

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.03.2014102803

谢慧, 朱鲁生, 谭梅英, 等. 固相萃取-高效液相色谱法检测土壤中新型烟碱类杀虫剂哌虫啉[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 589-590

固相萃取-高效液相色谱法检测土壤中新型烟碱类杀虫剂哌虫啉*

谢 慧^{1,2,3} 朱鲁生^{1,2,3**} 谭梅英¹ 李菁园⁴

(1. 山东农业大学资源与环境学院, 泰安, 271018; 2. 山东农业大学, 山东省高校农业环境重点实验室, 泰安, 271018;
3. 土壤资源高效利用国家工程实验室, 山东农业大学资源与环境学院, 泰安, 271018; 4. 中国农业大学, 北京, 100193)

摘 要 应用 SampliQ SPE-C₁₈ 固相萃取小柱净化处理, 利用高效液相色谱-紫外检测器 (HPLC-UV) 检测, 建立了土壤样品中新型烟碱类杀虫剂哌虫啉的残留测定方法. 优化了哌虫啉的分析条件, 以选用乙腈/水比例为 40:60 (V/V) 作为流动相, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 采用 HPLC-UV 在 359 nm 处检测, 哌虫啉的两个峰保留时间分别为 4.251 min 和 6.526 min. 在 0.5×10⁻⁹—2.5×10⁻⁷ g 范围内, 哌虫啉的进样量与色谱峰面积呈良好线性关系, 相关系数为 0.9993, 哌虫啉的最小检出量为 2.5×10⁻¹⁰ g. 土壤样品用色谱纯乙腈提取, 由 SPE-C₁₈ 固相萃取小柱净化后. 哌虫啉在土壤中的平均添加回收率为 81.73%—89.05%, 变异系数为 3.59%—5.25%, 哌虫啉最低检测浓度为 2.5×10⁻³ mg·kg⁻¹. 该分析方法灵敏、准确、操作简便, 节约溶剂, 对环境污染小, 适合土壤中低浓度哌虫啉的残留检测

关键词 哌虫啉, 固相萃取, 高效液相色谱, 土壤, 残留分析.

哌虫啉 (Paichongding, IPP) 是高效、低毒、广谱的新型烟碱类杀虫剂, 为国内第一个新烟碱类杀虫剂创制品种. 在当今吡虫啉抗性不断增长的情况下, 哌虫啉将成为一个很有发展前途的新颖杀虫剂^[1]. 目前关于哌虫啉在环境介质中残留分析方法的研究报道较少, 已有的检测方法有高效液相色谱法^[2-4] 和 ¹⁴C 同位素示踪法^[5-6]. 本研究以 SampliQ C₁₈ 固相萃取柱净化结合高效液相色谱分析, 建立了土壤中哌虫啉的快速、灵敏、简便和准确的检测方法.

1 材料与方法

1.1 仪器与实验材料

岛津 UV2600 紫外分光光度计, 安捷伦 Agilent 1100 液相色谱仪 (配紫外检测器), RE-52 旋转蒸发器, KQ3200 超声波清洗器, HY-3 振荡器, SPE-C₁₈ 固相萃取小柱, 布氏漏斗, 圆底烧瓶, 真空抽滤机, 抽滤瓶.

乙腈 (色谱纯), 甲醇 (色谱纯), 无水硫酸钠 (130 °C 烘干 6 h), 哌虫啉 (原药, 江苏克胜集团提供, 纯度为 93.00%). 供试土壤采于山东农业大学南校区试验农场, 采样深度约为 2—20 cm, 按五点取样法取适量土壤于塑料布上, 自然风干, 干后过 40 目筛装袋备用.

1.2 HPLC 测定条件的选择

利用岛津 UV2600 在波长 185—500 nm 处进行扫描, 确定哌虫啉的最大吸收波长为 359 nm.

HPLC 测定条件 色谱柱: C₁₈ 柱; 5 μm, 25 cm×4.6 mm; 流动相: 乙腈: 水 = 40:60 (V/V); 流速: 1.0 mL·min⁻¹; 检测波长: 359 nm; 柱温为 30 °C 进样 10 μL, 在该测定条件下, 哌虫啉的两组对映异构体均能被检出.

1.3 土壤中哌虫啉的提取和净化

土壤中哌虫啉添加回收率的残留测定添加浓度分别设定为: 0.05、0.5、2.5、10 mg·kg⁻¹, 同时每个浓度设置 3 个重复.

提取: 准确称取土样品 20.00 g, 放入 250 mL 碘量瓶中. 加入 100 mL 乙腈, 机械振荡 1 h. 样品提取液经布氏漏斗抽滤后, 经装有无水硫酸钠的筒形漏斗过滤到 250 mL 平底烧瓶中, 在旋转蒸发器上浓缩至 3 mL 左右. 净化: SampliQ C₁₈ 固相萃取小柱先用 5 mL 甲醇预淋, 再用 5 mL 蒸馏水预淋至干. 将样品转移至柱中, 让其以每秒两滴左右的速度自然滴下, 用 30 mL 色谱纯乙腈 (每次加入 5 mL) 洗脱样品, 小柱的流速为不超过 1 mL·min⁻¹, 收集洗脱液, 氮吹仪吹干, 乙腈定容到 10 mL 刻度试管中, 经 0.22 μm 有机相滤膜过滤, 待检测.

1.4 标准曲线绘制及添加回收实验

标准曲线的绘制: 分别吸取 0.05、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00、25.00 mg·L⁻¹ 的系列混合标准溶液于进样瓶中, 按照“1.2 节”色谱条件分析进样, 以峰面积为纵坐标, 进样质量为横坐标绘制标准曲线.

2014 年 10 月 28 日收稿.

* 山东农业大学青年创新基金 (23816) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: lushzhu@sdau.edu.cn

添加回收率实验;采用所建立的方法对空白土壤样品进行添加回收率实验,添加水平分别为 0.05、0.5、2.5、10 mg·kg⁻¹,每个添加水平重复 6 次.按照“1.3 节”提取和净化方法和“1.2 节”测定方法进行实验.

2 结果与讨论

2.1 线性关系与灵敏度

分别配制不同浓度的标准溶液,在“1.2 节”条件下进样.考虑哌虫啉两组异构体的组分比例不固定,以两组异构体之和进行定量分析,以哌虫啉不同浓度下两组峰面积之和作标准曲线,其线性拟合方程 $y=1.3879x-0.1933$,相关系数 r 为 0.9993.线性范围在 0.5×10^{-9} — 2.5×10^{-7} g 之间.在 $S/N=3$ 的条件下,其最小检出量为 2.5×10^{-10} g.

2.2 土壤中哌虫啉残留测定 HPLC 色谱图

哌虫啉在土壤中残留测定 HPLC 色谱图如图 1 所示.在测定条件下,哌虫啉的两个峰保留时间分别为 4.251 min 和 6.526 min,且分离较好,溶剂峰和样品峰分离效果非常好,且峰形很好,无拖尾及其他不良现象.由图 1 可知,在该检测条件下,土壤中的杂质没有明显干扰哌虫啉物质的存在.说明该色谱条件比较适合土壤样品中哌虫啉农药残留的分析.

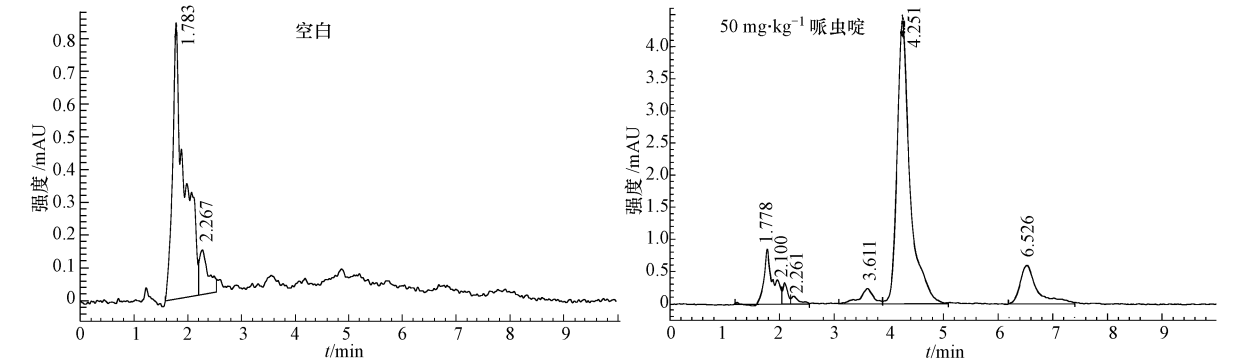


图 1 土壤空白及添加浓度为 5.0 mg·kg⁻¹ 的哌虫啉 HPLC 色谱图

2.3 方法的准确度和精密度

以添加回收率来衡量方法的准确度,以变异系数(CV)来表示方法的精密度.根据实验设计研究了哌虫啉在土壤中的添加回收率,结果如表 1 所示.由表 1 可知,该方法的回收率在 81.73%—89.05%之间,变异系数小于 5.25%,由方法的最小检出浓度计算公式计算出该方法的最小检出浓度为 2.5×10^{-3} mg·kg⁻¹,符合农药残留分析方法的要求.

表 1 哌虫啉在土壤的添加回收率

添加浓度/(mg·kg ⁻¹)	平均回收率/% ($\bar{X}\pm S$)	变异系数 CV/%
0.05	88.89±4.67	5.25
0.50	89.05±3.20	3.59
2.50	86.89±3.18	3.66
10.00	81.73±4.16	5.09

3 结论

建立了一种应用 SampliQ SPE-C₁₈ 固相萃取小柱净化处理,HPLC 紫外检测器检测土壤样品中新型烟碱类杀虫剂哌虫啉的残留测定方法.采用本实验方法,哌虫啉的最小检出量为 2.5×10^{-10} g,哌虫啉在土壤中的平均添加回收率为 81.73%—89.05%,变异系数为 3.59%—5.25%,哌虫啉最低检测浓度为 2.5×10^{-3} mg·kg⁻¹,其灵敏度和准确度均达到农药残留分析的要求.

参 考 文 献

[1] 张敏恒,赵平,严秋旭. 新烟碱类杀虫剂市场与环境影响[J]. 农药, 2012,51(12):859-862
[2] 吴萍,于传宗,韩志华,等. 哌虫啉在稻田水、土壤及稻株中的残留分析方法[J]. 现代农药,2009,8(6):37-39
[3] Li Chao, Xu Xiaoyong, Li Juying, et al. Synthesis and chiral purification of 14C-labeled novel neonicotinoids, paichongding [J]. J Label Compd Radiopharm, 2011, 54: 775-779
[4] 丛路静,刘纪松,王鸣华,等. 高效液相色谱法检测哌虫啉在稻田水、土壤、稻米和小麦粉中的残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2014,5(3):912-916
[5] Fu Q, Wang Y, Zhang J, et al. Soil microbial effects on the stereoselective mineralization, extractable residue, bound residue, and metabolism of a novel chiral cis neonicotinoid, paichongding [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(32): 7689-7695
[6] Wang H Y, Yang Z, Liu R, et al. Stereoselective uptake and distribution of the chiral neonicotinoid insecticide, Paichongding, in Chinese Pak Choi (*Brassica campestris* ssp.chinensis) [J]. J Hazard Mater, 2013, 262: 862-869