

◆ 农药分析 ◆

# 15%高氯·残杀威悬浮剂色谱分析中的 化学稳定性研究

吴建兰, 仲苏林

(联合国南通农药剂型开发中心, 江苏南通 226006)

**摘要:**建立了气相色谱法同时测定15%高氯·残杀威悬浮剂中有效成分。方法以邻苯二甲酸二环己酯为内标物,以FA为稳定剂,采用程序升温法对高效氯氰菊酯、残杀威进行了气相色谱分析研究。结果表明,热稳定剂FA的加入能有效抑制高效氯氰菊酯和残杀威分解,两者相对标准偏差分别为0.77%和0.52%。该方法准确、简便、快速,稳定性好。

**关键词:**高效氯氰菊酯;残杀威;气相色谱;稳定剂;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.06.008

## Study on Chemical Stability in Analysis of *beta*-Cypermethrin+Propoxur 15% SC

WU Jian-lan, ZHONG Su-lin

(United Nations Nantong Pesticide Formulation Development Center, Jiangsu Nantong 226006, China)

**Abstract:** The GC method was developed for determination of *beta*-cypermethrin and propoxur in their complex SC. In this method, dicyclohexyl phthalate was used as internal standard, FA was heat stabilizer, then *beta*-cypermethrin and propoxur were detected by temperature programming method. The results showed that the addition of heat stabilizer FA could inhibit decomposition effectively, the relative standard deviations of *beta*-cypermethrin and propoxur were 0.77% and 0.52%. The method was accurate, simple, rapid, and had good stability.

**Key words:** *beta*-cypermethrin; propoxur; GC; heat stabilizer; analysis

高效氯氰菊酯(*beta*-cypermethrin)为拟除虫菊酯类杀虫剂,含有氰基结构。其是由消旋的氯氰菊酯在碱存在下,差向异构而成的异构体,其杀虫活性显著好于氯氰菊酯<sup>[1]</sup>。高效氯氰菊酯在中性及酸性条件下稳定,在强碱条件下易发生水解,在温度超过220℃时会发生分解现象。其具有触杀和胃毒作用,杀虫谱广,击倒速度快,适用于防治棉花、蔬菜、果树、茶树、森林等多种植物上的害虫及卫生害虫。

残杀威(propoxur)为氨基甲酸酯类杀虫剂,具有触杀、胃毒和熏蒸作用,无内吸活性,其速效性较好,持效期长。残杀威防治谱广,对众多作物上刺吸式口器害虫和咀嚼式害虫高效,其还用于防治卫生害虫,如蟑螂、蝇、蚊、跳蚤等<sup>[2]</sup>。

高效氯氰菊酯、残杀威两者复配悬浮剂已得到广泛应用,其适用于防治室内、外场所中卫生害虫、蚊、蝇、蜚蠊、跳蚤等。

由于高效氯氰菊酯和残杀威的热稳定性差,使其气相色谱测定方法的应用受到了一定限制<sup>[3]</sup>。目前国内涉及高效氯氰菊酯和残杀威2种有效成分的复配制剂产品,其有效成分均采用分别测定的方法,其中高效氯氰菊酯采用正相液相色谱法测定,残杀威采用反相液相色谱法测定。测定方法的操作条件苛刻,经济成本高。本研究采用气相色谱程序升温法对15%高氯·残杀威悬浮剂中有效成分同时进行分析。2种有效成分均存在热分解现象,其中高效氯氰菊酯主峰峰面积出现不规则的变化,同时出

收稿日期:2017-09-18

作者简介:吴建兰(1971—),女,江苏省南通市人,高级工程师,主要从事农药产品质量标准化管理及农药新剂型研究。

E-mail: 411213701@qq.com

现低效异构体峰和分解物峰,残杀威受热分解,其分解物色谱峰保留时间较残杀威保留时间前移。实验通过添加热稳定剂FA,来抑制高效氯氰菊酯向低效异构体的转化及残杀威的受热分解。该分析方法准确、简便、快速、稳定性好,为两者复配产品的质量提供可靠的检测保障。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和溶液

丙酮(分析纯)、残杀威标样( $\geq 98.0\%$ )、高效氯氰菊酯标样( $\geq 98.0\%$ ),上海市农药研究所有限公司;15%高氯·残杀威悬浮剂(8.5%高效氯氰菊酯+6.5%残杀威),联合国南通农药剂型开发中心实验室研制;邻苯二甲酸二环己酯(应不含有干扰分析的杂质)、热稳定剂FA(二氟乙酸)。

内标溶液:称取内标物邻苯二甲酸二环己酯2.000 g,加入1.0 mL FA,用丙酮溶解并稀释至1 000 mL,混匀,密封保存。

### 1.2 仪器

Agilent-7820A气相色谱仪,带FID检测器、分流装置、Agilent OpenLAB工作站;Agilent 19091J-413色谱柱 HP-5毛细管柱(30 m $\times$ 320  $\mu$ m,0.25  $\mu$ m)。

### 1.3 气相色谱操作条件

柱程序升温:初温120 $^{\circ}$ C,保持4 min,以40 $^{\circ}$ C/min的升温速度升至250 $^{\circ}$ C,保持7.5 min;气化室温度:270 $^{\circ}$ C;检测室温度:280 $^{\circ}$ C;载气流量( $N_2$ ):4 mL/min;氢气流量:44 mL/min;空气流量:440 mL/min;补偿气流量( $N_2$ ):40 mL/min;分流比:10:1。

### 1.4 测定步骤

#### 1.4.1 标样溶液的配制

准确称取残杀威标样0.065 g、高效氯氰菊酯标样0.085 g(精确至0.000 2 g),置于同一50 mL容量瓶中,准确量取20 mL内标溶液至容量瓶中,摇匀,备用。

#### 1.4.2 试样溶液的配制

准确称取试样1.000 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,准确量取20 mL内标溶液至容量瓶中,超声15 min,离心,取上清液,备用。

#### 1.4.3 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。待相邻2针相对响应值变化小于1.0%,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。

### 1.4.4 计算

将测得的2针试样溶液以及标样溶液中残杀威(或高效氯氰菊酯)与内标物的峰面积比分别进行平均。试样中残杀威(或高效氯氰菊酯)的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

$$w/\% = \frac{r_2 \times m_1 \times P}{r_1 \times m_2}$$

式中: $r_1$ —标样溶液中,残杀威(或高效氯氰菊酯)与内标物峰面积比的平均值; $r_2$ —试样溶液中,残杀威(或高效氯氰菊酯)与内标物峰面积比的平均值; $m_1$ —残杀威(或高效氯氰菊酯)标样的质量/g; $m_2$ —试样的质量/g; $P$ —残杀威(或高效氯氰菊酯)标样的质量分数/%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱操作条件的选择

在恒温色谱条件下,残杀威单组分定量分析最佳柱温为120 $^{\circ}$ C,温度过高则残杀威与溶剂无法实现良好分离,从而影响分析准确度。而高效氯氰菊酯定量分析柱温在250 $^{\circ}$ C较佳。残杀威与高效氯氰菊酯要求的柱温约相差130 $^{\circ}$ C,难以在恒温色谱条件下进行定量分析。本文中采用程序升温法,同柱测定残杀威、高效氯氰菊酯两组分质量分数<sup>[4]</sup>。标样与试样的典型色谱图分别见图1、图2。在上述色谱条件下,残杀威保留时间约6.76 min,邻苯二甲酸二环己酯约9.69 min,高效氯氰菊酯约12.22 min。

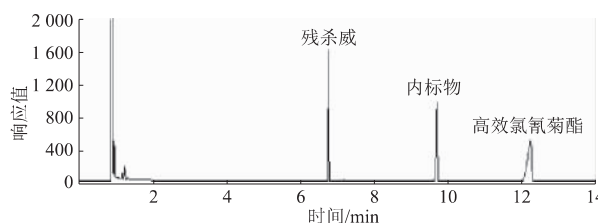


图1 标样溶液色谱图

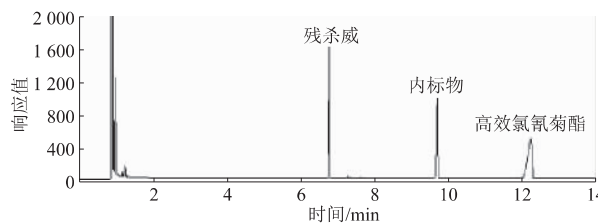


图2 试样溶液色谱图

### 2.2 方法精密度实验

取同一15%高氯·残杀威悬浮剂试样,在上述稳定的色谱操作条件下进行测定,平行测定6次。方法精密度实验数据见表1。

表1 精密度实验数据

| 有效成分       | 序号 | 质量分数/% | 平均值/% | 标准偏差  | RSD/% |
|------------|----|--------|-------|-------|-------|
| 残杀威        | 1  | 6.69   | 6.66  | 0.035 | 0.52  |
|            | 2  | 6.62   |       |       |       |
|            | 3  | 6.66   |       |       |       |
|            | 4  | 6.63   |       |       |       |
|            | 5  | 6.71   |       |       |       |
|            | 6  | 6.65   |       |       |       |
| 高效氯<br>氟菊酯 | 1  | 8.69   | 8.67  | 0.067 | 0.77  |
|            | 2  | 8.67   |       |       |       |
|            | 3  | 8.66   |       |       |       |
|            | 4  | 8.63   |       |       |       |
|            | 5  | 8.78   |       |       |       |
|            | 6  | 8.58   |       |       |       |

实验结果表明,试样中残杀威、高效氯氟菊酯2种有效成分的平均质量分数分别为6.66%、8.67%,

相对标准偏差(RSD)分别为0.52%、0.77%。方法符合色谱定量分析要求。

### 2.3 热稳定剂的影响

分别称取残杀威标样0.065 g、高效氯氟菊酯标样0.085 g于25 mL容量瓶中,准确加入20 mL丙酮,超声使溶解,得残杀威、高效氯氟菊酯标样溶液;另外准确称取试样1.000 g于25 mL容量瓶中,量取20 mL不含FA的内标溶液至容量瓶中,超声15 min,离心,取上清液,得试样溶液。从残杀威、高效氯氟菊酯标样溶液、试样溶液中各取10 mL置于不同25 mL容量瓶中,分别加入0.01 mL FA,充分混匀,得残杀威(加FA)溶液、高效氯氟菊酯(加FA)溶液、试样(加FA)溶液。分别进行色谱分析,记录各组分出峰时间,结果见表2。

表2 热稳定剂的影响

| 名称          | 出峰时间/min |      |      |      |       |       |       |       |
|-------------|----------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|             | 1        | 2    | 3    | 4    | 5     | 6     | 7     | 8     |
| 残杀威         | 3.50     |      |      |      |       |       |       |       |
| 残杀威(加FA)    |          | 6.76 |      |      |       |       |       |       |
| 高效氯氟菊酯      |          |      | 7.03 |      | 10.67 | 11.03 | 11.84 | 12.15 |
| 高效氯氟菊酯(加FA) |          |      |      |      |       |       |       | 12.21 |
| 试样          | 3.49     |      | 7.03 | 9.69 | 10.67 | 11.03 | 11.84 | 12.15 |
| 试样(加FA)     |          | 6.76 |      | 9.69 |       |       |       | 12.22 |

由表可知:加入FA时,残杀威出峰时间由3.50 min变化为6.76 min,说明残杀威在不加稳定剂FA时发生了物质变化;在本实验色谱条件下,高效氯氟菊酯正常出峰时间为12.2 min,未加FA时,高效氯氟菊酯色谱图中除了12.2 min色谱峰外,还出现了4个色谱峰。实验结果表明,残杀威、高效氯氟菊酯受气相色谱分析时高温的影响,两者均出现了受热分解现象,但在一定浓度的FA存在时,热分解得到有效

抑制。FA可作为残杀威、高效氯氟菊酯气相色谱分析时的热稳定剂。

### 2.4 热稳定剂FA添加量的筛选

考察不同浓度FA对残杀威、高效氯氟菊酯在分析中稳定性的影响。取同一15%高氯·残杀威悬浮剂样品,采用含有不同体积分数FA的内标溶液配制样品溶液,进行色谱分析,测定样品中有效成分的质量分数(见表3)。

表3 热稳定剂添加量的确定

| 内标中FA体积分数/% | 残杀威质量分数/% |      |      |      | 高效氯氟菊酯质量分数/% |      |      |      |
|-------------|-----------|------|------|------|--------------|------|------|------|
|             | 1         | 2    | 3    | 平均值  | 1            | 2    | 3    | 平均值  |
| 2.00        | 6.65      | 6.64 | 6.66 | 6.65 | 8.68         | 8.66 | 8.65 | 8.66 |
| 0.20        | 6.66      | 6.66 | 6.65 | 6.66 | 8.67         | 8.64 | 8.63 | 8.65 |
| 0.10        | 6.65      | 6.65 | 6.66 | 6.65 | 8.64         | 8.68 | 8.67 | 8.67 |
| 0.02        | 6.45      | 6.44 | 6.42 | 6.44 | 8.23         | 8.26 | 8.21 | 8.23 |

实验证明:内标溶液中含0.10%、0.20%、2.00%体积分数的FA均能有效抑制残杀威、高效氯氟菊酯分析过程中的热分解。当FA体积分数为0.02%时,色谱图中出现很小的分解峰,导致分析结果偏低。从经济角度考虑,选择FA在内标溶液中的体积分数为0.10%,既能降低分析成本,又能保证分析结果准

确、可靠。

## 3 结论

本文所建立的同时测定复配悬浮剂中高效氯氟菊酯和残杀威的气相色谱分析法,具有精确、简  
(下转第33页)

化性质,用冰乙酸溶解,并用流动相稀释样品,以甲醇、冰乙酸和氯化钠水溶液作为流动相。为了得到更好的分离效果和峰形,将流动相按不同比例在色谱柱上进行试验,最终确定流动相甲醇+冰乙酸+0.8%氯化钠水溶液的体积比28:2:70。在流速1.0 mL/min时,有效成分色谱峰峰形对称,无杂质峰干扰,基线平稳,能在短时间得到分析结果,提高了工作效率。

## 2.2 分析方法线性相关性试验

量取1.4中配制的标样母液0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL,分别置于5个50 mL容量瓶中,用流动相稀释到刻度,摇匀过滤后待测。按1.3色谱操作条件分别进样。以喹啉铜质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制线性相关曲线,如图4。

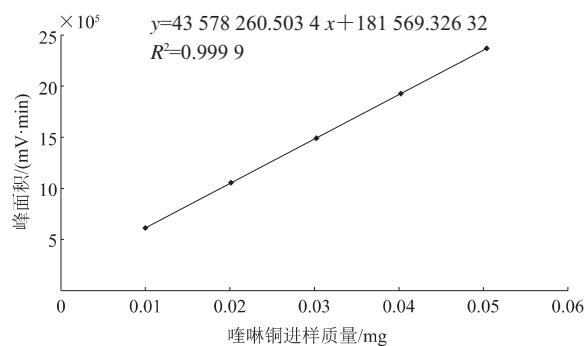


图4 喹啉铜线性关系图

## 2.3 分析方法精密度试验

分别称取5个平行试样(准确至0.000 2 g),按1.3色谱条件进行分析,计算喹啉铜的标准偏差和变异系数(表1)。

表1 分析方法精密度试验结果

| 有效成分 | 质量分数/% |       |       |       |       | 标准偏差    | 变异系数/% |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|
|      | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     |         |        |
| 喹啉铜  | 99.11  | 99.08 | 98.92 | 99.02 | 98.97 | 0.077 8 | 0.08   |

## 2.4 分析方法准确度试验

称取已知含量的样品5份(0.050 8 g、0.051 3 g、0.049 7 g、0.050 3 g、0.049 2 g),精确至0.000 2 g,分别加入不同质量的喹啉铜标样,在1.3操作条件下进行分析。测得喹啉铜的平均回收率为99.84%,方法的准确度较高(表2)。

表2 分析方法准确度试验结果

| 有效成分 | 序号 | 理论值/mg | 实测值/mg | 回收率/%  | 平均回收率/% |
|------|----|--------|--------|--------|---------|
| 喹啉铜  | 1  | 100.43 | 99.95  | 99.52  | 99.84   |
|      | 2  | 100.72 | 100.52 | 99.80  |         |
|      | 3  | 98.96  | 99.12  | 100.16 |         |
|      | 4  | 100.30 | 99.89  | 99.59  |         |
|      | 5  | 99.05  | 99.16  | 100.11 |         |

## 3 结论

试验建立了高效液相色谱法检测喹啉铜原药

中有效成分的质量分数。试验结果表明,本方法具有较高的准确度和精密度,线性关系良好,且简便、快速,分离效果好,是产品质量控制和应用研究中较为理想的分析方法。

### 参考文献

- [1] 郭利丰,肖鸣,黄雅俊. 33.5%喹啉铜悬浮剂的气相色谱分析研究[J]. 现代农药, 2011, 10 (5): 38-40.
- [2] 周梦春,蔡磊明,赵凌宜,等. 喹啉铜原药高效液相色谱分析方法[J]. 农药, 2008, 47 (12): 891-892.
- [3] 李国平,单伟力,王国联. 高效液相色谱法测定混剂中喹啉铜和噻菌灵[J]. 农药科学与管理, 2005, 26 (9): 38-40.
- [4] 章新,朱惠贤,王林,等. 微柱高效液相色谱法测定Cu(HQ)<sub>2</sub>和HQ[J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2005, 14 (2): 123-124.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第30页)

便、快速、稳定性好的特点,适用于两者复配水基化制剂产品的质量控制在。

### 参考文献

- [1] 张慧. 毛细管气相色谱法分离高效氯氟菊酯异构体[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22 (1): 90-92.
- [2] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 724.

- [3] 胡艳云,徐业平,姚剑,等. 柱头进样结合气相色谱质谱分析动物源食品中热不稳定性氨基甲酸酯类农药[J]. 分析化学, 2011, 39 (3): 330-334.
- [4] 李洁,张应阔,姜志宽,等. 气相色谱法快速测定杀虫气雾剂中残杀威、氯菊酯、氯氰菊酯的含量[J]. 中国媒介生物学及控制, 2000, 11 (6): 445-446.
- [5] 吴建兰,仲苏林,等. 高效氯氟菊酯微囊剂色谱分析中的稳定性研究[J]. 世界农药, 2008, 30 (3): 39-41.

(责任编辑:顾林玲)