

高效液相色谱法测定茶叶中噻嗪酮的残留量

汤富彬 楼正云 刘光明 罗逢健 陈宗懋

(中国农业科学院茶叶研究所 杭州 310008)

E-mail: tfb22@sohu.com

摘要 建立了用高效液相色谱法测定茶叶中噻嗪酮农药残留量的方法,样品用乙腈提取,弗罗里硅土柱净化,用乙腈-0.1%磷酸水溶液做流动相,紫外检测器245nm检测,外标法定量。添加浓度在0.05~2.0mg/kg时,平均回收率为84.5~95.4%,相对标准偏差<7.60%,噻嗪酮的最小检出量为0.03mg/kg。该方法的灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留测定的技术要求。

关键词 高效液相色谱;噻嗪酮;茶叶;残留量

中图分类号 0657.3

Determination of Buprofezin Residues in Tea by HPLC

Tang Fubin, Lou Zhengyun, Liu Guangming, Luo Fengjian, Chen Zongmao

(Tea Research Institute China Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310008, China)

Abstract A method for the determination of buprofezin residue in tea was established by HPLC with UV detector. The tea sample is extracted by acetonitrile, cleaned up by Florisil column, eluted by petroleum ether-acetone (8:2, v/v). The samples were separated on TC- C_{18} column, with acetonitrile-water (60:40, v/v) as mobile phase. The samples were detected at 245nm with UV detector. The average recovery of method varies from 84.5 to 95.4% and the relative standard deviation is less than 7.60% when the sample was spiked at 0.05~2.0mg/kg. The lowest detection limit for buprofezin was 0.03mg/kg. The proposed method is characterized by simplicity, higher sensitivity and accuracy.

Key words HPLC; buprofezin; tea; residue

1 引言

噻嗪酮(buprofezin),化学名称为2-特丁亚氨-3-异丙基-5-苯基-3,4,5,6-四氢-2H-1,3,5-噻二嗪-4-酮,又称优乐得、稻虱灵,是日本农药株式会社开发的一种抑制昆虫生长发育的新型选择性杀虫剂,触杀作用强,也有胃毒作用,对飞虱、叶蝉、粉虱有特效^[1]。在我国茶区使用广泛,也是目前我国出口茶叶中严重超标的农药品种之一^[2]。已报道的分析方法有茶叶的GC-NPD方法^[3-5]、粮食、蔬菜的GC-ECD方法^[6]和茶叶的GC-MS方法^[7]。我们研究建立了用高效液相色谱测定茶叶中噻嗪酮残留量的方法,其精密度和回收率均较好,完全能满足日常检测工作的需要。

2 实验部分

2.1 仪器试剂

Shimadzu LC-10AT 高效液相色谱仪,配紫外检测器、柱温箱和N2000色谱工作站(浙江大学智能信息工

程研究所);乙腈(色谱纯),二次重蒸水,磷酸(优级纯)、氯化钠、无水硫酸钠、丙酮、石油醚均为分析纯,丙酮、石油醚重蒸后使用,弗罗里硅土:60~100目,于600℃活化3h,冷却后加5%蒸馏水脱活。

噻嗪酮标准品(纯度99.6%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。

2.2 实验方法

(1)液相色谱法条件:TC- C_{18} 色谱柱(4.6mm i.d. \times 250mm, 5 μ m, Agilent);流动相:乙腈-0.1% H_3PO_4 水溶液(体积比为60:40),流速0.8mL/min;检测波长:245nm;柱温:30℃;进样量10 μ L。在上述条件下测得噻嗪酮的保留时间为:12.5min(图1)。以保留时间定性,外标法定量。

(2)标准溶液的配制:取200mg/L的标准储备液,用乙腈分别配制成质量浓度为0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0mg/L的系列标准溶液,摇匀待用。

(3)样品处理:准确称取2.0g(精确至0.01g)茶叶碎末于100mL具塞锥形瓶中,加入乙腈40mL,超声萃取30min后,过滤入50mL具塞量筒中,加入5%氯

收稿日期:2006-06-08

作者简介:汤富彬(1971-),助研,从事农药残留分析工作。

化钠溶液 20 mL,充分振摇后静置分层,吸取上层(乙腈层)20mL入100mL鸡心瓶中,在35℃水浴中旋转蒸发浓缩干,用2 mL石油醚-丙酮(8:2, v/v)溶解。在玻璃层析柱(Φ1.0cm i.d.×15cm)内依次加入2cm无水Na₂SO₄、3g弗罗里硅土、0.2g活性炭、2cm无水Na₂SO₄。先用10mL石油醚预淋柱子,弃去淋洗液,把2 mL石油醚-丙酮(8:2, v/v)溶解液移入柱中,用30mL石油醚-丙酮(8:2, v/v)淋洗柱子,弃去前6mL,收集以后流出的淋洗液,在35℃水浴中旋转蒸发浓缩干,准确加入1mL乙腈,经0.45 μm微孔滤膜后供HPLC检测。

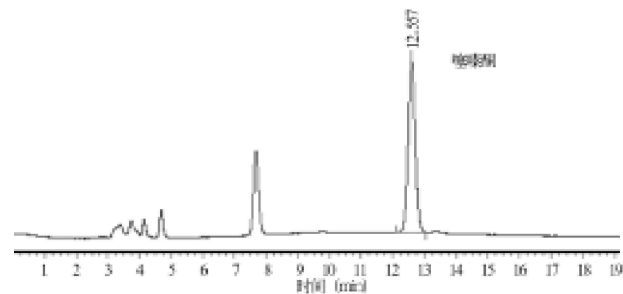


图1 噻嗪酮标准品液谱图

3 结果与讨论

3.1 提取及纯化溶剂的选择

分别用甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯提取样品,结果表明乙腈和丙酮的提取效果最好。但丙酮提取的共提物净化难度大,故选用乙腈作为提取剂。茶叶样品基质复杂,色素干扰大,净化时加入少量的活性炭,用石油醚-丙酮(8:2, v/v)体系淋洗能除去杂质干扰,净化效果好,可得到90%以上的回收率。

3.2 色谱条件的选择

根据紫外光谱扫描可知,在210nm处吸收最大,在245nm有较强的吸收,考虑到210nm处流动相干扰大,故选用245nm作为检测波长。在0.8mL/min流量下,以体积比分别为70:30,60:40,50:50,40:60的乙腈-水溶液为流动相进行洗脱。当体积比为60:40时分离效果较好,出峰时间、峰形适宜,灵敏度较大,乙腈比例下降时,灵敏度下降较大。流动相分别以0.4、0.6、0.8、1.2mL/min的流速进行洗脱时,流速越大时,灵敏度大,但出峰太快,难与杂质峰分离。实验结果显示,在0.8mL/min流量下,体积比为60:40的乙腈-水溶液对噻嗪酮的检测较理想。

3.3 线性范围和最低检测限

用配制的系列标准溶液,分别进样10 μL,平行3次,当噻嗪酮的质量浓度为0.05~2.0mg/L时,其峰高Y与对应的质量浓度X(mg/L)的直线回归方程为 $Y=3855.5x+49.87$,相关系数 $r=0.9998$,液相色谱仪对噻嗪酮的最小检出量为: $3 \times 10^{-10}g$;方法的最低检出浓度为:0.03mg/kg。

噻嗪酮的最小检出量为: $3 \times 10^{-10}g$;方法的最低检出浓度为:0.03mg/kg。

3.4 方法回收率和精密度

在茶叶空白样品中按0.05,0.2,2.0mg/kg 3个剂量分别添加噻嗪酮标准品,重复3次,按上述处理方法和液谱条件测定噻嗪酮的回收率,测定结果如表1所示。其平均回收率分别为84.5%,90.9%,95.4%,相对标准偏差分别为7.60%,4.04%,2.32%。

表1 添加回收率实验结果(n=3)

样品	添加水平(mg·kg ⁻¹)	平均回收率(%)	相对标准偏差(%)
茶叶	2.0	95.4	2.32
	0.2	90.9	4.04
	0.05	84.5	7.60

3.5 方法的优越性

本研究建立了用高效液相色谱检测茶叶中噻嗪酮残留量的方法,能有效检测茶叶中噻嗪酮农药的残留量。本方法是继GC、GC/MS外又一种检测茶叶中噻嗪酮农药残留量的有效方法,其精密度、回收率和检测限均能满足残留检测的要求。

3.6 实际样品分析

采用上述方法测定15份市场茶叶样品,其中2份中测出噻嗪酮农药残留量,其浓度分别为0.123和0.080mg/kg(其中一份见图2)。

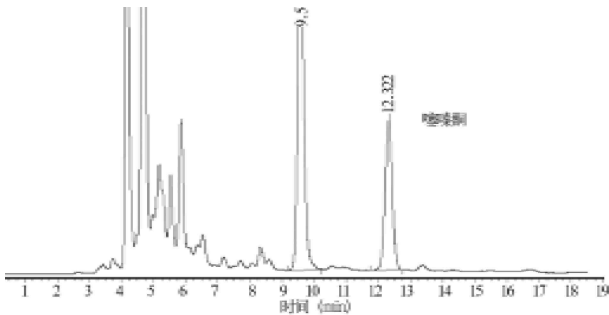


图2 茶叶样品液谱图(噻嗪酮残留量0.123mg/kg)

参考文献

- [1] 朱良天编. 农药. 北京:化学工业出版社, 2004, 183
- [2] 陈宗懋. 我国茶叶中农药残留的研究进展与展望. 中国茶叶, 2001, 23(1):3~4
- [3] 丁慧英, 朱晓雨, 鲍晓霞. 茶叶中噻嗪酮残留量的气相色谱测定. 分析测试学报, 2001, 20(6): 72~74
- [4] 张水坝, 易军, 叶江雷, 等. 气相色谱法测定茶叶中的噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷及三唑磷残留. 色谱, 2004, 22(3): 154~157
- [5] 林金科, 李秀峰. 低农药残留量的乌龙茶种质资源筛选研究. 植物遗传资源学报, 2006, 7(1): 70~73
- [6] GB/T 5009.184-2003
- [5] 李拥军, 黄志强, 戴华, 等. 茶叶中多种农药残留量的气相色谱-质谱分析. 分析测试学报, 2002, 21(2): 78~81