

# 灭幼脲悬浮剂的高效液相色谱分析

孙晓秋 叶志强 钟岩 李月茹 范志先

(吉林农业大学测试中心, 长春 130118)

**摘要** 采用高效液相色谱法, 使用反相色谱柱和紫外检测器, 以二甲基甲酰胺为溶剂, 邻苯二甲酸二丁酯为内标物, 对灭幼脲悬浮剂进行分析测定。方法的标准偏差 0.034, 变异系数 0.52%, 相关系数 0.9999, 回收率 99.1% ~ 100.2%。

**关键词** 灭幼脲 高效液相色谱 内标法 邻苯二甲酸二丁酯

灭幼脲 (mieyouniao) 属苯酰脲类杀虫剂。脲类农药由于热稳定性差、极性产生拖尾等原因, 一般不适合于气相色谱分析。灭幼脲的残留分析和制剂分析通常选用化学方法<sup>[1]</sup>和高效液相色谱法<sup>[1~3]</sup>。本文以二甲基甲酰胺为溶剂, 对分析灭幼脲悬浮剂的反相高效液相色谱内标法进行了研究。

## 实验部分

### 1 仪器与试剂

**仪器** Waters 高效液相色谱仪, 510 型定量输液泵, 490 型紫外检测器, HS 色谱数据工作站, TCM 温度控制仪, U-6K 进样器, 680 型梯度控制器

DU7500 二极管阵列式紫外分光光度计 (美国 BECKMAN 公司)

5DX 傅立叶变换红外光谱仪 (美国 NICOLAT 公司)

QP-5000 气质联用仪 (日本岛津公司)。

**试剂** 甲醇 (光谱纯); 水 (二次蒸馏); 二甲基甲酰胺 (分析纯); 内标物 (邻苯二甲酸二丁酯 (分析纯)); 灭幼脲标准品 (含量 97%)。

### 2 操作条件

**色谱柱** Nova-Pak C<sub>18</sub>, 4μ, 内径 3.9mm × 150mm 的不锈钢柱

**柱温** 20

**流动相** 甲醇 水 = 80 20

**流速** 0.5mm/min

**检测波长** 257nm

**记录纸速** 0.2mm/min

**灵敏度** 2.5AUFS

**进样量** 10μl

**保留时间** 灭幼脲约 5.13min; 邻苯二甲

酸二丁酯约 7.33min

### 3 测定步骤

#### 3.1 内标溶液的配制

称取邻苯二甲酸二丁酯 3.50g, 精确至 0.0001g, 置于 500ml 容量瓶中, 用二甲基甲酰胺溶解并稀释至刻度, 摇匀。

#### 3.2 标准溶液配制

称取灭幼脲标准品 0.025g, 精确至 0.0002g, 置于 50ml 容量瓶中, 用内标溶液溶解并稀释至刻度, 摇匀。

#### 3.3 样品溶液配制

称取灭幼脲悬浮剂试样 0.1g, 精确至 0.0002g, 置于 50ml 容量瓶中, 用内标溶液溶解并稀释至刻度, 摇匀。

#### 3.4 测定

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针相对响应值的重复性, 待相邻两针的灭幼脲与内标物峰面积之比的相对偏差 0.5%, 按照 a. 标样溶液 b. 试样溶液 c. 试样溶液 d. 标样溶液的顺序进行分析。

#### 3.5 计算

根据 a, b, c, d 4 次进样的色谱图, 分别求出 a, d 和 b, c 的灭幼脲与内标物峰面积比的平均值。样品中灭幼脲的质量百分含量 X 按下式计算:

$$X = \frac{\bar{r}_2 \times m_1 \times p}{\bar{r}_1 \times m_2}$$

式中:  $\bar{r}_1$ : 标样溶液中灭幼脲与内标物峰面积之比的平均值

$\bar{r}_2$ : 试样溶液中灭幼脲与内标物峰面积之比的平均值

$m_1$ : 标样的称样量 (g)

$m_2$ : 试样的称样量 (g)

p: 标准品的百分含量 (% , m/ m)

在上述条件下测得灭幼脲悬浮剂的色谱图(图 1)。



图 1 灭幼脲悬浮剂的高效液相色谱图

- 1. 二甲基甲酰胺
- 2. 灭幼脲
- 3. 邻苯二甲酸二丁酯

结果与讨论

1 鉴别试验

对灭幼脲原药或纯品可采用光谱和质谱方法进行鉴别试验

1.1 紫外光谱法

用紫外分光光度计对灭幼脲甲醇溶液 (4.5μg/ ml) 进行扫描, 扫描波长范围 200 ~ 300nm, 1cm 石英皿。max1 = 257nm, 计算 = 2.0 × 10<sup>4</sup>, 灭幼脲属强吸收化合物; max2 = 206nm。拐点位于 229nm 和 304nm。

1.2 红外光谱法

溴化钾压片, 灭幼脲的红外光谱特征:  $\bar{\nu} = 1700.8\text{cm}^{-1}$ ,  $1595.5\text{cm}^{-1}$ ,  $1555.0\text{cm}^{-1}$ ,  $1496.9\text{cm}^{-1}$ ,  $1229.7\text{cm}^{-1}$  为强峰。

1.3 质谱法

直接进样, 200 , 80 / min, 保留时间 5.33min。基峰 153.00。

2 标准曲线和线性关系

按灭幼脲与内标物质量比分别为 1.3、2.7、5.3、10.7、20.3 配成溶液, 在上述色谱条件下, 以灭幼脲与内标物质量比 (M<sub>标</sub>/ M<sub>内</sub>) 为横坐标, 以它们的峰面积比 (A<sub>标</sub>/ A<sub>内</sub>) 为纵坐标绘制标准曲线(图 2)。

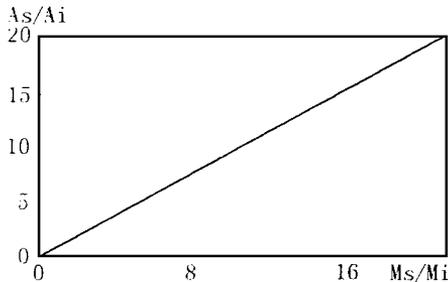


图 2 灭幼脲的线性范围

其相关系数  $r = 0.9999$ , 线性回归方程  $Y = 0.9262x - 0.0024$ 。

3 精密度和准确度

3.1 精密度测定

对同一灭幼脲试样, 在上述色谱条件下重复测定 10 次, 其标准偏差 0.034, 变异系数 0.52%。

3.2 准确度测定

在称 8 份已知含量的灭幼脲悬浮剂试样中定量添加灭幼脲标准品, 在上述色谱条件下进行分析, 测得回收率在 99.1% ~ 100.2% 之间。

4 讨论

由于灭幼脲在甲醇中的溶解度较低, 测定结果往往偏低或重复性差, 改为二甲基甲酰胺做溶剂后, 解决了这个问题。二甲基甲酰胺能够与灭幼脲、内标物和杂质分离。对于紫外光有强吸收的农药测定, 如灭幼脲的测定, 相邻两针响应值的相对偏差外标法一般可控制在 1% 以内, 采用内标法小于 0.5%。本文介绍的灭幼脲反相高效液相色谱内标法, 有较高的准确度、精密度, 是定量分析灭幼脲悬浮剂的较好方法。

参 考 文 献

- [1] 中国农业科学院植物保护研究所等合编. 农药分析(第三版). 北京: 化学工业出版社, 1988, 298 ~ 320
- [2] 王萍, 杨明远, 高斌富. 高效液相色谱法分析水果中的灭幼脲. 农药, 1995, 34(1): 28 ~ 30
- [3] 周振惠, 徐正茵. 灭幼脲 3 号在模拟蔬菜—土壤环境中的分布及迁移. 农药, 1991, 30(1): 9 ~ 10

Determination of Mieyouniao by High Performance Liquid Chromatography

Sun Xiaoqi et al.

(The Center for Test of Jilin Agriculture University, Changchun 130118)

**Abstract:** A method is developed for the determination of Mieyouniao by high performance liquid chromatography on reversed phase chromatographic column with UV - absorbance detector, after extraction with DMF against dibutyl phthalate as internal standard. The standard deviation was 0.034, the coefficient of variation was 0.52%. The recovery was 99.1% ~ 100.2%.

**Key words:** Mieyouniao, HPLC, internal standard method, dibutyl phthalate.

收稿日期: 1998. 4. 30