

UPLC法快速测定白菜中啶虫脒残留量

康燕玉

(厦门市农产品质量安全检验测试中心, 福建 厦门 361012)

摘要: 本文建立了一种超高效液相色谱快速测定白菜中啶虫脒农药残留的方法。以乙腈提取, 氨基柱净化, 采用超高效液相色谱仪对待测组份进行了分离和测定。检测波长245 nm, HSS T₃柱(2.1 mm×100mm, 1.7μm), 以甲醇-水梯度洗脱作为流动相, 啶虫脒在0.05~1.00 mg/L范围内呈良好的线性关系($r=0.999$), 该方法添加回收率范围为75.2%~95.7%, RSD值为2.3%~3.0%, 能够满足啶虫脒在白菜中残留分析的要求。

关键词: 啶虫脒, 超高效液相色谱, 残留分析, 测定

中图分类号: X503.2; X59 文献标识码: A 文章编号: 1009-8143(2010)04-0055-04

Rapid Determination of Acetamiprid Residues in Cabbage by Ultra Performance Liquid Chromatography

Kang Yan-yu

(Xiamen Inspection and Testing Center of Agricultural Product Quantity and Security, Xiamen, Fujian 361012, China)

Abstract: A method for the determination of acetamiprid residues in cabbage by ultra performance liquid chromatography was developed. Cabbage samples were extracted by acetonitrile, the extract was then cleaned up with amido cartridge. The analysis was carried out by using Acquity HSS T₃ column (2.1 mm×100mm, 1.7μm). The mobile phase was methanol-water gradient system. Acetamiprid was detected at 245 nm. A good linearity in the range of 0.05~1.00 mg/L for sample solution ($r=0.999$) was obtained. The recoveries ranged from 75.2% to 95.7%, with relative standard deviations from 2.3% to 3.0%. This method accorded with the standard of acetamiprid residues analysis in cabbage.

Keywords: acetamiprid; ultra performance liquid chromatography; residue analysis; determination

啶虫脒(Acetamiprid)属于新烟碱类杀虫剂, 易溶于丙酮、甲醇、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、乙腈、四氢呋喃等溶剂, 是新开发的一类高效杀虫剂, 广泛应用于蔬菜等, 其残效期可达20天之久, 因此对其残留分析方法的研究很有现实意义。

目前啶虫脒残留的检测方法主要有液相色谱法^[1-5], 气相色谱法^[5-10], 存在前处理复杂, 上机检测时间比较长, 工作效率低等问题。质谱联用技术由于仪器昂贵, 因此得不到很好的普及^[11-12]。目前尚无有关超高效液相色谱仪(UPLC)快速检测啶虫脒的应用报道。本文通过优化样品的前处理过程, 优化不同流动相体系和色谱柱, 利用UPLC快速高效的

优势测定白菜中啶虫脒残留量。该方法前处理简单, 溶剂用量少, 净化效果好, 分析准确快速, 重复性好, 能满足残留检测要求, 可用于测定蔬菜中啶虫脒残留量的快速检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ACQUITY UPLC™ 超高效液相色谱, 二极管阵列检测器(UPLC-PAD)(美国WATERS公司), 漩涡混合器(上海琪特分析仪器有限公司), 氮吹仪(广

收稿日期: 2010-5-4

作者简介: 康燕玉(1980~), 女, 农艺师, 硕士研究生, 从事农产品质量安全、色谱分析工作。Email: kyy2006@126.com

州智真生物科技有限公司) ;Milli-Q 超纯水系统 (Millipore 公司) ;氨基柱(500mg/6mL 安捷伦公司) ;啶虫脒(农业部环境保护科研监测所) ;乙腈、甲醇、二氯甲烷为色谱纯 ,其余试剂均为分析纯。

1.2 色谱条件

色谱柱 :Acquity UPLC HSS T₃ 柱 (2.1 mm×100mm ,1.7μ m ,美国 Waters 公司) ;流动相 :B(甲醇) :A(水)= 梯度洗脱 ,见表 1 ;流速 :0.3 ml/min ,进样量 :5 μ L ;柱温 :35℃ ;检测波长 :245nm。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

啶虫脒标准品用甲醇配成 10.0mg/L 的贮备液。将贮备液依次稀释 , 配制 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00mg/L 的系列标准溶液。

1.3.2 样品处理

称取 15.0g 匀浆试样 ,加入 30.0 mL 乙腈 ,高速匀浆 2 min 后用滤纸过滤或抽滤 ,氯化钠盐析后 ,取 10.0mL 乙腈提取液于离心管 ,缓缓通入氮气 ,将乙腈吹近干 ,加入 2.0mL 甲醇+二氯甲烷(5+95)混合液溶解残留 ,待测。

将氨基柱用 4.0mL 甲醇+二氯甲烷(5+95)混合液预洗条件化 ,加入上述待净化液 ,用 10.0mL 离心管收集洗脱液 ,再用 2.0mL 甲醇+二氯甲烷(5+95)混合液洗涤离心管后过柱 ,重复一次。把收集液的离心管置于氮吹仪 ,水浴温度 50℃ ,氮吹蒸发至近干 ,用甲醇定容到合适的浓度 ,在混合器混匀后 ,用 0.2μ m 滤膜过滤后 ,待测。

2 结果与讨论

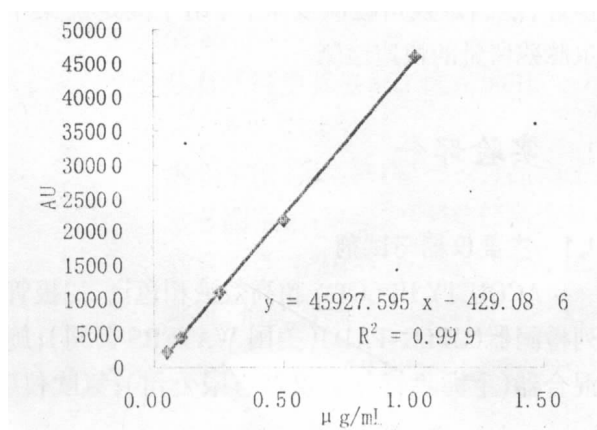


图1 啶虫脒标准色曲线

Fig.1 Standard curve of Acetamiprid

2.1 样品前处理条件的选择

提取试剂的选择 ,试验结果是乙腈和丙酮的提取能力高于乙酸乙酯。使用丙酮提取后的样品中杂质较多 ,且丙酮易挥发 ,稳定性较差。因此实验选用乙腈作为提取溶剂。

实验净化过程中分别用弗罗里硅土、硅胶、氧化铝等填料的 SPE 柱 ,净化效果较差 ,而用活性炭填料的 SPE 净化 ,则对啶虫脒的吸附很强 ,回收率不理想。最后选择用氨基柱 ,利用啶虫脒在二氯甲烷和甲醇中有很好的溶解性 ,用甲醇+二氯甲烷(5+95)混合液作为上样溶剂、洗脱剂 ,不仅回收率高 ,操作简单 ,而且能有效去除样品中基质干扰 ,净化效果好。

2.2 色谱条件的选择

根据啶虫脒的特性和基质背景 ,试验中对比了甲醇-水、乙腈-水流动相体系 ,对比了 UPLC 常用 Ben C₁₈ 柱、HSS T₃ 柱 ,结果发现 ,采用甲醇 ,水为流动相梯度洗脱(见表 1) ,用 HSS T₃ 柱检测 ,在 5 min 内 ,目标峰和杂质峰可以实现完全分离灵敏度较高 ,峰形较好。

2.3 线性范围和检出限

在 1.2 节的色谱条件下 ,按上述方法制作质量浓度分别为 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00 mg/L 的啶虫脒标准曲线。结果表明 :在 0.05~1.00 mg/L 范围内 ,啶虫脒质量浓度(x)与峰面积(y)之间具有良好的线性关系 ,线性回归方程为 $y = 45927.595x - 429.086$, $R^2 = 0.999$ (图 1)。以 3 倍信噪比计算 ,确定本法白菜中啶虫脒的测定下限为 0.01mg/kg。标准色谱图见图 2。

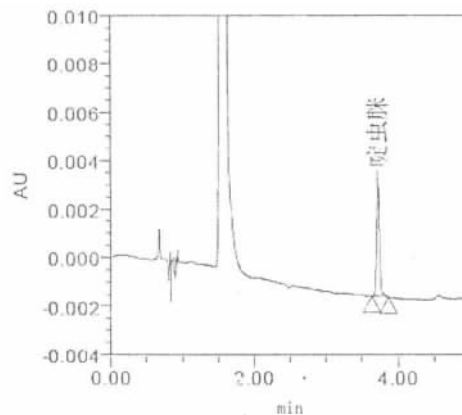


图2 啶虫脒标准色谱图

Fig.2 Chromatogram of Acetamiprid

注:按照 1.2 节的色谱条件

表1 流动相梯度表

Table 1 Gradient of mobile phase

时间(分钟)	流量	%A	%B	曲线
初始	0.30	90	10	6
2.00	0.30	60	40	6
4.00	0.30	40	60	6
4.50	0.30	60	40	6
5.00	0.30	90	10	6

表2 精密度试验结果(n=6)

Table 2 Results of precision(n=6)

浓度 ρ /(mg/L)	平均峰面积 / μ V	精密度 RSD/%
0.1	4311	0.89
0.5	22013	0.30
1.0	43936	0.12

2.4 方法精密度

以白菜样品提取液为本底,配置成 0.1、0.5、1.0 mg/L 啮虫脒标准溶液,结果见表 2。

2.5 样品分析及回收率

取空白白菜样品 15.0g,分别添加质量浓度为 0.10、0.20、0.40 mg/kg 啮虫脒,按照 1.2、1.3 节上述

方法对待测样品进行处理和测定,每个处理有 3 个平行,计算加标回收率,结果见表 3。可实验看出,白菜样品中啮虫脒加标回收率为 75.2%~95.7%,RSD 值为 2.3%~3.0%,表明该分析方法符合农药残留试验的要求。加标色谱图见图 3。

表3 回收率试验结果(n=3)

Table 3 Results of recovery(n=3)

样品	添加浓度 ω /(mg/kg)	回收率			平均回收率 /%	RSD /%
		1	2	3		
白菜	0.10	75.2	77.1	79.5	77.3	2.8
	0.20	83.5	86.2	87.3	85.7	2.3
	0.40	95.7	92.2	90.3	92.7	3.0

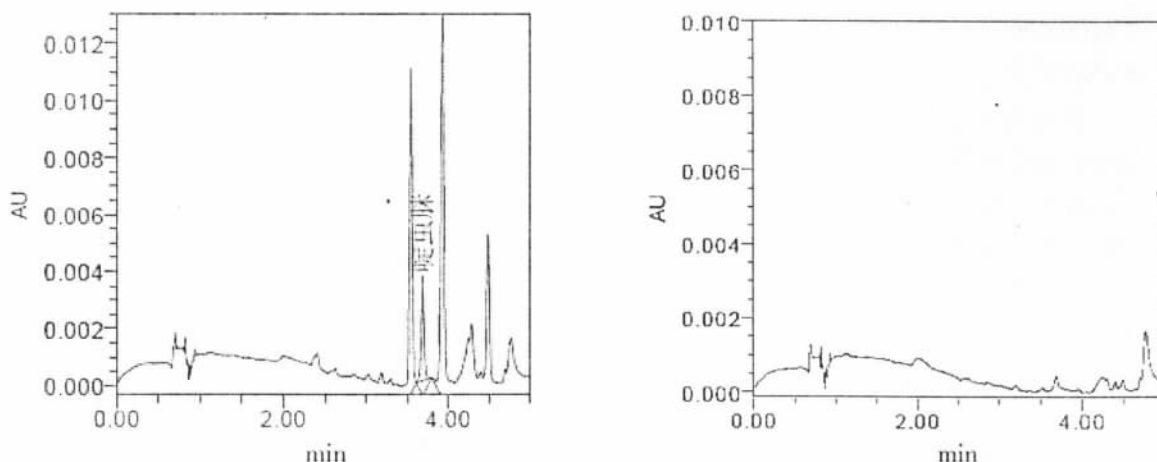


图3 样品加标(左)和空白样品(右)的色谱图

Fig.3 Chromatogram of acetaminophen in the sample (left) and blank sample (right)

注:按照 1.2、1.3 实验条件

3 结论

应用 UPLC 快速测定白菜中啮虫脒残留量方

法,该方法检测限为 0.01 mg/kg,回收率和精密度均符合实验要求,同时该方法简便、容易操作、溶剂用量少,快速高效,可用于测定蔬菜中啮虫脒残留量的快速检测。

参考文献

- [1] 钱训. 啮虫脒的高效液相色谱分析 [J]. 杀虫剂, 1997, 36 (11): 24.
- [2] 曹斌. 高效液相色谱法分离测定吡虫清成品及制剂 [J]. 农药, 2000, (4): 14.
- [3] 何松涛, 俞晔, 乙小娟, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法同时测定水果蔬菜中吡虫啉、吡虫清残留量 [J]. 检验检疫科学, 2006, 16(3): 49- 51.
- [4] 许鹏军, 张红艳, 陶晔, 等. 高效液相色谱法测定黄瓜和油菜中的啮虫脒残留量 [J]. 分析试验室, 2008, 27(10): 80- 83.
- [5] Serenella Seccia, Paola Fidente, Danilo Attard Barbin, iPatrizia. Monica. Multiresidue determination of nicotinic insecticide residues in drinking-water by liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta., 2005, 553(1- 2): 21- 26.
- [6] 李二虎, 胡敏, 吴兵兵, 等. 气相色谱法测定啮虫脒农药残留 [J]. 农药, 2006, 45(7): 479- 480.
- [7] 李惠冬, 杜红霞, 陈子雷, 等. 气相色谱法测定甘蓝中啮虫脒残留量 [J]. 化学分析计量, 2006, 15(6): 22- 23.
- [8] 孙楠, 薛建. 气相色谱法测定金银花中残留的啮虫脒 [J]. 农药, 2007, 46(4): 256- 257.
- [9] 楼正云, 汤富彬, 陈宗懋, 等. 固相萃取 - 气相色谱检测茶叶中啮虫脒的残留量 [J]. 分析试验室, 2007, 26(12): 318- 320.
- [10] 冯楠, 李淑娟, 蔡会霞, 等. 固相萃取 - 气相色谱法测定葱中啮虫脒的残留量 [J]. 农药, 2008, 47(10): 759- 762.
- [11] Mannel M S, mercedes M, Arrebola F J. Analysis of acetamiprid in vegetables using gas chromatography- tandem mass spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2003, 19(5): 701- 704.
- [12] 王骏. HPLC/MS 测定啮虫脒在蔬菜水果中残留量 [J]. 农药, 2007, 46(8): 535- 537.

《福建林业科技》征订启事

《福建林业科技》是福建省林学会、福建省林业科学研究院主办的国内外公开发行的综合性林业科技刊物, 为全国中文核心期刊、中国自然科学核心期刊、全国优秀农业科技期刊、中国精品科技期刊、福建省优秀科技期刊, 面向广大林业生产、科研、设计和教育的工作人员和有关人员, 主要刊载与林业有关的研究报告、学术论文、文献综述、专题讨论、技术开发等文章。具有较强的指导性、技术性、知识性、实用性, 是广大从事林业生产、科研、设计、教学工作者和林果农必不可少的科技参考资料。

本刊 2004 年荣获第四届全国优秀农业期刊二等奖, 2006 年荣获首届福建省科学技术协会优秀科技期刊二等奖, 2007 年荣获第二届福建省科学技术协会优秀科技期刊一等奖, 2008 年荣获第三届福建省科学技术协会优秀科技期刊一等奖, 2009 年荣获第三届福建省科学技术协会优秀科技期刊一等奖。

本刊为季刊, 国内外公开发行, 刊号: CN35—1136/S, ISSN1002—7351, 页码 180, A4 开本, 每期定价 15 元, 全年 60 元。全国各地邮政局(所)均可订阅, 邮发代号 34—34。也可直接邮局汇款至本刊编辑部订阅(邮汇地址: 350012 福州市新店上赤桥 35 号《福建林业科技》编辑部收)。并真诚欢迎广大读者、作者踊跃投稿, 欢迎社会各界来我刊宣传产品、展示形象。

编辑部地址: 福建省福州市新店上赤桥 35 号

邮政编码: 350012

联系电话: (0591)87911427

联系人: 蒋家淡

开户银行: 农行福州市晋安新店分里处

开户名称: 《福建林业科技》编辑部

银行帐号: 135301040002107

电子邮箱: linyekeji@163.net