

红外光谱法测定农药中吡虫啉含量

马国欣^{1,2}, 王成龙^{1*}, 范多旺¹, 邢达³, 钱隆¹, 王锦辉¹, 刘颂豪⁴

1. 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730070
2. 华南理工大学电子与信息学院, 广东 广州 510640
3. 华南师范大学激光生命科学研究所, 广东 广州 510631
4. 华南师范大学信息光电子科技学院, 广东 广州 510631

摘要 通常使用高效液相色谱法检测农药中有效成分吡虫啉的含量。文章采用红外光谱法直接测定农药中吡虫啉含量, 样品使用 KBr 压片法。吡虫啉标准品和商品吡虫啉农药的红外光谱对照实验表明: 吡虫啉在 939.2 cm^{-1} 处的吸收峰不受农药中其他成分的干扰, 可以选择此峰为定量分析波数; 吡虫啉红外光谱在 $947\sim 925.8\text{ cm}^{-1}$ 处的峰面积与其净含量满足线性方程: $\text{Area} = 1.3665 \times 10^{-1} + 2.37 \times 10^{-2} \times c$, 相关系数 $r = 0.99953$ 。结论: 利用红外光谱快速检测农药中有效成分吡虫啉含量的方法是可行的, 可以替代常规的理化分析, 能够满足快速分析的需要。

关键词 红外光谱; 吡虫啉; KBr 压片法; 农药

中图分类号: O439 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)03-0434-04

引言

吡虫啉(Imidacloprid)是一种新型的硝基亚甲基类杀虫剂, 高效、广谱、内吸性好、残效期长, 具有胃毒和触杀作用。其杀虫机制主要是选择性抑制昆虫神经系统烟碱型乙酰胆碱酯酶受体, 从而阻断昆虫中枢神经系统的正常传导, 造成害虫出现麻痹进而死亡。20世纪80年代中期, 吡虫啉由德国拜耳公司开发, 于1991年投放市场, 现在已在超过80个国家的60种农作物上使用。国内在20世纪90年代初期开发吡虫啉, 1992年生产登记。自1996年以来, 吡虫啉的生产一直呈现快速上升的趋势。吡虫啉对同翅目害虫有十分良好的防治效果, 在国内已广泛应用, 主要防治同翅目害虫, 包括飞虱、叶蝉、粉虱、蚜虫、介壳虫等^[1]。其化学结构如图1所示。

作为商品, 农药中的有效成分吡虫啉的含量在10%左右, 目前对其含量的测定主要采用气相色谱^[2]、高效液相色谱^[3]以及滴汞电极示波极谱法^[4]等。这些方法有的灵敏度和准确性不够, 有些虽然灵敏度较好, 但样品的预处理较繁, 成本高, 需时较长。红外光谱主要反映分子中 C—H, N—H, O—H 基团的倍频和合频振动吸收。因此红外光谱常

被用来测定含有 C—H, N—H, O—H 基团的有机物含量。此方法快速简便, 成本较低, 不需要对样品进行复杂的预处理, 在各行各业得到广泛的应用^[5-7]。

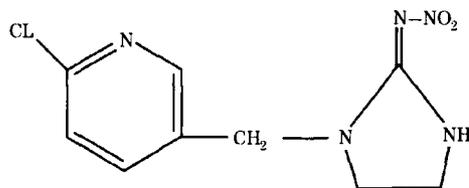


Fig 1 Chemical structure of imidacloprid

本文针对传统的液相色谱法准确但耗时的缺陷, 而用红外光谱直接测定吡虫啉含量的方法在国内尚未见报道, 尝试用红外光谱法, 样品采用 KBr 压片法直接测定吡虫啉的含量。实验结果表明吡虫啉在 939.2 cm^{-1} 处的吸收峰不受农药中其他成分的干扰, 可以选择此峰为定量分析的波数; 吡虫啉红外光谱在 $947\sim 925.8\text{ cm}^{-1}$ 处的峰面积与其净含量满足线性方程: $\text{Area} = 1.3665 \times 10^{-1} + 2.37 \times 10^{-2} \times c$, 相关系数 $r = 0.99953$ 。结果表明该方法操作简便、准确, 所绘工作曲线呈良好的线性关系, 适用于工业生产中快速检测等工作。

收稿日期: 2005-09-28, 修订日期: 2005-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(50505037), 光电技术与智能控制教育部重点实验室(兰州交通大学)开放课题(K04108)和兰州交通大学大学生科技创新基金项目资助

作者简介: 马国欣, 1963年生, 华南理工大学电子与信息学院教授, 博士 * 通讯联系人

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IR prestige-21 傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津公司); PYE UNICAM-15, 011 型压片机(英国飞利浦公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); AEL-200 型精密电子天平(日本岛津公司); 玛瑙研钵, KBr(光谱纯); 吡虫啉农药商品(甘肃省农科院), 吡虫啉标准品(江苏扬农化工集团有限公司), 红外线灯(广州市恒峰电子有限公司)。

1.2 实验方法

KBr 经玛瑙研钵研磨、过筛(0.07 mm)、红外线灯下干燥 4 h, 放入干燥皿中保存备用。压制晶片时, 压力 6 t, 时间 5 min, 用电子天平精确称量配制不同浓度的吡虫啉压片。测量红外光谱时选择吸收范围在 4 000~800 cm^{-1} 之间, 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描次数为 32。

2 结果与讨论

2.1 吡虫啉的红外光谱图

在 4 000~800 cm^{-1} 的波数范围内, 使用 KBr 压片法, 对吡虫啉标准品进行全光谱扫描, 分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描次数为 32。得到较好的光谱如图 2 所示。从图中可以看出吡虫啉在 1 800~800 cm^{-1} 内有明显的特征吸收峰。吡虫啉的含量与光谱吸收强度有明显的相关性。

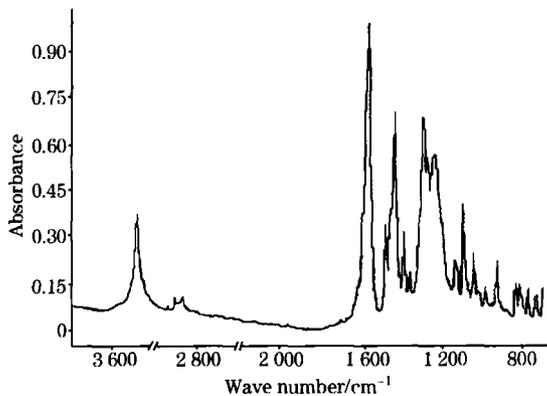


Fig 2 Infrared spectroscopy of imidacloprid

2.2 商品吡虫啉的红外光谱图

商品农药中除含有有效成分吡虫啉(10%)外, 考虑到实用的因素, 还添加有其他添加剂。农药中的各种成分及其含量如表 1 所示, 其中轻钙占有绝大部分。选择商品用吡虫啉农药, 使用 KBr 压片法测得其红外光谱图, 将标准品吡虫啉的红外光谱图与其对照, 如图 3 所示。由于其中的添加剂占大量, 吡虫啉的大多数强吸收峰都受到干扰, 形成包络。仔细对照这两个光谱图, 标准品吡虫啉红外光谱中 939.2 cm^{-1} 处吸收峰与农药在此的吸收峰有近乎相同的波形, 可初步认定此峰为吡虫啉的特征波峰。为了进一步确定该峰可以作为特征分析峰, 我们分别测定了农药中各种添加剂标准品的红外

光谱图(光谱未给出), 与标准品吡虫啉的红外光谱图仔细对比后, 可进一步确认 939.2 cm^{-1} 处的吸收峰不受其他成分的干扰, 所以选择此峰为定量分析波数。

Table 1 Component and its content of pesticide

农药中各种成分	重量百分比/%
草酸	1
十二烷基磺酸钠	1.5
奈磺酸钠甲醛缩合物	2
本质素磺酸钠	3
白炭黑	10
轻钙	70

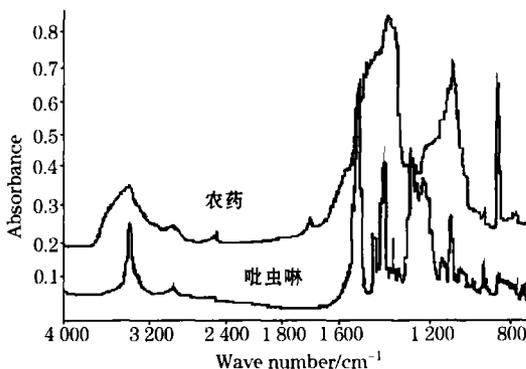


Fig 3 Infrared spectral comparison between pesticide and imidacloprid

2.3 标准曲线的制作

按配方配制一系列浓度的标准样品, 用液相色谱标定其浓度, 使用电子天平精确称取合适重量标样用于 KBr 压片, 测定的红外光谱如图 4 所示, 计算谱图中 947~925.8 cm^{-1} 处的峰面积, 标样重量及峰面积如表 2 所示。

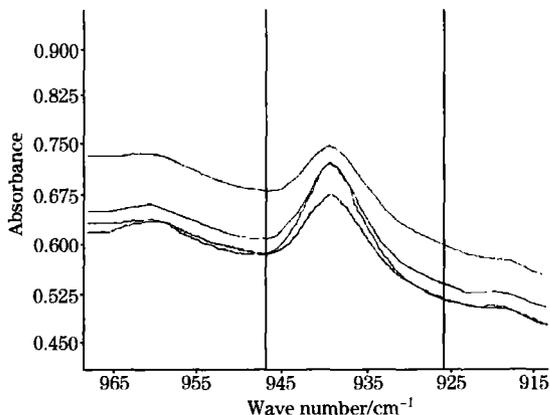


Fig 4 Infrared spectra of samples with different imidacloprid content

用 IR solution 软件中的定量功能绘制出标准曲线(见图 5), 由 Origin 拟合得到如下方程: $\text{Area} = 1.3665 \times 10^{-1} + 2.37 \times 10^{-2} \times c$, 相关系数 $r = 0.99953$, 工作曲线线性良好。

Table 2 Weight and area for sample with different concentration

ID	吡虫啉标样浓度/%	压片标样重量/mg	吡虫啉绝对重量/(10 ⁻² mg)	峰面积
1	7.31	4.2	30.702	0.864
2	9.30	3.8	35.34	0.942
3	11.22	4.1	46.002	1.092
4	14.24	3.7	52.688	1.385

Table 3 Comparison of determination of imidacloprid with different method

样品编号	化学测定值/(10 ⁻² mg)	NIR 测定值/(10 ⁻² mg)	相对误差/%
1	23.87	22.97	1.92
2	17.92	19.02	2.98
3	44.58	45.62	1.15
4	17.81	15.60	6.61
5	19.77	20.35	1.45

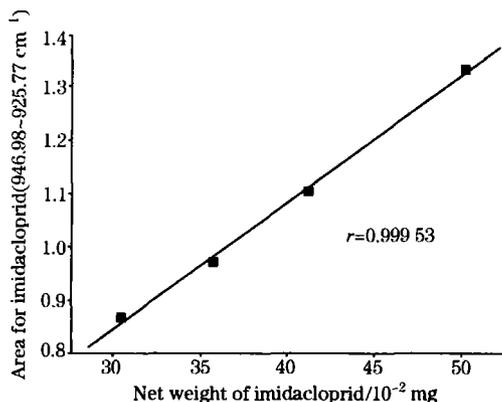


Fig 5 Relationship between net weight and area (from 947 to 925.8 cm⁻¹) of imidacloprid

2.4 吡虫啉含量速测模型准确度检验

取五个不同吡虫啉含量的农药商品用于上述模型进行检验, 相对误差在 1.15~ 6.61 之间, 见表 3。

3 结 论

本实验初步研究结果表明, 吡虫啉在 939.2 cm⁻¹ 处的吸收峰不受农药中其他成分的干扰, 可以选择此峰为定量分析波数; 吡虫啉红外光谱在 947~ 925.8 cm⁻¹ 处的峰面积与其净含量满足线性方程: $Area = 1.3665 \times 10^{-1} + 2.37 \times 10^{-2} \times c$, 相关系数 $r = 0.99953$ 。本文建立的模型对个别样品的相对误差偏大(6.61%), 这是因为吡虫啉的化学测定方法较繁琐, 测试过程中人为误差较大, 提高吡虫啉化学测定方法的准确度, 增加校正集样本的数量, 对模型进一步加以修正, 其检测精度有望大幅提高。

虽然近红外光谱法较常规化学分析法(3% 以内)的误差略大, 但考虑到样品不需任何处理, 不需要专业人员, 不消耗过多材料和试剂, 很短时间就能检测一个样品, 能够满足生产过程中即时监测的需要, 仍有很好的应用前景。

致谢: 在光谱实验中, 江苏扬农化工集团有限公司质检部刘平高级工程师提供了标准品, 并在光谱分析给予了有益的指导, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] TANG Fu-bin, LIU Guang-ming, LU O Feng-jian, et al(汤富彬, 刘光明, 罗逢健, 等). Chinese Journal of Pesticide Science(农药), 2004, 43(12): 561.
- [2] HU ANG Hai-tao, CHEN Zhang-yu, SHI Hong-lin, et al(黄海涛, 陈章玉, 施红林, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2005, 33(8): 1185.
- [3] YANG Gui-qin, LI Zhao-hui, LIN Zhang-xiang, et al(杨桂芹, 李朝晖, 林章祥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1309.
- [4] GUO Zhong, ZHANG Wen-de, SUN Shi-ping, et al(郭忠, 张文德, 孙仕萍, 等). Journal of Analytical Science(分析科学), 2005, 21(1): 109.
- [5] MIN Shu-geng, QIN Fang-li, LI Ning, et al(闵顺耕, 覃方丽, 李宁, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(7): 843.
- [6] LING Xiao-feng, XU Zhi, XU Yizhuang, et al(凌晓峰, 徐智, 徐怡庄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 198.
- [7] Gniadeckaa M, Nielsen O F, Wulf H C. Journal of Molecular Structure, 2003, (661-662): 405.

Quantitative Determination of Imidacloprid by Infrared Absorption Spectrometry

MA Guo-xin^{1,2}, WANG Cheng-long^{1*}, FAN Duo-wang¹, XING Da³, QIAN Long¹, WANG Jin-hui¹, LIU Song-hao⁴

1. Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Intelligent Control, Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China
2. College of Electronics and Information Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China
3. Institute of Laser Life Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China
4. Institute of Quantum Electronics, School for Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631, China

Abstract The content of imidacloprid in pesticide is usually measured by high performance liquid chromatography, which is precise but time-consuming. In the present work the content of imidacloprid in pesticide was measured by infrared spectroscopy with pressing potassium bromide troche(KBr). A comparison of infrared spectra between analytic imidacloprid and commercial pesticide showed that the absorption peak of imidacloprid at 939.2 cm^{-1} is independent and can be used as the characteristic absorption peak for quantitative determination. The area from 947 to 925.8 cm^{-1} for the infrared spectra of imidacloprid and its content meet the linear equation: $\text{Area} = 1.3665 \times 10^{-1} + 2.37 \times 10^{-2} \times c$, $r = 0.99953$. Finally, the authors could draw a conclusion that the method of NIR, instead of routine lab analysis, is feasible for the determination of imidacloprid in pesticide.

Keywords Infrared spectroscopy; Imidacloprid; KBr pellet; Pesticide

(Received Sep. 28, 2005; accepted Dec. 18, 2005)

* Corresponding author