

# 小麦植株中啶虫脒残留的气相色谱分析方法的建立

李广领<sup>1</sup>, 王建华<sup>1</sup>, 陈锡岭<sup>1</sup>, 武予清<sup>2</sup>, 李金丽<sup>1</sup>, 肖娜娜<sup>1</sup>

(1. 河南科技学院 河南 新乡 453003; 2. 河南省农业科学院 河南 郑州 450002)

**摘要:** 为了确定啶虫脒的合理拌种剂量,有效防控小麦生育后期害虫危害,系统研究了小麦植株中啶虫脒残留的检测方法。研究确立了乙腈振荡提取、弗罗里硅土小柱净化小麦植株样本中啶虫脒残留的样本前处理方法,建立了色谱柱程序升温、NPD 检测的气相色谱分析方法。检测结果显示,在优化色谱条件下,啶虫脒出峰时间为 10.03 min,在 0.1~200 mg/L 质量浓度范围内线性响应良好,回归方程为  $Y = 3\,678.37X - 3\,595.04$  ( $R^2 = 0.999\,8$ )。啶虫脒在小麦植株中 3 个添加水平的添加回收率范围为 82.73%~119.53%,3 次重复测定值的相对标准偏差介于 1.31%~4.73% 之间。仪器的最小检出量为 0.74 ng,方法的最低检出限为 0.018 mg/kg。试验表明,该方法简便、高效、经济、可靠,适合于小麦植株中啶虫脒残留量的测定。

**关键词:** 小麦植株; 农药残留; 啶虫脒; 气相色谱法; 检测

中图分类号: S482.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-7091(2012)03-0231-03

## Determination of Acetamiprid Residues in Wheat Plants by GC-NPD

LI Guang-ling<sup>1</sup>, WANG Jian-hua<sup>1</sup>, CHEN Xi-ling<sup>1</sup>, WU Yu-qing<sup>2</sup>, LI Jin-li<sup>1</sup>, XIAO Na-na<sup>1</sup>

(1. Henan College of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;

2. Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** In order to confirm the reasonable acetamiprid dose to control later wheat pests, the analysis method of acetamiprid residue in wheat plants has been studied systematically. And a method for determination acetamiprid residue in wheat plants have been developed by solid phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography. Wheat plant samples was firstly shacking extracted in acetonitrile, then purified and concentrated by florisil solid phase extraction cartridge. The detection of acetamiprid was performed by GC-NPD using capillary program rising temperature and NPD detector. Under the optimal conditions, the retention time of acetamiprid was 10.01 minutes, the calibration curves showed good linearity ( $Y = 3\,678.37X - 3\,595.04$ ,  $R^2 = 0.999\,8$ ) from 0.1 mg/L to 200 mg/L concentration of acetamiprid, the recoveries at the three spiked concentration levels ranged from 82.73% to 119.53%, and the relative standard deviations (RSDs) for blank sample spiked with standard were in the range of 1.31% to 4.73%. The detection limit of acetamiprid was 0.74 ng and the lowest concentration detected was 0.018 mg/kg in wheat plants. The results indicated that the method is simple, efficient, economical and reliable, and it's suitable for the determination of acetamiprid residues in wheat plants.

**Key words:** Wheat plants; Pesticide residues; Acetamiprid; Gas Chromatography; Determination

啶虫脒 (acetamiprid) 是 1996 年日本曹达公司继吡虫啉和烯啶虫胺后开发并商品化的第 3 个氯化烟碱类杀虫剂<sup>[1]</sup>, 化学名为 E-N<sup>1</sup>-[(6-氯-3-吡啶)-甲基]-N<sup>2</sup>-氰基-N<sup>1</sup>-甲基乙酰胺, 分子量为 222.68, 属烟碱型乙酰胆碱 (AchR) 型氯化烟碱类杀虫剂<sup>[2]</sup>, 兼具触杀、胃毒作用。目前, 啶虫脒被广泛应用于小

麦孕穗至灌浆期前后蚜虫和吸浆虫的防治<sup>[3]</sup>, 但每年该时期蚜虫和吸浆虫严重危害的现象仍很普遍。常规啶虫脒剂型的使用方法主要是喷雾和拌种, 喷雾主要用于中后期害虫的防控, 需要另外投入劳动力, 因此, 在农村劳动力日益紧张的今天, 拌种则较受广大农民的欢迎, 并且有望发展成为今后的主要

收稿日期: 2012-03-19

基金项目: 农业部农业公益性行业科研专项 (200803002-6)

作者简介: 李广领 (1976-), 男, 河南平顶山人, 讲师, 硕士, 主要从事农药残留分析研究。

通讯作者: 陈锡岭 (1962-), 男, 河南安阳人, 教授, 硕士, 主要从事农药毒理学研究。

施药方法<sup>[4-5]</sup>。但因小麦生长周期长,拌种用药剂量很难把握,如果能建立一种有效的方法,明确小麦生长的几个关键生育期植株中的啶虫脒残留量,必将能为啶虫脒的拌种使用提供科学指导。目前,采用气相色谱法(GC)测定啶虫脒在小麦植株中的残留,国内外尚无报道<sup>[6-9]</sup>。为此,本研究室对采用气相色谱法测定啶虫脒在小麦植株中的残留进行了探讨,旨在为该药在小麦植株中的残留测定和作为拌种剂应用于小麦生产提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器设备

Clarus-500 气相色谱仪(美国 PE 公司),MTN-2800D 氮吹浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司),TA2004N 十万分之一分析天平(上海精密科学仪器有限公司),RE-52 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),BS-1EA 数显振荡培养箱(金坛市杰瑞尔电器有限公司),ASE-12 固相萃取装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司)等。

### 1.2 试剂与材料

乙腈、氯化钠、无水硫酸钠等购于天津科密欧化学试剂开发中心,均为 AR 级;丙酮为色谱纯;纯度 99.9% 的啶虫脒标准样品购于国家标准物质研究中心(样品编号为 GBW <E>060980);佛罗里硅土 SPE 小柱(200 mg/3 mL)购于大连思谱精工有限公司;20% 啶虫脒 WP 为河南省普朗克生化工业有限公司产品;孕穗期小麦植株样品采自河南科技学院试验田。

### 1.3 试验方法

1.3.1 气相色谱条件的探索与优化 气相色谱分析以中等极性 SUB<sup>TM</sup>-5 型毛细管柱(30 m × 0.53 mm、1 μm 涂膜厚度)为分析柱,NPD 为检测器。分别设置进样口、色谱柱、检测器各部分温度和载气流速等多组参数组合,以合适质量浓度的啶虫脒标准溶液进样,逐步优化色谱条件,确定最佳的色谱分离、分析条件。

1.3.2 样品添加回收率试验 采集试验田对照区(当季及前季均未施用过啶虫脒及氯化烟碱杀虫剂)小麦植株样品,剪成 0.5 cm 长的小段,准确称取 10.0 g 混匀样品 3 份,按 0.01、0.05、0.1 mg/kg 的添加水平添加啶虫脒标准样品,得模拟残留样本。在啶虫脒残留样本中加入 50 mL 乙腈振荡提取 30 min,抽滤后加入 10 mL 饱和氯化钠溶液萃取,有机相用无水硫酸钠干燥后减压浓缩至近干,用丙酮定容至 1 mL。再将提取液上佛罗里硅土 SPE 小柱,以石油醚/丙酮(V:V=3:2)淋洗净化,洗脱液经浓缩

后,再用丙酮定容至 1 mL,以优化的色谱条件进样分析。最后用 PerkinElmer<sup>R</sup> Chromatography software total-chrom Workstation 数据处理系统处理色谱图数据,根据加标量和检测量分别计算添加回收率和 3 次平等测定值的相对标准偏差。另取空白样本采用与上述完全相同的方法制备分析样品,以明确样本空白。

1.3.3 实际样品的检测 采集试验田啶虫脒处理区(拌种剂量为每千克小麦种子 1.875 g 的 20% 啶虫脒 WP)小麦植株样品,按添加回收率试验中的样品前处理程序进行处理,得样品检测溶液,在优化的色谱条件下进样分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 啶虫脒标准样品的 GC-NPD 分析条件

试验发现,设置色谱柱温度程序:初温 180℃(保持 1 min),以 30℃/min 升至 250℃(保持 2 min),再以 25℃/min 升至 280℃(保持 6 min);进样口 290℃,检测器 300℃; $F_{N_2} = 2$  mL/min、 $F_{H_2} = 2$  mL/min、 $F_{air} = 100$  mL/min,分流比 5.7:1,尾吹气流速 30 mL/min,以 1 μL 为进样量,经 SUB<sup>TM</sup>-5 型柱分离、NPD 检测,可得啶虫脒稳定的出峰效果,出峰时间为 10.03 min(图 1)。

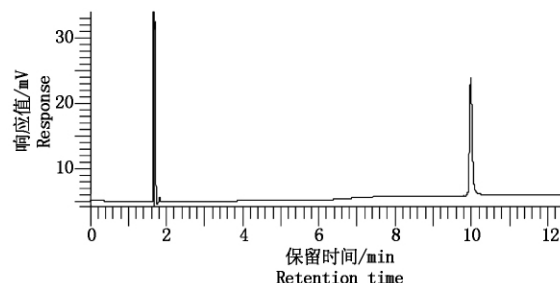


图 1 优化色谱条件下啶虫脒标准品的色谱分析结果  
(保留时间 10.03 min)

Fig.1 Chromatogram of acetamiprid under the optimal chromatographic conditions( Rt = 10.03 min)

### 2.2 啶虫脒标准样品在 GC-NPD 上的线性范围

将啶虫脒标准样品稀释为 0.1、1、6.25、25、100、200 mg/L 6 个质量浓度,按 2.1 中色谱条件对系列样品分别进样 1 μL,各重复 3 次进样,得对应色谱图,以峰面积(3 次重复平均值)为纵坐标,以进样量为横坐标进行线性回归,得啶虫脒在 0.1~200 mg/L 质量浓度范围内进样量与检测器响应值之间良好的线性响应关系(图 2),回归方程为  $Y = 3678.37X - 3595.04$ ,  $R^2 = 0.9998$ 。

### 2.3 小麦植株中啶虫脒的添加回收率和最低检测浓度

图 3 和图 4 分别为小麦植株空白样本和添加啶虫脒样本的色谱图。从表 1 可以看出,啶虫脒在小麦植株中各添加水平下的回收率均在 80% 以上,3

次重复测定值的相对标准偏差均小于 5% ,说明方法的重复性良好。经测定 ,建立的色谱条件下仪器的最小检出量为 0. 74 ng ,方法的最低检出限为 0. 018 mg/kg ,其检测灵敏度可以满足啶虫脒在小麦植株中残留的定量测定要求。

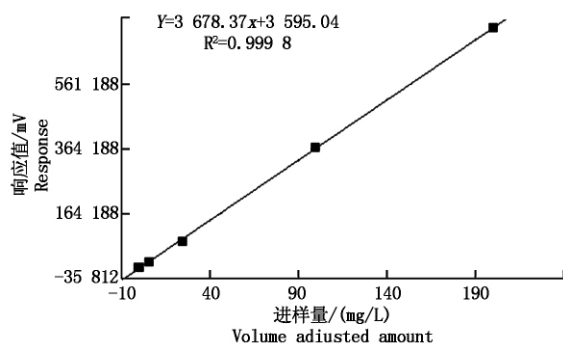


图2 优化色谱条件下不同质量浓度啶虫脒在 GC-NPD 上的响应曲线

Fig.2 The standard curve of acetamiprid under the optimal chromatographic conditions

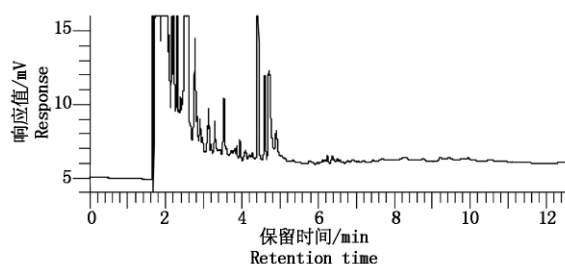


图3 小麦植株空白样本的色谱分析结果

Fig.3 Chromatogram of blank wheat sample

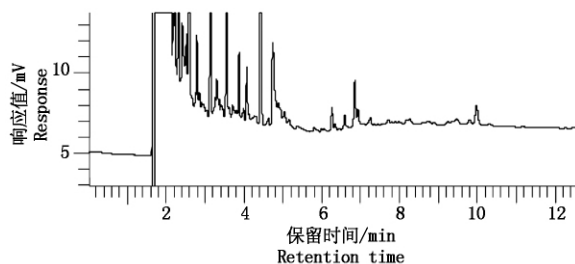


图4 小麦植株中添加啶虫脒(0.01 mg/kg)的色谱分析结果

Fig.4 Chromatogram of acetamiprid in wheat sample( spiked amount 0.01 mg/kg)

表1 啶虫脒标准样品的添加回收率和精密度( n =3)

Tab.1 Recovery ratio and precision of acetamiprid determination( n =3)

| 添加水平/<br>( mg/kg) | 检测值/<br>( mg/kg)  | 平均回收率/%<br>Average<br>recovery ratio | 相对标准偏差<br>/% RSD |
|-------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|
| Spiked level      | Recovery          |                                      |                  |
| 0.1               | 0.119 5 ± 0.001 4 | 119.53                               | 1.31             |
| 0.05              | 0.041 4 ± 0.001 1 | 82.73                                | 2.30             |
| 0.01              | 0.009 4 ± 0.001 7 | 93.67                                | 4.73             |

## 2.4 实际样品中啶虫脒的检测结果

对田间采集的小麦植株样本 ,采用本试验建立的色谱分析方法进行啶虫脒残留检测( 图5 ) ,结果

表明 ,从田间采集的小麦样本中检测出了啶虫脒残留 ,色谱图经过色谱数据处理系统处理 ,得到样本中啶虫脒的残留量为 0. 015 mg/kg。

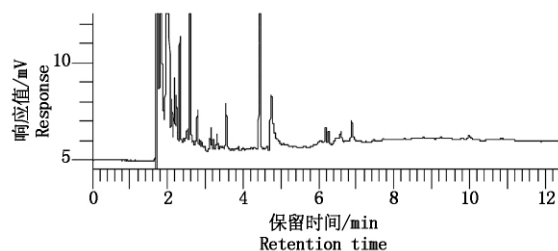


图5 田间采集小麦样本中啶虫脒残留的色谱分析结果

Fig.5 Chromatogram of acetamiprid in field wheat sample

## 3 结论与讨论

采用乙腈振荡提取、弗罗里硅土 SPE 小柱净化小麦植株样本中啶虫脒残留的样本前处理方法 ,建立了重现性好、检测灵敏度高和实用性强的 wheat 植株中啶虫脒残留的 GC-NPD 检测方法。试验证明 ,该样本前处理方法操作简单 ,节约提取试剂 ,提取效率高 ;所建立的色谱检测方法线性范围宽 ,重复性好 ,检测限低。该方法完全可以满足小麦植株中啶虫脒残留量分析检测的要求 ,为研究啶虫脒在小麦上的降解和残留提供了可靠的方法 ,同时也为确定小麦播期啶虫脒的合理拌种剂量、有效防治小麦生长中后期蚜虫和吸浆虫等的危害提供了更为科学的研究思路和技术支持。

## 参考文献:

- [1] 庾 琴,周 华,王 静,等.啶虫脒在环境中的降解代谢及其安全性的研究进展[J]. 农药,2007,46(4):223-226.
- [2] 吴志平,谢成伦,蒋 辉,等.莫比朗防治几种害虫药效试验[J]. 农药,2001,40(7):29-31.
- [3] 李 亮,付晓伟,郭线茹,等.几种药剂对2种麦蚜的室内毒力和田间药效[J]. 河南农业科学,2009(2):71-74.
- [4] 刘新刚,董丰收,王 森,等.不同剂型啶虫脒在棉花和土壤中的残留及降解研究[J]. 农业环境科学学报,2007,26(5):1772-1775.
- [5] 韩晓莉,高占林,党志红,等.不同地区麦长管蚜对氯代烟酰胺类杀虫剂的敏感性[J]. 华北农学报,2007,22(5):157-160.
- [6] 刘保安,徐光军.啶虫脒乳油在烟草及土壤中残留试验研究[J]. 中国烟草科学,2002,23(2):45-48.
- [7] Mateu-Sánchez M, Moreno M, Arrebola F J, et al. Analysis of acetamiprid in vegetables using gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. Analytical Sciences, 2003, 19(5):701-704.
- [8] Seccia S, Fidente P, Barbini D A, et al. Multiresidue determination of nicotinic insecticide residues in drinking water by liquid chromatography with electro sprays ionization mass spectrometry [J]. Analytical Chemical Acta, 2005, 553(1/2):21-26.
- [9] 李广领,姜金庆,王自良,等.气相色谱法检测卷心菜中啶虫脒和吡虫啉残留[J]. 西北农业学报,2010,19(9):71-74.