

◆ 开发与分析 ◆

40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂的气相色谱分析

李 婷^{1,2}, 李 靖^{1,2}, 左 凤³, 杨 旒^{1,2}, 王 竞^{1,2}, 高立明^{1,2*}

(1. 四川省农业农村厅植物保护站, 成都 610045 2. 农业农村部农药质量检验检测中心(成都), 成都 610045 ;
3. 凉山州农产品质量安全检测中心, 四川凉山 615000)

摘要:建立一种气相色谱分析方法,以癸二酸二辛酯为内标,对40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂中有效成分进行定量检测。结果表明,丁氟螨酯和联苯肼酯分离效果良好,线性相关系数均为0.999 5,标准偏差分别为0.051 5和0.114 5,相对标准偏差分别为0.34%和0.45%,平均回收率分别为99.98%和99.81%。该分析方法操作简便,分离效果好,精密度和准确度高,满足丁氟螨酯和联苯肼酯定性定量分析要求。

关键词:丁氟螨酯;联苯肼酯;气相色谱;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2024.05.011

Analysis of cyflumetofen·bifenazate 40% SC by GC

LI Ting^{1,2}, LI Jing^{1,2}, ZUO Feng³, YANG Ni^{1,2}, WANG Jing^{1,2}, GAO Liming^{1,2*}

(1. Plant Protection Station, Sichuan Provincial Department of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610045, China;
2. Pesticide Quality Inspection and Testing Center of Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Chengdu), Chengdu 610045, China;
3. Testing Center of Agro-product Quality and Safety of Liangshan prefecture, Sichuan Liangshan 615000, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of cyflumetofen·bifenazate 40% SC by GC was established. Detection was performed using Agilent HP-1 capillary column and FID detector, with dioctyl sebacate as the internal standard. The results showed that the linear correlation coefficients of cyflumetofen and bifenazate were 0.999 5 and 0.999 5, the standard deviations were 0.051 5 and 0.114 5, the relative standard deviations were 0.34% and 0.45%, the average recoveries were 99.98% and 99.81%, respectively. The method was simple, rapid, accurate, and applicable to the qualitative and quantitative analysis of cyflumetofen and bifenazate.

Key words: cyflumetofen; bifenazate; GC; analysis

丁氟螨酯,英文通用名cyflumetofen,CAS登录号400882-07-7,分子式 $C_{24}H_{24}F_3NO_4$,相对分子质量447.45。丁氟螨酯为新型酰基乙腈类杀螨剂,由日本大冢化学公司开发,2007年首次在日本获准登记并销售^[1-2]。其主要用于果树、蔬菜、茶树等农作物和花卉等观赏植物,防治红蜘蛛、叶螨等害螨,与现有杀螨剂无交互抗性^[3-4]。丁氟螨酯通过其代谢产物起效,在低剂量下,其代谢产物对螨虫线粒体蛋白复合物的电子传递运输功能表现出强烈的抑制作用,电子(氢)传递受到干扰,磷酸化反应受到破坏,

从而达到防治卵、若螨和成螨的效果^[1]。

联苯肼酯,英文通用名bifenazate,CAS登录号149877-41-8,分子式 $C_{17}H_{20}N_2O_3$,相对分子质量300.35。联苯肼酯是美国科聚亚公司发现的一种新颖杀螨剂,作用于害螨中枢神经传导系统的 γ -氨基丁酸(GABA)受体。其对各个生长阶段的螨均有效,具有杀卵活性和对成螨的击倒活性,且持效期长^[5]。

截至2024年3月4日,我国已有14个丁氟螨酯产品、146个联苯肼酯产品取得农药登记。其中,丁氟螨酯和联苯肼酯复配产品有2个^[6]。丁氟螨酯及其复

收稿日期:2024-03-07

作者简介:李婷(1985—)女,硕士,高级农艺师,主要从事农药管理及质量检测工作。E-mail:litng5114@163.com

通信作者:高立明(1964—)男,正高级农艺师,主要从事农药质量与农药残留检测分析工作。

配产品、联苯肼酯及其复配产品的液相色谱分析方法已有相关报道^[7-13]。目前尚未见采用气相色谱同时检测样品中联苯肼酯和丁氟螨酯质量分数的方法报道。本研究采用气相色谱仪,在选用的条件下对40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂进行定量分析。方法操作简便、快速,准确度和精密度均能达到定量分析的要求,可以为企业生产过程质量控制和质检机构检测提供参考。

1 试验部分

1.1 试剂和制剂

丁氟螨酯标准品(≥98.5%)、联苯肼酯标准品(≥99.0%),天津阿尔塔科技有限公司;40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂,市售,陕西康禾立丰生物科技药业有限公司;癸二酸二辛酯(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;磷酸三苯酯(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;邻苯二甲酸二戊酯(分析纯),天津市光复精细化工研究所;丙酮(分析纯)、异丙醇(分析纯),成都市科隆化学品有限公司。

1.2 仪器和色谱条件

Agilent 7890A气相色谱仪(带FID检测器和工作站),安捷伦科技(中国)有限公司;电子天平(BSA224S-CW),赛多利斯公司;超声波振荡器(KH-500E),昆山禾创超声仪器有限公司。

色谱柱:Agilent HP-1毛细管柱(0.32 mm×30 m,0.25 μm)。柱温(程序升温):120℃保持2 min,以10℃/min升至280℃,保持5 min;气化室温度 280℃;检测室温度 280℃;载气(氮气):1.5 mL/min;氢气:40 mL/min;空气:400 mL/min;分流比 30:1;进样体积:1.0 μL。

在该色谱条件下,联苯肼酯、丁氟螨酯和癸二酸二辛酯的保留时间分别约为12.9 min、13.4 min和16.3 min。典型的色谱图见图1和图2。

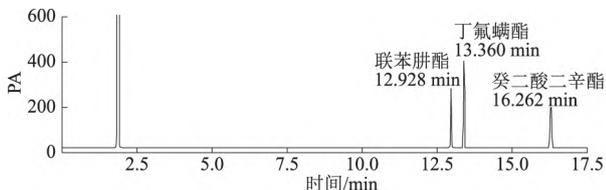


图1 标样溶液气相色谱图

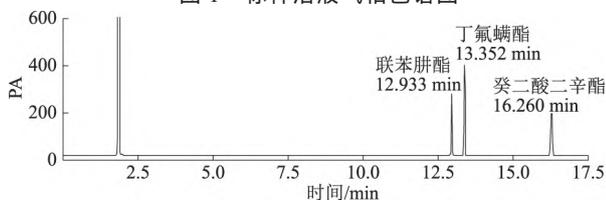


图2 试样溶液气相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 内标溶液及标样溶液的配制

内标溶液:称取癸二酸二辛酯 0.83 g(精确至0.000 2 g),置于100 mL容量瓶中,用丙酮溶解定容,摇匀,静置备用。

标样溶液:准确称取丁氟螨酯标准品0.03 g、联苯肼酯标准品0.05 g,均精确至0.000 2 g,置于25 mL容量瓶中,用移液管准确加入内标溶液5 mL,丙酮稀释至刻度,摇匀,备用。

1.3.2 试样溶液的配制

准确称取40%丁氟螨酯·联苯肼酯悬浮剂样品0.2 g(精确至0.000 2 g),置于25 mL容量瓶中,加入5 mL异丙醇溶解,再准确加入内标溶液5 mL,用丙酮稀释至刻度,摇匀,备用。

1.3.3 线性相关性试验溶液配制

分别称取5个不同质量丁氟螨酯标准品(0.015 4、0.026 2、0.031 3、0.037 8、0.056 9 g)、联苯肼酯标准品(0.025 6、0.043 7、0.052 1、0.062 9、0.094 7 g)于25 mL容量瓶中,准确加入癸二酸二辛酯内标溶液5.0 mL,用丙酮定容。

1.3.4 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器基线稳定后,对标样溶液进样检测。当相邻2针丁氟螨酯(联苯肼酯)与癸二酸二辛酯峰面积比值的相对变化小于1.5%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。

1.4 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中丁氟螨酯(联苯肼酯)峰面积和内标物峰面积的比值分别进行平均。试样中丁氟螨酯(联苯肼酯)的质量分数 $w(\%)$ 按式(1)计算。

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

式中: A_1 —标样溶液中,丁氟螨酯(联苯肼酯)峰面积与内标峰面积比值的平均值; A_2 —试样溶液中,丁氟螨酯(联苯肼酯)峰面积与内标峰面积比值的平均值; m_1 —丁氟螨酯(联苯肼酯)标准品的质量,g; m_2 —试样的质量,g; w_s —标准品中丁氟螨酯(联苯肼酯)的质量分数,%。

根据化学分析方法验证确认和内部质量控制要求,精密性试验中的相对标准偏差不超过Horwitz方程计算结果,精确性结果才是可接受的^[14]。Horwitz方程如式(2)所示。

$$CV/\% = 2^{(1-0.5\lg w)} \quad (2)$$

式中 CV 为相对标准偏差, %; w 为测定质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 内标溶液的选择

选用邻苯二甲酸二戊酯、癸二酸二辛酯、磷酸三苯酯等多种常用的内标物进行了试验。邻苯二甲酸二戊酯、磷酸三苯酯与待测样品中的杂质出峰位置相近, 干扰其含量的测定; 以癸二酸二辛酯为内标物, 其保留时间为 16.3 min, 在待测物质之后 2 min 左右, 目标峰与其他未分离物质无干扰, 峰形对称。因此, 确定以癸二酸二辛酯为内标物质。

2.2 分析方法的线性相关性

配制的线性相关性试验溶液中, 丁氟螨酯与内标物的质量比分别为 0.365 5、0.621 9、0.742 9、

0.897 2、1.350 5, 联苯胍酯与内标物的质量比分别为 0.610 7、1.042 5、1.242 9、1.500 5、2.259 1。在 1.2 色谱操作条件下对系列溶液进行分析, 以质量比为横坐标, 以峰面积比为纵坐标, 得工作曲线。丁氟螨酯的线性方程为 $y=0.871x-0.054 9$, $R^2=0.999 5$; 联苯胍酯的线性方程为 $y=0.849x-0.073 2$, $R^2=0.999 5$ 。

2.3 方法精密度

取同一 40% 丁氟螨酯·联苯胍酯悬浮剂样品, 按照 1.2 分析条件平行测定 6 次, 结果见表 1。测得试样中丁氟螨酯和联苯胍酯的平均质量分数分别为 15.15%、25.34%, 标准偏差分别为 0.051 5、0.114 5, 相对标准偏差(RSD)分别为 0.34%、0.45%。经由 Horwitz 公式检验, 本分析方法的相对标准偏差小于 Horwitz 公式计算值 1.78% 和 1.71%, 精密度合格, 可对丁氟螨酯、联苯胍酯进行精确分析。

表 1 精密度测定结果

有效成分	质量分数/%						平均值/%	标准偏差	RSD/%	CV/%
	1	2	3	4	5	6				
丁氟螨酯	15.14	15.23	15.16	15.18	15.12	15.08	15.15	0.051 5	0.34	1.78
联苯胍酯	25.26	25.40	25.47	25.39	25.35	25.15	25.34	0.114 5	0.45	1.71

2.4 方法准确度

分别称取联苯胍酯标准品 0.291 3 g、丁氟螨酯标准品 0.175 1 g (准确至 0.000 2 g) 于同一 100 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并定容, 得到联苯胍酯和丁氟

螨酯混合标样溶液。称取不同质量的试验样品 (准确至 0.000 2 g), 准确加入 10 mL 联苯胍酯、丁氟螨酯混合标样溶液, 分别测定联苯胍酯、丁氟螨酯的回收率, 其结果见表 2。

表 2 丁氟螨酯和联苯胍酯添加回收率

有效成分	样品质量/g	本底质量/mg	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
丁氟螨酯	0.094 5	14.33	17.25	31.56	99.88	99.98
	0.093 1	14.11		31.20	99.07	
	0.104 5	15.84		33.07	99.88	
	0.122 5	18.57		36.00	101.04	
	0.121 5	18.42		35.75	100.46	
	0.130 2	19.74		36.91	99.54	
联苯胍酯	0.094 5	23.87	28.84	52.72	100.03	99.81
	0.093 1	23.52		52.14	99.24	
	0.104 5	26.40		55.23	99.96	
	0.122 5	30.94		59.56	99.24	
	0.121 5	30.69		59.56	100.10	
	0.130 2	32.89		61.82	100.31	

丁氟螨酯的添加回收率为 99.07%~101.04%, 平均添加回收率为 99.98%, 相对标准偏差为 0.67%; 联苯胍酯的添加回收率为 99.24%~100.31%, 平均添加回收率为 99.81%, 相对标准偏差为 0.46%。因此, 本方法符合 CIPAC 方法验证指南中定量分析对

回收率 97%~103% 的要求。

3 结论

试验结果表明, 采用程序升温气相色谱内标分 (下转第 77 页)

- 风险评估[J]. 现代农药, 2020, 19(4): 37-41.
- [13] 张爱娟, 戈大庆, 林东森, 等. 啮虫脒在大蒜和冬瓜中的残留、消解及膳食风险评估[J]. 农药科学与管理, 2020, 41(9): 43-49.
- [14] 史梦竹, 李建宇, 刘文静, 等. 6种杀虫剂在上海青中的残留消解动态及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 646-652.
- [15] 马琳, 赵莉, 樊晓青, 等. 啮虫脒在保护地和露地菠菜上的残留量对比研究[J]. 现代农药, 2014, 13(4): 36-38.
- [16] 吴洁珊, 倪清泉, 徐日文, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定陈皮中7种新烟碱类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4622-4627.
- [17] 李雪, 杨文娟, 仙米斯娅·塔依甫, 等. 高效液相色谱法测定南瓜中吡虫啉等6种农药残留[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(12): 202-203.
- [18] 卢飞, 郑尊涛, 张江兆, 等. 菊花中啮虫脒的残留降解规律[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(6): 155-159.
- [19] 张江兆, 郑尊涛, 卢飞, 等. 中草药中3种杀虫剂液质联用检测方法的建立[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(5): 169-172.
- [20] 唐红霞, 温广月, 孙强, 等. 杀虫环和啮虫脒在普通白菜中的残留及消解动态[J]. 上海农业学报, 2020, 36(3): 96-101.
- [21] 高美静, 卢莉娜, 仲建锋, 等. 代森锌及其代谢物乙撑硫脲在食用百合上的残留行为与膳食风险评估[J]. 农药学报, 2023, 25(1): 167-174.
- [22] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [23] 宋云胜, 柳平增. 我国百合市场与产业调查分析报告[J]. 农产品市场, 2021(17): 42-44.
- [24] 刘红超, 宋涛, 张朝春. 食用百合产量影响因素的整合分析[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(12): 90-94.
- [25] 黄梅生. 浅谈食用百合的应用和无公害栽培技术[J]. 农家参谋, 2022(7): 49-51.
- [26] AHMED A R, MOHAMMED Y H. Effect of processing on acetamiprid residues in eggplant fruits, *Solanum melongena* L[J]. Afr J Agric Res, 2013, 18(8): 2033-2037.
- [27] PARK J, CHOI J, KIM B, et al. Determination of acetamiprid residues in zucchini grown under greenhouse conditions: application to behavioral dynamics[J]. Biomed Chromatogr, 2011, 25(1/2): 136-146.
- [28] PRAMANIK S K, BHATTACHARYA J, DUTTA S, et al. Persistence of acetamiprid in/on mustard (*Brassica juncea* L.)[J]. B Env Contam Tox, 2006, 76(2): 356-360.
- [29] SANYAL D, CHAKMA D, ALAM S. Persistence of a neonicotinoid insecticide, acetamiprid on chili (*Capsicum annum* L.)[J]. B Env Contam Tox, 2008, 81(4): 365-368.
- [30] 林涛, 李泳波, 陈兴连, 等. 毛叶枣中多菌灵、吡虫啉和啮虫脒消解动态研究[J]. 热带作物学报, 2018, 39(8): 1630-1635.
- [31] FU D H, ZHANG S Y, WANG M, et al. Dissipation behavior residue distribution and dietary risk assessment of cyromazine, acetamiprid and their mixture in cowpea and cowpea field soil[J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(12): 4540-4548.
- [32] 谢荔草, 孙扬, 秦旭, 等. 啮虫脒和仲丁威在水稻、土壤及田水中的残留消解动态[J]. 环境化学, 2013, 32(2): 281-288.
- [33] 吴曼, 李添宝, 黄路, 等. 啮虫脒在茶叶和土壤中的残留和降解动态研究[J]. 精细化工中间体, 2014, 44(1): 67-72.
- [34] 丁悦, 孙星, 汪佳蕾, 等. 露地和大棚条件下啮虫脒在黄瓜和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2014, 16(1): 110-114.
- [35] 王文生, 杨少桢, 闫师杰. 我国果蔬冷链发展现状与节能降耗主要途径[J]. 保鲜与加工, 2016, 16(2): 1-5.
- [36] MONIKA G, ADARSH S. Persistence of acetamiprid in tea and its transfer from made tea to infusion[J]. Food Chem, 2008, 111(4): 805-810.

(编辑:顾林玲)

(上接第72页)

析法对40%丁氟螨酯·联苯腈酯悬浮剂的有效成分进行测定,操作简便、快速,方法分离效果、重现性、线性关系均良好,准确度高,可用于复配制剂中丁氟螨酯·联苯腈酯有效成分含量测定和质量控制。

参考文献

- [1] 左巍, 李晶, 董超, 等. 新型杀螨剂 β -酮腈及其衍生物的研究进展[J]. 现代农药, 2022, 21(2): 7-13.
- [2] 万琴. 新型杀螨剂丁氟螨酯的合成研究[J]. 现代农药, 2009, 8(4): 23-24.
- [3] 周京一, 李璇, 王秀敏. 20%丁氟螨酯SC防治柑橘红蜘蛛药效试验[J]. 上海农业科技, 2020(5): 154-155.
- [4] 成玮, 胡育海, 武雯, 等. 几种药剂对上海市草莓叶螨的防效试验[J]. 长江蔬菜, 2021(8): 73-75.
- [5] 刘长令. 世界农药大全 杀虫剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 773-774.
- [6] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网[DB/OL]. [2024-03-04]. <http://www.chinapesticide.org.cn/zwb/dataCenter>.
- [7] 胡月, 蓝月, 庞泽兴, 等. 10%丁氟螨酯·啮虫脒水乳剂高效液相色谱分析方法[J]. 农药, 2017, 56(11): 807-808.
- [8] 陈建波, 张颂函, 吴爱娟. 20%丁氟螨酯悬浮剂的高效液相色谱法测定[J]. 现代农药, 2017, 16(3): 24-26.
- [9] 张钊, 万娜娜, 梁观凤, 等. 30%丁氟螨酯·乙螨唑悬浮剂分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(8): 21-26.
- [10] 马睿, 邱立鹤. 40%联苯腈酯·乙螨唑悬浮剂液相色谱分析[J]. 当代化工研究, 2022(9): 167-169.
- [11] 张强, 王莹莹, 吴培. 50%腈吡螨酯·联苯腈酯悬浮剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2023, 44(4): 24-29.
- [12] 肖峥, 李海燕, 施慧娟, 等. 联苯腈酯43%悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2010, 31(8): 40-42.
- [13] 李宁, 郭天伟. 螺虫乙酯·联苯腈酯乳油高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2015, 36(10): 39-41.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求: GB/T 32465—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(编辑:顾林玲)