

◆ 农药分析 ◆

15%阿维·螺虫悬浮剂高效液相色谱分析

陶 婧¹,王金芳²,徐 妍¹,潘 静¹,高敬雨¹,刘润峰¹,东 琴¹

(1. 北京明德立达农业科技有限公司,北京 102206 2. 北京明农心农产品分析检测技术有限公司,北京 102206)

摘要:采用高效液相色谱法,以乙腈和水为流动相,选用ZORBAX SB-C₁₈反相柱和紫外可变波长检测器,对15%阿维·螺虫悬浮剂中有效成分进行分离和定量分析。结果表明,阿维菌素和螺虫乙酯标准偏差分别为0.084和0.180,变异系数分别为2.69%和1.46%,平均回收率分别为99.58%和99.72%。该方法操作简便,分离效果好,精密性与准确度高,可同时快速测定阿维菌素和螺虫乙酯含量。

关键词:阿维菌素;螺虫乙酯;高效液相色谱;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.05.008

Analysis of Abamectin + Spirotetramat 15% SC by HPLC

TAO Jing¹, WANG Jin-fang², XU Yan¹, PAN Jing¹, GAO Jing-yu¹, LIU Run-feng¹, DONG Qin¹

(1. Beijing Mindleader Agrosience Co., Ltd., Beijing 102206, China; 2. Beijing Mirrosyn Agricultural Products Test Co., Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of abamectin + spirotetramat 15% SC was described by HPLC, using acetonitrile and water as the mobile phase, on ZORBAX SB C₁₈ column and UV detector. The results showed that the standard deviation, variation coefficient and average recovery of abamectin were 0.084, 2.69%, 99.58%. The standard deviation, variation coefficient and average recovery of spirotetramat were 0.180, 1.46%, 99.72%, respectively. The method was simple, convenient, and had good separating effect, high precision and accuracy. It could be used in simultaneous determination of abamectin and spirotetramat.

Key words: abamectin; spirotetramat; HPLC; analysis

阿维菌素(abamectin)是由美国Merck公司开发的十六元大环内酯类杀虫剂,具有触杀和胃毒作用,且对叶片有较强的渗透作用,可杀死表皮下的害虫^[1]。螺虫乙酯(spirotetramat)是拜耳公司继螺螨酯、螺甲螨酯之后开发的又一个螺环季酰胺类杀虫剂,通过干扰害虫脂肪合成,阻断能量代谢而起效。其高效、广谱,具有双向内吸传导性能,可通过植物木质部和韧皮部向顶传导,也可在植株内由上而下传导,且持效期长^[2-3]。阿维菌素和螺虫乙酯二者复配有较好的增效作用,具有触杀、胃毒、内吸、叶片渗透传导活性,对柑橘树红蜘蛛、介壳虫等高效,且持效期长,在推荐剂量下对作物安全。目前关于阿维菌素、螺虫乙酯同柱分析的高效液相色谱分析方

法尚未见公开报道。

该实验建立一种高效液相色谱分析方法,使用ZORBAX SB-C₁₈柱和紫外可变波长检测器,以乙腈+水溶液为流动相,采用外标法对15%阿维·螺虫悬浮剂中有效成分进行分析和定量。该方法同时适用于阿维菌素和螺虫乙酯原药及制剂的分析。方法简便、快速、准确,分离效果好,适用于产品质量的检测分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260高效液相色谱仪,具有紫外检测器和自动进样器;Agilent色谱工作站。乙腈为色谱纯;

收稿日期:2017-05-03

作者简介:陶婧(1987—),女,石家庄市人,硕士,主要从事农药剂型加工及使用技术研究。E-mail: taojing@mdldagro.com

水为新蒸2次蒸馏水,阿维菌素B₁标准品(质量分数98.0%)、螺虫乙酯标准品(质量分数99.0%),中国农业大学理学院提供;15%阿维·螺虫悬浮剂(3%阿维菌素+12%螺虫乙酯)试样,江苏明德立达作物科技有限公司提供。

1.2 色谱条件

Agilent ZORBAX SB-C₁₈不锈钢柱:150 mm × 4.6 mm(i.d.);检测波长:245 nm;流动相:乙腈+水(体积比75:25);流速:1.0 mL/min;进样量:10 μL;柱温:25℃。螺虫乙酯的保留时间约为2.6 min,阿维菌素B_{1b}的保留时间约为8.7 min,阿维菌素B_{1a}保留时间约为11.8 min。典型液相色谱分离图见图1、图2。



图1 螺虫乙酯、阿维菌素 B₁ 标样液相色谱图

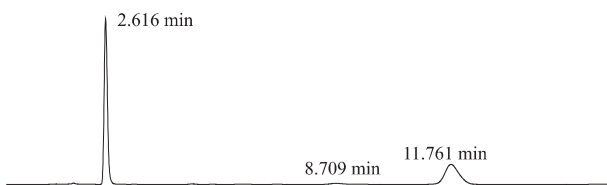


图2 15%阿维·螺虫悬浮剂试样液相色谱图

1.3 分析步骤

1.3.1 标样溶液的配制

准确称取阿维菌素B₁标准品约10 mg、螺虫乙酯标准品约40 mg(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,用乙腈溶解、定容,摇匀后备用。

1.3.2 试样溶液的配制

准确称取试样约330 mg(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,用乙腈溶解、定容,摇匀后离心,取上清液备用。

1.3.3 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,直至相邻2针阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)响应值相对变化小于1.5%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.3.4 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中的阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)峰面积分别进行平均。试样中阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)的质量分数 $w(\%)$ 按式(1)计算。

$$w/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \quad (1)$$

式中: A_1 —标样溶液中阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)峰面积平均值; A_2 —试样溶液中阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)峰面积平均值; m_1 —阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)标准品的质量/g; m_2 —试样的质量/g; P —标准品中阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)的质量分数/%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 检测波长的选择

对阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)标样溶液分别进行紫外扫描,得相应的吸收波长与响应值的紫外吸收光谱图。当选用245 nm作为检测波长时,阿维菌素B₁和螺虫乙酯均有较强吸收峰,同时杂质响应值小,流动相无吸收。因此,为兼顾两者均有较好吸收,将检测波长选为245 nm。

2.1.2 流动相的选择

根据阿维菌素B₁和螺虫乙酯的特点,以不同比例的甲醇+水、乙腈+水作为流动相对试样进行分离检测。结果发现,以乙腈+水(体积比为75:25)为流动相,分离效果好,峰形对称,出峰时间短,而且基线平稳。

2.2 线性相关性测定

配制一系列不同质量浓度的阿维菌素B₁(或螺虫乙酯)标样溶液,按上述色谱操作条件测定相应响应值。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到阿维菌素B₁和螺虫乙酯的线性回归方程和相关系数。阿维菌素B₁线性方程为 $y=21.630 3x+11.856 4$,相关系数0.999 5,螺虫乙酯线性方程为 $y=10.440 0x-37.838 0$,相关系数0.999 2。

2.3 方法精密度测定

在上述色谱操作条件下,对同一15%阿维·螺虫悬浮剂平行测定5次。测得阿维菌素B₁的标准偏差为0.084,变异系数为2.69%;螺虫乙酯的标准偏差为0.180,变异系数为1.46%(见表1)。结果表明,该方法精密度较高,方法可行。

表1 高效液相色谱测定法精密度情况

有效成分	质量分数/%					标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5		
阿维菌素 B ₁	3.17	3.06	3.11	3.23	3.02	3.12	0.084
螺虫乙酯	12.57	12.32	12.09	12.28	12.21	12.29	0.180

(下转第 39 页)

致施药后1 d的残留量高于原始沉积量,且用药量越高,增幅越大。

谢显传等^[6-8]均认为温室条件下农药降解较露地条件下慢,且半衰期较露地长。本文试验结果显示,毒死蜱在温室番茄中的半衰期均较露地番茄短。造成半衰期差异的原因可能是,温室和露地不同用药量下,农药残留降解受气候、生物和人为等诸多因素的影响。具体原因有待今后进一步研究。

最终残留试验结果表明:毒死蜱的用药量越大,在番茄中的残留量越大,喷药次数越多,残留量也越大。但用药量对残留量的影响大于施药次数对残留量的影响。原因可能是,2次施药间隔期内,农药发生分解的缘故。

根据我国农药安全合理使用准则,48%毒死蜱乳油推荐有效成分用量为450 g/hm²,每季最多施用3次,采收间隔期为7 d。毒死蜱在番茄中的最高残留限量标准为0.5 mg/kg。48%毒死蜱乳油按推荐用药量450 g/hm²喷施2~3次,药后7 d露地和温室番茄中的残留量分别为0.24~0.27 mg/kg和0.36~0.39 mg/kg。若按2倍推荐有效成分用量喷施2~3次,露地和温室番茄中的残留量分别为0.38~0.41 mg/kg和0.57~0.64 mg/kg。2倍推荐用量下,温室番茄中毒

死蜱的残留量超过残留限量标准。因此,毒死蜱在番茄生产中应严格按照推荐剂量使用。

参考文献

- [1] 张大弟, 张晓红. 农药污染与防治 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 107-112.
- [3] 施海萍, 陈霄, 叶建人. 毒死蜱、乐果在大棚和露地蔬菜上的降解动态 [J]. 浙江农业科, 2002 (4): 191-192.
- [3] 王丽梅, 杨柳青, 陈新来, 等. 温室和露地条件下不同浓度腐霉利在黄瓜中的残留消解特性研究 [J]. 现代农药, 2015, 14 (6): 38-40.
- [4] 王文娇, 姜瑞德, 张涛, 等. 六种常用农药在番茄上的残留动态研究 [J]. 山东农业科学, 2009 (12): 98-101.
- [5] 汪志威, 李非里, 何岸飞, 等. 百菌清和毒死蜱在大棚番茄中的分布与降解特征 [J]. 农业环境科学, 2011, 30 (6): 1076-1081.
- [6] 谢显传, 张少华, 王冬生, 等. 露地和大棚条件下阿维菌素在蔬菜作物上的残留消解动态比较 [J]. 中国农业科学, 2008, 41 (10): 3399-3404.
- [7] 秦丽. 吡虫啉和百菌清在设施和露地五种蔬菜上的残留行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [8] 赵颖, 沈坚, 秦丽, 等. 吡虫啉和百菌清在设施内外葫芦和黄瓜中的残留特性比较 [J]. 农药学报, 2012, 14 (6): 647-653.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第26页)

2.4 方法准确度测定

采用标准品添加法,在已知含量的15%阿维·螺虫悬浮剂中加入一定量的阿维菌素B₁、螺虫乙酯标准品,按上述色谱操作条件分析,重复5次,计算回收率。结果见表2。

表2 高效液相色谱测定法准确度情况

有效成分	序号	理论值/ mg	测定值/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
阿维菌素 B ₁	1	9.97	10.03	100.60	99.58
	2	10.02	10.15	101.30	
	3	10.16	10.07	99.11	
	4	10.35	10.16	98.16	
	5	10.21	10.08	98.73	
螺虫乙酯	1	40.08	40.29	100.52	99.72
	2	40.23	40.21	99.95	
	3	40.46	40.07	99.04	
	4	40.32	39.78	98.66	
	5	40.17	40.35	100.45	

测得阿维菌素B₁的平均回收率为99.58%,螺虫

乙酯的平均回收率为99.72%。该方法准确度较高,可准确定量。

3 结论

综上所述,实验建立的15%阿维·螺虫悬浮剂中有效成分质量分数高效液相色谱分析方法,线性关系良好,精密度和准确度较高,具有操作简便、快速,分离效果好的优点,可用于产品质量的检验。

参考文献

- [1] 何焕君, 邱丽娜, 姚伟芳, 等. 阿维菌素的研究进展 [J]. 生物技术, 2006, 16 (6): 84-85.
- [2] 仇是胜, 柏亚罗. 螺环季酮酸类杀虫杀螨剂的研究与开发() [J]. 现代农药, 2013, 12 (3): 1-6.
- [3] 王小丽, 陈铁春, 李友顺, 等. 螺虫乙酯240 g/L悬浮剂高效液相色谱分析方法研究 [J]. 农药科学与管理, 2009, 30 (1): 8-10.

(责任编辑:柏亚罗)