_2SO_4 浓度 取 20 g 土样置于 100 ml 顶空瓶中,分别加入 30 ml 0.1%、1%、10%、30%、50% H_2SO_4 溶液,再向顶空分别加入 $100 \mu\text{g} \text{C}_2\text{N}_2$ 和 HCN 标样气体,在室温平衡 4 h 后,定时测定顶空 C_2N_2 和 HCN 浓度得到图 3。可以看出, C_2N_2 和 HCN 在顶空的分配与 H_2SO_4 浓度成正相关。由于 50% 与 30% H_2SO_4 对 C_2N_2 和 HCN 在顶空分配的影响相差不大,加之 50% H_2SO_4 对土壤的酸化效应太强, 因此选择 30% H_2SO_4 为提取溶剂。

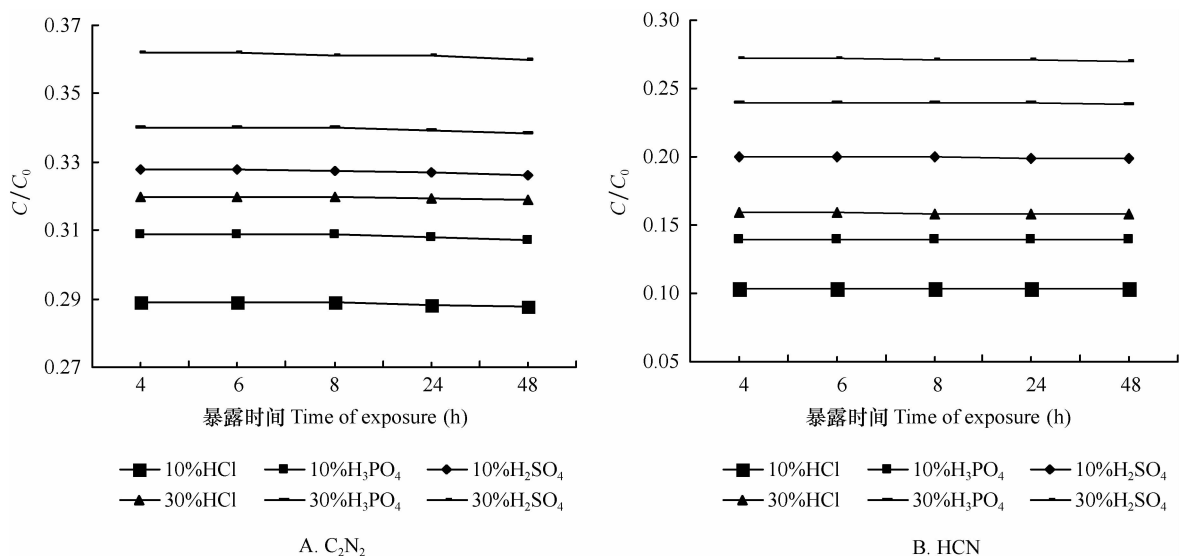


图2 三种酸溶液对顶空 C₂N₂ 和 HCN 浓度 (C) 与添加浓度 (C₀) 比值的影响

Fig. 2 Relationship between three acid solutions and the ratios of concentrations of C₂N₂ and HCN (C) to spiking concentration of added C₀ in the headspace

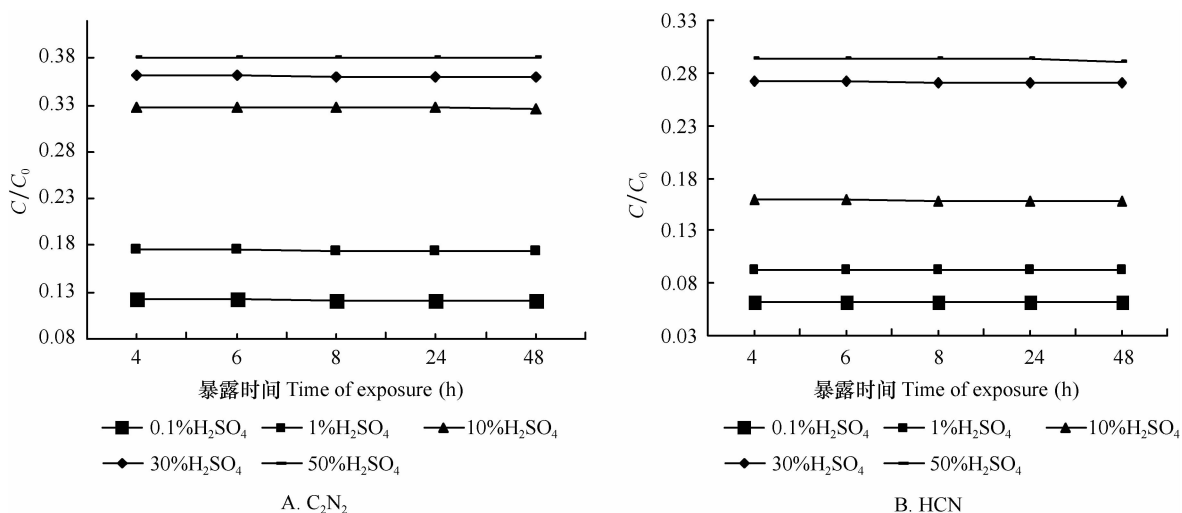


图3 H₂SO₄ 不同浓度对顶空 C₂N₂ 和 HCN 浓度 (C) 与添加浓度 (C₀) 比值的影响

Fig. 3 Relationship between H₂SO₄ concentration in the solution and the ratios of concentrations of C₂N₂ and HCN (C) to spiking concentration of added C₀ in the headspace

2.3 平衡温度的优化

取 100 μg 标样 C₂N₂ 或 HCN 气体, 加入到盛有 20 g 土样加 30 ml 30% H₂SO₄ 溶液的 100 ml 顶空瓶中, 将顶空平衡时间设定为 4 h, 在平衡温度为 25、30、40、50、60、70℃ 条件下, 分别测定顶空 C₂N₂ 或 HCN 浓度得到图 4。由图可知, 随着温度的升高, 顶空 C₂N₂ 或 HCN 的浓度增大, 当平衡温度超过 50℃ 时, 顶空内的气体变得极不稳定, 测定时出现较大的标准差。因此, 从灵敏度和误差角度考虑, 将

50℃ 作为顶空方法的平衡温度。

2.4 顶空平衡时间的优化

本试验设定平衡温度为 50℃, 分别测定平衡时间为 0.1、0.3、0.5、1、4 h 时, 添加 60 μg 标样 C₂N₂ 或 HCN 气体土壤和熏蒸土壤中顶空 C₂N₂ 和 HCN 浓度的变化得到图 5。结果表明, 在平衡的 0.5 h 内随着时间的增加, 添加标样土壤顶空的 C₂N₂ 和 HCN 浓度逐渐下降, 用 C₂N₂ 熏蒸土壤顶空的 C₂N₂ 和 HCN 浓度逐渐增大, 当平衡时间达 0.5 h 以后, 各组

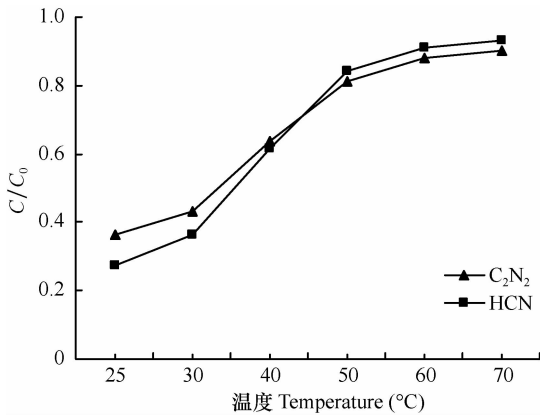
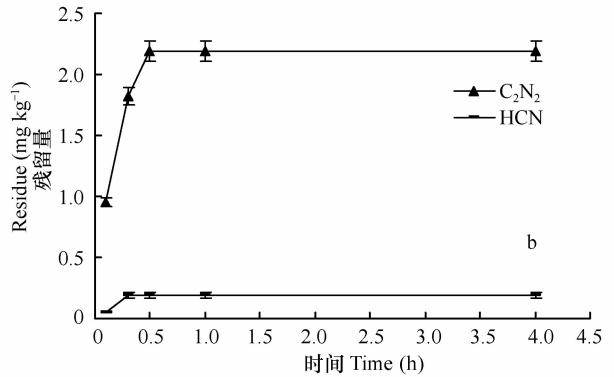
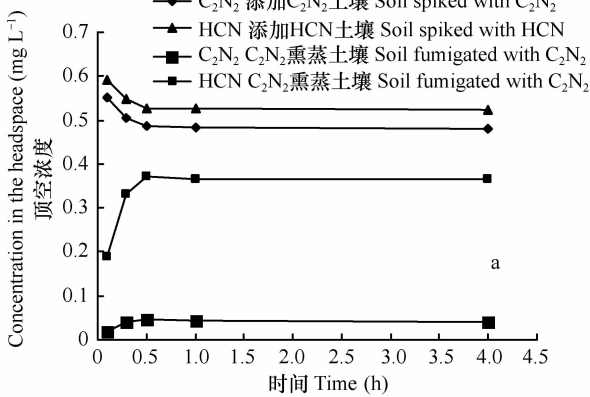


图4 平衡温度对顶空 C₂N₂和 HCN 浓度(C)与添加浓度(C₀)比值的影响

Fig. 4 Effect of equilibrium temperature on ratio of concentrations of C₂N₂ and HCN (C) to concentration of added C₀ in the headspace



A.平衡时间与顶空C₂N₂和HCN浓度的关系; B.平衡时间与C₂N₂和HCN残留量的关系(标准差为3次重复计算结果) A. Effect of equilibrium time on the concentrations of C₂N₂ and HCN in the headspace; B. Effect of equilibrium time on residues of C₂N₂ and HCN in fumigated soil (error bars indicate the SD, n=3)

图5 平衡时间对 C₂N₂及其降解产物 HCN 浓度和残留量的影响

Fig. 5 Effect of equilibrium time on concentrations and residues of C₂N₂ and HCN degradation product of C₂N₂

空峰面积。采用气相色谱峰面积来定量得到 C₂N₂和 HCN 的浓度,以峰面积与对应的浓度进行线性回归,得到各组分的线性方程和相关系数如图 6 所示。在添加样品中,C₂N₂在添加浓度 0.1 ~ 10 mg kg⁻¹范围内线性方程为 $Y = 0.8174x + 0.0995$,相关系数(R^2)为 0.9990,在添加浓度 0.1 mg kg⁻¹时的变异系数为 4.58% ($n = 5$);HCN 在添加浓度 0.1 ~ 10 mg kg⁻¹范围内线性方程为 $Y = 0.6049x + 0.0518$,相关系数(R^2)为 0.9995,在添加浓度 0.1 mg kg⁻¹时的变异系数为 6.32% ($n = 5$)。以色谱峰信噪比为 3 时的浓度确定土壤中 C₂N₂和 HCN 的检出限(LOD)分别为 0.016 mg kg⁻¹和 0.028 mg kg⁻¹,以色谱峰信噪比为 10 时的浓度确定土壤中 C₂N₂和 HCN 的定量限(LOQ)分别为 0.053 mg kg⁻¹和 0.093 mg kg⁻¹。

分的峰面积无明显变化,表明 0.5 h 时气液两相之间达到平衡状态。以添加标样样品处理为标准,计算熏蒸样品中 C₂N₂和 HCN 残留量得到图 6。由图可知,在 0.5 h 内 C₂N₂和 HCN 在土壤中的残留量随着平衡时间的延长而上升,随后逐渐下降。因此,在平衡温度 50°C 时,用 30% H₂SO₄溶液提取土壤样品中 C₂N₂和 HCN 残留的适宜时间为 0.5 h,提取时间不足或过长均将致使测定结果偏低。

2.5 方法的检出限

取 2.0、4.0、10.0、20.0、40.0、100.0 μg 标样 C₂N₂或 HCN 气体,分别加入到盛有 30 ml 30% H₂SO₄溶液加 20 g 空白土样(换算成土壤中的浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1、5、10 mg kg⁻¹)的 100 ml 顶空瓶中,置于 50°C 的温箱内平衡 0.5 h,分别测定各处理顶

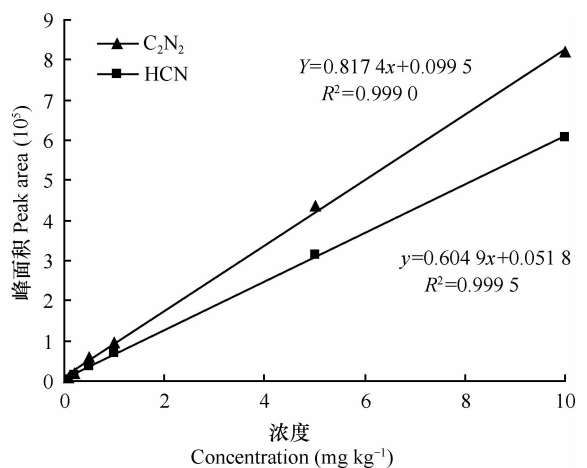


图6 C₂N₂和 HCN 标准曲线

Fig. 6 Standard curve of C₂N₂ and HCN

2.6 实际土样测定

在 100 ml 顶空瓶内加入 20 g 用 C_2N_2 熏蒸的土壤和 30 ml 30% H_2SO_4 溶液,在平衡温度 $50^\circ C$ 、平衡时间 0.3 h 条件下平行测定 3 次, C_2N_2 和 HCN 在土壤中的平均残留量分别为 0.19 mg kg^{-1} 和 2.19 mg kg^{-1} 。

3 讨论与结论

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 C_2N_2 及其降解产物 HCN 的含量。

温度的变化在热力学上将引起待测挥发物固-液-气三相平衡常数的改变,从而影响分析灵敏度,动力学上则会影响分子的扩散速度^[15]。一般情况下,蒸气压随着平衡温度提高则升高,顶空气体的浓度就高,分析的灵敏度相应提高。本研究表明, C_2N_2 和 HCN 在顶空的浓度随着平衡温度的升高而增大,同时其在顶空的稳定也相应降低,测定时出现较大的标准差。在选择平衡温度时,既要考虑分析的灵敏度,又要考虑方法的标准差及重现性。因此,本研究将 $50^\circ C$ 作为顶空方法的平衡温度。在添加标样试验中,应先加入 H_2SO_4 溶剂使土样发生足够的酸化效应,而后加入标样 C_2N_2 和 HCN 气体进行平衡。这是因为 C_2N_2 在土壤中极易降解成 HCN,HCN 在土壤中极易缩合成 C_2N_2 ,酸化效应可避免加入的标样 C_2N_2 和 HCN 发生降解或缩合,影响对熏蒸土壤中 C_2N_2 和 HCN 残留量的评价。

在检测土壤中氰化氢时,与许多分析方法如电位滴定法相同,溶液顶空法只能检出土壤中自由氰化氢和可逆氰化物总量,不能鉴定出氰化物种类^[16-18]。将“氰化物”记录为残留尽管夸大了它们的毒性,但从安全角度考虑,采用这种“错误”可能更合适。

在溶剂顶空技术中,评价添加标样的回收率是一项十分复杂、耗时的工作,本研究未测定添加标样的回收率。在检测基质中的挥发物残留时,当基质顶空挥发物峰面积或浓度在添加标样峰面积或浓度的线性范围内,则可直接用添加标样评价基质中挥发物的残留量,即如果土壤中添加标样浓度为 $x \text{ mg kg}^{-1}$,顶空的峰面积或浓度为 Px ,熏蒸土壤残留的峰面积或浓度为 Py ,浓度则为 $[x (Py/Px)] \text{ mg kg}^{-1}$ ^[19]。在这种情况下,就意味着添加标样的回收率是 100%。

参考文献

- [1] 汤珏婷,王秋霞,王方艳,等. 顶空气相色谱法测定土壤中氯化苦残留. 农药学报, 2009, 11(4): 511—514. Tang J T, Wang Q X, Wang F Y, et al. Determination of chloropicrin in soil by Headspace Gas Chromatography (In Chinese). Chinese Journal of Pesticide Science, 2009, 11(4): 511—514
- [2] Bell C H. Fumigation in the 21st century. Crop Protection, 2000, 19(5): 563—569
- [3] Brotherton T K, Lynn J W. The synthesis and chemistry of cyanogen. Chemical Review, 1959, 59: 841—883
- [4] Ren Y L. Carbonyl sulfide and cyanogen as potential new soil fumigants//Proceedings of international conference on alternatives to methyl bromide. Sevilla Spain, 2002: 391—394
- [5] Ren Y L, Sarwar M, Wright E J. Development of cyanogen for soil fumigation//Annual international research conference on methyl bromide alternatives and emissions reductions. Florida USA, 2002: 631—634
- [6] Ren Y L, Desmarchelier C J, Matthiessen J N, et al. First results from ethanedinitrile (C_2N_2) field trials in Australia//Annual international research conference on methyl bromide alternatives and emissions reductions. California USA, 2003: 251—253
- [7] CSIRO, The University of Canberra. Cyanogen fumigants and methods of fumigation using cyanogen. International Patent Application PCT/AU95/00409. 1995
- [8] DeLeon I R, Maberry M A, Overton E B, et al. Rapid gas chromatographic method for the determination of volatile and semivolatile organochlorine compounds in soil and chemical waste disposal site samples. Chromatogr Sci, 1980, 18: 85—88
- [9] Levy J M, Rosselli A C. Quantitative supercritical fluid extraction coupled to capillary gas chromatography. Chromatographia, 1989, 28: 613—616
- [10] Bianchi A P, Varney M S, Phillips J. Analysis of organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry. Chromatogr, 1991, 542: 413—450
- [11] Hewitt A D, Miyares P H, Leggett D C, et al. Comparison of analytical methods for the determination of volatile organic compounds in soil. Environ Sci Technol, 1992, 26: 1 932—1 938
- [12] Hewitt A D. Comparison of sample preparation methods for the analysis of volatile organic compounds in soil samples: Solvent extraction VS vapor partitioning. Environ Sci Technol, 1998, 32: 143—149
- [13] Volce T C, Kolb B. Static and dynamic analysis of volatile organic compounds in soils. Environ Sci Technol, 1993, 27(4): 709—713
- [14] Roe V D, Lacy M J, Stuart J D, et al. Manual headspace method to analyze for the volatile aromatics of gasoline in groundwater and soil samples. Anal Chem, 1989, 61: 2 584—2 585
- [15] 鲁炳闻,韩春媚,周友亚,等. 土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 812—816. Lu B W, Han C M, Zhou Y Y, et al. De-

- termination of benzene and its analogues in soil with Headspace GC-MS (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 812—816
- [16] Nonomura M. Analytical methods of cyanide compounds in environment. *Bunseki*, 1994, 11: 917—923
- [17] Yasuo S, Noriko T, Hikoto O. Determination of blood cyanide by headspace gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and using a megabore capillary column. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 276: 247—259
- [18] Tim M, Heidi B. Determination of total cyanide in soil by micro-distillation. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 406: 283—288
- [19] Desmarchelier J M, Ren Y L. Analysis of fumigant residues—A critical review. *Journal of AOAC International*, 1999, 82(6): 1 261—1 280

DETERMINATION OF RESIDUES OF CYANOGEN AND HYDROGEN CYANIDE IN SOIL WITH HEADSPACE GAS CHROMATOGRAPHY

Li Baotong^{1,2,3} Zeng Xinnian² Ren Yonglin³ Desmarchelier J M³

(1 College of Agronomy, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

(2 Key Laboratory of Pesticide and Chemical Biology of the Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(3 CSIRO Entomology, GPO Box 1700, Canberra ACT 2601, Australia)

Abstract Cyanogen (C_2N_2) is a new type of fumigant, a potential replacement of methyl bromide. However, there is still no standard method available at home and abroad for detecting C_2N_2 and its degradation product, HCN (hydrogen cyanide) in soil. A method for the determination of residues of C_2N_2 fumigant and HCN in soil using head-space capillary gas chromatography (HS-GC) with a nitrogen-phosphorus detector (NPD) was developed; and headspace parameters for pretreatment of C_2N_2 and HCN in the soil was optimized in this study; and quality control parameters such as precision of standard, limit of detection and limit of quantification for the method were validated in experiments. Results showed that incubated in solution of 30% phosphoric acid at 50°C for 1 h, the sample with C_2N_2 and HCN concentration in the range of 0.1 ~ 10 mg kg⁻¹ displayed a linear relationship with correlation coefficients >0.99 between C_2N_2 and HCN concentration and chromatographic peak area. The use of this method to determine C_2N_2 and HCN in soil is subject to a RSD of 4.58% and 6.32% ($n=5$), respectively. Of the method, the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) of C_2N_2 and HCN was 0.016 and 0.028 mg kg⁻¹ ($S/N=3$), 0.053 and 0.093 mg kg⁻¹ ($S/N=10$), respectively. This method was also proved to be convenient in operation, high in sensitivity and least in outside interference, and therefore, applicable to determination of C_2N_2 and HCN residues in soil.

Key words Soil; Cyanogen (C_2N_2); Hydrogen cyanide (HCN); Fumigant; Headspace gas chromatography