◆ 开发与分析 ◆

45%甲维·虱螨脲水分散粒剂高效液相色谱分析

张 喆[1],孙甜甜[1],马 超[1],王 娟[1],李 静[1],陈冬梅[1],白 亮[1],徐 军[1,2*],陈 昶[1,2*]

(1. 河北中保绿农作物科技有限公司,廊坊 065000;2. 中国农业科学院植物保护研究所,北京 100193)

摘要:本研究建立了一种采用高效液相色谱法同时测定45%甲维·虱螨脲水分散粒剂中甲维盐和虱螨脲含量的定量分析方法。该方法使用C_{18}色谱柱为固定相,以甲醇∶乙腈∶水+氨水=45∶40∶15(*V*/*V*)+0.1%氨水为流动相,在UV检测器检测波长为254 nm的色谱条件下对样品进行分离和定量分析。结果表明,在此条件下甲维盐和虱螨脲的分离度较好,方法的线性相关系数分别为0.996和0.998(R^2>0.99);相对标准偏差分别为0.82%和0.45%;平均回收率分别为98.67%和100.16%。该方法的分离效果、线性关系、精密度和准确度良好,可有效用于复配产品中甲维盐和虱螨脲的分析检测。

关键词:甲氨基阿维菌素苯甲酸盐;虱螨脲;高效液相色谱;分析

中图分类号:TQ 450 **文献标志码**:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2023.05.010

HPLC Analysis of Emamectin Benzoate·Lufenuron 45% WG

ZHANG Zhe[1], SUN Tiantian[1], MA Chao[1], WANG Juan[1], LI Jing[1], CHEN Dongmei[1], BAI Liang[1], XU Jun[1,2*], CHEN Chang[1,2*]

(1. Hebei Zhongbao Green Agricultural CropTechnology Co. ,Ltd, Langfang 065000, China; 2. Insitute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China)

Abstract: To establish a HPLC method for simultaneous determination of emamectin benzoate and lufenuron in compound products, methanol :acetonitrile: water (45:40:15, *V*/*V*)+0.1%ammonian as mobile phase, with C_{18} column and UV detector were used to separate and quantitatively analyze emamectin benzoate·lufenuron 45% WG at 254 nm. The results showed that the linear correlation coefficients of emamectin benzoate and lufenuron were 0.996 and 0.998(R^2>0.99). The relative standard deviations were 0.82% and 0.45%, and the average recoveries were 98.67% and 100.16%, respectively. The method could be used for the determination of emamectin benzoate and lufenuron in compound products effectively, with good separation effect, linear relations, precision and accuracy.

Key words: emamectin benzoate; lufenuron; HPLC; analysis

甲氨基阿维菌素苯甲酸盐(Emamectin benzoate)(甲维盐)是一种高效、低毒、低残留的十六元大环内酯类杀虫剂[1],与氯虫苯甲酰胺、虱螨脲、虫螨腈等其他常规农药无交互抗性[2]。目前甲维盐在我国广泛应用于防治棉铃虫、烟草天蛾和小菜蛾等蔬菜上的害虫[3]。虱螨脲(Lufenuron)属新一代高效低毒的苯甲酰脲类杀虫剂,是通过影响昆虫幼虫的脱皮过程而杀死害虫,主要用于防治玉米、蔬菜、棉花、果树等鳞翅目幼虫[4]。

45%甲维·虱螨脲水分散粒剂是一种新型复配杀虫剂,两者复配,兼具胃毒和触杀作用。通过影响昆虫表皮的形成达到杀虫作用,还能阻碍害虫神经信息传递,杀死害虫,对甘蓝菜青虫具有良好的防治效果[5-6]。目前关于甲维盐和虱螨脲单剂的检测方

收稿日期:2023-07-06

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFD0200507)

作者简介:张喆(1983—),男,黑龙江双鸭山人,硕士,质量工程师,主要从事农药质量管理工作。E-mail:zzyll2008@163.com

通信作者:徐军(1973—),男,北京人,硕士,副研究员,主要从事农药制剂研究。E-mail:Junxu@ippcass.cn

共同通信作者:陈昶(1971—),男,江西上饶人,本科,研究员,主要从事农药应用研究。E-mail:xsfz@zhongbaony.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

法国内外已有诸多报道，主要以高效液相色谱分析法为主[7-9]。但是两者复配制剂分析方法尚未见报道。本研究采用反相高效液相色谱法，使用外标法同时测定45%甲维·虱螨脲水分散粒剂中两种有效成分的质量分数。该方法操作简便、快速，分离效果好，结果重现性好，定量准确，是较为实用的分析方法。

1　材料与方法

1.1　试剂与仪器

甲醇（色谱级）、乙腈（色谱级）、氨水（色谱级），科密欧试剂有限公司；虱螨脲标准品（含量≥98%）、甲维盐标准品（含量≥97%），沈阳化工研究院有限公司；45%甲维·虱螨脲水分散粒剂，河北中保绿农作物科技有限公司。

LC-20A高效液相色谱仪、Wondasil C_{18} Column不锈钢色谱柱（4.6 mm × 250 mm，粒径5 μm），日本岛津公司；0.45 μm孔径有机过滤器和滤膜，上海密粒膜分离技术有限公司；AL104电子天平，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；KQ500DB超声波清洗机，昆山市超声仪器有限公司。

1.2　液相色谱分析条件

色谱柱为Wondasil C_{18} Column不锈钢柱（4.6 mm × 250 mm，粒径5 μm）；流动相为甲醇：乙腈：水＋氨水=45：40：15（*V*/*V*）＋0.1%氨水，流动相溶液经滤膜过滤，并进行脱气；柱温为40℃，流速为1.0 mL/min，检测波长为254 nm，进样量为5 μL。

1.3　溶液配制

分别称取甲维盐标准品0.02 g（纯度为97.7%，精确至0.000 02 g）和虱螨脲标准品0.16 g（纯度为98.4%，精确至0.000 02 g）于100 mL容量瓶中，加入80 mL甲醇，超声溶解5 min，待标准品完全溶解后，定容并上下颠倒摇匀，制得浓度为1.6 mg/mL的甲维盐标准溶液，过滤后存于4℃冰箱备用。

称取含甲维盐0.02 g（精确至0.000 02 g）和含虱螨脲0.16 g（精确至0.000 02 g）的45%甲维·虱螨脲WDG于100 mL容量瓶中，处理手段与标准溶液相同，制得浓度约为5 mg/mL的溶液，过滤后存于4℃冰箱备用。

1.4　标准曲线的绘制

称取一定质量的甲维盐和虱螨脲标准品，配制不同浓度的标样溶液。用1.2节色谱条件下分别进行分析，以甲维盐和虱螨脲的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，计算甲维盐和虱螨脲的线性回归方程。

1.5　计算

试样中有效成分甲维盐和虱螨脲的质量分数w_1（%）按式（1）进行计算：

$$w_1/\%=\frac{A_2\cdot m_1\cdot w}{A_1\cdot m_2}\times 100 \qquad (1)$$

式中：A_1为标样溶液中甲维盐（或虱螨脲）峰面积的平均值，mAU·min；A_2为试样溶液中有效成分甲维盐（或虱螨脲）检测峰面积的平均值，mAU·min；m_1为甲维盐（或虱螨脲）标准品的质量，g；m_2为试样的质量，g；w为甲维盐（或虱螨脲）标准品的质量分数，%。

分别称取5份含0.02 g甲维盐或0.04 g虱螨脲试样于100 mL容量瓶中定容，再分别加入甲维盐标准品（约0.02 g）或虱螨脲标准品（约0.04 g），对其有效成分含量进行测定，按式（2）计算回收率。

$$回收率/\%=\frac{实测值}{加入量}\times 100 \qquad (2)$$

2　结果与分析

2.1　检测波长的选择

分别对甲维盐和虱螨脲标样溶液在190～300 nm范围内进行全波长扫描，获得了二者的紫外吸收光谱（图1）。在254 nm处，甲维盐和虱螨脲的吸光度较高，且杂质影响较小。因此，本方法选择254 nm作为检测波长。

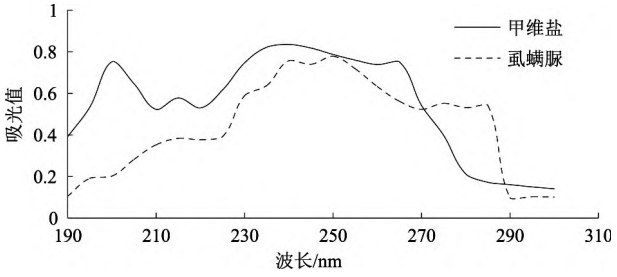
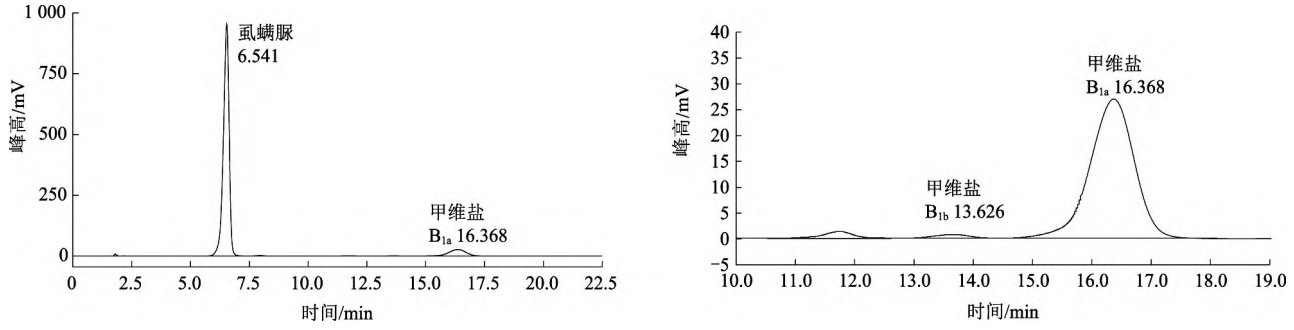


图 1　甲维盐和虱螨脲紫外全波长扫描图

2.2　流动相的选择

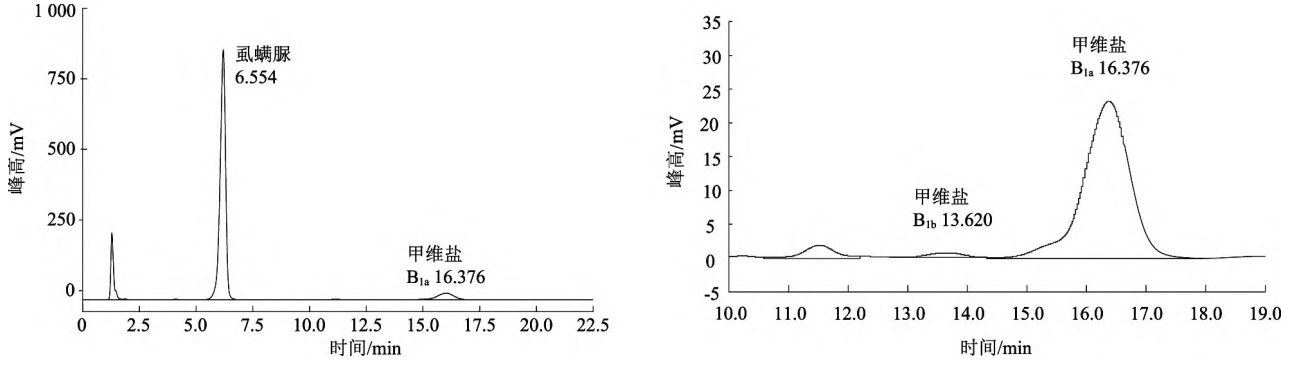
在45%甲维·虱螨脲水分散粒剂有效成分质量分数检测中，通过不断的调整流动相中甲醇、乙腈和水以及氨水的比例，观察不同流动相组分对应的峰型变化和保留时间，依次进行筛选。最终检测结果表明，当甲醇：乙腈：水＋氨水=45：40：15＋0.1%（*V*/*V*）时，分离效果最佳，色谱峰峰形尖锐，此条件下，虱螨脲的保留时间为6.5 min，甲维盐B_{1b}的保留时间为13.6 min，甲维盐B_{1a}的保留时间为16.4 min，出峰时间短满足分析要求[10]（见图2、图3）。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



A. 标样整体色谱图　　B.甲维盐分离部分局部放大

图 2　甲维盐和虱螨脲标样液相色谱图



A. 样品整体色谱图　　B.甲维盐分离部分局部放大

图 3　45%甲维·虱螨脲水分散粒剂的液相色谱图

2.3　分析方法的线性关系

甲维盐的质量浓度在0.2～2.0 mg/mL范围内，与其相应的峰面积呈良好的线性关系，线性方程为y=0.353x−0.650，R^2=0.996 0；虱螨脲的质量浓度在0.2～2.0 mg/mL范围内，与其相应的峰面积呈良好的线性关系，线性方程为y=1.061x+9.566，R^2=0.998 0。

2.4　分析方法的精密度

在1.2节所述色谱条件下，对45%甲维·虱螨脲水分散粒剂试样重复进行5次独立测试，分析方法的精密度由表1可知，样品中甲维盐的相对标准偏差为0.82%，虱螨脲的相对标准偏差为0.45%，分别小于NY/T 2887—2016《农药产品质量分析方法确认指南》中规定的有效成分相对标准偏差RSD[11]，即$2^{(1-0.5\log C)}\times 0.67$，其中$C$为样品中有效成分含量。以上结果均符合该规定的要求，说明该分析方法的精密度良好。

2.5　分析方法的准确度

回收率计算结果见表2。甲维盐和虱螨脲的平均回收率分别为98.67%和100.16%，均可以满足分析方法[11]的要求，说明该分析方法准确度良好。

表 1　方法精密度测定结果（n=5）

有效成分	序号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差/%	RSD/%
甲维盐	1	4.90	4.88	0.04	0.82
	2	4.90			
	3	4.93			
	4	4.86			
	5	4.83			
虱螨脲	1	39.50	39.59	0.18	0.45
	2	39.52			
	3	39.51			
	4	39.93			
	5	39.51			

表 2　分析方法的回收率测定结果（n=5）

有效成分	序号	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均值/%
甲维盐	1	22.3	21.99	98.61	98.67
	2	21.2	20.82	98.21	
	3	22.8	22.42	98.33	
	4	23.3	23.11	99.18	
	5	27.7	27.43	99.03	
虱螨脲	1	47.0	47.25	100.53	100.16
	2	47.4	47.28	99.75	
	3	42.6	42.61	100.02	
	4	42.9	42.97	100.16	
	5	40.6	40.74	100.34	

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3　结论

本文建立了能够同时对45%甲维·虱螨脲水分散粒剂的有效成分甲维盐和虱螨脲进行检测的高效液相色谱分析方法，并对此方法进行了合理的验证。结果表明，甲维盐和虱螨脲在该方法下分离效果较好，精密度和准确度较高，线性关系良好，相对标准偏差分别为0.82%和0.45%，回收率均达到了98%以上，本方法准确度较高，摆脱了当前使用两种方法分别测定的复杂步骤，因此该方法在含有甲维盐和虱螨脲的复配产品的质量控制中具有很强的可行性和实际应用价值。

参考文献

[1] 车午男, 李新宇, 李修伟, 等. 甲氨基阿维菌素苯甲酸盐的抗性机理研究进展[J]. 农药, 2018, 57(8): 551-554.

[2] 赵金凤, 邱良妙, 丁雪玲, 等. 草地贪夜蛾对甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和虱螨脲的抗性风险评估[J]. 植物保护, 2022, 48(4): 88-93; 99.

[3] 顾云潮. 3%甲维盐·虱螨脲[J]. 湖南农业, 2014(4): 18.

[4] 刘兵, 戴航星, 尹旺华, 等. 虱螨脲80%水分散粒剂的研制[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(11): 12-15.

[5] 王易华, 胡炳烟, 赵庆阳, 等. 甲氨基阿维菌素·虱螨脲对草地贪夜蛾的田间药效[J]. 广西植保, 2022, 35 (2): 15-17.

[6] 刘吉梅, 张中华, 王肖, 等. 5%甲维·虱螨脲悬浮剂防治甘蓝小菜蛾田间药效试验[J]. 中国农业文摘-农业工程, 2021, 33(3): 80-81.

[7] 尹兰香, 黄琼辉, 郑鹏, 等. 4种甲氨基阿维菌素苯甲酸盐含量高效液相色谱分析方法比较研究[J]. 福建农业学报, 2014, 29(9): 879-886.

[8] 梅丽云, 陈蕴林, 陈枫, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法同时检测土壤和甘蓝中的甲氨基阿维菌素苯甲酸盐和虱螨脲[J]. 安徽化工, 2017, 43(4): 102-105; 107.

[9] 曹志良, 崔跃, 马锦明. 10%虱螨脲悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 天津化工, 2013, 27(5): 48-50.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. GB/T16631—2008, 高效液相色谱法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[11] 中华人民共和国农业部农药检定所. NY/T2887—2016, 农药产品质量分析方法确认指南[S]. 2016.

（责任编辑：徐娟）

（上接第 43 页）

75%和30%。但施药的有效成分为150 g/hm^{2}时，其对4种杂草的防效均大于95%。

表 1　三氯草嗪对杂草的室内生物活性

供试药剂	剂量/(g·hm^{-2})	防效/%			
		百日草	苘麻	金色狗尾草	稗草
三氟草嗪	150	100	100	100	95
	37.5	100	100	85	40
	9.375	95	100	75	30

3　结论与讨论

本研究简要阐述了三氟草嗪的合成方法，并初步测定了其对一些杂草的生物活性。三氟草嗪的制备以2-溴-2,2-二氟乙酸乙酯和二乙胺为起始原料，经过6步反应制得，通过核磁验证了其结构。此路线通过使用盐酸和铁粉进行还原，可直接得到中间体6-氨基-2,2,7-三氟-4*H*-苯并[1,4]噁嗪-3-酮，减少了反应操作；并且在终产品合成时优先进行三嗪环合成，解决了炔丙基溴在取代过程中会产生二取代副产物从而降低收率的问题，具有原料易得，操作方便，条件温和等特点，适宜于生产合成。另外该研究还对目标化合物进行了初步的生物活性测定，结果表明该化合物对阔叶杂草具有优异的防治效果，在有效成分为9.375 g/hm^{2}时，三氟草嗪对百日草和苘麻的防效达到95%和100%。本文的研究对三嗪酮类化合物的工艺开发或结构优化具有一定借鉴作用。

参考文献

[1] 柏亚罗. 巴斯夫农药研发及近年上市新产品[J]. 世界农药, 2022, 44(4): 28-40.

[2] WITSCHEL M, NEWTON T W, SEITZ T, et al. Herbicidal benzoxazinones: WO, 2010145992[P]. 2010-12-23.

[3] SEITZ T, NEWTON T W, SIMON A, et al. Herbicidal compositions: WO, 2012080239[P]. 2012-06-21.

[4] WOLF B, MAYWALD V, VOGELBACHER U J, et al. Process for manufacturing triazinon-benzoxazizones: WO, 2013092858 [P]. 2013-06-27.

[5] DOCHNAHL M, GÖTZ R, GEBHARDT J, et al. Carbamat-benzo-xazizones: WO, 2014026893[P]. 2014-02-20.

[6] DOCHNAHL M, GÖTZ R, GEBHARDT J, et al. Carbamates: WO, 2014026845[P]. 2014-02-20.

（责任编辑：高蕾）

欢迎订阅《现代农药》(双月刊)　定价：120 元/年

编辑部电话：025-86581148　QQ：966491600　联系人：靳红华

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net