

◆ 分析与残留 ◆

氟虫腈高效液相色谱分析方法的研究

武中平, 高 巍, 颜春荣, 张晓强

(国家农药产品质量监督检验中心(南京), 南京 210029)

摘要: 对氟虫腈高效液相色谱分析方法进行了研究。用紫外检测器、C18柱, 以乙腈+甲醇+水为流动相(体积比为40:38:22), 对氟虫腈的分析可取得满意的效果。该方法的相对标准偏差为0.42%, 添加平均回收率为100.5%~104.3%。

关键词: 氟虫腈; C18; 紫外检测器

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2006)02-0021-03

Study on the Method of HPLC for Fipronil

WU Zhong-ping, GAO Wei, YAN Chun-rong, ZHANG Xiao-qiang

(The National Quality Supervision and Inspection Center for Pesticide, Nanjing 210002, China)

Abstract: Method of HPLC for fipronil was studied in this article. Fipronil was determined by HPLC with UV detector, ODS column and acetonitrile + methanol + water as mobile phase, the results was satisfactory. The determination results of HPLC showed that the relative standard deviations was 0.42% and average spiked recoveries of fipronil were within 100.5% - 104.3%.

Key words: fipronil; C18; UV detector

氟虫腈又名锐劲特、氟苯唑、Fipronil、Frontline、Icon、Phenylpyrazoles、Regent等, 化学名称为(±)-5-氨基-1-(2,6-二氯- α,α,α -三氟-p-甲基)-4-三氟甲基-亚硫酰基-3-氟基吡唑, 化学结构式如图1^[1]所示。

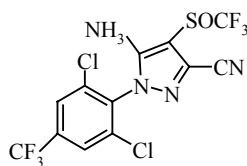


图1 氟虫腈的化学结构式

它是法国罗纳-普朗克公司1987年开发的一种新型苯基吡唑类高效、广谱杀虫剂, 具有胃毒、触杀和一定的内吸作用, 用于防治水稻、棉花、蔬菜、果树及玉米等多种作物害虫。氟虫腈已在88个国家登记和销售, 于1993年进入中国市场, 并取得行政保护。美国环保局(EPA)曾报道了用GC/ECD检测牛肉、牛肝、牛奶(EC-94-258)、饲用玉米(EC-93

-236)和棉籽(EC-95-303)中氟虫腈残留量的标准方法^[1-3]。余向阳等^[4]用ELISA方法测定水体中氟虫腈残留量, 但其抗体的制备较困难。国内用色谱法对氟虫腈制剂和残留检测有一些文献报道^[5-10], 但没有对色谱分析的过程进行详细研究。本文对氟虫腈高效液相色谱分析条件如液相色谱柱、检测波长、流动相及配比等方面进行了选择与优化, 并对该方法的最小检测量、精密度和准确度作了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(Waters美国)配2487双波长检测器、515泵、7725i型5 μ L定量进样装置、浙江大学N2000数据处理工作站; UP250H超声波清洗器(上海超声波仪器厂); 针筒式微孔滤膜过滤器0.45 μ m(天津市腾达过滤器件厂); 其他所用玻璃仪器均经过校准。

收稿日期: 2006-01-06

基金项目: 江苏省技术监督局课题(NO: KJ031610)

作者简介: 武中平(1974—), 男, 湖南常德人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事农药质量、农药残留检验。E-mail: jszj_wzp@yahoo.com.cn

乙腈、甲醇为色谱纯；水为新蒸二次蒸馏水；氟虫腈标准品 (97.5%, Sigma公司提供)；氟虫腈试样为5%悬浮剂 (m/V) (拜耳杭州作物科学有限公司提供)。

1.2 实验方法

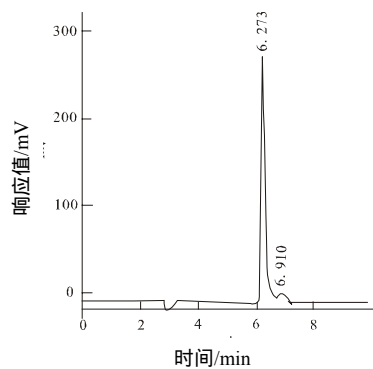
1.2.1 液相色谱分析条件

液相色谱柱: SupelcosilTM LC-18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: V(乙腈):V(甲醇):V(水) = 40:38:22; 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 215 nm; 进样体积: 5 μL。

1.2.2 标准溶液以及试样溶液的配制

标准溶液的配制: 准确称取氟虫腈标样 0.025 0 g (准确至 0.000 2 g) 置 25 mL 容量瓶中, 加甲醇超声振荡溶解, 并用甲醇定容至刻度, 振摇 5 min, 然后用 0.45 μm 孔径滤膜过滤, 以此为氟虫腈液相标准溶液母液。用上述母液配制 25、50、75、100、125 mg/L 5 个不同浓度的氟虫腈标准样品溶液 (下称 A 类标准溶液)。

试样溶液的配制: 准确称取 5% 氟虫腈悬浮剂



C8 色谱柱图谱

0.5 g (准确至 0.000 2 g) 置 25 mL 容量瓶中, 加甲醇超声振荡溶解, 并用甲醇定容至刻度, 振摇 5 min, 然后用 0.45 μm 孔径滤膜过滤。吸取此滤液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 以流动相定容, 摇匀备用。

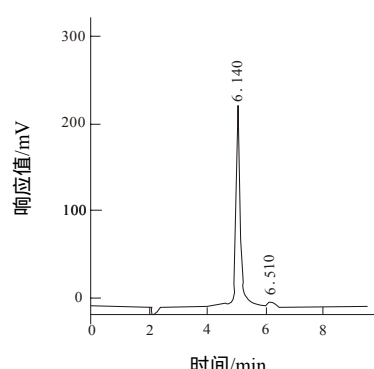
1.2.3 方法的添加回收率

采用 5% 氟虫腈溶液为试样, 分别加入 25、50、75、100、125 mg/L 5 个不同浓度的氟虫腈标准样品溶液, 按上述分析方法测定, 计算其添加回收率。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱选择

在流动相及检测波长一定时, 笔者用 SupelcosilTM LC-18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 和 SupelcosilTM LC-8 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 两根色谱柱, 分别对试样溶液进行了测定, 发现氟虫腈与杂质在 SupelcosilTM LC-18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱上分离较好, 见图 2。



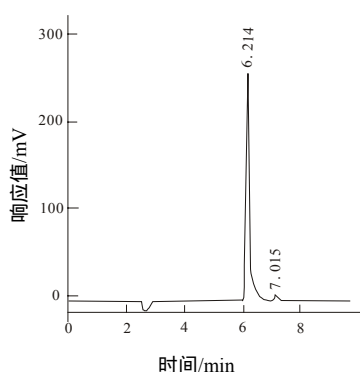
C18 色谱柱图谱

图 2 氟虫腈在不同色谱柱上的图谱

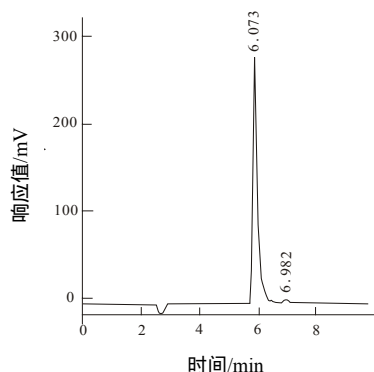
2.2 流动相的选择

在 SupelcosilTM LC-18 色谱柱上, 笔者选用不同的流动相对试样溶液进行测定: 甲醇 + 水; 乙腈 + 水; 乙腈 + 甲醇 + 水。尝试在

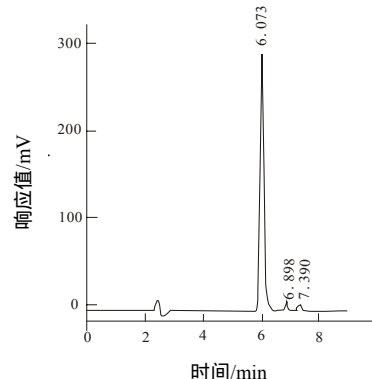
流动相中加入少量三乙胺、氨水、冰醋酸或者磷酸来改善样品与杂质的分离情况, 但效果并不理想, 而以 为流动相时, 分离时间短, 色谱峰尖锐, 样品峰与杂质分离得较好, 见图 3。



甲醇和水



乙腈和水



乙腈、甲醇和水

图 3 不同流动相中氟虫腈的图谱

2.3 检测波长的选择

在 190 ~ 400 nm 紫外吸收波长下,对氟虫腈扫描,发现其最大吸收波长为 195 nm,考虑到甲醇的紫外吸收截止波长和紫外检测器最适宜的波长范围,我们最终选择了 215 nm 为氟虫腈液相色谱的检测波长。实验结果显示在此波长下,氟虫腈吸收峰面积较大、稳定,并且不受干扰。

2.4 标准曲线的绘制

以 A 类标准溶液的浓度为横坐标,相应峰面积为纵坐标绘制标准曲线,见图 4。其标准曲线方程为 $Y = 51\,426 X + 49\,529$,相关系数 $R^2 = 0.9996$,线性范围为 0.2 mg/L ~ 400 mg/L。当 $S/N = 3$ 时,最小检测量为 10^{-5} μg ,最小检出浓度为 0.002 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

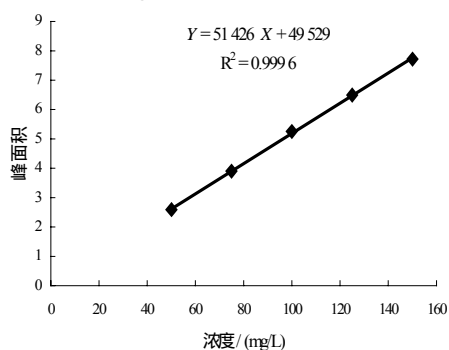


图 4 氟虫腈高效液相色谱标准曲线

2.5 方法的精密度和准确度

对氟虫腈标准溶液和试样溶液分别重复测定 5 次,相对标准偏差分别为 0.87%和 0.42%。样品的平均添加回收率为 100.5% ~ 104.3%,见表 1。

3 结语

本文通过对高效液相色谱分析条件的选择与优化,建立的氟虫腈高效液相色谱分析方法精密度和准确度好,能满足氟虫腈含量分析的要求;同时该方法灵敏度高,最小检测量低于或等于美国环保局所报道氟虫腈及其代谢物的残留测定的最小检测量^[1-3],因此也可用于氟虫腈残留量的测定。

表 1 添加不同浓度氟虫腈标样的回收率 (n = 4)

样品浓度/ mg·L ⁻¹	添加浓度/ mg·L ⁻¹	平均峰面积	平均回收率/ %
25.0	25.0	2 675 556 ± 0 003 252	104.3
25.0	50.0	3 918 533 ± 0 004 621	100.5
25.0	75.0	5 287 400 ± 0 006 631	102.5
25.0	100.0	6 600 390 ± 0 044 346	102.4
25.0	125.0	7 839 938 ± 0 007 294	101.2

参考文献

- [1] EPA Environmental Chemistry: Method Development, Fipronil- Validation of Method of Analysis Fipronil and Its Metabolites in Field Corn [R]. 1994-5-26.
- [2] EPA Environmental Chemistry: Method Development, Insecticides, Fipronil: Analytical Method for the Determination of Fipronil and Its Metabolites in Cotton and Potatoes [R]. Revised Version, 1995-7-21.
- [3] EPA Environmental Chemistry: Method Development, Fipronil- Validation of Method of Analysis for Fipronil and Its Metabolites in Animal Tissues [R]. 1994-9-9.
- [4] 余向阳, 颜春荣, 刘贤进. 单克隆抗体ELISA间接竞争测定水体中氟虫腈 [J]. 环境科学学报, 2004, 24 (5): 910-914.
- [5] 陆贻通, 周培, 吴银良, 等. 锐劲特在菜地生态系统中的残留动态研究 [J]. 环境污染与防治, 2001, 23 (5): 219-221.
- [6] 何芝兵. 氟虫腈在甘蓝和土壤中的残留分析方法 [J]. 农药科学与管理, 2000, 21 (3): 17-19.
- [7] 操海群, 施艳红, 花日茂, 等. 氟虫腈在番茄和土壤中的残留分析方法的研究 [J]. 安徽农业大学学报, 2005, 32 (1): 31-35.
- [8] 涂立生, 黄伟东. 氟虫腈的气相色谱分析 [J]. 现代农药, 2002, (6): 17-18.
- [9] 傅洪涛, 蔡志敏. 5%锐劲特悬浮剂的高效液相色谱分析 [J]. 精细化工中间体, 2001, 31 (6): 45-46.
- [10] 陆贻通, 周培, 吴银良. 稻土及田水中锐劲特残留量分析方法 [J]. 上海环境科学, 2001, 20 (10): 499-501.

书讯

《世界农药大全——杀菌剂卷》

由刘长令主编、化学工业出版社 2006 年最新出版的《世界农药大全——杀菌剂卷》是《世界农药大全——除草剂卷》的续卷。本书的特点是: 实用性强; 信息量大; 内容齐全; 重点突出; 索引完备。

书中精选杀菌剂、杀细菌剂、杀病毒剂 188 个, 杀线虫剂 21 个。这些品种包括我国生产或进口的品种、我国未生产或进口的国外重要品种以及正在开发中的新品种, 还收集了常见混剂品种 21 个。每个品种介绍的内容包括产品简介(名称、理化性质、毒性、制剂等)应用(适宜作物、防治对象、使用方法等)专利概况(含登记、行政保护等)合成方法以及主要参考文献。书后附有剂型名称一览表、重要病害名称对照、世界杀菌剂市场概况等 11 个附录和 CAS 登录号索引、分子式索引、试验代号索引等 7 个索引。

本书可供从事农药或杀菌剂管理、专利与信息、科研、生产、应用、销售、进出口等有关工作人员及高等院校师生参考。每本 108 元(含挂号邮寄费), 需要邮购者请与本编辑部 顾群 联系。