



公司产品,紫外检测器波长 254 nm,流动相:甲醇+醋酸铵溶液(0.01 mol/L)=75+25,流速 1 mL/min。

#### 1.4 样品处理

桔子去皮,苹果擦去表面泥沙,用匀浆机将果肉打成匀浆,称取 4 g 水果匀浆(精确至 0.01 g)于 10 mL 具塞刻度离心管内,加入 0.2 mol/L 的盐酸,定容至 10 mL。将该具塞刻度离心管置于超声波清洗仪中,超声振荡 10 min。取出离心管,于低速离心机中以 4 000 r/min 离心 5 min,用尖头吸管准确吸取上清液 5 mL 于另一具塞刻度离心管内,加入数滴 10 mol/L 的氢氧化钠溶液,调节 pH 值为 12~13。加入 3 mL 二氯甲烷,混匀,振荡 3 min,于低速离心机中以 1 000 r/min 离心 5 min,分层。用尖头吸管吸取上层水相于另一具塞刻度离心管内,作第 2 次萃取。依法共作 3 次萃取。将 3 次萃取的二氯甲烷过无水硫酸钠脱水,移入 K-D 浓缩器的鸡心瓶内,并用少量二氯甲烷涮洗这 3 个具塞刻度离心管,5×1 mL 二氯甲烷清洗无水硫酸钠,与 3 次提取的二氯甲烷合并,向该鸡心瓶中加入 1 mL 的甲醇,混匀,于 K-D 浓缩器上浓缩至 1 mL,供液相色谱分析。

#### 1.5 测定

取 20  $\mu$ L 试样溶液,过微孔滤膜,注入高效液相色谱仪,记录色谱峰的保留时间和峰高,用保留时间定性,根据峰高,外标法定量。单甲脒标样溶液及试样的色谱图见下页。

#### 1.6 计算

$$X = \frac{2 \times A \times V_1}{V_2 \times m}$$

式中: X—试样中单甲脒的含量, mg/kg;

A—被测定试样溶液中单甲脒的量, ng;

$V_1$ —试样溶液定容体积, mL;

$V_2$ —进样体积,  $\mu$ L;

m—试样质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动相的选择

为将单甲脒与干扰物质分离,必须有合适的分离度( $R_s$ ),分离度受容量因子( $k$ )、选择因子( $\alpha$ )和柱效( $N$ )的控制。用改良流动相的配比来改变  $k$  值以增加分离度是最方便的方法,我们实验了甲醇与 0.01 mol/L 醋酸铵溶液的不同体积比 90/10、85/15、80/20、75/25、70/30。当甲醇比例较高时分离度较低,单甲脒与干扰物不能分离;当甲醇比例较低时,容量因子过高,分离时间长,而且色谱峰宽,最后确定

75/25 的最佳体积比。流动相中的醋酸铵对单甲脒的保留值起着十分重要的作用。流动相中不含有醋酸铵时,单甲脒的保留时间过长,以致很难找到色谱峰。这可能是由于单甲脒为有机碱,C18 固定相上有残留的硅羟基,硅羟基有弱酸性,两者发生了较强的吸附作用。流动相中加入醋酸铵,可削弱这种作用。

### 2.2 紫外检测器波长的选择

单甲脒在紫外区的最大吸收波长为 210 nm,但是此处为多种有机溶剂的最大吸收波长,会影响分析。大量文献报道均选用 254 nm,单甲脒在 254 nm 的响应可以满足分析要求。

### 2.3 校正曲线及最小检出量

用精密天平精确称取单甲脒标样 50 mg(精确至 0.1 mg),甲醇溶解,准确定容至 50 mL,得到浓度为 1 000  $\mu$ g/mL 的单甲脒标样储备液。取此储备液依次稀释,配制浓度分别为 0.2、1.0、5.0、10、50、100 mg/mL 的标样溶液。取标样溶液各 20  $\mu$ L,依照浓度由低到高注入高效液相色谱仪分析。结果依峰高一浓度关系绘制校正曲线,回归方程:  $y = 5527.90 + 847.13x$ ,在 0.2~1 000  $\mu$ g/mL 范围内,线性良好,相关系数 0.999 6。当信噪比为 3/1 时,单甲脒的最小检出量为 2 ng,最低检测浓度为 0.025 mg/kg。

### 2.4 方法的准确度与精密度

选用苹果和柑桔按检出限的 10~50 倍量加标,做两个水平的加标回收试验,以考查方法的准确度和精密度,结果见表 1。

方法的平均回收率为 77.96%~89.17%,变异系数为 4.96%~7.63%,方法的精密度和准确度均达到农残分析方法要求。

### 2.5 试样的测定

将 25% 的单甲脒盐酸盐水剂稀释 1 000 倍,得到 250 mg/kg 的单甲脒盐酸盐水剂,喷施于苹果和柑桔上,一天后测定苹果、柑桔皮和桔肉中单甲脒的含量。结果如下:

柑桔皮 0.665 mg/kg

柑桔肉 未检出

苹果 0.071 mg/kg

利用建立的高效液相色谱方法对北京市出售的水果中的单甲脒残留量作了抽样调查。对河北、山东烟台、广东红江、北京、陕西、福建、湖南出产的 40 份苹果、柑桔检验,除 5 份检出(平均 0.055 mg/kg)外,其余均未检出。

本方法具有简便快速、取样量小、准确度高的特点,可满足常规检测单甲脒在水果中残留量的需要。

是测定水果中单甲脒残留量的特异性方法。

表 1 方法的准确度与精密度

%

加标试样	加标浓度 μg/L	6 次测定的回收率						平均回收率	RSD
苹果	0.5	90.19	75.64	75.20	75.64	79.62	71.49	77.96	7.63
苹果	2.5	93.25	86.96	80.88	81.15	78.21	88.16	84.77	5.65
芦柑	0.5	83.13	74.83	72.84	76.62	79.35	88.37	79.14	5.76
芦柑	2.5	90.75	87.68	93.82	95.00	84.64	83.12	89.17	4.96

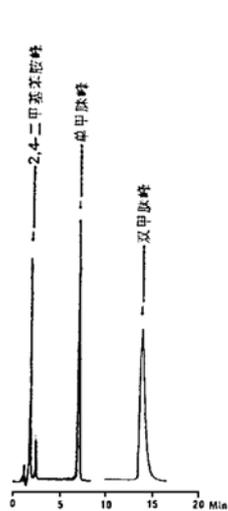
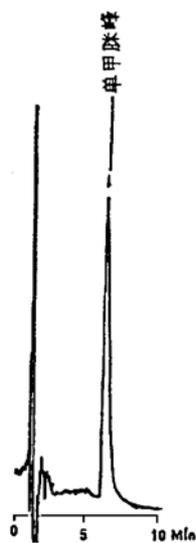


图 1 单甲脒标准溶液的 HPLC 图

图 2 2,4-二甲基苯胺、单甲脒、双甲脒的混标 HPLC 图

图 3 苹果空白试样的 HPLC 图



图 4 苹果加标试样的 HPLC 图

图 5 柑桔空白试样的 HPLC 图

图 6 柑桔加标试样的 HPLC 图

### 3 参考文献

- 1 严巍,等.单甲脒和双甲脒的气相色谱分析.农药,1983,22(1):42
- 2 赵婴荣,等.单甲脒在苹果中残留量的测定.农药,1991,30(5):26
- 3 雷志芳,等.高效液相色谱法测定水体系中 N-(2,4-二甲基苯基)-N'-甲脒盐酸盐.分析化学,1994,22

(8):837

- 4 周振惠,等.单甲脒在土壤和水中残留量的测定.昆虫学研究集刊,1992~1993,第十一集:29
- 5 杜秀英,等.单甲脒和 2,4-二甲基苯胺在大鼠肝脏中的残留分析.环境化学,1995,14(3):258
- 6 雷志芳,等.单甲脒盐酸盐的酸性、中性和碱性水解动力学过程.环境科学学报,1996,16(1):5