

反相高效液相色谱法测定绒毛白蜡中噻虫啉残留量

韩振泰 李如华 高瑞桐

(中国林科院森林生态环境与保护研究所 国家林业局森林生态环境重点实验室 北京 100091)

摘 要 建立了高效液相色谱法测定噻虫啉(Thiacloprid)含量的方法,本实验采用C₁₈柱(250×4.6 mm)流动相为30%甲醇+10%乙腈+60%水(pH 3),流速0.8 mL/min,UV检测波长为270 nm,检测限为0.01 mg/L,线性方程为 $Y=1120.40+14541.15X$,相关系数 $r=0.9999$,方法回收率为95.7%-97.8%,相对标准偏差为0.64%(n=6)。

关键词 高效液相色谱;残留量;噻虫啉;绒毛白蜡

中图分类号 0657.7 S767

Determination of Residual Thiacloprid by Reversed-phase High Performance Liquid Chromatography

Han Zhentai, Li Ruhua, Gao Ruitong

(The Institute of Forestry Ecology, Environment and Protection, Chinese Academy of Forestry, Key Laboratory of Forest Ecological Environment of Ministry of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract Analytical method for determining Thiacloprid residue was established. A reverse HPLC system with a mixture of methanol / acetonitrile / water (30:10:60 V:V) as the mobile phase was used. The flow rate was 0.80 mL/min and the UV detection wave-length was 270 nm. The limit of detection (LOD) was 0.01 mg/L ($r=0.9999$) with a recovery rate of 95.7%-97.8% and RSD of 0.64% for 6 samples. The relationship between amount of thiacloprid and peak areas can be described using the linear equation: $Y=1120.40+14541.15X$.

Key words High performance liquid chromatography; residual; thiacloprid; fraxinus velutina

1 引言

噻虫啉(Thiacloprid)为新烟碱类农药,是一种新的对刺吸口器害虫有高效的广谱杀虫剂。化学名(2Z)-3[(6-氯-3-吡啶基)甲基]-1,3-噻唑啉-2-基叉腈胺,分子式C₁₀H₉C₁N₄S,结构式如图1。

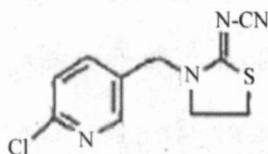


图1 噻虫啉分子结构式

本品低毒,与常规杀虫剂如拟除虫菊酯类、有机磷类和氨基甲酸酯类没有交互抗性,因而可用于抗性治理。本方法是中美合作课题《光间星天牛控制技术》,在野外以注射树干或注射土壤的方法施药,防治重要森林害虫光肩星天牛 *Anoplophora glabripennis* (Motschulsky) 和花曲柳窄吉丁(*Agrilus planipennis* Fairmaire)两种蛀干害虫而制定的,此课题是美国农业部的项目。为了更好的掌握杀虫效果与剂量之间的关系,以及噻虫啉在白蜡树中施药后不同时期的含量变化,有必要建立一个简易、可行的能测定本杀虫剂残留量的方法。目前,所能查到的方法一个是用LC/MS

检测,主要是农产品中噻虫啉残留的测定。另一个是噻虫啉原药液相色谱测定,未见树木施药后残留量的测定。本文采用反相高效液相色谱法测定绒毛白蜡树干及土壤施药后噻虫啉的残留量,实验证明,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Waters 244 型高效液相色谱仪、Waters 486 紫外检测器、M510 泵、六通阀进样器、浙大 2000 色谱工作站。噻虫啉标准由美国 Valent 公司提供,水为重蒸水并经 0.45 μm 滤膜过滤,乙腈为色谱纯,甲醇为优级纯并经 0.5 μm 滤膜过滤,二氯甲烷:分析纯,磷酸:优级纯。

2.2 色谱条件

色谱柱:Diamonsil C₁₈ (250×4.6 mm);
流动相:30%甲醇+10%乙腈+60%水(V:V),用磷酸调节 pH 3;
流速:0.8 mL/min;
检测器:UV 270 nm×0.1 AUFS。

2.3 标准溶液的制备

精密称取噻虫啉标准品 2.50±0.01 mg 于 25 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,摇匀待用。

收稿日期:2006-09-16

作者简介:韩振泰(1967-),工程师,从事液相色谱工作。

2.4 样品溶液的制备

将风干后的植物与土壤样品粉碎，过 60 目筛，称取 5 g 样品于 150mL 具塞三角瓶中，加 50mL 二氯甲烷超声波震荡 1 小时，放置过夜。过滤，再加 25mL 二氯甲烷重复提取一次，合并滤液。蒸发回收二氯甲烷，残渣用 10mL 甲醇溶解并过滤，滤液经 0.5 μm 滤膜过滤，清液待上机。

2.5 测定

取 20 μL 标准溶液在上述色谱条件下进行色谱分析，得到色谱图 2，重复进样三次，求标样峰面积平均值。在同一色谱条件下，取 20 μL 样品溶液进样，得到样品溶液色谱图 3，外标法计算其含量。

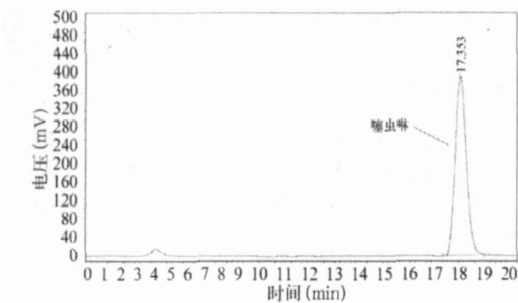


图 2 噻虫啉标准

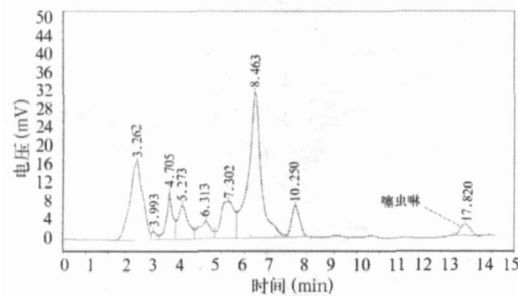


图 3 噻虫啉样品

3 结果与讨论

3.1 流动相的选择

为了取得较好的分离效果，我们对不同比例的甲醇 - 水，甲醇 - 乙腈 - 水，乙腈 - 水进行了试验，发现用 30% 甲醇 + 10% 乙腈 + 60% 水（体积比）三元流动相并用磷酸调其 pH 值约为 3 时，不但实现了噻虫啉和杂质峰的完全分离，而且峰形对称性也很好。

3.2 提取溶剂的选择

由于天然植物白蜡枝、皮、叶中含有多种有机组分，会对样品的测定产生干扰，而噻虫啉在二氯甲烷和甲醇中有很好的溶解度，因此我们采用二氯甲烷为提取溶剂，除去样品中水溶性杂质。回收二氯甲烷后的残渣，再用甲醇溶解，又可除去一些不溶于甲醇的杂质，这样，样品经两次去杂质，除去干扰，使分析更加准确。

3.3 标准曲线及线性范围

分别取噻虫啉标准溶液 4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 μL 在上述色谱条件下进行色谱分析，以进样量与峰面积作标准曲线，得到标准样线性方程及相关系数，线性方程为 $Y=1120.40+14541.15X$ ，相关系数为 $r=0.9999$ ，此标准曲线呈良好线性关系。线性范围在 0.001-0.100g/L 之间。

3.4 精密度、检测限及方法回收率

将噻虫啉标准溶液连续进样六次，每次进样 20 μL，计算相对标准偏差 RSD 值，具体数据见表 1。在选定的色谱条件下，以噪音的 3 倍峰高所对应的噻虫啉含量为最低检测限，计算出最小检测限为 0.010mg/L。

取六份等量样品，其中三份加入一定量的噻虫啉标准，另三份为空白，按照 2.4 中方法制备样品溶液进行测定，计算噻虫啉回收率。

本文方法回收率 95.7%-97.8%，检测限为 0.010mg/L。

表 1 精密度实验

进样次数	实验结果 (峰面积)	平均值 (\bar{x})	标准偏差 (S_x)	相对标准偏差 (RSD%)
1	296718			
2	297327			
3	292114	294834	1903.38	0.64
4	294244			
5	294167			
6	294436			

参考文献

[1] 王跃凤. 噻虫啉原药高效液相色谱分析. 河南化工, 2006, 23
[2] 液相飞行时间质谱 (LC/MSD TOF) 和液相色谱 / 离子阱质谱 (LC/NSD Trap) 测定色拉蔬菜中的氯烟碱类杀虫剂 Imma Ferrer 环境化学, 2005, 24(3)