

气相色谱法测定圆茄子中氟啶脲

王洁莲^{1*}, 悦波², 常宏¹

(1. 山西省农产品质量安全检验检测中心, 太原 030025; 2. 山西省永济市植保站, 永济 044500)

摘要: **目的** 建立圆茄子中氟啶脲农残分析方法。**方法** 采用乙腈提取圆茄子中的氟啶脲, 用弗罗里硅柱、石墨黑氨基串联柱分别对样品进行净化, 利用毛细管柱气相色谱法作为检测手段, GC-ECD 进行定性定量分析。**结果** 氟啶脲经过石墨黑氨基串联柱回收率在 82.38%~93.81%, 变异系数是 5.31%~6.76%, 最低检出限为 0.001 mg·kg⁻¹。氟啶脲经过弗罗里硅柱回收率在 101.07%~122.04%, 变异系数 4.29%~7.78%。**结论** 圆茄子中氟啶脲的残留检测操作简单, 灵敏度高, 添加回收率理想。

关键词: 氟啶脲; 圆茄子; 气相色谱法

Determination of chlorfluazuron residue in eggplant by gas chromatography

WANG Jie-Lian^{1*}, YUE Bo², CHANG Hong¹

(1. Agricultural Products Quality Safety Monitoring Center of Shanxi Province, Taiyuan 030025, China;
2. Plant Protective Station of Yongji City, Shanxi Province, Yongji 044500, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of chlorfluazuron pesticide in eggplant. **Methods** Samples were extracted with acetonitrile, purified by Florisil column and Graphite carbon amino columns, respectively, and detected by capillary column gas chromatography with ECD as detector. **Results** Recoveries of chlorfluazuron by Graphite carbon amino columns were 82.38%~93.81% with coefficient of variation of 5.31%~6.67%. The lowest detection limit was 0.001 mg·kg⁻¹. Recoveries of chlorfluazuron by Florisil column were 101.07%~122.04% with coefficient of variation of 4.29%~7.78%. **Conclusion** This method is simple, sensitive, accurate and reproducible, and the separation of chlorfluazuron is very satisfactory. This method can be used to detect residues of chlorfluazuron in eggplant.

KEY WORDS: chlorfluazuron; eggplant; gas chromatography

1 引言

氟啶脲^[1] (chlorfluazuron) 又名抑太保、定虫脲、氟伏虫脲, 是苯酰脲类的一种新型环保杀虫剂。该药药效高, 但作用速度较慢, 幼虫接触药剂后不会很快死亡, 但取食活动明显减弱, 一般在药后 5~7 d 才能达到防治高峰。主要用于茄果类蔬菜中棉铃虫、甜菜夜蛾等的防治。我国制定的蔬菜中氟啶脲的最高残留

限量(MRL)为 0.2~2 mg·kg⁻¹ [2]。目前氟啶脲的残留检测依据是 SN/T-2095-2008《进出口蔬菜中氟啶脲残留量检测方法 高效液相色谱法》^[3]和 GB/T19648-2006《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定 气相色谱-质谱法》^[4]。气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry)的检出限为 0.0188 mg·kg⁻¹, 气相色谱-质谱仪还没普及, 人员技术要求高, 检测费用高等问题影响着氟啶脲的残留

*通讯作者: 王洁莲, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全检验。E-mail: agilent2006@163.com

*Corresponding author: WANG Jie-Lian, Master, Agricultural Products Quality Safety Monitoring Center of Shanxi Province, Taiyuan 030025, China. E-mail: jingdaping@gmail.com

检测。SN/T-2095-2008 只适用于萝卜、荷兰豆和黄瓜三种蔬菜的检测,检出限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可以满足国家要求。我国大部分文献中^[5-15]氟啶脲的残留检测采用的是高效液相色谱检测法。高效液相色谱检测法和气相色谱检测法相比,气相色谱便捷快速,检出限低。

气相色谱是最早的分析仪器之一,稳定性和灵敏度好,普及性广;乙腈挥发性小,渗透力强,提取效果好;氟啶脲用气相色谱检测的文章鲜有报道。本文以圆茄子为样品用乙腈匀浆提取,提取液分别过两种固相萃取小柱,上气相色谱进行测定。

2 材料与方法

2.1 供试农药与试剂

农药: $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟啶脲标准品,由农业部天津环保所提供。准确移取适量标品,用正己烷溶解,配置成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟啶脲标准品储备液。

试剂:氯化钠(天津市风船化学试剂有限公司);于 450°C 灼烧 4 h 后备用;乙酸乙酯、甲苯为色谱纯(北京迪马科技有限公司);乙腈、丙酮、正己烷均为色谱纯(赛默飞世尔科技中国有限公司);弗罗里硅(Florisil)固相萃取柱和石墨炭黑氨基串联柱(美国安捷伦科技有限公司)柱规格均为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.2 试验仪器与设备

Agilent7890A(μ -ECD, 美国安捷伦); MULTIFUGE X3R 高速离心机(美国热电); T25basic 高速匀浆机、RV05basic 旋转蒸发仪、TKA MS3 旋窝混匀器均为德国 IKA 公司。

2.3 供试作物

圆茄子,设施温室栽培。

2.4 分析方法

2.4.1 标准溶液的配制

将质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准储备液用移液枪分别准确吸取 0.005、0.010、0.020、0.050、0.080、0.10、0.20 mL 分别放置在 10 mL 的容量瓶中,用正己烷定容,配置成 0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准使用溶液。

2.4.2 样品的提取和净化

准确称取 15.0 g 用四分法制成的均匀试样于离心管中,加入 30.0 mL 乙腈,于 10000 r/min 下匀浆 2 min,加入 3~5 g NaCl 于 5000 r/min 下匀浆 5 min;准

确移取 2 份 10.0 mL 乙腈层在 40°C 下旋蒸至近干,一份加入 2.0 mL 正己烷待过 Florisil 柱净化,另一份加入 6.0 mL 乙腈:甲苯(3:1, v/v)待过石墨炭黑氨基串联柱净化,每个样品平行 3 次。

取 Florisil 固相萃取柱,用 5.0 mL 正己烷:丙酮(1:1, v/v)和 5.0 mL 正己烷预淋洗柱子,待液面降至柱顶部时,将 2.0 mL 正己烷净化溶液转移至柱中,用 10.0 mL 正己烷:丙酮(1:1, v/v)洗脱,收集净化液与洗脱液, 40°C 氮吹至 5.0 mL 以下,正己烷准确定容至 5.0 mL,混匀,上机待测。

取石墨炭黑氨基串联柱,用 5.0 mL 乙腈:甲苯(3:1, v/v)预淋洗柱子,待液面降至柱顶部时,将 6.0 mL 乙腈:甲苯(3:1, v/v)净化溶液转移至柱中,用 25.0 mL 乙腈:甲苯(3:1, v/v)洗脱,收集净化液与洗脱液在旋蒸瓶中, 40°C 旋蒸至 1.0 mL 以下,用氮气吹干,正己烷准确定容至 5.0 mL,混匀,上机待测。

2.4.3 色谱条件

色谱柱: DB-17 毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 氮气流速: 1 mL/min ; 检测器: μ -ECD; 气化室温度 235°C ; 检测器温度: 300°C ; 进样量: $1 \mu\text{L}$, 分流进样。程序升温: 初温 150°C 保持 1 min, 以 10°C/min 升到 270°C , 保持 15 min, 以 20°C/min 升到 280°C , 保持 1 min。

3 结果与讨论

3.1 提取剂的选择

本文对圆茄子基质样品分别采用乙腈、正己烷、正己烷-丙酮(2:1, v/v)进行提取,发现提取效率相差不大,最终选用了乙腈提取样品,因提取液中的杂质少。

3.2 净化方法的选择

借鉴文献^[8-13]的净化方法,本文分别考察了直接上样、石墨炭黑氨基串联柱、弗罗里硅柱、氧化铝柱等净化方法。氧化铝柱对氟啶脲的吸附性强,用正己烷-丙酮(1:1, v/v)不能将其直接洗脱下来;直接上样干扰大,增加了后续工作的复杂性。采用弗罗里硅土固相萃取小柱净化,正己烷-丙酮(1:1, v/v)可将氟啶脲洗脱下来,得到满意的回收率。结果见表 1。

采用石墨炭黑氨基串联柱固相萃取小柱净化,乙腈和甲苯的比例对结果影响不大,考虑到快速环保等因素故选择乙腈:甲苯(3:1, v/v)将氟啶脲洗脱下来,得到满意的回收率。结果见表 2。

表 1 弗罗里硅柱淋洗液的选择(n=3)
Table 1 Selection of elutriant used in Florisil column(n=3)

正己烷:丙酮	100:0	9:1	1:1
回收率(%)	55	65	111

表 2 石墨炭黑氨基串联柱淋洗液的选择(n=3)
Table 2 Selection of elutriant used in Graphite carbon amino series column(n=3)

乙腈:甲苯	3:1	3:2	1:1
回收率(%)	88	85	90

3.3 色谱条件的选择

氟啶脲在气相色谱上为双峰, 采用程序升温可将样品中的杂质很好地祛除, 将干扰降到最低。

3.4 线性范围

分别对 0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2.0 mg·L⁻¹ 系列质量浓度的氟啶脲标准溶液进行测定, 以氟啶脲的峰面积 Y 对质量浓度 X(mg·L⁻¹)绘制标准曲线, 得到的线性方程为 Y=5732.1X-164.14, 相关系数 r 为 0.9997, 表明在 0.05~2.0 mg/L 范围内有良好的线性关系。以信噪比(S/N)=3 计算, 方法的检出限 为 0.001 mg·L⁻¹。依据(S/N)=10 计算定量

限为 0.004 mg·L⁻¹。

3.5 加标回收率和精密度

在圆茄子中分别添加 0.05、0.1、1.0 mg·L⁻¹ 的氟啶脲标准品, 进行添加回收率实验, 每个添加水平重复测定 3 次, 外标法定量, 实验结果见表 3。氟啶脲的气相色谱图见图 1, 样品基质添加谱图见图 2。

表 3 氟啶脲在圆茄子上的添加回收率(n=3)
Table 3 Recoveries of chlorfluazuron in round eggplant (n=3)

净化柱名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	精密度 (%)
弗罗里硅柱	0.05	113.2±8.8	7.78
	0.2	113.8±7.9	6.94
	2.0	105.4±4.5	4.29
石墨炭黑氨基串联柱	0.05	87.4±5.3	5.31
	0.2	89.6±6.1	6.76
	2.0	87.5±5.0	5.72

4 结 论

本实验采用乙腈提取圆茄子中的氟啶脲, 分别用弗罗里硅柱和石墨炭黑氨基串联柱进行净化, 利用毛细管柱气相色谱法作为检测手段, GC-ECD

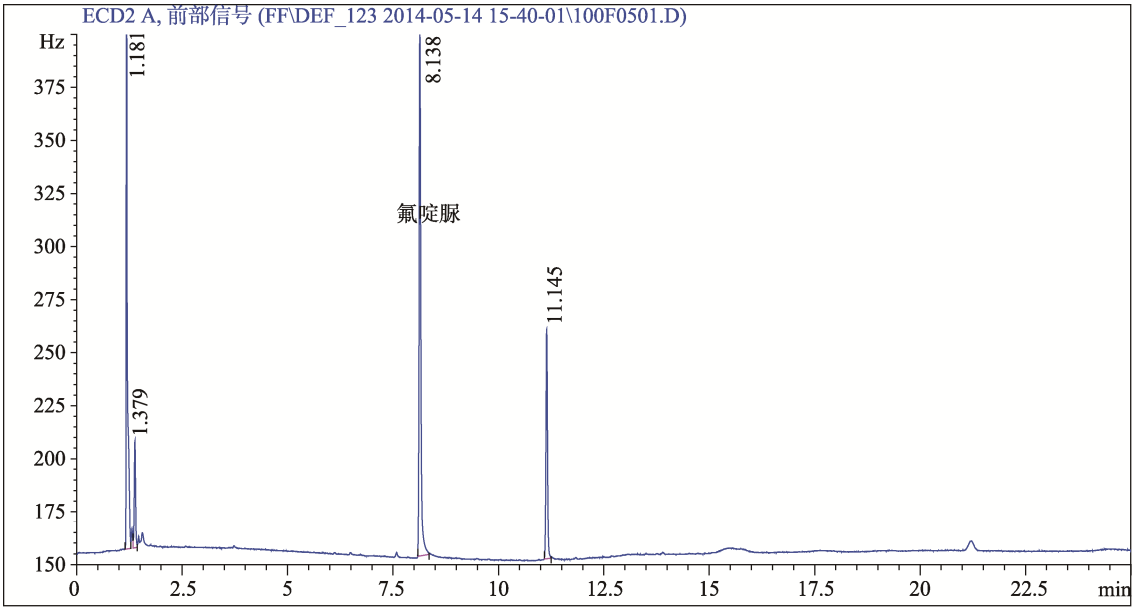


图 1 氟啶脲标品的气相色谱图
Fig.1 Gas chromatogram of chlorfluazuron standard

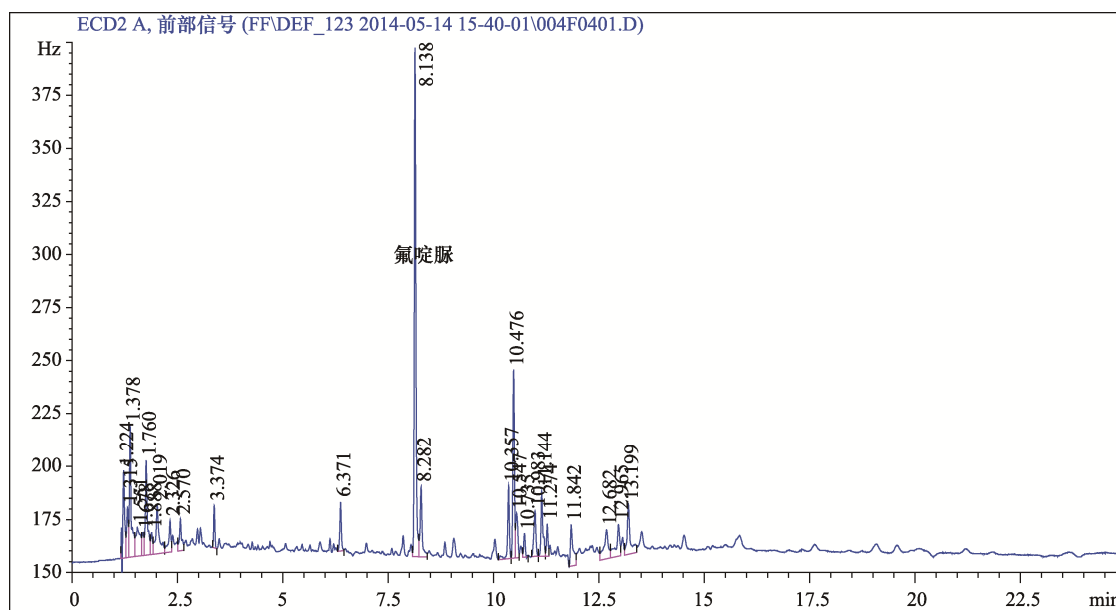


图2 圆茄子的基质样品添加气相色谱图

Fig. 2 Gas chromatogram of sample

进行定性定量。弗罗里硅柱比石墨炭黑氨基串联柱节省溶剂,不需要大体积上样,两种净化方法的平均回收率为82.38%~122.04%,相对标准偏差为4.29%~7.78%,都符合我国农药残留检测要求。

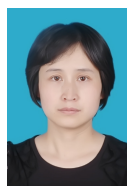
参考文献

- [1] 杜利君, 宋洁, 张丽娜, 等. 高效液相色谱法测定食品中氟啶脲的残留量[J]. 色谱, 2011, 29(12): 1240-1243.
Du LJ, Song J, Zhang LN, *et al.* Determination of chlorfluazuron residue in foods by high performance liquid chromatography[J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(12): 1240-1243.
- [2] GB 2763-2012 食品中最大农药残留限量[S].
GB 2763-2012 National food safety standard Maximum residue limits for pesticides in food [S].
- [3] SN/T2095-2008 进出口蔬菜中氟啶脲残留量检测方法 高效液相色谱法[S].
SN/T2095-2008 Import and export of chlorfluazuron residues in vegetables by high performance liquid chromatography detection method[S].
- [4] GB/T19648-2006 水果和蔬菜中500种农药残留的测定[S].
GB/T19648-2006 Determination of pesticide residues in 500 kinds of fruits and vegetables[S].
- [5] 全国农药残留试验研究协作组. 农药残留量实用检测方法手册(第二卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
National Cooperative Research Group on Pesticide Residues tri-
- als. Pesticide residues and practical detection method Manual(Volume II) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [6] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册(第一卷)[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995.
Ministry of Agriculture. Pesticide residue detection method practical manual (Volume I) [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1995.
- [7] 何红梅, 吴俐勤, 章虎, 等. 蔬菜中苯甲酰脲类药物残留的测定方法研究[J]. 分析化学, 2006, 34(10): 1379-1383.
He HM, Wu LQ, Zhang H, *et al.* Study on the determination of benzoyl urea drug residues in vegetables [J]. Chem Anal, 2006, 34(10): 1379-1383.
- [8] 丁慧瑛, 谢文, 周召千, 等. 蔬菜中11种苯甲酰脲类农药残留的液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 970-974.
Ding HY, Xie W, Zhou ZQ, *et al.* Tandem mass spectrometry method for the determination of 11 benzoylurea pesticide residues in vegetables by liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(8): 970-974.
- [9] 傅若农. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Fu RN. Chromatographic analysis of sample treatment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [10] 夏耀民, 鲁艳辉, 申君, 等. 30%氟啶脲·溴虫脲SC对甘蓝小菜蛾的田间防效[J]. 湖北农业科学, 2013, 23(12): 5764-5766.

- Xia YM, Lu Y H, She J, *et al.* The control effect of 30% chlorfluazuron, chlorfenapyr SC on cabbage diamondback moth[J]. Hubei Agric Sci, 2013, 23(12): 5764–5766.
- [11] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 19–81.
- Liu HW. GC method and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 19–81.
- [12] 杨挺, 赵莉, 赵健, 等. 农药, 高效液相色谱法测定萝卜中定虫隆残留量[J]. 农药, 2007, 46(6): 407–408.
- Yang T, Zhao L, Zhao J, *et al.* Determination of radish in high performance liquid chromatography of chlorfluazuron residue[J]. Agrochemicals, 2007, 46(6): 407–408.
- [13] 吕平, 杜国冬, 韦丽君, 等. 高效液相色谱法测定东盟水果中氟啶脲残留量[J]. 食品科学, 2012, 12(6): 5764–5766.
- Lu P, Du GD, Wei LJ, *et al.* Determination of residue of chlorfluazuron ASEAN in fruits by high performance liquid chromatography[J]. Food Sci, 2012, 12(6): 5764–5766.
- [14] 夏耀民, 鲁艳辉, 申君, 等. 30%氟啶脲·溴虫脲悬浮剂的研制[J]. 广东农业科学, 2014, 2(1): 79–81.
- Xia YM, Lu Yh, Shen J, *et al.* Development of chlorfluazuron, chlorfenapyr suspension agent 30%[J]. Guangdong Agric Sci, 2014, 2(1): 79–81.
- [15] 张天澍, 章巧利, 习育艺, 等. 氟啶脲对甜菜夜蛾生长繁殖的亚致死效应[J]. 上海农业科学, 2014, 30(1): 1–4.
- Zhang TP, Zhang QL, Xi YY, *et al.* Chlorfluazuron growth and reproduction of the sublethal effects of the beet armyworm[J]. Shanghai Agric Sci, 2014, 30(1): 1–4.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



王洁莲, 硕士, 主要研究方向为农产品质量安全检验。
E-mail: agilent2006@163.com