

高效液相色谱柱后衍生化法检测玉米粉中的氨基甲酸酯类农药残留

黄琼辉, 康文斌

(福建省农药检测所 福建 福州 350003)

Determination of Carbamate Insecticide Residues in Corn Flour by HPLC

Huang Qiong Hui, Kang Wen Bin (Institute for the control of agrochemicals, Fujian Province, Fuzhou 350003 China)

Abstract: A rapid and efficient method was developed for detecting carbamate pesticide residues in corn flour. Residues were extracted with ethyl acetate and cleaned up with LC-Florisil SPE column, and detected with HPLC post-column derivatization system and Fluorescence Detector. The minimum Limits of determination were 0.003 2~0.004 4mg/kg, the recoveries were 82.5%~97.3%, coefficients of variation were less than 6.2%.

Key Words: HPLC; post-column derivatization; carbamate pesticide; residues

摘要: 本文建立玉米粉中几种氨基甲酸酯类农药残留量的测定方法, 样品用乙酸乙酯提取, 以 LC-Florisil SPE 小柱净化, 采用高效液相柱后衍生化法系统、荧光检测器检测。方法对 5 种氨基甲酸酯类农药的最低检出浓度在 0.003 2~0.004 4mg/kg, 回收率在 82.5%~97.3% 之间, 变异系数在均<6.2%。

关键词: 高效液相; 柱后衍生; 氨基甲酸酯类农药; 残留

中图分类号: S482.3; 065.7+2 文献标识码: C 文章编号: 1002-5480(2006)09-10-03

1 前言

氨基甲酸酯类农药的检测有气相色谱法、高效液相色谱紫外检测法、高效液相-柱后衍生法以及新近发展起来的气质联用法和液质联用分析法等。由于氨基甲酸酯类杀虫剂气相色谱检测时存在不稳定的问题, 部分氨基甲酸酯类农药, 如涕灭威、甲萘威易发生分解, 导致检测结果不稳定; 高效液相色谱-紫外检测的灵敏度达不到要求, 出现有些样品低浓度时无法响应等问题。而用高效液相色谱-柱后衍生

系统-荧光法检测, 被测组分稳定, 重现性好^[1,2,3,4]。本文分析了玉米粉中 5 种氨基甲酸酯类农药, 以 LC-Florisil SPE 小柱净化, 采用高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测器进行检测, 该方法重现性好、回收率高和检测限低, 适合玉米粉中的氨基甲酸酯类农药分析。

2 试验部分

2.1 仪器和试剂 Waters 2695 液相色谱仪、荧光检测器、柱后衍生系统, C₈ 柱 (3.9mm×150mm), 旋转蒸发仪、氮吹仪、匀浆机。

收稿日期: 2006-04-13

灭多威、克百威、甲萘威、抗蚜威、甲硫威 5 种农药标准品由国家农药质量监督检验中心提供;提取试剂乙酸乙酯、甲醇、乙腈均为分析纯;无水硫酸钠(分析纯):650℃烘烤 2h;流动相:甲醇、乙腈(色谱纯);水为超纯水;LC-Florisil SPE 小柱:6mL Supelco 公司生产;柱后衍生试剂邻苯二甲醛(OPA)、二巯基乙醇均购于德国 MERCK 公司。

2.2 色谱条件 流动相:梯度洗脱(表 1);流速 1.5mL/min,在线脱气;柱温:30℃;反应器:80℃;OPA 和 NaOH 溶液流速 0.5mL/min;荧光检测器激发波长:339nm,发射波长:445nm;运行时间:30min。

表 1 甲醇-乙腈-水梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (mL/min)	% A (水)	% B (甲醇)	% C 乙腈	曲线
初始	1.500	88.0	12.0	0	—
5.3	1.500	88.0	12.0	0	5
5.4	1.500	68.0	16.0	16.0	5
14.00	1.500	68.0	16.0	16.0	3
16.10	1.500	50.0	25.0	25.0	7
20.00	1.500	50.0	25.0	25.0	6
22.00	1.500	88.0	12.0	0	5
30.00	1.500	88.0	12.0	0	1

在上述色谱条件下,氨基甲酸酯类杀虫剂各农药保留时间分别约为灭多威 5.8min,克百威 13.4min,甲萘威 15.7min,抗蚜威 17.9min,甲硫威 20.0min。

2.3 试验步骤

2.3.1 提取 称取 10g 样品于烧杯中,加入 50mL 乙酸乙酯,匀浆 2min,过滤(滤斗中加入 20g 无水硫酸钠),再依用 20、20、10mL 乙酸乙酯淋洗烧杯、滤斗,收集淋洗液,于旋转蒸发仪浓缩近干,待净化。

2.3.2 净化 LC-Florisil SPE 小柱用 5mL 乙酸乙酯淋洗,将上述浓缩液转移入上柱,用 10mL 乙酸乙酯淋洗,收集洗脱液,用氮吹仪吹干,用乙腈溶解并定容到 5mL,过 0.45μm

滤膜,待进样。

3 结果与讨论

3.1 线性关系 配制灭多威、克百威、甲萘威、抗蚜威、甲硫威 5 种氨基甲酸酯类农药 0.005、0.01、0.1、0.5、1.0mg/kg 混合标准溶液,按设定好的色谱条件进行分析,以峰面积(y)对质量浓度(c, mg/kg)作图得工作曲线(表 2、图 1)。

表 2 线性关系和检出限

农药名称	线性方程	相关系数(r^2)
灭多威	$y = 27.966x + 0.1877$	0.9979
克百威	$y = 53.493x - 0.4103$	0.9990
甲萘威	$y = 49.448x - 0.1395$	0.9993
抗蚜威	$y = 30.119x - 0.0003$	0.9997
甲硫威	$y = 23.176x + 0.1222$	0.9984

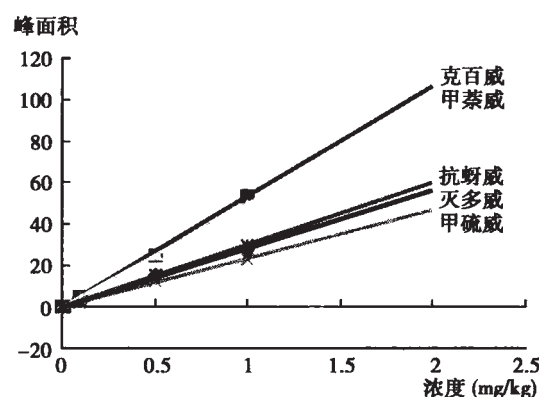


图 1 氨基甲酸酯类农药线性关系图

3.2 最低检出浓度 通过进行最低检测浓度实验,5 种农药的最低检出浓度分别为:灭多威 0.004 2mg/kg;克百威 0.004 0mg/kg;甲萘威 0.004 4mg/kg;抗蚜威 0.003 2mg/kg;甲硫威 0.004 3mg/kg(图 2、3)。

3.3 方法回收率 在玉米粉中添加 5 种氨基甲酸酯类农药进行回收率试验,添加量为 0.01、0.1、1.0mg/kg,均取得比较好的结果。灭多威、克百威、甲萘威、抗蚜威、甲硫威的回收率分别在 86.7%~92.6%、82.7%~91.3%、82.7%~92.8%、83.2%~91.1%、82.5%~97.3%之间,变异系数均<6.2%(表 3)。

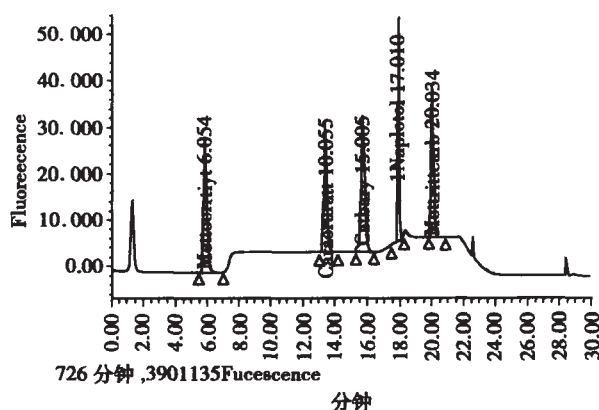


图2 5种氨基甲酸酯类农药标样色谱图

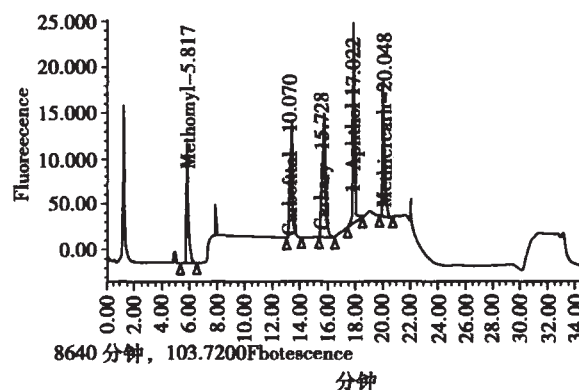


图3 5种氨基甲酸酯类农药添加回收率色谱图

表3 玉米中氨基甲酸酯类农药的添加回收率

农药名称	添加量 (mg/kg)	回收率/%	变异系数 (CV) %
灭多威 (methomyl)	0.01	86.7	2.2
	0.1	89.2	6.2
	1.0	92.6	4.2
克百威 (carbofuan)	0.01	82.7	4.8
	0.1	84.9	6.2
	1.0	91.3	4.7
甲萘威 (carbaryl)	0.01	92.8	4.1
	0.1	93.2	1.3
	1.0	82.7	4.9
抗蚜威 (pirimicarb)	0.01	83.2	1.2
	0.1	89.7	2.8
	1.0	91.1	3.2
甲硫威 (methiocarb)	0.01	88.7	4.5
	0.1	82.5	5.3
	1.0	97.3	2.2

3.4 结论 本文建立了以 LC-Florisil SPE 小柱净化, 高效液相色谱-柱后衍生-荧光法检测玉米粉中 5 种氨基甲酸酯类农药残留的分析方法, 该方法重现性、回收率均满足农药残留分析要求, 为分析玉米粉中氨基甲酸酯类农药残留提供了参考。

参考文献

- [1] 胡敏, 李二虎, 吴兵兵, 等. 高效液相色谱法测定大米中氨基甲酸酯类农药残留. 农药, 2006, 45 (2): 123~124.
- [2] 陶传江, 朱光艳. 高效液相色谱柱后衍生化法检测蔬菜中氨基甲酸酯类杀虫剂农药残留. 农药科学与管理, 2001, 22 (4): 18~19.

理, 2001, 22 (4): 18~19.

- [3] 郭立, 张清敏. 氨基甲酸酯类农药分析方法的研究进展. 天津农业学报, 2001, 8 (4): 15~18.
- [4] 谢恩平, 林亲铁, 杨仁斌. 克百威、丙硫克百威和丁硫克百威的残留与降解研究进展. 农药科学与管理, 2002, 23 (3): 18~20.

