

◆ 农药分析 ◆

0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒的 HPLC 分析

吴亚坚,徐 赛,李 飞,韩冲冲,彭文文,李保同*

(江西农业大学 农学院,南昌 330045)

摘要: 建立采用高效液相色谱测定0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒的定量分析方法。方法以乙腈+水+磷酸盐缓冲液(体积比4:86:10)为流动相,采用Zorbax Eclipse XDB-C₁₈反相柱对试样中吡蚜酮和杀虫双进行分离、定量。吡蚜酮和杀虫双线性相关系数分别为0.999 9和0.999 8,标准偏差分别为0.000 8和0.001 4,变异系数分别为0.76%和0.35%,平均回收率分别为99.59%和99.23%。该方法操作简便,线性关系好,精密度与准确度高。

关键词: 吡蚜酮;杀虫双;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.1671-5284.2018.01.008

Analysis of Pymetrozine+Bisultap 0.5% BRG by HPLC

WU Ya-jian, XU Sai, LI Fei, HAN Chong-chong, PENG Wen-wen, LI Bao-tong*

(College of Agronomy, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: A method for quantitative determination of pymetrozine + bisultap 0.5% BRG by HPLC was developed. The simultaneous determination of pymetrozine and bisultap in the samples was conducted with Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ column, the mixture solution of acetonitrile, water and phosphate buffer (volume ratio of 4:86:10) as mobile phase by HPLC and UV detector at 242 nm. The linear correlation coefficients of pymetrozine and bisultap were 0.999 9 and 0.999 8, the standard deviations were 0.000 8 and 0.001 4, the variation coefficients were 0.76% and 0.35%, and the average recoveries were 99.59% and 99.23%, respectively. The method was proved to be convenient in operation with good linear relationship, high precision and accuracy, and could be applicable in the quantitative analysis of pymetrozine and bisultap mixture preparation.

Key words: pymetrozine; bisultap; HPLC; analysis

吡蚜酮(pymetrozine)是一种具有内吸和触杀活性的吡啶杂环类杀虫剂,主要用于飞虱和蚜虫等刺吸式口器害虫的防治^[1];杀虫双(bisultap)是一种具有胃毒、触杀及内吸活性的沙蚕毒素类杀虫剂,主要用于二化螟和稻纵卷叶螟等鳞翅目害虫的防治^[2]。由吡蚜酮与杀虫双复配加工的缓释粒在稻田施用1次,可控制水稻整个生育期的主要害虫。目前,吡蚜酮和杀虫双单剂的分析方法较多^[3-7],而对该复配制剂中有效成分同时进行的方法尚未见报道。本文建立了利用高效液相色谱同时测定该复

配制剂中2种有效成分的方法,方法操作简便,线性关系良好,可用于该制剂质量控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent-1260型液相色谱仪 配紫外可变波长检测器和Zorbax Eclipse XDB-C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱;孔径约0.45 μm的过滤膜;SB-5200DT超声波清洗机。

吡蚜酮(≥98.5%)和杀虫单(≥98.3%)标准品,

收稿日期:2017-08-01

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2017YFD0301604);江西省科技支撑计划(20151BBF60070)

作者简介:吴亚坚(1992—),男,江西省崇仁县人,硕士研究生,主要从事农药残留分析研究。E-mail: yjwu92@126.com

通讯作者:李保同(1966—),男,江西省崇仁县人,教授,博士生导师,主要从事农药学研究。E-mail: libt66@163.com

均由国家农药质量监督检验中心提供,0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒(0.1%吡蚜酮+0.4%杀虫双),由江西农业大学农学院提供;乙腈、甲醇(色谱纯);二次蒸馏水;磷酸盐缓冲液(KH_2PO_4 , 0.043 mol/L)。

1.2 色谱条件

流动相:乙腈+水+磷酸盐缓冲液(体积比4:86:10);流速1.0 mL/min;检测波长242 nm;柱温25℃;进样量5 μL 。在上述色谱条件下,吡蚜酮保留时间约4.7 min,杀虫单约3.0 min。色谱图见图1、图2。

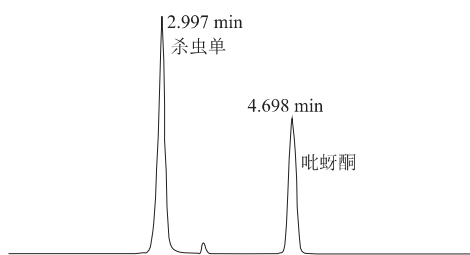


图1 吡蚜酮和杀虫单标样溶液高效液相色谱图

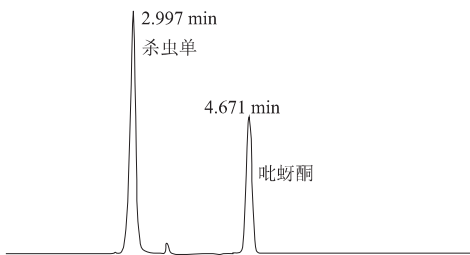


图2 0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒高效液相色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 标样溶液的配制

称取吡蚜酮标准品约0.01 g(精确至0.02 mg)、杀虫单标准品约0.04 g(精确到0.02 mg),置于50 mL容量瓶中,加乙腈溶解,超声波水浴助溶10 min,冷却至室温,定容,摇匀,过0.45 μm 滤膜,滤液备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取试样10.00 g(精确到0.02 mg),置于50 mL容量瓶中,加乙腈溶解,超声波水浴助溶10 min,冷却至室温,定容,摇匀,离心分离,取上层清液过0.45 μm 滤膜,滤液备用。

1.4 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针响应值相对变化小于1.0%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样测定。

1.5 计算

吡蚜酮质量分数 $w_1(\%)$ 按照式(1)计算。

$$w_1/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \quad (1)$$

式(1)中: A_1 为吡蚜酮标准品峰面积; A_2 为试样中吡蚜酮峰面积; m_1 为吡蚜酮标准品称样量(g); m_2 为试样称样量(g); P 为吡蚜酮标准品的质量分数(%)。

杀虫双质量分数 $w_2(\%)$ 按照式(2)计算。

$$w_2/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \times \frac{355.4}{351.4} \quad (2)$$

式(2)中: A_1 为杀虫单标准品峰面积; A_2 为试样中杀虫双峰面积; m_1 为杀虫单标准品称样量(g); m_2 为试样称样量(g); P 为杀虫单标准品的质量分数(%) 355.4为杀虫双的摩尔质量(g/mol),351.4为杀虫单的摩尔质量(g/mol)。

2 结果与讨论

2.1 标样的选择

据文献[8]记载,杀虫双标样极易吸潮,不便制备和贮存,而杀虫单标样不易吸潮,易于制备和贮存。由于杀虫双和杀虫单在水溶液中没有本质的区别,且理化性质相同,故本方法选择杀虫单标准品替代杀虫双标准品,计算时仅需进行系数折算即可。

2.2 流动相的选择

参考文献[3-7]中吡蚜酮和杀虫单(或杀虫双)的分析方法,采用不同比例甲醇+水和乙腈+水流动相组合进行实验,色谱峰对称性较差。在峰形相对较好的乙腈+水组合中加入适当比例的磷酸盐缓冲溶液,取得了良好的效果。当以乙腈+水+磷酸盐缓冲液(体积比4:86:10)为流动相,流速在1.0 mL/min时,2个组分离时间适中,峰形对称,且与杂质分离良好。

2.3 检测波长的确定

通过紫外可变波长检测器对吡蚜酮和杀虫单的标样溶液进行全波长扫描。吡蚜酮在299 nm有最大吸收峰,在237 nm的吸收峰次之;而杀虫单在242 nm有最大吸收峰。选择237 nm左右系列波长作为检测波长,发现在242 nm波长下2个组分均有较强的吸收峰,且无杂质干扰。因此,确定242 nm为检测波长。

2.4 线性相关性测定

称取吡蚜酮标样约0.10 g(准确至0.02 mg)、杀虫单标样约0.40 g(准确至0.02 mg),置于50 mL容量瓶中,加乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀,作为标样母液备用。分别移取标样母液1, 2, 4, 8, 16 mL于50 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,配制系列标样溶液,摇匀,按上述色谱条件测定其峰面积。以标样溶液

质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。吡蚜酮线性回归方程为 $y=66.4462x+1.7441$,相关系数为0.9999($n=5$);杀虫单线性回归方程为 $y=61.5325x+0.8452$,相关系数为0.9998($n=5$)。由此说明,在选定的色谱条件下,吡蚜酮和杀虫单的质量浓度与响应值均具有良好的线性关系。

2.5 方法的精密度

取同一0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒样品,在上述色谱条件下平行测定8次。吡蚜酮和杀虫双标准偏差分别为0.0008和0.0014,变异系数分别为0.76%和0.35%。表明该方法的精密度较高(见表1)。

表1 分析方法精密度实验结果

序号	质量分数/%		标准偏差		变异系数/%	
	吡蚜酮	杀虫双	吡蚜酮	杀虫双	吡蚜酮	杀虫双
1	0.1035	0.4062				
2	0.1052	0.4047				
3	0.1046	0.4028				
4	0.1037	0.4052				
5	0.1060	0.4043	0.0008	0.0014	0.76	0.35
6	0.1028	0.4028				
7	0.1044	0.4035				
8	0.1037	0.4066				

2.6 方法的准确度

称取5份已知含量的0.5%吡蚜酮·杀虫双缓释粒试样,置于50 mL容量瓶中,分别加入一定量的吡蚜酮和杀虫单标样溶液,按上述方法测定有效成分的总质量(杀虫单折算成杀虫双)。吡蚜酮平均回收率为99.59%,杀虫双平均回收率为99.23%(见表2)。

3 结论

本实验以Zorbax Eclipse XDB-C₁₈柱为分离柱,乙腈+水+磷酸盐缓冲液(体积比4:86:10)为流动相,242 nm为检测波长,测定0.5%吡蚜酮·杀虫双

缓释粒中有效成分含量。方法操作简便,分离效果好,杂质干扰较小,线性关系良好,且具有较高的准确度和精密度,适用于该制剂的质量检测。

表2 分析方法准确度实验结果

样品	序号	加入量/mg	检出量/mg	回收率/%	平均回收率/%
吡蚜酮	1	15.06	14.94	99.20	
	2	17.13	17.02	99.36	
	3	19.19	19.15	99.79	99.59
	4	20.50	20.40	99.51	
	5	21.18	21.20	100.09	
杀虫双	1	9.02	8.97	99.45	
	2	10.40	10.10	97.12	
	3	11.06	11.01	99.55	99.23
	4	13.09	13.07	99.85	
	5	15.13	15.16	100.20	

参考文献

- [1] 顾林玲. 5种防治稻飞虱药剂的发展研究[J]. 现代农药, 2014, 13(3): 5-10.
- [2] 熊明国. 杀虫双(单)系列产品生产工艺优化[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(增刊): 85-87.
- [3] 邢君, 马亚光, 王海霞. 吡蚜酮原药的反相高效液相色谱分析[J]. 农药, 2016, 55(5): 353-355.
- [4] 高倩, 方娟, 张素梅. 吡蚜酮含量的高效液相色谱-内标法测定方法[J]. 现代农药, 2012, 11(2): 40-42.
- [5] 杨成对, 张经华, 宋莉晖, 等. 杀虫双的液相色谱-质谱分析[J]. 农药, 2009, 48(5): 348-349.
- [6] 许来威, 张雪冰, 邢红. 杀虫双水剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2001, 40(2): 16-18.
- [7] 王多加, 胡祥娜, 周向阳, 等. 杀虫双水剂测定方法研究[J]. 分析测试学报, 2000, 19(6): 64-66.
- [8] 中国农业科学院植物保护研究所. 农药分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 259-260.

(责任编辑: 柏亚罗)

(上接第4页)

- [12] 刘广文. 现代农药剂型加工技术[J]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [13] 曹春霞, 程贤亮, 周荣华, 等. 一种高含量苏云金杆菌干悬浮剂的制备方法: ZL, 201310583166.6[P]. 2014-03-19.
- [14] 吴秀华, 马伦冬, 庞婷婷, 等. 一种吡蚜酮和氯噻啉的混合杀虫剂: ZL, 200910185946.9[P]. 2010-06-02.
- [15] 赵彦超, 王战清, 谢瑞英, 等. 一种氟虫双酰胺和新烟碱类杀虫剂农药组合物: ZL, 201110426804.4[P]. 2012-04-11.
- [16] 缪金凤, 汪静莉, 宋亚华, 等. 一种氟啶胺干悬浮剂及其制备方法: ZL, 201010228802.X[P]. 2011-03-16.

- [17] 刘永锋, 孟祥坤, 尹小乐, 等. 一种枯草芽孢杆菌的干悬浮剂及其制备方法: ZL, 201310301606.4[P]. 2013-10-23.
- [18] 马发亮, 濮文均, 蔡国平, 等. 百菌清干悬浮剂及其制备方法: ZL, 201110089346.X[P]. 2011-09-28.
- [19] 王正权, 姜军, 曲韵仓. 苯噻草胺·苄嘧磺隆干悬浮剂及其制造方法: ZL, 02108849.7[P]. 2003-04-23.
- [20] 邵长禄, 王丽娟, 王永新, 等. 一种含炔草酸与氯氟吡氧乙酸的除草组合物: ZL, 200810172592.X[P]. 2009-05-27.
- [21] 孔繁蕾, 徐建伟, 张慧. 含氟唑磺隆和氯吡嘧磺隆的除草组合物: ZL, 201310149353.3[P]. 2013-07-24.

(责任编辑: 顾林玲)