

◆ 开发与分析 ◆

高效液相色谱法测定高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的优化研究

王坤, 吕霞, 刘贝妮, 吴晗, 杨淑娴

(江苏省农产品质量检验检测中心, 南京 210000)

摘要:在现有检测方法的基础上,研究了不同溶剂的破囊效果,建立了高效液相色谱法测定高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂中有效成分含量的方法。方法以乙醇为破囊溶剂,正己烷+乙醇为流动相,使用ZORBAX RX-SIL色谱柱和可变波长紫外检测器,在278 nm波长下对高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂进行分离和定量分析。结果表明,在质量浓度0.05~1.0 mg/mL时,方法线性关系良好,相关系数为0.999 9;方法标准偏差为0.06,相对标准偏差为0.55%,平均回收率为100.81%。该分析方法操作简便、安全、准确,分离效果好,可用于高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂有效成分的分析检测。

关键词:高效氯氟氰菊酯;微囊悬浮剂;破囊;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.1671-5284.2024.03.010

Study on the optimization method for determination of *lambda*-cyhalothrin CS by HPLC

WANG Kun, LV Xia, LIU Beini, WU Han, YANG Shuxian

(Jiangsu Provincial Agro-product Supervision & Testing Center, Nanjing 210000, China)

Abstract: Based on existing methods, the destruction effect on microcapsule capsule wall using different solvents were investigated, and a separation and quantitative analysis method for *lambda*-cyhalothrin CS was established by HPLC, with ethanol as solvent, *n*-hexane and ethanol as mobile phase, on ZORBAX RX-SIL column and DAD at 278 nm wavelength. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.999 9 at the concentration of 0.05-1.0 mg/mL, the standard deviation was 0.06, the relative standard deviation was 0.55%, and the average recovery was 100.81%. The method had the advantages of rapidity, simple operation, accuracy and good separation effect.

Key words: *lambda*-cyhalothrin; CS; broken capsule; HPLC; analysis

高效氯氟氰菊酯(*lambda*-cyhalothrin)为拟除虫菊酯类杀虫杀螨剂,高效、广谱,以触杀为主,对鳞翅目、半翅目和鞘翅目害虫具有良好灭杀效果,可防治蚜虫、棉铃虫、菜青虫等多种害虫,适用于小麦、棉花、花生、大豆、果树、十字花科蔬菜等^[1]。微囊悬浮剂(CS)是指将微囊化的农药悬浮分散在水中形成的制剂,使用时囊壁破裂,缓慢释放出有效成分。其具有安全性高,药剂持效期长,蒸发损失少等特点^[2-3]。

目前,有关高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的分析

方法主要有反相高效液相色谱法^[4,6]和气相色谱法^[7]。现有正相高效液相色谱法一般选择采用丙酮作为破囊溶剂^[7],检测波长选择230 nm。但实际操作中发现,丙酮在检测波长为230 nm时会影响出峰,导致测定结果不准确。本试验采用乙醇为破囊溶剂,通过破坏微囊结构,使有效成分高效氯氟氰菊酯溶出,再进行正相高效液相色谱分析。该方法具有快速、简便、分离效果好等优点,经济性和安全性更高,准确度和精密度均符合农药质量日常分析检测要求。

收稿日期:2024-02-26

作者简介:王坤(1990—),男,农艺师,硕士研究生,主要从事农药质量分析检测相关工作。E-mail:541342829@qq.com

1 材料与方法

1.1 试剂和溶液

正己烷、乙醇、异丙醇、乙酸乙酯,均为色谱纯,美国默克公司;高效氯氟氰菊酯标准品(质量分数98.1%),上海市农药研究所有限公司;10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂,市售产品。

1.2 仪器设备

Agilent 1100高效液相色谱仪,具有可变波长紫外检测器、自动进样器和Agilent色谱工作站,美国安捷伦公司;AS3120B超声波清洗机,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;梅特勒XP205分析天平,梅特勒-托利多公司;OLYMPUS CX21FS1显微镜,日本奥林巴斯公司。

1.3 液相色谱条件

不锈钢硅胶色谱柱 ZORBAX RX-SIL (150 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相:正己烷+乙醇(体积比99:1);流速:1.0 mL/min;柱温:室温(温度变化应不大于2℃);检测波长:278 nm;进样体积:5 μL;保留时间:约2.4 min。高效氯氟氰菊酯标样和微囊悬浮剂试样的典型高效液相色谱图见图1、图2。

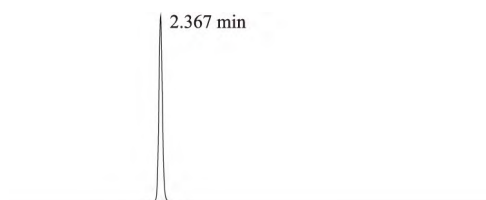


图1 高效氯氟氰菊酯标样高效液相色谱图



图2 高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂高效液相色谱图

1.4 测定步骤

称取高效氯氟氰菊酯标准品0.05 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶,用流动相溶解并定容,制得标样溶液,备用。

称取含0.05 g(精确至0.000 2 g)高效氯氟氰菊酯的微囊悬浮剂试样于50 mL容量瓶中,加入15 mL乙醇,超声振荡5 min至试样完全分散,冷却至室温。用正己烷稀释至刻度,摇匀,过滤,制得试样溶液,备用。

在1.3色谱条件下,待仪器稳定后,自动进样器

连续注入数针标样溶液,直至相邻2针标样溶液中有效成分峰面积相对变化<1.5%,然后,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。

试样中高效氯氟氰菊酯的质量分数 w_1 (%)按公式(1)计算。

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

式中: w_1 —试样中高效氯氟氰菊酯质量分数,%; w —高效氯氟氰菊酯标准品的质量分数,%; A_1 —标样溶液中高效氯氟氰菊酯峰面积平均值; A_2 —试样溶液中高效氯氟氰菊酯峰面积平均值; m_1 —高效氯氟氰菊酯标准品的质量,g; m_2 —试样的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 破囊溶剂的选择

依据正相高效液相色谱检测方法,以丙酮为破囊溶剂进行分散,在检测波长小于330 nm时,丙酮会产生相应的吸收。在试验条件下发现,以丙酮为破囊溶剂会影响目标峰的峰形,在目标峰旁出现一个大峰。进行峰纯度测试,可以看到,纯度角(PA)大于纯度阈值(TH),峰纯度无法满足分析要求(图3)。

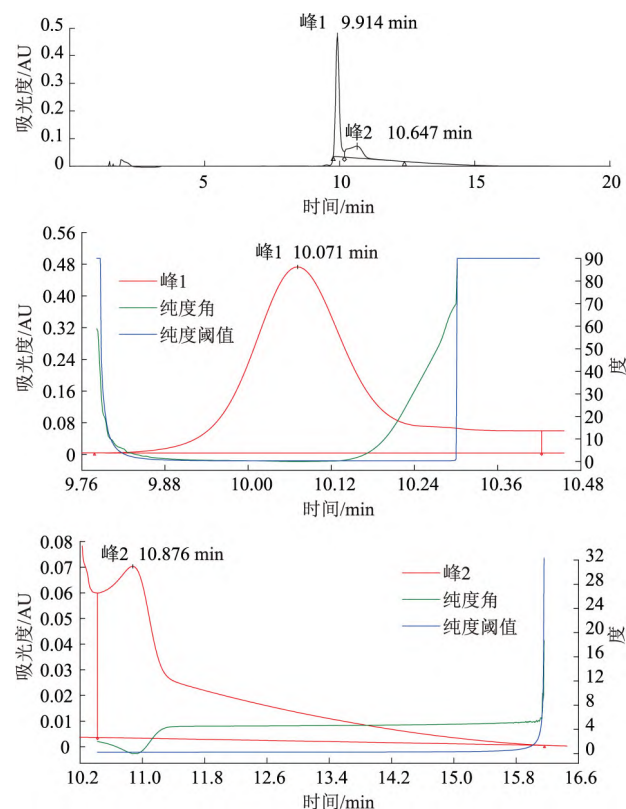


图3 峰纯度测试

查询国际农药分析协作委员会(CIPAC)手册中关于高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的检测方法,同样选择丙酮作为破囊溶剂,但CIPAC方法采用气相色谱进行测定。因此,使用正相高效液相色谱对高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂进行测定时,需要对破囊溶剂和检测波长选择进行探讨。

为进一步优化破囊效果,准确测定微囊悬浮剂中有效成分质量分数,选择异丙醇、乙醇、正己烷、乙酸乙酯4种溶剂进行试验。在黑色背景下通过肉

眼观察,以正己烷为破囊溶剂,分散后溶液较清澈,其余3种均呈浑浊状。继续通过显微镜观察4个容量瓶中的溶液,可以清晰地观察到正己烷溶解的溶液呈现圆球状,其余3种溶剂溶解的溶液均呈不规则片状结构(图4)。试验结果表明,正己烷不能用于破囊,乙醇、异丙醇、乙酸乙酯均可实现良好的破囊效果。在乙醇、异丙醇、乙酸乙酯3种溶剂中,综合考虑溶剂毒性、使用经济性、人员安全性等因素,选择乙醇作为破囊溶剂进行溶解分散。



图4 4种溶剂破囊效果

2.2 色谱条件的优化

根据波长扫描结果(图5),高效氯氟氰菊酯在230 nm和278 nm均有吸收。选用色谱柱ZORBAX RX-SIL(250 mm×4.6 mm, 5 μm)进一步考察4种溶剂在230 nm和278 nm波长条件下的分离效果(图6)。以丙酮作为破囊溶剂时,2种波长条件下其均对目标峰产生干扰,原因可能是丙酮在正己烷中的吸收波长与高效氯氟氰菊酯的吸收波长在230 nm和278 nm附近重叠。其他3种溶剂均未出现干扰现象,分离效果良好。为避免破囊溶剂和样品中杂质、助剂产生干扰,将检测波长选择为278 nm。色谱柱选择ZORBAX RX-SIL不锈钢色谱柱。参考行业标准分析方法^[7],进一步提高安全性和经济性,选择正己烷+乙醇作为流动相。流动相按照不同体积比在色

谱柱上进行试验,当正己烷与乙醇体积比为99:1,流速为1.0 mL/min时,基线稳定,目标化合物分离效果好,峰形对称。最终确定流动相为正己烷+乙醇(体积比99:1)、流速1.0 mL/min。

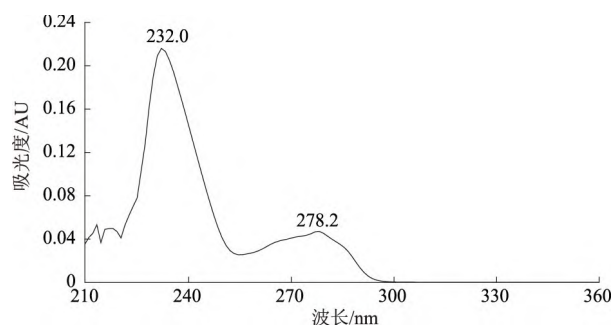
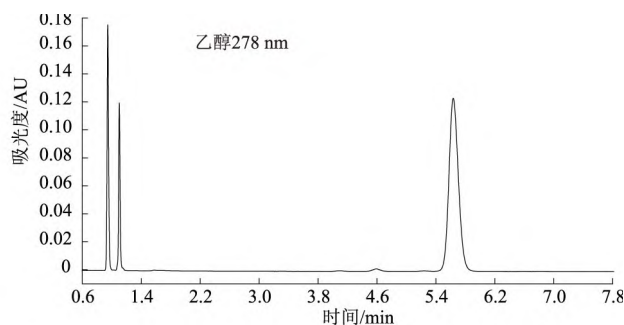
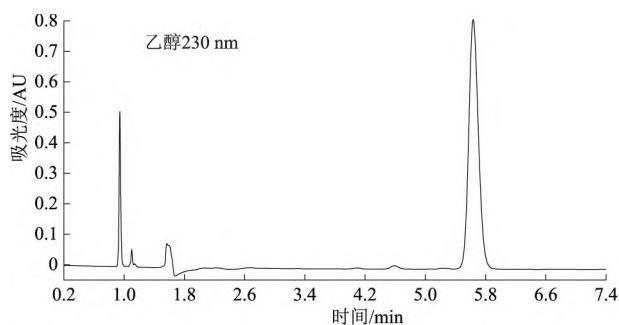


图5 高效氯氟氰菊酯紫外吸收谱图



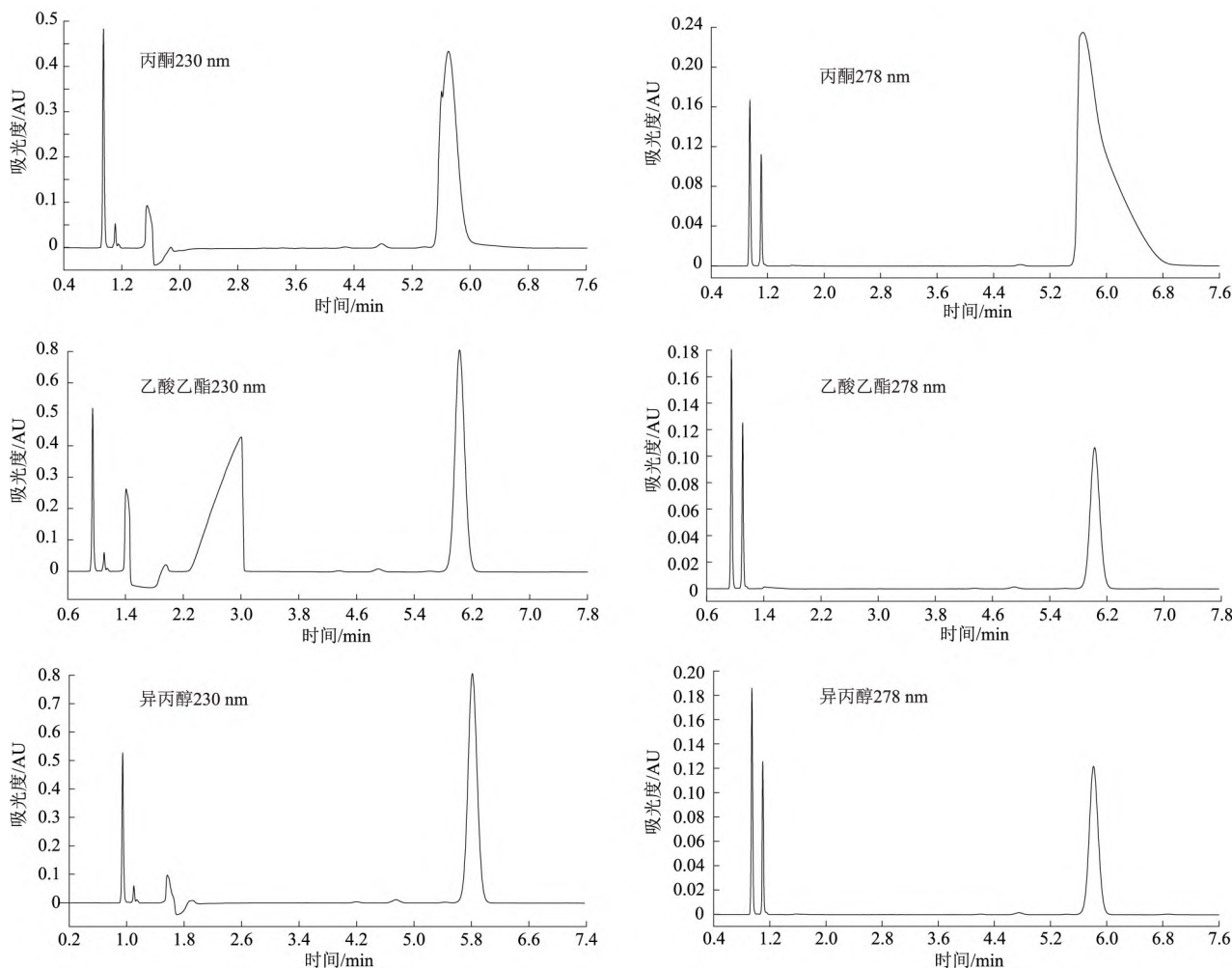


图 6 4 种溶剂不同波长条件下分离效果对比

2.3 方法的线性相关性

配制不同质量浓度的高效氯氟氰菊酯标样溶液,在1.3色谱操作条件下进行测定,并以高效氯氟氰菊酯质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,见图7。方法的线性回归方程为 $y=2\ 843.1x+6.427\ 3$,线性相关系数 $R^2=0.999\ 9$ 。结果表明,高效氯氟氰菊酯在质量浓度为0.05~1.00 mg/mL时,线性关系良好。

2.4 方法的精密度测定

从同一样品中准确称取5个平行样品,按照1.4中方法制备试样溶液,在1.3色谱操作条件下进行分析。结果表明,方法的标准偏差和相对标准偏差分

别为0.06和0.55%(表1)。相对标准偏差小于修改的Horwitz公式 $2^{(1-0.5\log C)} \times 0.67=1.89$ 。该方法精密度符合质量检测的相关要求,可用于高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂质量控制和分析。

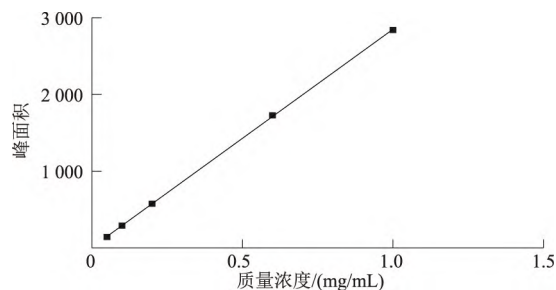


图 7 方法的线性相关性

表 1 高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂精密度试验结果

有效成分	质量分数/%					平均值	标准偏差	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5			
高效氯氟氰菊酯	10.10	9.98	10.10	10.11	10.10	10.08	0.06	0.55

2.5 方法的准确度测定

称取一定量高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂,制备5份试样溶液,分别加入一定量的高效氯氟氰菊酯标准品,进行分析和测定。测得加标回收率为100.32%~101.83%,平均回收率为100.81%(表2)。结果表明,该方法具有较好的准确度,可以准确测定高效氯氟氰菊酯含量,能够满足高效氯氟氰菊酯相关产品的质量分析要求。

表2 加标回收试验结果

序号	理论值/g	实测值/g	回收率/%	平均回收率/%
1	0.030 1	0.030 2	100.33	
2	0.032 0	0.032 3	100.94	
3	0.030 9	0.031 0	100.32	100.81
4	0.031 5	0.031 7	100.63	
5	0.032 7	0.033 3	101.83	

3 结论

针对高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂有效成分检测方法在实际操作中出现的溶剂干扰问题,建立了全新的高效液相色谱分析方法,优化了破囊溶剂、试样配制、色谱条件等,改善了破囊溶剂对目标峰的影响。方法选用乙醇作为破囊溶剂,破囊效果好且对分析过程无干扰,解决了原有方法中溶剂对

目标峰峰形的干扰问题,并在此基础上重新确定了色谱条件,考察了优化后方法的线性相关性、精密度、准确度。结果表明:相比于现有分析方法,经过优化后的方法消除了溶剂干扰,分离效果更好,经济性和安全性更高;方法线性关系良好,精密度和准确度高,可用于高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的质量分析检测。

参考文献

- [1] 王丹, 范文娟, 张小祥, 等. 高浓度高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的制备[J]. 现代农药, 2019, 18(3): 24-27.
- [2] 冷阳, 仲苏林, 吴建兰, 等. 农药微囊剂型的开发与现状[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(3): 34-37.
- [3] 席涵, 刘秀, 刘东源, 等. 农药剂型研发及发展趋势[J]. 广东化工, 2023, 50(14): 57-61.
- [4] 吴曼, 王胜得, 李敏, 等. 甲基嘧啶磷·高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂液相色谱分析[J]. 农药, 2022, 61(12): 886-888.
- [5] 潘虹, 顾爱国, 孙长恩, 等. 22%高效氯氟氰菊酯·噻虫嗪微囊悬浮-悬浮剂的高效液相色谱分析方法[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(8): 302-303.
- [6] 仇顺. 10%高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂的HPLC分析[J]. 现代农药, 2015, 14(4): 26-27.
- [7] 中华人民共和国农业农村部. 高效氯氟氰菊酯微囊悬浮剂: NY/T 4001—2021[S]. 北京: 中国农业出版社, 2022.

(编辑: 顾林玲)

(上接第12页)

2014, 30(1): 53-57.

[26] 王红春, 徐蓬, 孙钰晨, 等. 江苏省稻田杂草的发生现状与防控建议[J]. 杂草学报, 2019, 37(4): 1-5.

[27] 余柳青, 陆永良, 玄松南. 稻田杂草防控技术规程[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010.

[28] 冒子翔, 李贵, 沈俊明, 等. 玉米秸秆覆盖还田结合化学除草剂对水稻田杂草的控制效果及对水稻产量的影响[J]. 江苏农业学报, 2014, 30(6): 1336-1344.

2014, 30(6): 1336-1344.

[29] ZHANG Z, LI R, ZHAO C, et al. Reduction in weed infestation through integrated depletion of the weed seed bank in a rice-wheat cropping system[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2021, 41:10.

[30] 王强, 冯克强, 赵学平, 等. 湿润直播稻田杂草出苗动态与发生规律[J]. 中国水稻科学, 1999, 13(2): 104-108.

(编辑: 顾林玲)

吡唑醚菌酯、灭菌唑复配杀菌剂在美国上市

近日, 巴斯夫宣布, 公司在美国推出了一款名为Aramax Intrinsic的创新杀菌剂, 旨在为高尔夫球场提供更高效率的病害管理解决方案。这一新产品的问世, 标志着高尔夫球场草坪养护技术向前迈出了重要一步。

Aramax Intrinsic杀菌剂结合了2种高效活性成分: 吡唑醚菌酯和灭菌唑。这种独特的组合赋予了产品强大的广谱控制能力, 能够有效防治26种冷季和暖季草坪病害, 包括雪腐病、巨斑病、褐斑病和币斑病等常见且难以控制的病害。

巴斯夫指出, 与市场上现有品牌杀菌剂相比, Aramax Intrinsic在球道上展现出卓越的价值, 并且进一步丰富了巴斯夫的杀菌剂产品线, 为高尔夫球场提供了更多的选择。

Aramax Intrinsic杀菌剂已获得美国环保署(EPA)的批准, 证实其不仅能有效防治病害, 还能为植物健康带来额外益处。具体来说, 该产品有助于增强草坪的抗压能力, 并促进草坪生长效率, 为高尔夫球手在整个赛季中提供更健康、更优质的打球环境。

(来源: 世界农化网)