

反相液相色谱法测定水果中哒螨酮残留量

赵厚民, 徐 慧, 周小平

(江苏省理化测试中心, 江苏 南京 210042)

[摘要] 采用反相高效液相色谱法测定水果中哒螨酮残留含量. 色谱柱为 YMC-pack ODS (4.6 mm i.d. × 150 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-水 (体积比 85:15), 在 240 nm 波长处检测. 研究表明: 在 0.51~5.12 mg/L 范围内, 哒螨酮的峰面积 (A) 与其质量浓度 (C) 的线性关系良好, 回归方程为 $A = 518.0767C + 649.7091$ ($r = 0.9998$); 哒螨酮加标回收率为 93.71%~98.89%, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.57%; 该方法简便、准确、灵敏, 适用于水果中哒螨酮残留的检测.

[关键词] 反相高效液相色谱法, 哒螨酮, 水果

[中图分类号] Q 657.7 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2005)03-0073-02

An RP-HPLC Method for Detecting Pyidaben Residues in Fruits

ZHAO Houmin, XU Hui, ZHOU Xiaoping

(Jiangsu Test Center of Physics and Chemistry, Jiangsu Nanjing 210042, China)

Abstract A simple method for determining pyidaben residues in fruits with RP-HPLC is developed. The chromatographic conditions are as follows: YMC-pack ODS (4.6 mm i.d. × 150 mm column, 5 μm), V (methanol): V (H₂O) = 85:15 mobile phase and UV detector at 240 nm. The calibration curve is linear in the range of 0.51 mg/L~5.12 mg/L pyidaben ($r = 0.9998$). The recoveries of pyidaben are between 93.71%~98.89%, and its RSD is 2.57%. The convenient, accurate and sensitive method is particularly suitable for determining pyidaben in fruits.

Key words reversed-phase high performance liquid chromatography, pyidaben, fruit

哒螨酮 (2-特丁基-5-(4-特丁基苄硫基)-4-氯-3(2H)-哒嗪酮) 是一种有毒性的杀螨、杀虫剂, 对人体有害. 本品广泛应用于苹果、柑橘等水果的病虫害防治 (一般每季 3~4 次), 由于使用次数多、用量大, 因此水果中极易残留哒螨酮农药成分. 在国外, 日本等发达国家已经制订了水果中哒螨酮的残留标准 (一般为 2 mg/kg 左右), 而我国目前为止尚未出台水果中哒螨酮的残留标准. 有关哒螨酮的测定方法已见报道的有高效液相色谱法^[1~3]、毛细管气相色谱法^[4]等, 所测定对象都是哒螨酮农药或混合农药产品, 水果中哒螨酮残留量的测定方法目前尚未见报道. 本文用反相高效液相色谱法 (RP-HPLC) 对水果中哒螨酮农药残留量的测定方法进行了较系统的研究和考察, 建立了水果中哒螨酮残留量的反相高效液相色谱测定方法, 该方法具有操作简便、准确、灵敏等特点.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

仪器: LC-10AD 高效液相色谱仪, SPD-10A 多波长紫外检测器, CTO-10A 柱恒温箱, C-R7A 数据处理机 (日本岛津公司), CSF-1A 超声波发生器 (上海超声波仪器厂), SJ210A 手持式食品搅碎器 (航天部苏州江南电机工业公司).

试剂: 甲醇 (色谱纯), 乙腈 (色谱纯), 水 (重蒸馏纯净水), 乙醚 (分析纯), 石油醚 (分析纯), 哒螨酮对照品 (沈阳化工研究院), 乐果、久效磷、甲基对硫磷、三氯杀螨醇 (中国药品生物制品检定所).

试样: 新鲜苹果、柑橘、梨子等 (市售).

1.2 色谱条件

色谱柱: YMC-pack ODS, S-5 μm 4.6 mm i.d. × 150 mm; 柱温: 40 °C; 流动相: 甲醇-水 (体积比为 85:15); 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 20 μL (定量

收稿日期: 2005-02-25

基金项目: 江苏省质量技术监督局地方标准项目 (苏质技监标 [2004] 80 号).

作者简介: 赵厚民 (1954-), 副研究员, 主要从事分析化学方面的研究. E-mail: zhaohoumin@163.com

管);多波长紫外检测器,检测波长: 240 nm; 外标方法定量.

1.3 实验方法

对照品溶液的制备: 精密称取哒螨酮对照品 51.2 mg 加入 100 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至刻度, 作为母液. 再将该母液用流动相稀释配制不同的对照品溶液, 备 HPLC 分析用.

试样溶液的制备: 准确称取 5.0 g 匀浆后的苹果等水果试样于 50 mL 三角烧瓶中, 加入 20 mL 甲醇摇匀后放置超声波发生器中提取 20 min. 提取液过滤于 125 mL 分液漏斗中, 用 10 mL 甲醇两次洗涤残渣过滤后, 加入 40 mL 蒸馏水. 然后用乙醚~石油醚 (1:1) 萃取 3 次 (20×15×10 mL), 合并有机相, 经无水硫酸钠脱水干燥后 (2 h 左右), 用减压蒸馏装置浓缩近干, 再用甲醇定容至 2 mL, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后备 HPLC 分析用.

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

在色谱柱、检测波长和流速确定的情况下, 以苹果提取试样中的杂质与被测组分 (哒螨酮) 完全分离为指标, 用甲醇-水体系 (体积比分别为 75:25、80:20、85:15、90:10) 4 种不同的配比进行了分离比较. 试验结果表明, 4 种流动相体系以甲醇-水体系 (85:15) 分离效果良好 (如图 2 所示). 为此, 本实验确定为 1.2 节的色谱分离条件.

2.2 线性关系和最小检测限考察

分别配制质量浓度为 0.51、1.02、2.05、3.07、4.10、5.12 mg/L 的哒螨酮标准溶液. 按照 1.2 节色谱条件, 均进样 10 μL, 平行操作 3 次, 记录峰面积. 以峰面积值 A 对质量浓度 C 进行一元线性回归处理, 其回归方程为 $A = 518.0767C + 649.7091$, $r = 0.9998$ ($n = 6$). 由此表明, 在 0.51~5.12 mg/L 范围内具有良好的线性关系.

取哒螨酮对照品标准溶液, 连续稀释进入色谱体系, 记录峰面积或峰高, 以信噪比 (S/N) = 3/1

为依据, 哒螨酮的最小检测限 ≤ 2.0 ng

2.3 回收率和精密度试验

准确称取经检测不含哒螨酮残留的苹果试样 6 份, 分别定量加入哒螨酮对照品, 按 1.3 节实验方法制备试样液和 1.2 节色谱条件, 测定哒螨酮的 6 次平均加标回收率为 95.54%, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.57%, 结果如表 1 所示.

表 1 哒螨酮回收率试验结果

编号	加入量 / (mg·kg ⁻¹)	测得量 / (mg·kg ⁻¹)	回收率 / %
1	8.90	8.53	95.84
2	8.90	8.25	92.70
3	13.35	12.51	93.71
4	13.35	13.07	97.90
5	17.80	17.62	98.89
6	17.80	16.77	94.21

相同浓度的哒螨酮试样连续平行测定 6 次, 考察方法的精密度. 其峰面积依次为 33 193、33 252、33 439、33 425、33 535, 平均峰面积为 33 223.83, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.13% ($n = 6$).

2.4 干扰试验

在新鲜苹果试样中, 同时加入乐果、久效磷、甲基对硫磷、三氯杀螨醇和哒螨酮 5 种常用农药对照品, 按照 1.3 节实验方法制备试样和 1.2 节色谱条件分析. 试验结果表明: 乐果、久效磷、甲基对硫磷、三氯杀螨醇和哒螨酮 5 种农药的出峰时间分别为 1.78、1.91、2.30、5.67、7.28 min, 由此可见前 4 种常用农药均不干扰哒螨酮组分的测定.

2.5 样品测定

按照 1.3 节实验方法制备试样液和 1.2 节色谱条件, 用外标定量方法对市售苹果、柑橘、梨子等水果中的哒螨酮残留进行了分析测定, 哒螨酮对照品色谱图、含有哒螨酮残留苹果试样色谱图分别如图 1 和图 2 所示, 每份试样 3 次平均测定结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 市售的水果中哒螨酮的污染不严重, 除个别苹果、柑橘检测出哒螨酮残留外, 其它大多数水果中都不含哒螨酮农药残留.

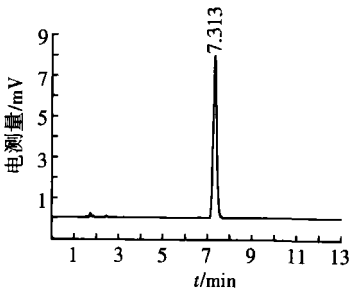


图 1 哒螨酮标准色谱图

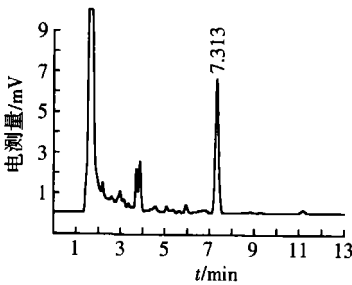


图 2 苹果中哒螨酮残留色谱图

表 2 试样分析测定结果

试样编号	哒螨酮含量 / (mg·kg ⁻¹)	试样编号	哒螨酮含量 / (mg·kg ⁻¹)
苹果 1	未检出	柑橘 1	1.43
苹果 2	未检出	柑橘 2	未检出
苹果 3	0.97	柑橘 3	未检出
苹果 4	未检出	梨子 1	未检出
苹果 5	1.12	梨子 2	未检出

[参考文献]

[1] 邓传跃, 李明. RP-HPLC法快速测定哒螨酮 [J]. 西南师范大学学报 (自然科学版), 1995, 20(3): 279-283

[2] 詹福康, 杨艳华, 董广新, 等. 高效液相色谱法分析三氯·哒螨乳油的方法研究 [J]. 农药, 2000, 39(12): 17-18

[3] 申荣云. 哒螨酮与四螨嗪混合制剂的液谱分析 [J]. 农药科学与管理, 1999, 20(2): 7-8

[4] 陈帆, 林勤耕. 哒螨酮及其乳油的毛细管色谱分析 [J]. 化工生产与技术, 1999, 6(3): 48-50

[责任编辑: 孙德泉]

(上接第 23页)

[参考文献]

[1] 吴捷, 杨俊华. 绿色能源与生态环境控制 [J]. 控制理论与应用, 2004, 21(6): 864-869

[2] 郑天柱, 周建仁, 王超. 污染河道的生态修复机理研究 [J]. 环境科学, 2002, 23(增刊): 115-117

[3] 孙卫星, 汪翊. 浅谈受污染水体生态修复技术 [J]. 环境科学与技术, 2003, 26(增刊): 108-111

[4] 钟肇桢, 冯太合, 陈宇驹. 西门子 S7-300系列 PLC 及应用软件 STEP7[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2004

[5] 胡学林. 可编程控制器教程 (实训篇) [M]. 北京: 电子工业出版社, 2004

[责任编辑: 刘健]