

# 稻谷中吡虫啉农药残留量的固相 萃取高效液相色谱测定

戴 华, 李拥军, 张 莹

(湖南出入境检验检疫局 技术中心, 湖南 长沙 410007)

**摘要:** 介绍了用高效液相色谱法测定稻谷中吡虫啉农药残留量的方法, 样品经乙腈超声提取, 固相萃取小柱快速净化提取物, HPLC-UV 分离测定, 外标法定量, 方法的定量下限为  $0.005 \times 10^{-6} (w)$ , 回收率  $> 80\%$ , 相对标准偏差  $< 7\%$ 。

**关键词:** 稻谷; 吡虫啉; 固相萃取; 高效液相色谱

**中图分类号:** TS212.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2002)01-0070-03

吡虫啉 (imidacloprid) 又叫灭虫精, 中文通用名咪蚜胶, 是硝基亚甲基类内吸杀虫剂, 选择性抑制昆虫神经系统中的烟酸乙酰胆碱脂酶受体, 从而破坏昆虫的中枢神经的正常传导, 使之神经麻痹后死亡, 用于防治刺吸式口器害虫。由于其优良的内吸性, 特别适用于种子处理和以颗粒剂施用, 在禾谷类作物上可早期持续防治害虫, 目前国内尚未制订稻谷中吡虫啉残留限量要求, 国际上对其残留限量要求为: 水果类  $0.20 \text{ mg/kg}$ , 作物种子  $0.050 \text{ mg/kg}$ 。目前国内外测定吡虫啉残留量的方法主要有 GC-MS<sup>[1,2]</sup> 和 HPLC<sup>[3-5]</sup>, 检测内容主要集中在土壤和水样的检验, 对作物中残留量的检测, 样品处理采用的都是液液萃取法<sup>[2,3]</sup>, 本研究采用超声提取, 固相萃取小柱快速净化提取物, HPLC 测定。方法简便、快速, 净化效果很好, 定量下限  $0.005 \times 10^{-6} (w)$ 、回收率  $> 80\%$ 、RSD  $< 7\%$ , 各项技术指标均满足残留检测的要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备

Shimadzu LC-10AT 高效液相色谱仪, 配 Shimadzu SPD-M10AVP 二极管阵列检测器、Shimadzu CBM-10A 色谱数据采集站和 Shimadzu CLASS-LC10 色谱工作站。

Sep-Pak SUPELCO VISIPREP™ DL 真空抽滤装置, 配真空泵; SUPELLEAN ENVI\_Carb(3 mL) 和 SUPELLEAN LC\_Alumina N 小柱(3 mL)。

### 1.2 试剂

除另有说明外, 试剂均为分析纯, 水为重蒸馏水; 乙腈, 液相色谱试剂;  $0.2\% (\varphi)$  乙酸水溶液。

吡虫啉标准溶液: 准确称取吡虫啉标准品  $0.1000 \text{ g}$  (纯度  $\geq 99\%$ , Bayer 产品), 用乙腈溶解定容至  $100 \text{ mL}$ , 为吡虫啉  $1.00 \text{ g/L}$  的标准储备液, 再根据检测要求用乙腈稀释成相应的标准工作溶液。

### 1.3 实验步骤

1.3.1 样品的制备 样品经风干、粉碎后过 6 号筛, 作为待测试样, 对待测试样按 GB 5009.3-85 测定水分含量。

1.3.2 样品的提取 准确称取  $5.00 \text{ g}$  样品于  $50 \text{ mL}$  具塞离心管中, 准确加入  $10.00 \text{ mL}$  乙腈, 于混匀

收稿日期: 2000-12-26 修回日期: 2001-06-15

作者简介: 戴 华 (1964-), 男, 湖南浏阳人, 高级工程师。

(上接 69 页)

galactose and glucose. The molar ratio of these sugars was determined as 1: 3.3: 3: 3.8. The glycosidic linkages of SZYP\_2 were assayed by capillary gas chromatographic detection of its methylation and acetylation derivatives.

**Key words:** Fructus Corni; Polysaccharide; Structure; Gas chromatography

器上混匀 1 min, 加盖, 置超声波清洗器中超声提取 30 min, 每 10 min 取出, 混匀 1 min, 然后于 3 000 r/min 离心 5 min, 取上清液。

1.3.3 净化 将 ENVI-CARB 和 LC-Alumina N 固相萃取小柱从上至下串联好, 安装到真空抽滤装置上, 用 2 mL 乙腈洗涤柱, 并抽真空 3 min, 然后样品过柱(调节洗脱速度为 1 滴/s), 收集滤液 5 mL 于刻度试管中, 滤液在 50 °C 空气流吹至近干, 用乙腈溶解残渣并定容至 1.0 mL, 过 0.45 μm 微孔滤膜后, 进行 HPLC 测定。

1.3.4 测定 HPLC 条件: 测定波长 269 nm; 色谱柱 SUPELCO Discovery C18 柱(25 cm×4.6 mm ID, 5 μm); 柱温 室温; 流动相 乙腈+0.2% (φ) 乙酸水溶液(体积比 2:3), 流速 0.5 mL/min; 进样量 20 L, 外标法定量, 结果以样品干态计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长的确定

通过二极管阵列检测器的波长扫描, 该农药在 269 nm 处有最大吸收, 因此选择 269 nm 作为检测波长。

### 2.2 净化方法的确定

稻谷样品用乙腈提取可以去除蛋白质, 但含有色素和少量脂溶性物质。我们发现, 该农药的乙腈溶液过活性炭、中性氧化铝、硅酸镁载体(florisil)柱时不产生吸附, 因此采用提取液直接过固相萃取(SPE)柱的办法, 可使样品中的色素和脂溶性物质被小柱吸附, 起到净化的作用。试验表明, 中性氧化铝、硅酸镁载体都能起到同样的净化效果。

### 2.3 色谱条件的选择

该农药可用反相液相色谱柱进行分离测定, 采用 SUPELCO Discovery C18 色谱柱, 当用体积比为 2:3 的乙腈和 0.2% 乙酸水溶液作流动相时, 有利于样品提取液中吡虫啉农药与其它干扰物的分离, 分离效果非常好, 增加乙腈含量将使吡虫啉的保留时间变小。图 1 是稻谷空白样品和标准添加色谱分离图。

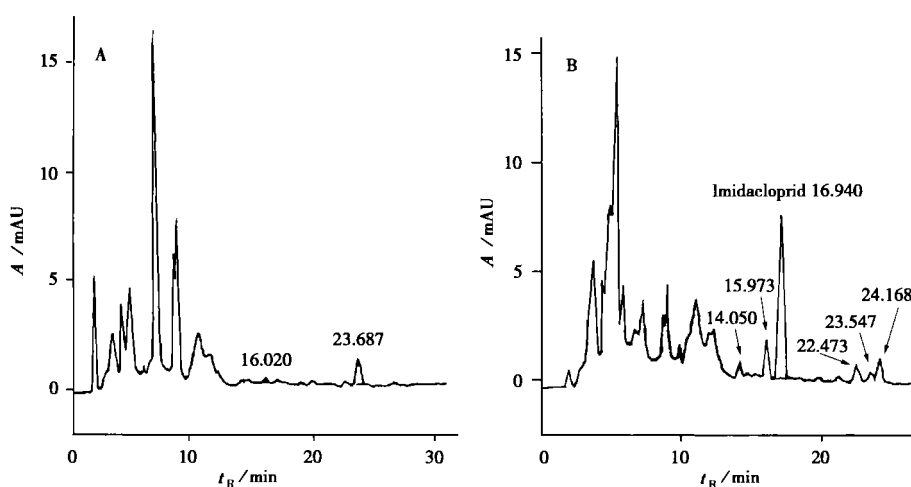


图 1 稻谷中吡虫啉农药残留分离色谱图

Fig. 1 Chromatograms of rice spiked imidacloprid

A. 空白稻谷试样(blank rice); B. 添加  $0.050 \times 10^{-6}$  (w) 吡虫啉农药稻谷试样(rice spiked  $0.050 \times 10^{-6}$  (w) imidacloprid)

### 2.4 标准工作曲线和方法学评价

在所选定的色谱条件下, 分别进样不同含量吡虫啉标准溶液, 进样标准质量浓度在 20 mg/L~12.5 μg/L 之间, 即相当于检测样品中  $8 \times 10^{-6}$ ~ $0.005 \times 10^{-6}$  (w), 峰面积与质量浓度呈正比, 线性方程为:  $Y = 4.855 \times 10^{-6} X - 0.0048$ ,  $r = 0.9997$  (其中 Y 为进样标准溶液质量浓度, X 为检测峰峰面积)。

## 2.5 加标回收及重复性实验

在所选定的色谱条件下, 称取 5.00 g 空白稻谷样品, 分别添加相当于样品中含吡虫啉  $0.500 \times 10^{-6}$ 、 $0.250 \times 10^{-6}$ 、 $0.100 \times 10^{-6}$ 、 $0.050 \times 10^{-6}$ 、 $0.020 \times 10^{-6}$ 、 $0.010 \times 10^{-6}$ 、 $0.005 \times 10^{-6}$  ( $w$ ) 的标准溶液, 于室温下放置 10 d, 让样品充分风干, 然后按本法进行提取和净化, 测定回收率, 结果见表 1。

表 1 方法回收率测定结果(空白样未检出)  
Table 1 Recovery results from rice spiked imidacloprid

Added $w_A / 10^{-6}$	0.500	0.250	0.100	0.050	0.020	0.010	0.005
Found	0.497	0.246	0.091	0.045	0.018	0.009	0.004
$w_F / 10^{-6}$	0.496	0.245	0.094	0.046	0.017	0.008	0.004
Recovery R/%	99	98	92	90	88	82	80

在空白稻谷样品中添加相当于样品中含吡虫啉  $0.100 \times 10^{-6}$ 、 $0.050 \times 10^{-6}$ 、 $0.005 \times 10^{-6}$  ( $w$ ) 的标准溶液, 分别做 6 次平行实验, 结果见表 2。

表 2 稻谷中吡虫啉测定方法的精密度(空白样未检出)  
Table 2 RSD for determination of imidacloprid in spiked rice

Added $w_A / 10^{-6}$	Found $w_F / 10^{-6}$						Average $\bar{w}_F / 10^{-6}$	RSD ( $n=6$ ) $s_r / \%$	Recovery R/%
0.100	0.093 0	0.091 0	0.090 0	0.095 0	0.089 0	0.092 0	0.092	2.4	92
0.050	0.045 0	0.044 6	0.044 2	0.045 6	0.045 1	0.044 9	0.045	1.0	90
0.005	0.004 0	0.003 8	0.004 4	0.004 0	0.003 6	0.003 9	0.004	6.8	80

以上数据表明, 本法采用超声提取, SPE 净化, 测定稻谷中吡虫啉残留量的方法, 完全满足稻谷中吡虫啉农药残留测定的要求, 各项技术指标符合 SN/T 0001\_1995 标准的要求, 可用于固态食物样品中吡虫啉农药残留量的检测。

### 参考文献:

- [1] VILCHEZ J L, EL\_KHATLABI R, FERNANDEZ J, *et al.* Determination of imidacloprid in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr, 1996, 746(2): 289-294.
- [2] NAVALON A, GONZALEZ\_CASADO A, EL\_RHATTABI R, *et al.* Determination of imidacloprid in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analyst, 1997, 122(6): 579-581.
- [3] FERNANDEZ\_ALBA A R, VALVERDE A, AGÜERA A, *et al.* Determination of imidacloprid in vegetables by high performance liquid chromatography with diode array detection[J]. J Chromatogr, A, 1996, 721(1): 97-105.
- [4] BASKARAN S, KOOKANA R S, NAIDU R. Determination of insecticide imidacloprid in water and soil using high performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr, A, 1997, 787(1-2): 271-275.
- [5] 戴华, 黄志强, 陈新焕. 土壤中吡虫啉残留量 HPLC 检测方法[J]. 国外分析仪器技术与应用, 2000, (1): 60-63.

## Determination of Imidacloprid in Rice by Solid Phase Extraction- HPLC

DAI Hua, LI Yongjun, ZHANG Ying

(Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410007, China)

**Abstract:** A method was developed for the determination of imidacloprid in rice by HPLC-UV. Imidacloprid was extracted with acetonitrile in an ultrasonic bath, then purified through SPE ENVI\_Carb and LC\_Alumina N column (3 mL). The eluate was evaporated under air and the residue was dissolved in 1 mL acetonitrile. Chromatographic separation was performed with SUPELCO Discovery C18(25 cm × 4.6 cm ID, 5 μm) column with eluent consisting of acetonitrile-0.2% ( $w$ ) acetic acid(2:3 by volume), and the eluate was monitored at  $\lambda_{max}=269$  nm. The content of imidacloprid was determined by external standard method. A lower limit of detectability of  $0.005 \times 10^{-6}$  ( $w$ ), recovery of more than 80% and RSD of less than 7% were obtained.

**Key words:** Rice; Imidacloprid; Solid phase extraction; HPLC