

◆ 加工与分析 ◆

4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂的高效液相色谱分析方法

黄燕羽, 王 勤, 戴梅玉, 石伟山, 周桂东

(江苏艾津农化有限责任公司, 南京 211511)

摘要:建立一种同时分析吡丙醚和氟虫腈的高效液相色谱法。采用Shim-pack VP-ODS C₁₈色谱柱和紫外-可见检测器,以乙腈+水为流动相,在278 nm波长下对4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂进行分离和定量分析。吡丙醚和氟虫腈的线性相关系数均为0.999 9,标准偏差均为0.01,变异系数分别为0.87%、0.32%,平均回收率分别为100.02%、99.57%。结果表明,高效液相色谱方法灵敏、快速,适用于4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂的含量检测。

关键词:吡丙醚;氟虫腈;高效液相色谱法;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.01.008

Analysis of Pyriproxyfen + Fipronil 4% ZC by HPLC

HUANG Yanyu, WANG Qin, DAI Meiyu, SHI Weishan, ZHOU Guidong

(Jiangsu Aijin Agricultural Chemical Co., Ltd., Nanjing 211511, China)

Abstract: A HPLC method was developed for separation and quantitative analysis of pyriproxyfen and fipronil. The quantitative analysis of pyriproxyfen + fipronil 4% ZC was conducted with the mixture of acetonitrile and water as mobile phase, and with Shim-pack VP-ODS C₁₈ column and UV-absorbance detector at 278 nm. The linear correlation coefficients of pyriproxyfen and fipronil were both 0.999 9, the standard deviations were both 0.01, the variation coefficients were 0.87% and 0.32%, the average recoveries rates were 100.02% and 99.57%, respectively. In conclusion, the method was simple, quick, and suitable for analysis of pyriproxyfen + fipronil 4% ZC.

Key words: pyriproxyfen; fipronil; HPLC; analysis

吡丙醚(pyriproxyfen)是一种保幼激素类似物杀虫剂,能抑制昆虫成熟。其对烟粉虱、介壳虫、小菜蛾、甜菜夜蛾、斜纹夜蛾、梨黄木虱、蓟马等有良好的防治效果,同时对公共卫生领域中的蚊、蝇等害虫也具有较好的防治效果^[1-2]。氟虫腈(fipronil)是一种新型苯基吡唑类高效、广谱杀虫剂,对蚜虫、飞虱具有较好的杀虫活性,具有触杀、胃毒和内吸作用,可用于水稻、棉花、玉米、蔬菜及果树等多种作物的害虫防治。关于吡丙醚单剂和氟虫腈单剂的液相色谱检测方法均有报道^[3-4],但是二者复配制剂在同一条件下的分析方法目前尚未见报道。本文建立了在同一液相色谱条件下分离测定吡丙醚和氟虫

腈的方法,为该复配制剂在同一条件下分离测定提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LC-20AD高效液相色谱仪(自动进样器), Labsolutions岛津液相色谱工作站,日本岛津公司; SPD-M20A紫外-可见检测器;色谱柱:Shim-pack VP-ODS C₁₈不锈钢柱(250 mm × 4.6 mm);KH7200E超声波清洗器;有机过滤器(微膜孔径0.45 μm)。

DMF(分析纯),乙腈(色谱纯);二次蒸馏水;吡丙醚标准品(质量分数不小于98.5%)、氟虫腈标准

收稿日期:2019-10-10

作者简介:黄燕羽(1986—),女,江苏南通人,本科,工程师,主要从事农药分析工作。E-mail:425427265@qq.com

品(质量分数不小于98.5%),上海市农药研究所;4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂(其中吡丙醚1%、氟虫腈3%),江苏艾津农化有限责任公司。

1.2 液相色谱操作条件

流动相:乙腈+水(体积比75:25);柱温:室温;流量:1.2 mL/min;检测波长:278 nm;进样体积:10 μ L;保留时间:氟虫腈约为3.98 min,吡丙醚约为8.44 min。

上述液相色谱操作条件是典型的操作参数,可以根据不同的仪器特点和温度条件,对给定的操作参数进行适当的调整,以获得最佳效果。典型的吡丙醚和氟虫腈标准品和4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂样品高效液相色谱图见图1、图2。

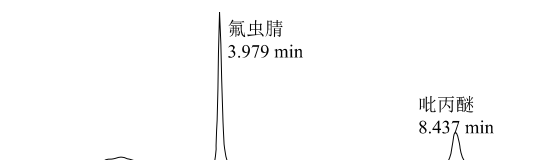


图1 吡丙醚和氟虫腈标准品高效液相色谱图

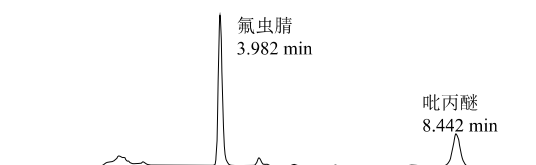


图2 4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂样品高效液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标准样品的配制

称取吡丙醚标准品0.05 g(精确至0.000 1 g)、氟虫腈标准品0.15 g(精确至0.000 1 g),置于100 mL容量瓶中,用DMF超声溶解,冷却至室温,用DMF定容至刻度,摇匀,记为A溶液。

从A溶液中吸取10 mL溶液置于100 mL容量瓶中,用DMF定容至刻度,即为吡丙醚、氟虫腈标样溶液。

1.3.2 试样溶液的配制

称取4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂0.50 g(精确至0.000 1 g),置于100 mL容量瓶中,用DMF超声溶解,冷却至室温,用DMF定容至刻度,摇匀,过滤待测。

1.3.3 测定

按上述液相色谱检测条件,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,计算每针相对响应值的重复性,待相邻两针相对响应值的变化小于1%以后,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进

行测定。

1.3.4 计算

将测得的两针试样溶液和两针标样溶液中吡丙醚(或氟虫腈)峰面积分别进行平均。试样中吡丙醚(或氟虫腈)的质量分数 $w(\%)$ 按式(1)计算。

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

式中: A_1 为标样溶液中吡丙醚(或氟虫腈)峰面积的平均值, $mAU \cdot s$; A_2 为试样溶液中吡丙醚(或氟虫腈)峰面积的平均值, $mAU \cdot s$; m_1 为吡丙醚(或氟虫腈)标准品的质量,g; m_2 为试样的质量,g; P 为标准品中吡丙醚(或氟虫腈)的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

为使两种组分能有效分离,并且分析时间相对合适,峰形尖锐,保留时间适中,根据吡丙醚和氟虫腈的结构和性质,对不同配比的乙腈和水流动相进行筛选。结果表明,流动相为乙腈+水(体积比75:25),流速1.2 mL/min,氟虫腈的保留时间约为3.98 min,吡丙醚的保留时间约为8.44 min。

2.2 检测波长的选择

利用紫外-可见检测器对吡丙醚和氟虫腈溶液在190~360 nm范围内进行扫描。氟虫腈和吡丙醚的紫外吸收谱图分别见图3、图4。在278 nm波长时,氟虫腈和吡丙醚均有较理想的吸收,且吸收比例合适,各种杂质不影响氟虫腈和吡丙醚的测定,因此选择278 nm作为检测4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂方法的最佳吸收波长。

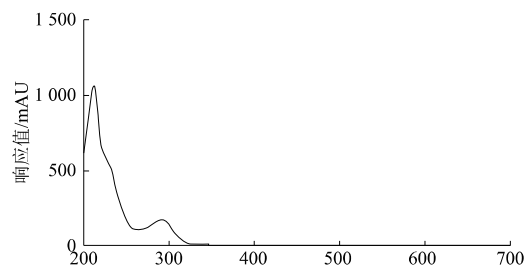


图3 氟虫腈紫外吸收谱图

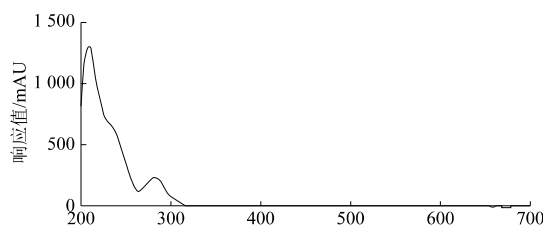


图4 吡丙醚紫外吸收谱图

2.3 分析方法的线性关系曲线

称取吡丙醚标样0.05 g、氟虫腈标样0.15 g(均精确至0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,用DMF溶解并稀释至刻度作为母液。用移液管分别移取4、7、10、13、16、19 mL于6个100 mL容量瓶中,用DMF稀释至刻度,共配制6种不同质量浓度的标样溶液。待仪器稳定后,分别进同样体积的标样,进行测定。以氟虫腈、吡丙醚的质量浓度为横坐标,以相对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线(图5、图6)。方法线性关系良好。氟虫腈和吡丙醚线性方程分别为 $y=6 \times 10^5 x + 3\ 799.8$ 和 $y=7 \times 10^6 x + 1\ 175.8$,相关系数均为0.999 9。

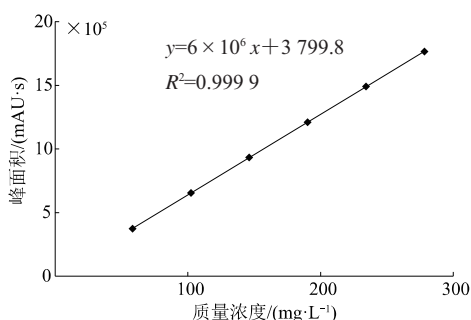


图5 氟虫腈标准曲线

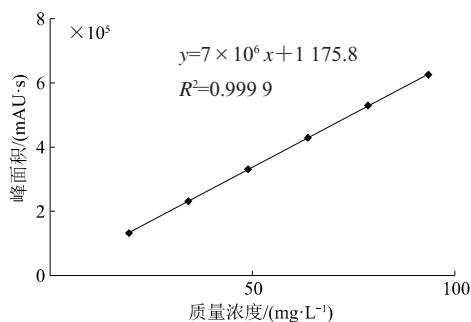


图6 吡丙醚标准曲线

2.4 分析方法的精密度

从同一样品中称取5个试样,在上述色谱条件下进行分析,测得氟虫腈、吡丙醚的标准偏差均为0.01,变异系数分别为0.32%、0.87%(表1)。

表1 分析方法的精密度试验结果

有效成分	质量分数/%					标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5		
氟虫腈	3.17	3.17	3.15	3.15	3.16	0.01	0.32
吡丙醚	1.15	1.16	1.16	1.13	1.14	0.01	0.87

2.5 分析方法的准确度

称取5个已知含量的试样于100 mL容量瓶中,分别加入1.3.1中配制的吡丙醚、氟虫腈标准品溶液A 5 mL,用DMF超声溶解,冷却至室温,用DMF定容至刻度,摇匀,测定本方法中氟虫腈和吡丙醚的加标回收率。经测定,氟虫腈的回收率为99.49%~99.71%,平均回收率为99.57%;吡丙醚的回收率为99.52%~100.60%,平均回收率为100.02%。试验结果见表2。

表2 分析方法的准确度试验结果

药剂	样品量/ mg	理论量/ mg	实测量/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
氟虫腈	15.17	22.47	22.41	99.71	99.57
	15.22	22.52	22.41	99.52	
	15.26	22.56	22.47	99.60	
	15.16	22.46	22.34	99.49	
	15.17	22.47	22.37	99.55	
吡丙醚	5.52	7.95	8.00	100.60	100.02
	5.54	7.97	7.93	99.52	
	5.55	7.98	8.00	100.21	
	5.52	7.95	7.94	99.93	
	5.52	7.95	7.94	99.86	

3 结 论

用高效液相色谱法对4%吡丙醚·氟虫腈微囊悬浮-悬浮剂进行了定性定量分析,结果表明,所采用的方法准确度和精密度较高,线性关系较好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,能作为吡丙醚、氟虫腈复配制剂的分析测定方法。

参考文献

- [1] 谭海军,童益利.杀虫剂吡丙醚[J].现代农药,2011,10(2): 40-45.
- [2] 徐仁权,刘洪霞,冷培恩,等.0.5%吡丙醚颗粒剂对白纹伊蚊控制效果的研究[J].中国媒介生物学及控制杂志,2010,21(4): 297-299.
- [3] 王玉玲,史常春,李自华,等.氟虫腈高效液相色谱分析方法优化[J].农药,2014,53(8): 577-578.
- [4] 李东,邢红,王博,等.吡丙醚高效液相色谱分析测定方法[J].现代农药,2015,54(8): 583-584.

(责任编辑:徐娟)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎广告惠顾