

高效液相色谱仪 在农药行业的应用

目录

第1章 前言 1

第2章 解毒唑等六种农药检测 3

2.1 仪器设备及试剂 3

2.2 实验方法 4

2.3 实验结果 5

2.4 结论 11

第3章 氨基甲酸酯类农药的检测 12

3.1 仪器配置 12

3.2 色谱条件 13

3.3 实验结果 13

第4章 草甘膦的检测 16

4.1 仪器配置 16

4.2 色谱条件 16

4.3 实验结果 17

第5章 甲磺隆的检测 18

5.1 仪器配置 18

5.2 实验结果 18

第6章 灭多威肟的检测 19

6.1 仪器配置 19

6.2 实验结果 19

第7章 氟铃脲的检测 20

7.1 仪器配置 20

7.2 实验结果 20



第1章 前言

农药是农业生产过程中不可缺少的助手，使用是保障农民增产保收，促进我国农业发展的重要手段。

当然，农药也是一把“双刃剑”，只有合理使用优质农药才能将其负面影响（如环境污染、农药残留）降至最低。农药生产过程中需对其有效成分、杂质等含量进行检测，以保证产品质量。

根据 NY/T2887-2016 《农药产品质量分析方法确认指南》规定：应对原药中有效成分、杂质、安全剂、稳定剂等其它限制性组分含量的分析方法进行确认。原药和制剂中安全剂、稳定剂等其他限制性组分含量的分析方法确认要求参照制剂中有效成分含量的分析方法确认要求。其中原药中有效成分分析和杂质分析方法确认中均要求使用光谱来对所测组分进行鉴别。

高效液相色谱法是农药分析的重要手段，DAD 作为液相色谱的检测器，可在采集色谱图的同时，实时获得对应光谱图信息，实现 3D 谱图的采集，在农药检测中具有其独特优势：

- 1、DAD 检测器在分析同时可以得到待测物在不同波长下光谱图，当待测物与杂质能完全分离时，可以通过对比待测物质和标准物质光谱图对所测组分进行鉴别。
- 2、DAD 检测器具备随峰快速扫描的特性，在色谱分析的同时能绘制出流出物在每个瞬间的光谱图，当怀疑目标峰中包含了杂质峰时，可以通过比较不同时间点光谱图鉴定色谱峰纯度。
- 3、当通过比较不同时间点光谱图也不易确定色谱峰纯度时，可以通过比较不同波长下相对吸收比来鉴定色谱峰纯度。可以在 DAD3100 色谱图参数的“PDA 峰纯度”中直接读取该值，从而判断色谱峰纯度。
- 4、在进行分析方法研究时，DAD 检测器光谱扫描功能可以帮助确定待测物质的最佳检测波长。
- 5、对于混合物中检测波长不同的几种化合物，DAD 检测器可以在一次进样后，提取多个波长下的色谱图，从而实现对多种化合物同时测定，节约分析时间，降低分析成本。



图 1-1 DAD3100 二极管阵列检测器

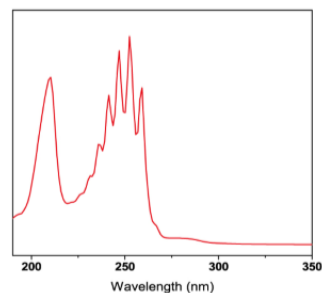


图 1-2 苯的“五指”峰

DAD3100 二极管阵列检测器（以下简称 DAD3100 检测器）是依利特公司凝结二十载智慧结晶，取其精华，并结合市场需要研制而成的，功能齐全、性能稳定、性价比高，并具有其特别优势：

- 1、拥有“色谱仪用二级光谱装置”专利；
- 2、光电隔离的内部格局，以及稳定可靠的散热技术；
- 3、强大的色谱数据工作站，具备完善的分析自动化和审计追踪功能；
- 4、可实现多通道波长检测，采样频率与波长范围可控、光谱库检索、峰纯度计算等先进功能，满足用户检测需求。

鉴于此，依利特仪器公司作为国内高效液相色谱仪生产知名厂家，立足于满足农药分析行业用户需求，结合自身技术应用实力雄厚的特点，为农药分析行业用户提供解决方案，形成了《高效液相色谱在农药行业的应用》。我们希望此应用文集能给广大用户在农药分析方面提供一个参考。



第2章 解毒唑等六种农药检测

本章检测农药包括：解毒唑、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、甲磺隆、吡氟酰草胺、异恶草松。

2.1 仪器设备及试剂

表2-1 推荐HPLC系统配置

序号	名称	数量
1	DAD3100 512 二极管阵列检测器	1 台
2	P3100 高压恒流泵	2 台
3	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 个
4	ZJ-1 阀支架	1 个
5	TD-1-15 型梯度混合器	1 个
6	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 色谱柱	1 支
7	色谱数据工作站+PDA 模块	1 支
8	EClassical 3100 系统工具包	1 套
9	TP3100 溶剂托盘	1 台
10	500mL 溶剂瓶（无色）	2 只
11	AD 适配器，AD 适配器启动包	1 套
12	O3100 色谱柱恒温箱	1 台
14	S3100 自动进样器(选配)	1 台

注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。

表 2-2 常用前处理设备

序号	名称	规格型号
1	溶剂过滤器	1000mL
2	隔膜真空泵	0.08MPa,160W
3	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W
4	精密电子天平	感量为万分之一

表 2-3 主要试剂

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	水	超纯水
3	浓硫酸	-

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶（50mL、1000mL）、移液枪（0~1000 μ L）、移液枪枪头（100 μ L、5mL）、烧杯（100mL）一次性 PVC 手套、一次性口罩等若干。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

解毒唑、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、甲磺隆、吡氟酰草胺、异恶草松单标（10ppm）：取对应样品各 10mg，分别溶于 100g 乙腈中。然后用初始比例流动相（乙腈：水=25:75）稀释到 10ppm。

解毒唑、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、甲磺隆、吡氟酰草胺、异恶草松混合标准品：分别称取解毒唑、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、甲磺隆、吡氟酰草胺、异恶草松各 10mg，一起溶于 100g 乙腈中。然后用初始比例流动相（乙腈：水=25:75）稀释到 10ppm。

2.2.2 色谱条件

流动相：A:乙腈，B:水（pH=2.1），梯度洗脱

色谱柱：Supersil ODS2 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm

进样体积：50 μ L

检测：DAD3100 二极管阵列检测器

流量：1.0 mL/min

柱温：44 $^{\circ}$ C

表 2-4 梯度洗脱表

编号	A%	B%
0	25	75
1.5	30	70
3.0	30	70
13.0	35	65
18.0	35	65
18.1	45	55
25.0	60	40
30.0	65	35
31.0	70	30
35.0	80	20
35.1	90	10
40.0	90	10
40.2	25	75

2.3 实验结果

按照 2.2 中实验方法，取对应单标或者混合标准品注入 EClassical 3100 高效液相色谱系统中，所得实验结果如 2.3.1-2.3.7 所示。

2.3.1 氨氯吡啶酸

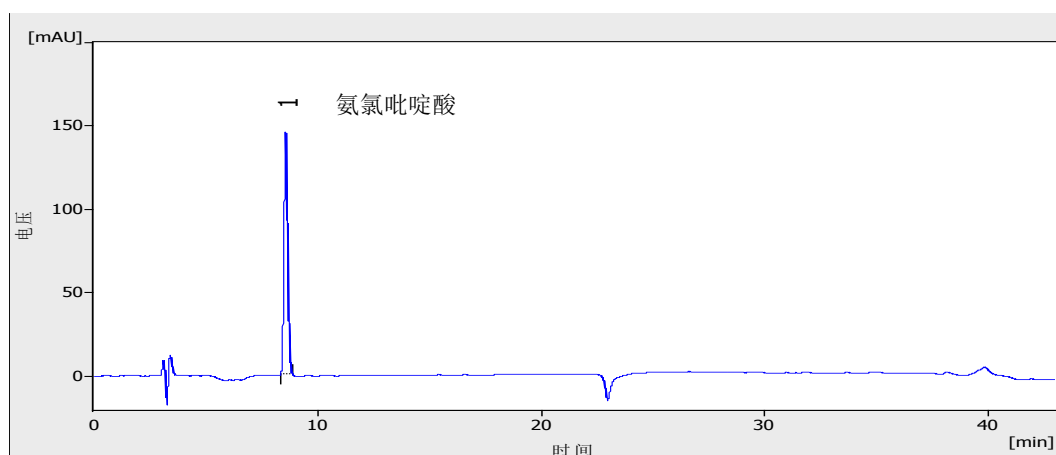


图2-1 氨氯吡啶酸色谱图

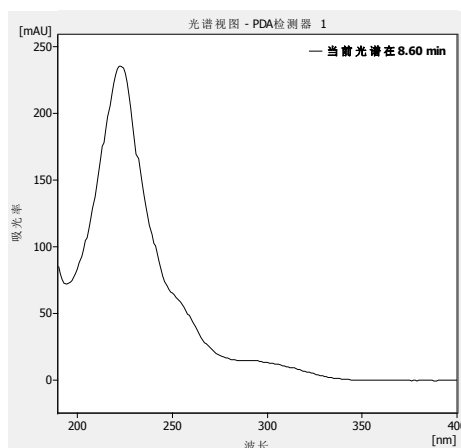


图2-2 氨氯吡啶酸光谱图

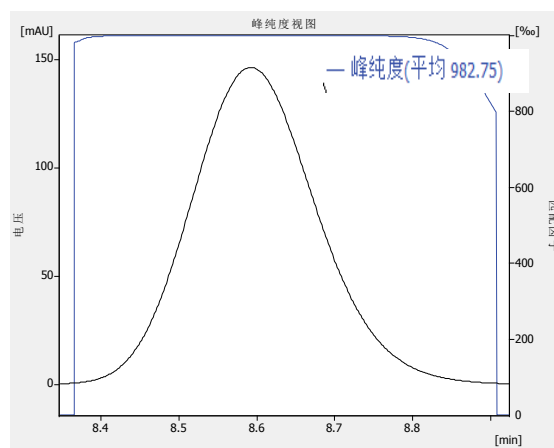


图2-3 氨氯吡啶酸峰纯度视图

由图 2-1 可知有效成分氨氯吡啶酸处无杂质，由 2-3 可知，氨氯吡啶酸峰纯度达到 982.7，说明氨氯吡啶酸色谱峰内未包含杂质峰，无其他杂质峰干扰，符合定量分析要求。

图 2-2 为氨氯吡啶酸光谱图，用于与样品中氨氯吡啶酸光谱图对比，也可以做为判定样品中氨氯吡啶酸色谱峰纯度的依据。

2.3.2 二氯喹啉酸

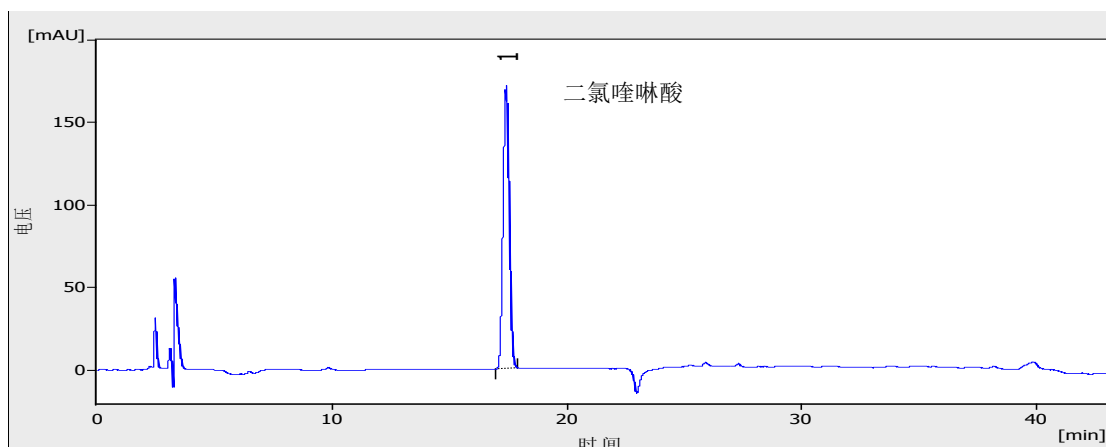


图2-4 二氯喹啉酸色谱图

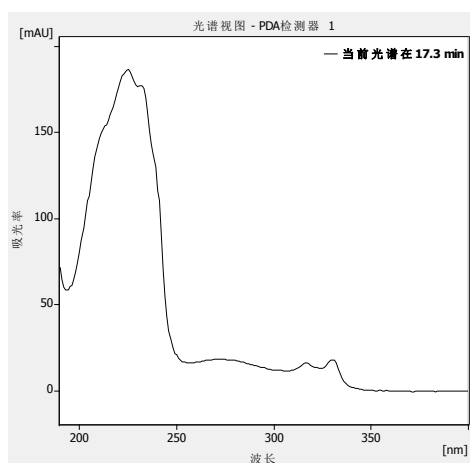


图2-5 二氯喹啉酸光谱图

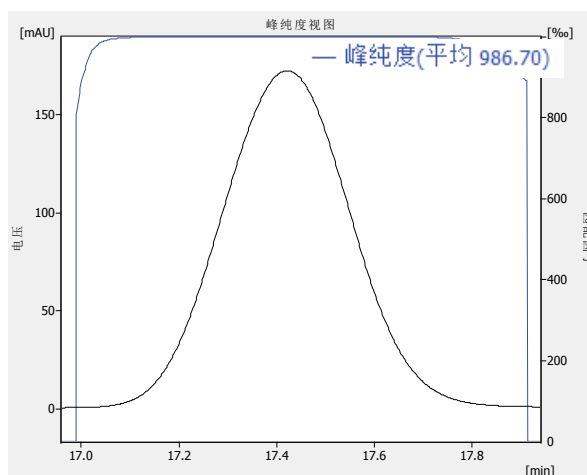


图2-6 二氯喹啉酸峰纯度视图

由图2-4可知有效成分二氯喹啉酸处无杂质,由2-6可知,二氯喹啉酸峰纯度达到986.7,说明二氯喹啉酸色谱峰内也未包含杂质峰,无其他杂质峰干扰,符合定量分析要求。

2.3.3 甲磺隆

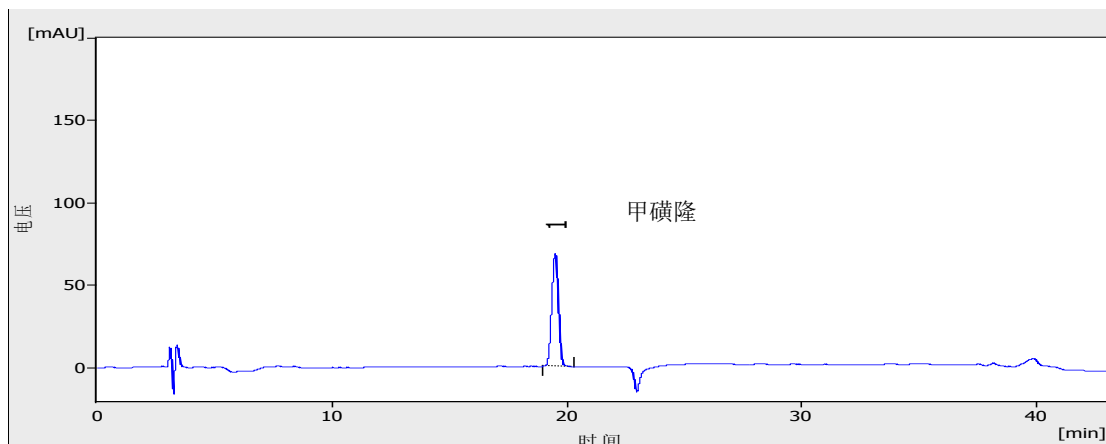


图2-7 甲磺隆色谱图

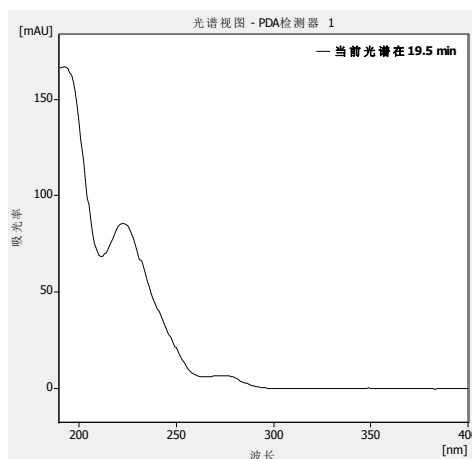


图2-8 甲磺隆光谱图

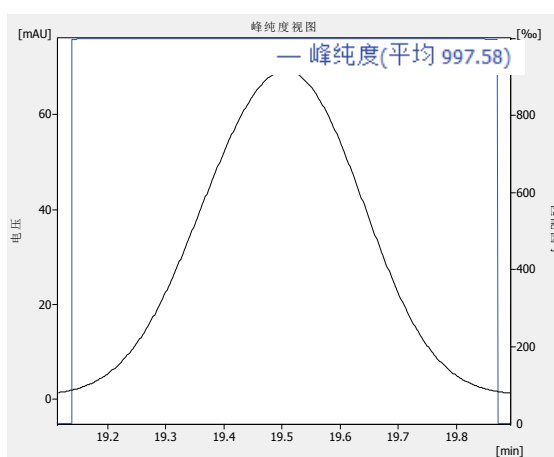


图2-9 甲磺隆峰纯度视图

由图 2-7 可知有效成分甲磺隆处无杂质，由 2-9 可知，甲磺隆峰纯度达到 997.6，说明甲磺隆色谱峰内也未包含杂质峰，无其他杂质峰干扰，符合定量分析要求。

2.3.4 异恶草松

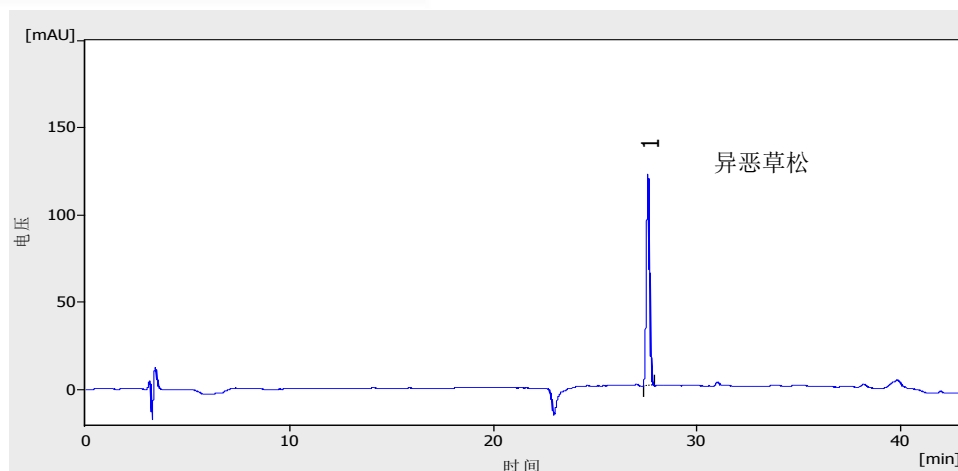


图2-10 异恶草松色谱图

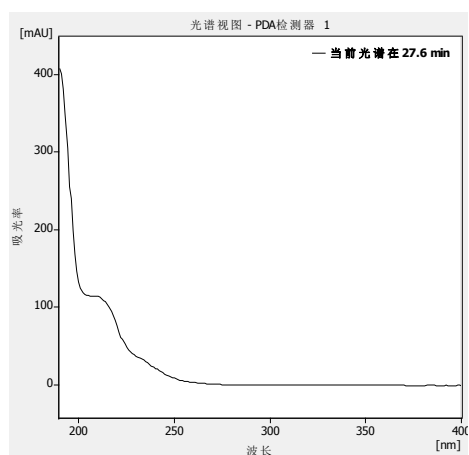


图2-11 异恶草松光谱图

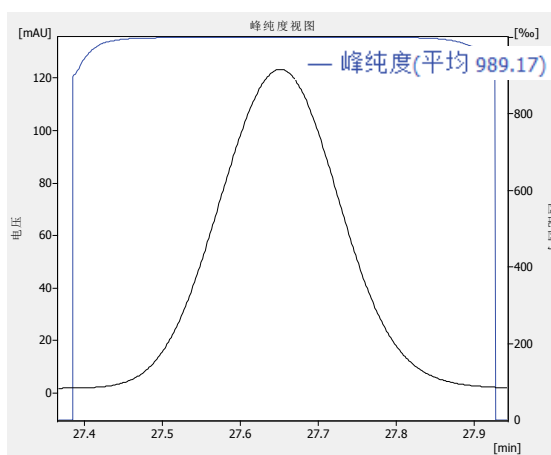


图2-12 异恶草松纯度试图

由图 2-10 可知有效成分异恶草松处无杂质，由 2-12 可知，异恶草松峰纯度达到 989.2，说明异恶草松色谱峰内也未包含杂质峰，无其他杂质峰干扰，符合定量分析要求。

2.3.5 解毒唑

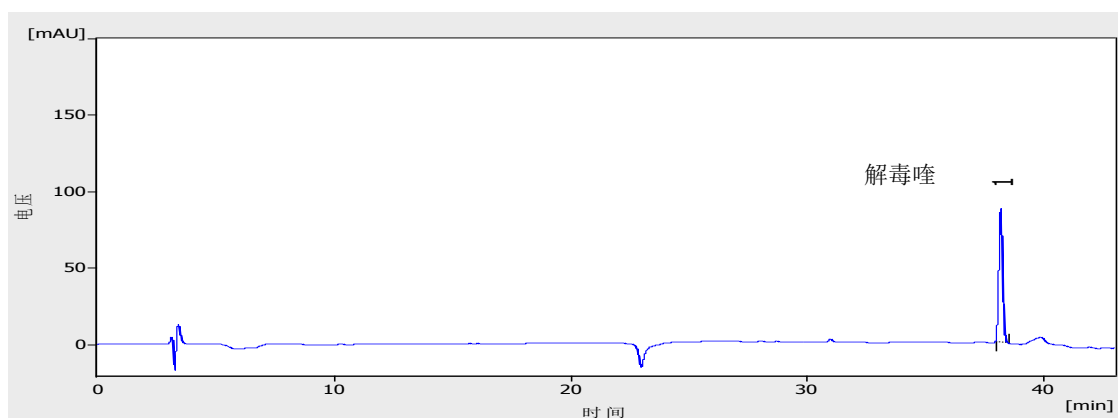


图2-13 解毒唑色谱图

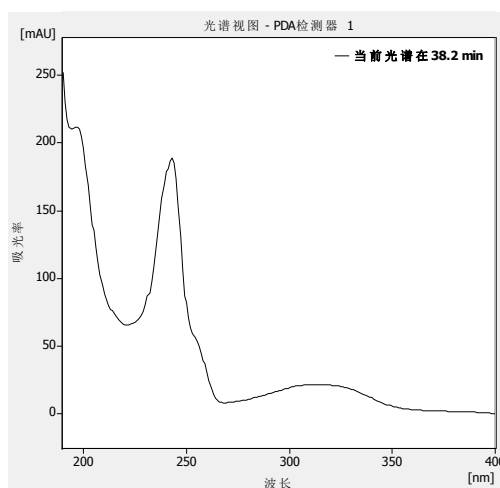


图2-14 解毒唑光谱图

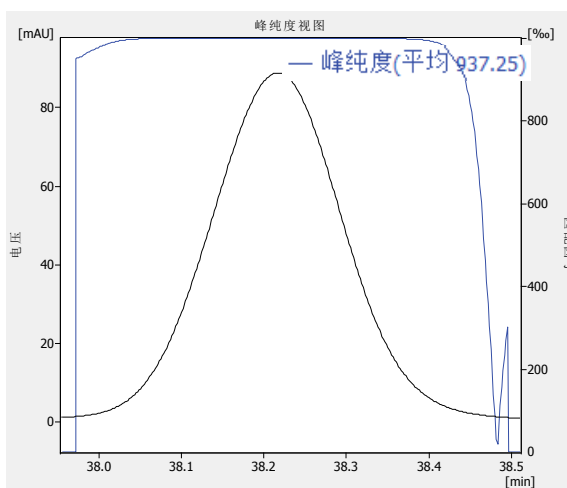


图2-15 解毒唑峰纯度视图

由图 2-13 可知有效成分解毒唑处无杂质，由 2-15 可知，解毒唑纯度达到 937.2，说明解毒唑色谱峰内也未包含杂质峰，无其他杂质峰干扰，符合定量分析要求。

2.3.6 吡氟酰草胺

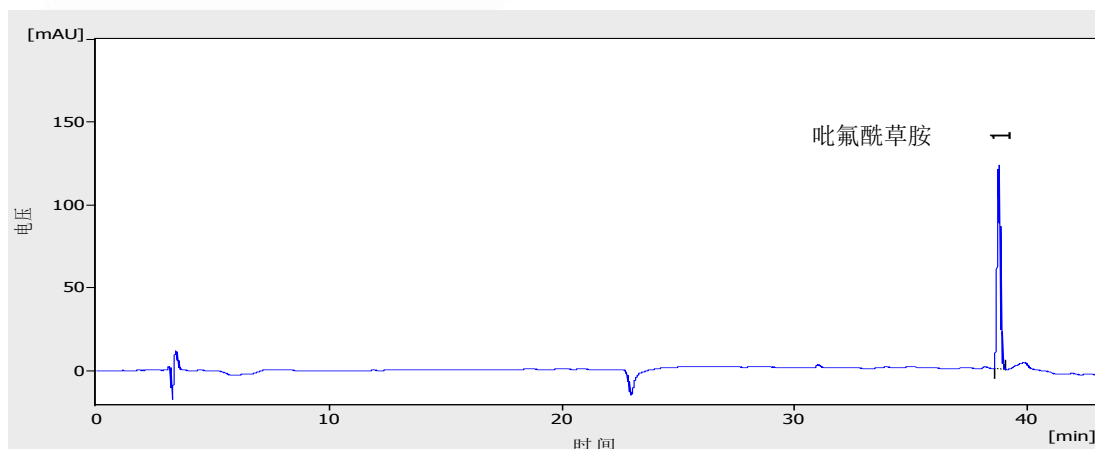


图2-16 吡氟酰草胺色谱图

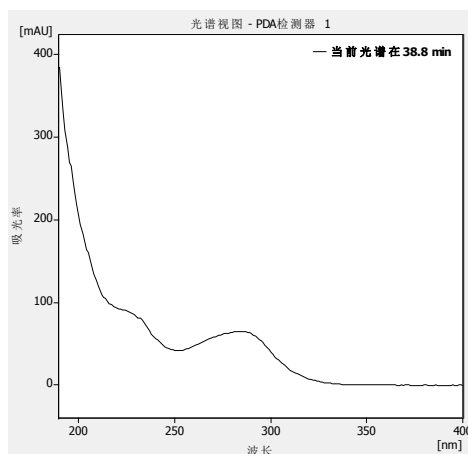
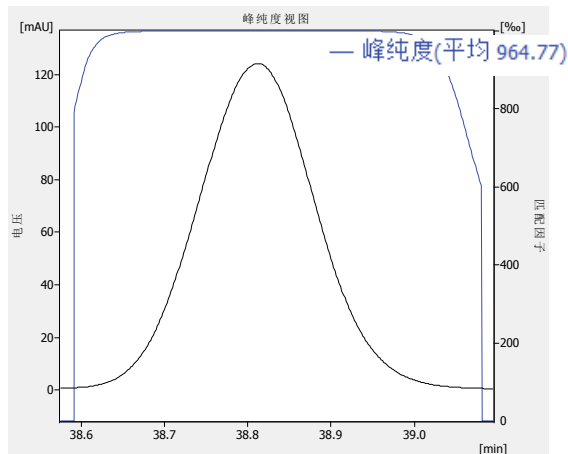


图2-17 吡氟酰草胺光谱图



2-18 吡氟酰草胺峰纯度视图

由图2-16可知有效成分吡氟酰草胺处无杂质，由2-18可知，吡氟酰草胺峰纯度达到964.8，说明吡氟酰草胺色谱峰内也未包含杂质峰，无其他杂质峰干扰，符合定量分析要求。

2.3.7 六种农药混标谱图

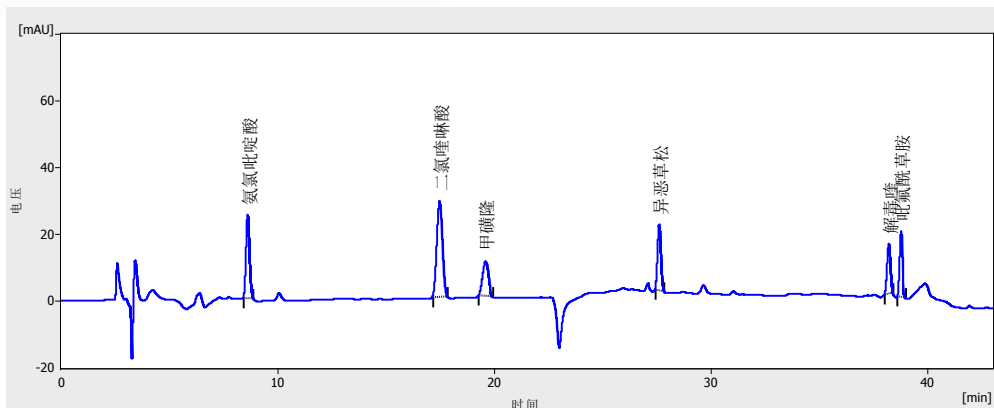


图2-19 六种混合标准品分离色谱图

表2-5 标准品分析色谱参数

编号	物质名称	保留时间 (min)	峰面积 (mAU.min)	PDA 峰纯度	分离度
1	氨基吡啶酸	8.66	25.59	982	-
2	二氯喹啉酸	17.55	29.29	986	22.41
3	甲磺隆	19.68	10.93	997	4.11
4	异恶草松	27.68	20.30	989	19.14
5	解毒唑	38.26	16.46	937	35.00
6	吡氟酰草胺	38.81	20.39	964	1.92

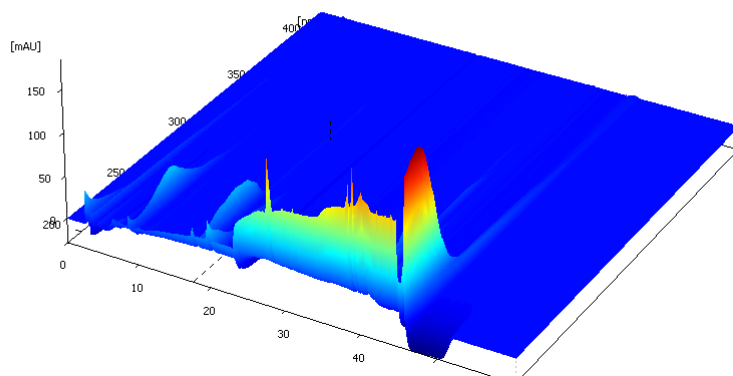


图2-20 六种混合标准品分离3D视图

2.4 结论

使用 EClassical 3100 配 DAD3100 检测器，色谱柱为 Supersil ODS2 分别分析解毒唑、氨基吡啶酸、二氯喹啉酸、甲磺隆、吡氟酰草胺、异恶草松和六种样品混标时，色谱峰型较好，拖尾因子在 0.97-1.21 之间。分析六种混标时，分离度均大于 1.5，可以达到基线分离。

DAD3100 检测器可在采集色谱图的同时，实时获得对应光谱图信息，实现 3D 谱图的采集，可方便地对农药有效成分和杂质组分进行鉴别，在农药检测中具有其独特优势。

第3章 氨基甲酸酯类农药的检测

氨基甲酸酯类农药用作农药的杀虫剂，除草剂、杀菌剂等。其中氨基甲酸酯类杀虫剂以其作用迅速，选择性高，有些品种还具有强内吸性以及没有残留毒性等优点，被广泛使用，并为农业发展提供了可靠保证。

3.1 仪器配置

表 3-1 液相色谱仪标准配置包

序号	名称	数量
梯度系统仪器配置		
1	荧光检测器	1 套
2	P3100 高压恒流泵	2 台
3	TD-1-15 梯度混合器	1 个
4	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 支
5	ZJ-1 阀支架	1 个
6	O3100 色谱柱恒温箱	1 台
7	A/D 适配器	1 台
8	色谱数工作站	1 套
9	TP3100 溶剂瓶托盘	1 个
10	3100 系统工具包	
11	500mL 流动相储液瓶（棕色）、溶剂瓶塞、蓝盖	1 套
12	500mL 流动相储液瓶（透明）、溶剂瓶塞、蓝盖	3 套
柱后衍生系统仪器配置		
13	PD3100 柱后衍生反应器（含启动包）	1 套
14	P3100 高压恒流输液泵	2 台
色谱柱		
15	Elite ACO 氨基甲酸酯类农药分析专用柱	1 支
高级配置（更多功能，人性化配置，工作效率更高）		
16	M3100 溶剂管理器（含进口二元脱气机）	1 台
17	S3100 自动进样器	1 套

注：同等配置高效液相色谱仪亦可，具体情况请来电咨询

3.2 色谱条件

流动相：水：甲醇（梯度）

表 3-2 梯度洗脱表

时间(min)	A（水%）	B（甲醇%）	梯度
0	85	15	1
9	50	50	1
16	10	90	0
19	10	90	1
19.1	85	15	0
28	85	15	0

色谱柱：Elite ACO 氨基甲酸酯类农药分析专用柱 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm

流速：1.0mL/min

检测器：荧光检测器 FLD

检测波长：激发波长：330nm；发射波长：465nm

进样量：10 μ L

柱温：42 $^{\circ}$ C

3.3 实验结果

3.3.1 典型谱图

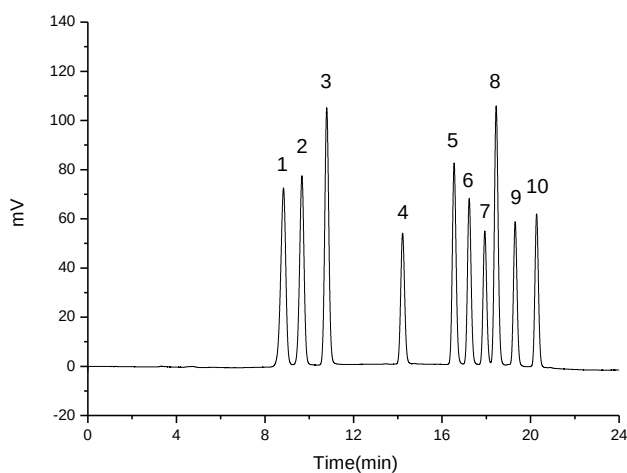


图 3-1 氨基甲酸酯类农药 10 种标准品谱图

1. 涕灭威亚砷 Aldicarb sulfoxide; 2. 涕灭威砷 Aldicarb sulfone ; 3. 灭多威 methomyl; 4. 3-羟基克百威 3-hydroxy carbofuran; 5. 涕灭威 Aldicarb; 6. 速灭威 Metolcarb; 7. 克百威 Carbofuran; 8. 甲萘威 Carbaryl; 9. 异丙威 Isoprocarb; 10. 仲丁威 Fenobucarb

3.3.2 重复性测试

连续进样 7 次，重复性测试结果如下：

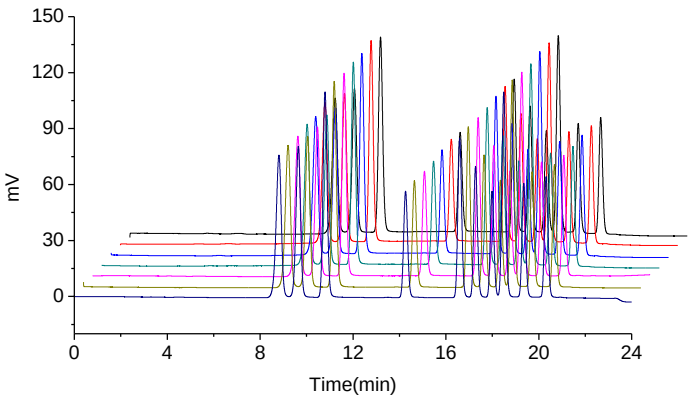


图 3-2 10 种氨基甲酸酯连续进样谱图叠加重叠谱图

表 3-3 标准品连续进样 7 次重复性数据

编号	名称	保留时间 RSD 值	峰面积 RSD 值
1	涕灭威亚砷	0.21%	1.38%
2	涕灭威砷	0.23%	1.17%
3	灭多威	0.21%	1.14%
4	3-羟基克百威	0.16%	0.99%
5	涕灭威	0.09%	0.98%
6	速灭威	0.08%	1.00%
7	克百威	0.08%	1.00%
8	甲萘威	0.07%	1.00%
9	异丙威	0.08%	0.80%
10	仲丁威	0.08%	1.18%

3.3.3 线性范围

10 种氨基甲酸酯在 0.05~10.0mg/L（测试浓度）范围内具有良好的线性相关性。

表 3-4 10 种氨基甲酸酯线性相关性

峰号	名称	线性方程	线性相关系数
1	涕灭威亚砷	$Y=104.07x-4.6139$	$R=0.9999$
2	涕灭威砷	$Y=106.47x-4.5611$	$R=0.9999$
3	灭多威	$Y=140.42x-5.1506$	$R=0.9999$
4	3-羟基克百威	$Y=70.005x-2.9517$	$R=0.9999$
5	涕灭威	$Y=105.33x-4.2844$	$R=0.9999$
6	速灭威	$Y=84.315x-3.3494$	$R=0.9999$
7	克百威	$Y=57.280x-2.8600$	$R=0.9999$
8	甲萘威	$Y=122.17x-3.9678$	$R=0.9999$
9	异丙威	$Y=68.789x-2.7711$	$R=0.9999$
10	仲丁威	$Y=61.055x-3.1133$	$R=0.9999$

3.3.4 方法最低检出和最低定量限

以 3 倍信噪比峰高对应的浓度换算为方法检出限，以 10 倍信噪比峰高对应的浓度换算为方法定量限。

表 3-5 三倍信噪比计算检出限

峰号	名称	峰高(mV)	检出限(mg/L)
1	涕灭威亚砷	0.43	0.03
2	涕灭威砷	0.44	0.03
3	灭多威	0.55	0.02
4	3-羟基克百威	0.29	0.04
5	涕灭威	0.45	0.03
6	速灭威	0.38	0.03
7	克百威	0.29	0.05
8	甲萘威	0.59	0.02
9	异丙威	0.35	0.03
10	仲丁威	0.34	0.04

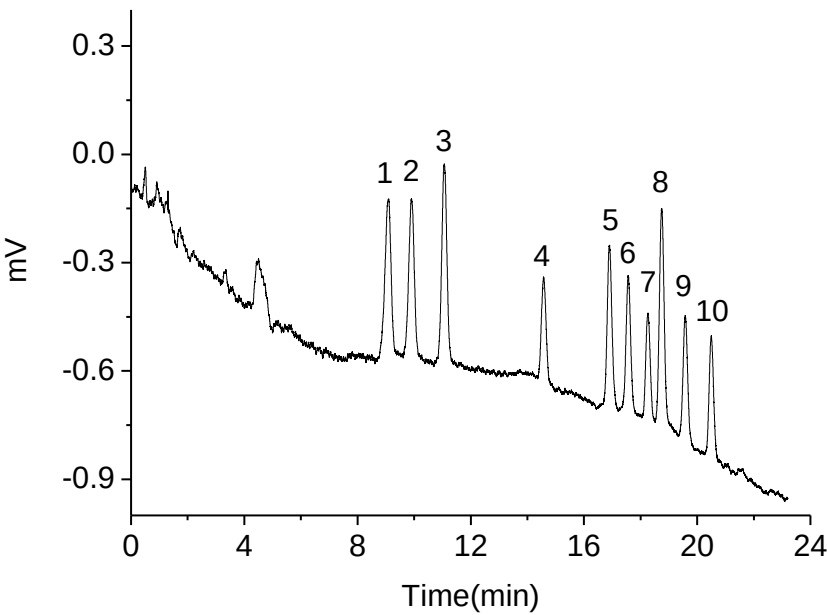


图3-3 0.05μg/mL标准品谱图

第4章 草甘膦的检测

草甘膦是一种非选择性、无残留灭生性除草剂，对多年生根杂草非常有效，广泛用于橡胶、桑、茶、果园及甘蔗地。

通过大连依利特高效液相色谱系统，提供精确的流动相组分控制，配备专用色谱柱能得到更好的检测。

4.1 仪器配置

表4-1 推荐HPLC系统配置

序号	名称	数量
1	UV3100 紫外-可见检测器	1 台
2	P3100 高压恒流泵	1 台
3	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 个
4	ZJ-1 阀支架	1 个
5	Supersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 色谱柱	1 支
6	色谱数据工作站	1 支
7	EClassical 3100 系统工具包	1 套
8	TP3100 溶剂托盘	1 台
9	500mL 溶剂瓶（无色）	2 只
10	O3100 色谱柱恒温箱	1 台
11	S3100 自动进样器(选配)	1 台

注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。

4.2 色谱条件

色谱柱：Supersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 或 Hypersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm

流动相：9g/L 磷酸二氢钾溶液(磷酸调 pH=2.1)

流速：1.0mL/min

检测波长：195nm

进样量：10 μ L

4.3 实验结果

分别采用我公司 Supersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 和 Hypersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 色谱柱对草甘膦进行了检测，均能与杂质达到良好分离，峰形良好，详见如下：

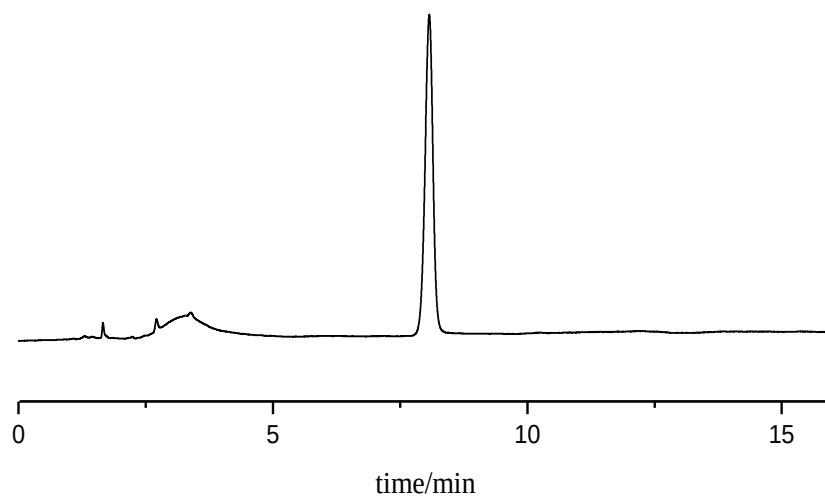


图 4-1 草甘膦分析谱图（Supersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm）

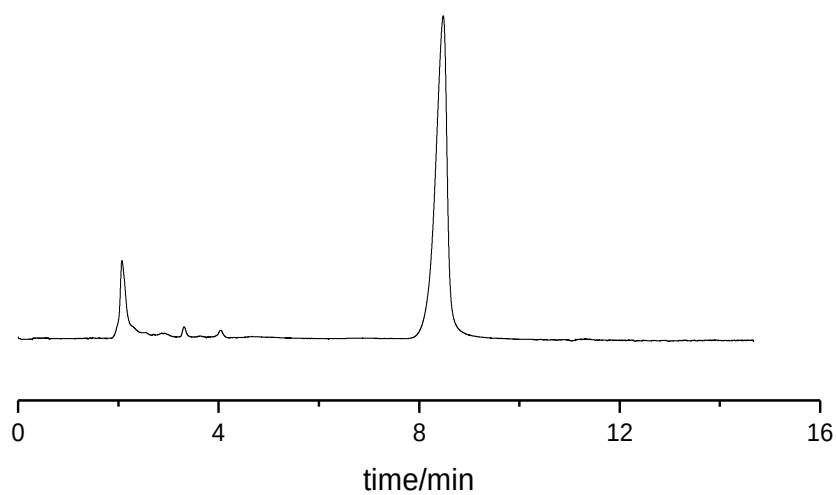


图 4-2 草甘膦分析谱图（Hypersil SAX 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm）

第5章 甲磺隆的检测

甲磺隆为高活、广谱、具有选择性的内吸传导型麦田除草剂。被杂草根部和叶片吸收后，在植株体内传导很快，可向顶和向基部传导，在数小时内迅速抑制植物根和新梢顶端的生长，3—14 天植株枯死。被麦苗吸收进入植株内后，被麦株内的酶转化，迅速降解，所以小麦对本品有较大的耐受能力。本剂的使用量小，在水中的溶解度很大，可被土壤吸附，在土壤中的降解速度很慢，特别在碱性土壤中，降解更慢。主要用于看麦娘、婆婆纳、繁缕、巢菜、荠菜、碎米荠、播娘蒿、藜、蓼、稻槎草、水花生等杂草。

5.1 仪器配置

表5-1 推荐HPLC系统配置

序号	名称	数量
1	UV3100 紫外-可见检测器	1 台
2	P3100 高压恒流泵	1 台
3	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 个
4	ZJ-1 阀支架	1 个
5	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 色谱柱	1 支
6	色谱数据工作站	1 支
7	EClassical 3100 系统工具包	1 套
8	TP3100 溶剂托盘	1 台
9	500mL 溶剂瓶（无色）	2 只
10	O3100 色谱柱恒温箱	1 台
11	S3100 自动进样器(选配)	1 台

注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。

5.2 实验结果

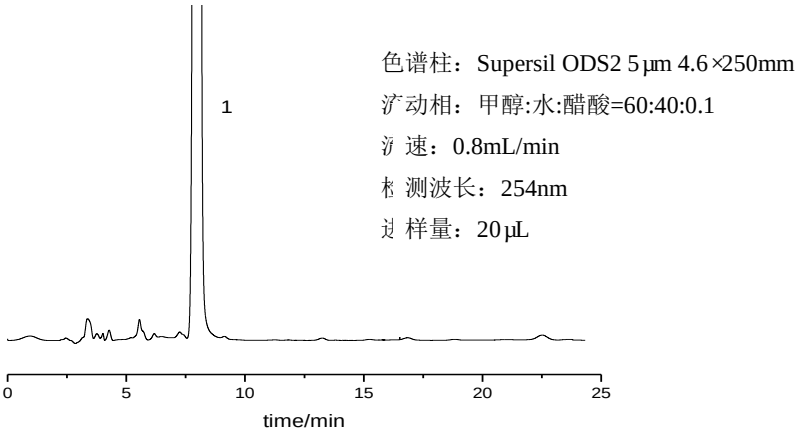


图 5-1 甲磺隆分析谱图

第6章 灭多威肟的检测

灭多威肟用于合成灭多威，又名甲硫基乙醛肟。

通过依利特等度高效液相色谱系统，提供精确的流动相组分控制，配备专用色谱柱能得到更好的检测。

6.1 仪器配置

表6-1 推荐HPLC系统配置

序号	名称	数量
1	UV3100 紫外-可见检测器	1 台
2	P3100 高压恒流泵	1 台
3	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 个
4	ZJ-1 阀支架	1 个
5	SinoChrom ODS-BP 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 色谱柱	1 支
6	色谱数据工作站	1 支
7	EClassical 3100 系统工具包	1 套
8	TP3100 溶剂托盘	1 台
9	500mL 溶剂瓶（无色）	2 只
10	O3100 色谱柱恒温箱	1 台
11	S3100 自动进样器(选配)	1 台

注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。

6.2 实验结果

色谱柱：SinoChrom ODS-BP 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm

流动相：甲醇:水=50:50

流速：1.0mL/min

检测波长：235nm

进样量：10 μ L

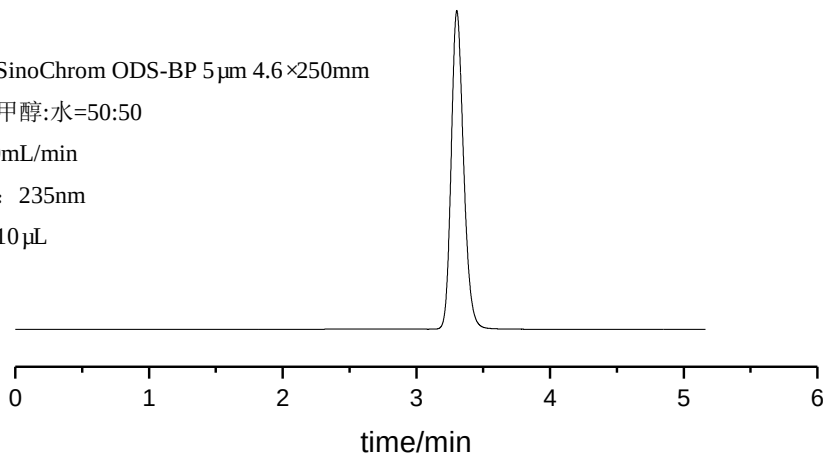


图 6-1 灭多威肟分析谱图

第7章 氟铃脲的检测

氟铃脲属苯甲酰脲杀虫剂，是几丁质合成抑制剂，具有很高的杀虫和杀卵活性，而且速效，尤其防治棉铃虫。用于棉花、马铃薯及果树防治多种鞘翅目、双翅目、同翅目昆虫。

7.1 仪器配置

表7-1 推荐HPLC系统配置

序号	名称	数量
1	示差检测器	1 台
2	P3100 高压恒流泵	1 台
3	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 个
4	ZJ-1 阀支架	1 个
5	AD 适配器、AD 适配器启动包	1 套
6	SinoChrom ODS-BP 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm 色谱柱	1 支
7	EClassical 3100 系统工具包	1 套
8	TP3100 溶剂托盘	1 个
9	O3100 色谱柱恒温箱	1 台
10	色谱数据处理工作站	1 套
11	500mL 溶剂瓶（无色）	2 只
12	S3100 自动进样器(选配)	1 台

注：或同等配置的其他型号高效液相色谱仪。

7.2 实验结果

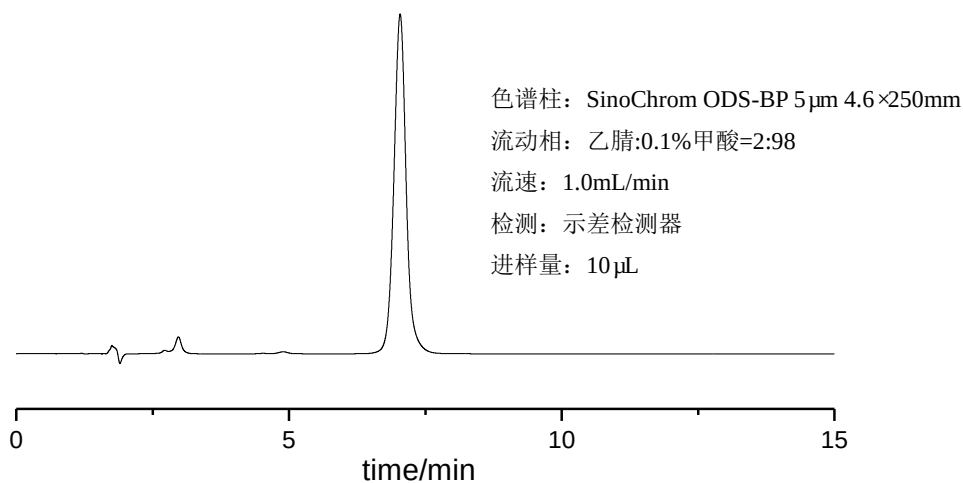


图 7-1 氟铃脲分析谱图

公司网址: www.eliteHPLC.com

客服电话: 400-66-35483

产品/业务咨询: 13604289881



大连公司

公司地址: 高新园区七贤岭学子街 2-2 号

公司电话: 0411-84753333(总机)-转销售

苏州公司

公司地址: 苏州工业园区金鸡湖大道 99 号苏州纳米城西北区 14 栋 501

公司电话: 0512-67997572(总机)-转销售

北京办事处

地址: 北京市朝阳区汤立路 201 号东亚奥北中心南区 4 号楼 2 单元 2307 室

电话: 13998611425

济南办事处

地址: 山东省济南市历下区奥体西路 1222 号力高国际 10 楼 1-1816 室

电话: 18842689516

上海办事处

地址: 徐汇区梅陇路 130 号华东理工大学实验四楼 204 室

电话: 18842688135

武汉办事处

地址: 武汉市洪山区鸿桂苑东区 1 栋 1 单元 2501

电话: 18842683216

南京办事处

地址: 江苏省南京市建邺区云锦路 45 号万达东坊 14 幢 608 室

电话: 18842688127

厦门办事处

地址: 厦门市集美区鱼福三里 383 号 127 单元

电话: 18842685196

西安办事处

地址: 陕西省西安市西稍门十字西南角柠檬宫舍 11505 室

电话: 18842681836

广州办事处

地址: 广州市白云区东兴二街 3 号擎山苑 C2 栋 1404 房

电话: 18842683616

成都办事处

地址: 成都武侯区九兴大道 6 号高发大厦 A 座 610

电话: 18842681865