

◆ 农药分析 ◆

12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂的高效液相色谱分析

潘 静,徐 妍,马 超,东 琴,高敬雨

(北京明德立达农业科技有限公司,北京 100085)

摘要:采用高效液相色谱法测定12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂中噻虫嗪和噻唑磷的质量分数,使用C₁₈反相柱和紫外可变波长检测器,以乙腈+0.3%冰乙酸水溶液为流动相,用外标法对有效成分进行分析 and 定量。结果表明,噻虫嗪和噻唑磷的线性相关系数分别为0.999 3和0.999 4,标准偏差分别为0.056、0.140,变异系数分别为2.68%、1.35%,平均回收率分别为100.05%、99.74%。

关键词:噻虫嗪;噻唑磷;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.1671-5284.2017.01.010

Analysis of Thiamethoxam + Fosthiazate 12% GR by HPLC

PAN Jing, XU Yan, MA Chao, DONG Qin, GAO Jing-yu

(Beijing Mindleader Agrosience Co., Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: A method was developed for the determination of thiamethoxam + fosthiazate 12% GR by HPLC on C₁₈ column with variable wavelength UV detector, using acetonitrile and 0.3% acetic acid aqueous solution as mobile phase. The results showed that the linear correlation coefficients of thiamethoxam and fosthiazate were 0.999 3 and 0.999 4, the standard deviations were 0.056 and 0.140, the coefficients of variation were 2.68% and 1.35%, the average recoveries were 100.05% and 99.74%, respectively.

Key words: thiamethoxam; fosthiazate; HPLC; analysis

噻虫嗪(thiamethoxam)是诺华(现先正达)公司开发的第二代新烟碱类杀虫剂^[1]。其作用机理新颖,且高效、低毒、广谱,主要用于防治蚜虫、飞虱、粉虱、稻纵卷叶螟,以及多种地下害虫。噻虫嗪既可用于茎叶处理、种子处理,也可以进行土壤处理^[2]。噻唑磷(fosthiazate)由日本石原产业株式会社研制,现由日本石原和先正达公司共同开发的硫代磷酸酯类杀虫、杀线虫剂^[3]。其为胆碱酯酶抑制剂,对各种线虫、蚜虫等有良好防效。目前噻虫嗪的分析方法主要是高效液相色谱法^[4],噻唑磷单剂有气相色谱法和液相色谱法报道^[5-6]。两者复配制剂的分析方法尚未见文献报道。本文采用反相高效液相色谱法对12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂进行了测定,方法分析速度快,分离效率高,是生产企业产品检测的理想方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 1260高效液相色谱仪(具可变波长紫外检测器),色谱数据处理工作站,过滤器(滤膜孔径0.45 μm)。乙腈(色谱纯),冰乙酸(分析纯),水(新蒸2次蒸馏水),噻虫嗪标样(≥98.0%)、噻唑磷标样(≥98.0%)、12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂(2%噻虫嗪+10%噻唑磷)北京明德立达农业科技有限公司提供。

1.2 色谱操作条件

不锈钢色谱柱(150 mm × 4.6 mm),内装ZORBAX SB-C₁₈填充物,粒径为5 μm;检测波长:220 nm;流动相:V(乙腈):V(0.3%冰乙酸水溶液)=45:55;流速:0.8 mL/min;进样量:5 μL;柱温:(25 ± 2)°C。

收稿日期:2016-06-12

作者简介:潘静(1974—)女,安徽省凤阳县人,工程师,主要从事农药产品的分析与检测工作。Tel:010-62975002;

E-mail:panjing@mdlldagro.com

在上述色谱操作条件下,噻虫嗪的保留时间约为2.5 min,噻唑磷的保留时间约为6.8 min。两者混合标样溶液及试样溶液色谱图见图1和图2。

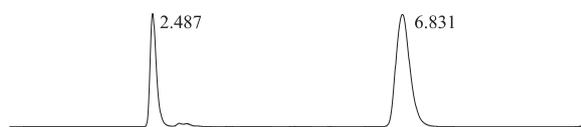


图1 噻虫嗪、噻唑磷标样高效液相色谱图



图2 12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂的高效液相色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 标样溶液的配制

称取噻虫嗪标样0.009 g、噻唑磷标样0.044 g(精确至0.000 2 g),置于50 mL容量瓶中,加入适量流动相,超声波清洗脱气10 min,标样全部溶解,冷至室温,用乙腈定容,摇匀备用。

1.3.2 试样溶液的配制

准确称取试样0.435 g(精确至0.000 2 g),置于50 mL容量瓶中,加入适量流动相溶解,超声波清洗脱气10 min,试样全部溶解,冷至室温,用乙腈定容、摇匀,过0.45 μm滤膜后备用。

1.4 测定及计算方法

在上述色谱条件下,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针噻虫嗪(或噻唑磷)响应值相对变化小于1.5%。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。

将2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中的噻虫嗪(或噻唑磷)峰面积分别进行平均。试样中噻虫嗪(或噻唑磷)的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

$$w/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A_1 —标样溶液中,噻虫嗪(或噻唑磷)峰面积的平均值; A_2 —试样溶液中,噻虫嗪(或噻唑磷)峰面积的平均值; m_1 —噻虫嗪(或噻唑磷)标样的质量,g; m_2 —试样的质量,g; P —标样中,噻虫嗪(或噻唑磷)的质量分数,%。

噻虫嗪、噻唑磷2次平行测定结果之差,分别应不大于0.3%、0.5%。取其算术平均值,作为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的选择

波长直接影响吸收峰面积的大小。对噻虫嗪和

噻唑磷标样溶液分别进行紫外扫描,得到相应的吸收波长(见图3)。噻虫嗪在211 nm和255 nm处有较大吸收,噻唑磷在216 nm处有较大吸收,考虑到溶剂及助剂对吸收的影响,样品中两组分的峰面积比例等因素,最终选定220 nm作为检测波长。

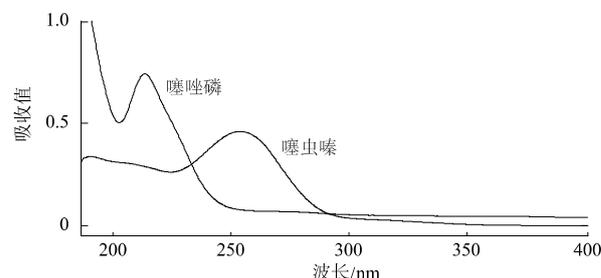


图3 噻虫嗪、噻唑磷紫外扫描图

对甲醇+水、乙腈+水、甲醇+冰乙酸水溶液、乙腈+冰乙酸水溶液经多次配比试验。结果发现,用乙腈+0.3%冰乙酸水溶液(体积比45:55)作为流动相,在流速为0.8 mL/min时,分离效果好,出峰时间短,且峰形尖锐、对称。综上,最终选定乙腈+0.3%冰乙酸水溶液(体积比45:55)作为流动相。

2.2 分析方法的线性关系曲线

配制噻虫嗪(或噻唑磷)5个不同质量浓度的标样溶液,在上述色谱操作条件下进样分析。以两者质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。噻虫嗪线性方程为 $y=20.0019x+62.3936$,其线性关系系数 $R^2=0.9993$,表明线性关系良好(见图4);噻唑磷线性方程为 $y=9.0971x+86.7237$,其线性关系系数 $R^2=0.9994$,表明线性关系良好(见图5)。

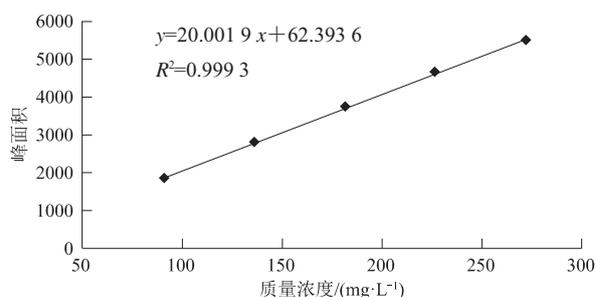


图4 噻虫嗪线性关系图

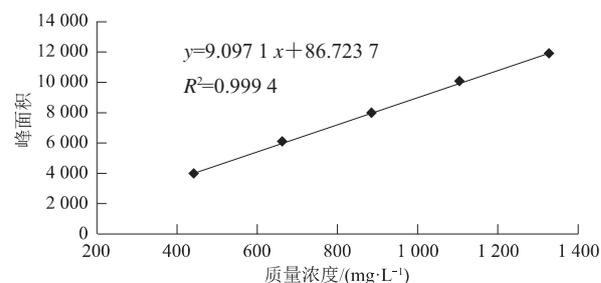


图5 噻唑磷线性关系图

2.3 分析方法的精密度

在上述色谱操作条件下对同一个样品进行5次平行测定。测得噻虫嗪的标准偏差为0.056,变异系数为2.68%,噻唑磷的标准偏差为0.14,变异系数为1.35%(见表1)。可见该方法的精密度能满足定量分析要求。

表1 12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂精密度测定

有效成分	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
噻虫嗪	2.17	2.09	0.056	2.68
	2.02			
	2.11			
	2.09			
	2.06			
噻唑磷	10.57	10.38	0.140	1.35
	10.39			
	10.28			
	10.45			
	10.21			

2.4 分析方法的准确度

为了考察分析方法的准确度,测定了产品的回收率。在已知含量的12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂中加入一定量的噻虫嗪、噻唑磷标样,按上述色谱操作条件进行测定,计算回收率。测得噻虫嗪平均回收率为100.05%,噻唑磷平均回收率为99.74%(见表2)。

3 结论

综上所述,本文提出的12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂中有效成分质量分数的测定方法,具有较高的准

确度和精密度,并且操作简便、快速,是进行产品检测的理想方法。

表2 12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂准确度测定

有效成分	理论值/mg	测定值/mg	回收率/%	平均回收率/%
噻虫嗪	8.96	9.03	100.78	100.05
	9.03	8.96	99.22	
	9.05	9.21	101.77	
	9.01	8.97	99.56	
	9.08	8.98	98.90	
噻唑磷	44.28	44.26	99.95	99.74
	44.68	44.16	98.84	
	44.82	44.58	99.46	
	44.57	44.53	99.91	
	44.91	45.16	100.56	

参考文献

- [1] 程霞, 亦冰. 第二代新烟碱类杀虫剂噻虫嗪的开发 [J]. 世界农药, 2001, 23 (4): 17-25.
- [2] 陶贤鉴, 黄超群, 罗亮明. 新一代烟碱类杀虫剂——噻虫嗪的合成研究 [J]. 现代农药, 2006, 5 (1): 11-13.
- [3] 刘长令. 世界农药大全: 杀虫剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 813-814.
- [4] 孙宁宁, 孙克, 张敏恒. 噻虫嗪分析方法评述 [J]. 农药, 2012, 51 (11): 855-857.
- [5] 蔡翠玉, 马丽娟, 石立红, 等. HPLC法测定10%噻唑磷颗粒剂含量 [J]. 煤炭与化工, 2013, 36 (2): 140-141.
- [6] 刘秀明, 刘玉法, 刘自友, 等. 气相色谱法测定噻唑磷的含量 [J]. 农药, 2009, 48 (11): 39-40. (责任编辑: 柏亚罗)

(上接第37页)

1.2.3 色谱条件下进行测定, 外标法定量。结果显示, 3批灭多威样品中均未检测到盐酸羟胺。本方法盐酸羟胺的最低检测浓度为0.2 mg/kg。

3 结论

通过实验, 建立了离子色谱-柱后衍生安培检测器测定灭多威中盐酸羟胺的方法。本方法快速、准确, 选择性好, 样品处理简单, 灵敏度高, 可用于灭多威中痕量盐酸羟胺的测定。

参考文献

- [1] 陈燕玲. 2014年世界杀虫剂市场概况 [J]. 现代农药, 2016, 15 (2): 1-7.
- [2] Kuster E, Altenburger R. Suborganismic and Organismic Effects of Aldicarb and Its Metabolite Aldicarb-sulfoxide to the Zebrafish Embryo (*Danio rerio*) [J]. Chemosphere, 2007, 68 (4): 751-760.

- [3] 马华智, 廖明阳, 王治乔. 羟胺及盐酸羟胺的遗传毒性 [J]. 中国公共卫生学报, 1996, 15 (2): 126-128.
- [4] 俞元龙, 聂善文. 盐酸羟胺含量测定法 [J]. 医药工业, 1987, 18 (8): 360-361.
- [5] 黄薇. 光谱法测定盐酸羟胺含量的研究 [J]. 内蒙古师范大学学报: 自然科学(汉文)版, 2004, 33 (2): 184-185.
- [6] 衷明华. 共振光散射法测定盐酸羟胺 [J]. 光谱实验室, 2012, 29 (4): 2099-2101.
- [7] 马卫兴, 刘文明. 盐酸羟胺的分光光度测定法 [J]. 中国医药工业杂志, 1993, 24 (7): 315-316.
- [8] 杨明, 杨丰科. 盐酸羟胺的间接分光光度法测定 [J]. 分析测试学报, 1999, 18 (3): 64-66.
- [9] 李京雄, 温欣荣, 吴秀萍. 磷钼酸铵分光光度法测定盐酸羟胺 [J]. 分析试验室, 2013, 32 (3): 86-87.
- [10] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 76-154. (责任编辑: 顾林玲)