

◆ 农药分析 ◆

# 高效液相色谱法测定联苯菊酯有效成分的含量

李 炎

(辽宁出入境检验检疫局, 辽宁大连 116001)

**摘要:**建立了一种高效液相色谱法测定联苯菊酯有效成分含量的新方法。采用 250 mm×4.0 mm Lichosorb Si60-5  $\mu$  色谱柱, 以二氯甲烷-正庚烷 (V/V, 80:20) 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 254 nm 紫外检测器。该方法处理简单、快速、准确、适用, 方法线性范围为 0.05~1.2 mg/mL, 天王星 2.5%乳油和天王星 10%乳油回收率分别为 99.15%~100.82%和 99.25%~100.64%, 变异系数为 1.18%和 0.23%。

**关键词:** 联苯菊酯; 高效液相色谱法; 正庚烷; 二氯甲烷

**中图分类号:** O 657.7+2; TQ 450.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-5284.2010.02.007

## HPLC Determination for Active Ingredient of Bifenthrin

LI Yan

(Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Liaoning Dalian 116001, China)

**Abstract:** The new method for the determination of active ingredient of bifenthrin by HPLC on 250 mm×4.0 mm Lichosorb Si60-5 $\mu$  chromatographic column with 254 nm UV-detector was established. The mobile phase was methylene chloride-n-heptane (v/v, 80:20) and flow rate was set at 1.0 mL/min. The method was simple, rapid, accurate and practical. The linear correlation range was 0.05-1.2 mg/mL. The average recoveries of 2.5% bifenthrin EC and 10% bifenthrin EC were 99.15%-100.82% and 99.25%-100.64%, and their coefficients of variation were 1.18% and 0.23%, respectively.

**Key words:** bifenthrin; HPLC; n-heptane; methylene chloride

联苯菊酯是拟除虫菊酯杀虫杀螨剂, 英文通用名为 bifenthrin, 化学名称为 2-甲基联苯基-3-基甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯, 其制剂为天王星 2.5%乳油和天王星 10%乳油, 具有触杀、胃毒作用, 无内吸、熏蒸作用, 杀虫谱广, 作用迅速, 在土壤中不移动, 对环境较为安全, 残效期较长。适用于棉花、果树、蔬菜、茶叶等作物上防治鳞翅目幼虫、粉虱、蚜虫、潜叶蛾、叶蝉、叶螨等虫害; 用于虫、螨并发时, 省时省药。国家标准 GB 22620-2008 联苯菊酯乳油制剂有效成分的检测方法为气相色谱法, 而本试验利用高效液相色谱仪, 通过一系列实验, 选择了检测波长、流动相及固定相和样品处理条件, 实现了高效液相色谱法对联苯菊酯有效成分的定量测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

WATERS 510 液相色谱仪; Lambda - Max Model 481 可变紫外检测器; 微量进样器: 10  $\mu$ L。正庚烷: 优级纯; 二氯甲烷: 优级纯; 联苯菊酯标准品: 100%纯度; 标样及天王星样品来源: 美国富美实公司。

### 1.2 色谱操作条件

色谱柱: 250 mm×4.0 mm Lichosorb Si60 - 5 $\mu$ ; 流动相: 将二氯甲烷和正庚烷按体积比 80:20 混合; 流动相流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 254 nm; 进样体积: 10  $\mu$ L。

### 1.3 标准溶液的配制

在 50 mL 容量瓶中, 准确称取约 0.02 g 联苯菊

收稿日期: 2009-12-30; 修回日期: 2010-01-25

作者简介: 李炎 (1982-), 男, 辽宁省铁岭市人, 大学本科, 从事出入境检验检疫工作。

酯标准品, 加入 40 mL 二氯甲烷溶解, 用二氯甲烷稀释至刻度, 摇匀。

#### 1.4 样品溶液的配制

在 50 mL 容量瓶中, 准确称取含有约 0.02 g 联苯菊酯的样品, 加入 40 mL 二氯甲烷溶解, 用二氯甲烷稀释至刻度, 摇匀。

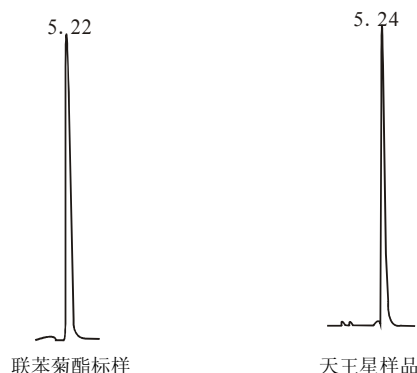


图1 联苯菊酯和天王星色谱图

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长的选择

本方法分别对正庚烷试剂、二氯甲烷试剂、联苯菊酯的正庚烷溶液和二氯甲烷溶液在 UV250 紫外分光光度计上进行扫描, 扫描范围为 200~400 nm, 由于正庚烷和二氯甲烷在 254 nm 处紫外吸收很小, 联苯菊酯在 254 nm 处有紫外吸收, 因此在选定二氯甲烷-正庚烷体系为流动相的情况下, 将检测波长确定为 254 nm。

### 2.2 流动相及色谱柱的选择

由于联苯菊酯纯品能溶于丙酮、氯仿、二氯甲烷、甲苯、乙醚, 稍溶于庚烷和甲醇, 不溶于水<sup>[1]</sup>, 正相色谱可采用二氯甲烷和正庚烷作为流动相<sup>[2]</sup>, 本方法采用了正相色谱操作条件, 对二氯甲烷-正庚烷体系, 在 Spherisorb 和 Lichosorb Si60-5 $\mu$  色谱柱上进行测定, Lichosorb Si60-5 $\mu$  (250 mm $\times$ 4.0 mm) 的效果优于 Spherisorb 柱, 又分别对比了二氯甲烷-正庚烷 90:10 (V/V)、80:20 (V/V)、70:30 (V/V) 和 60:40 (V/V) 不同配比的洗脱效果, 其中二氯甲烷-正庚烷 80:20 (V/V) 分离有效成分及杂质效果好, 峰形较佳, 基线平稳, 柱压适中, 故最后选择 250 mm $\times$ 4.0 mm Lichosorb Si60-5 $\mu$  为固定相, 二氯甲烷-正庚烷 (V/V, 80:20) 为流动相测定联苯菊酯有效成分<sup>[2]</sup>。

### 2.3 线性范围

称取 0.200 0 g 联苯菊酯标准样品于 100 mL 容

量瓶中, 加入二氯甲烷溶解, 用二氯甲烷稀释到刻度, 摇匀, 此标准溶液浓度为 2 mg/mL。再分别吸取 2 mg/mL 联苯菊酯标准溶液 0.25、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷稀释到刻度, 摇匀, 配制成 0.05、0.10、0.20、0.40、0.80、1.2 mg/mL 标准系列, 按上述色谱条件进行测定, 每种标准溶液测定 3 次, 得出不同质量浓度对应的峰面积, 以质量浓度 (X) 与峰面积 (Y) 进行线性回归, 线性回归方程为  $Y=4137 X+0.0104$ , 相关系数为 0.999 9, 在 0.05~1.2 mg/mL 质量浓度范围内有良好的线性关系<sup>[3]</sup>。

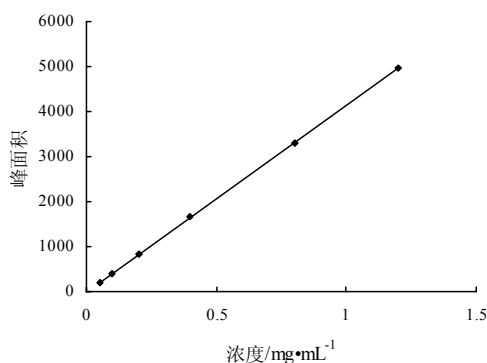


图2 标准曲线图

### 2.4 精密度实验

分别准确称取天王星 2.5%乳油和天王星 10%乳油样品, 每种样品称取 6 份, 按前述样品处理方法溶解, 色谱条件同上, 做精密度实验, 天王星 2.5%乳油和天王星 10%乳油变异系数分别为 1.18%和 0.23%。精密度数据见表 1。

表1 精密度数据

| 序号     | 2.5%天王星乳油 |          | 10%天王星乳油 |          |
|--------|-----------|----------|----------|----------|
|        | 样品重/g     | 有效成分含量/% | 样品重/g    | 有效成分含量/% |
| 1      | 0.801 4   | 2.51     | 0.203 3  | 10.14    |
| 2      | 0.802 0   | 2.55     | 0.202 5  | 10.18    |
| 3      | 0.801 8   | 2.57     | 0.202 7  | 10.17    |
| 4      | 0.802 3   | 2.59     | 0.203 0  | 10.20    |
| 5      | 0.801 6   | 2.56     | 0.203 1  | 10.15    |
| 6      | 0.802 1   | 2.52     | 0.202 4  | 10.19    |
| 标准偏差   | 0.030     |          | 0.023    |          |
| 变异系数/% | 1.18      |          | 0.23     |          |

### 2.5 回收率实验

分别准确称取天王星 2.5%乳油和天王星 10%乳油样品, 再分别加入一定量的标准品, 按前述样品处理方法溶解, 色谱条件同上, 做回收率实验,

(下转第 38 页)

滤饼、滤液的 HPLC 谱图见图 4。

由实验结果可知,经  $\text{CH}_3\text{OH}$  结晶后,滤饼中 nimbin 纯度由 15.9%左右提高到 96.072%,nimbin 回收率达到 61%以上,达到了很好的精制效果。

表 5 甲醇结晶对 nimbin 的提纯效果

| 样品  | 样品质量/g | nimbin 含量/% | nimbin 回收率/% |
|-----|--------|-------------|--------------|
| 结晶前 | 0.570  | 15.978      | /            |
| 结晶后 | 滤饼     | 0.058       | 96.072       |
|     | 滤液     | 0.468       | 5.964        |

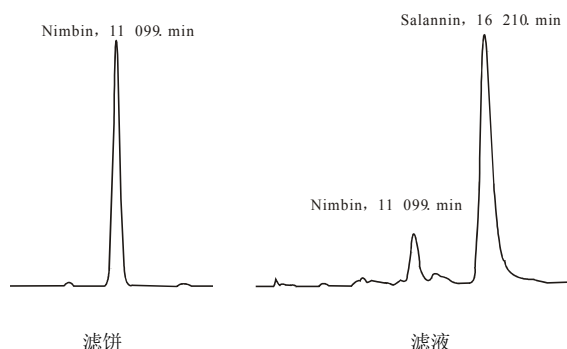


图 4 甲醇结晶后的 HPLC 谱图

### 3 结论

1) 首次成功探索了一条快速、经济、有效的分离纯化 nimbin 的精制流程,即一次硅胶柱层析——二次 Florisil 柱层析——甲醇结晶的分离精制流程,得到纯度为 96.072%的 nimbin 纯化合物。

2) 一次硅胶柱层析分离 nimbin 时适宜的洗脱方法为:洗脱速度 7.5 mL/min,先用石油醚洗脱 2

倍柱体积,再用体积比为 2:1 的石油醚-乙酸乙酯混合液洗脱 3 倍柱体积,收集此洗脱液,nimbin 含量由 2.9%提高到 9.3%,nimbin 回收率为 68.6%。

3) 二次 Florisil 柱层析分离 nimbin 时适宜的洗脱方法为:洗脱速度 7.5 mL/min,依次用石油醚、体积比分别为 9:1、8:2 的石油醚-乙酸乙酯混合液分别洗脱 2、2、3 倍柱体积,对后一种洗脱液收集第 0~100 mL 洗脱液,nimbin 含量由 9.3%提高到 19.6%,nimbin 回收率为 65.0%左右。

4) 经甲醇结晶后得到纯度为 96.072%的 nimbin 纯化合物,回收率达到 60%以上。

### 参考文献

- [1] 李衍方,谭卫红,宋湛谦,等. Nimbin 溶剂法提取条件的优化 [J]. 现代农药,2007,6 (3): 36 - 39.
- [2] 李衍方,谭卫红,宋湛谦,等. Nimbin 粗提物的生物活性研究 [J]. 现代农药,2009,8 (6): 47 - 49.
- [3] Jarvis A P, Morgan E D, Edwards C. Rapid Separation of Triterpenoids from Neem Seed Extracts [J]. Phytochemical Analysis, 1999, 10: 39 - 43.
- [4] Johnson S, Morgan E D. Comparison of Chromatographic Systems for Triterpenoids from Neem (*azadirachta indica*) Seeds [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 761: 53 - 63.
- [5] Ramesh A, Balasubramanian M. Rapid Preconcentration Method for the Determination of Azadirachtin-A and B, Nimbin and Salannin in Neem Oil Samples by Using Graphitised Carbon Solid Phase Extraction [J]. Analyst, 1999, 124: 19 - 21.

(上接第 34 页)

天王星 2.5%乳油和天王星 10%乳油的回收率分别为 99.15%~100.82%和 99.25%~100.64%。回收率数据见表 2。

表 2 回收率数据

| 样品            | 样品重/g   | 原含量/mg | 添加量/mg | 测得值/mg | 回收率/%  |
|---------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 天王星<br>2.5%乳油 | 0.392 2 | 10.001 | 10.000 | 19.916 | 99.15  |
|               | 0.401 6 | 10.241 | 10.000 | 20.323 | 100.82 |
|               | 0.401 1 | 10.228 | 10.000 | 20.251 | 100.23 |
|               | 0.400 4 | 10.210 | 10.000 | 20.261 | 100.57 |
|               | 0.399 2 | 10.180 | 10.000 | 20.162 | 99.82  |
| 天王星<br>10%乳油  | 0.100 8 | 10.251 | 10.000 | 20.276 | 100.25 |
|               | 0.098 3 | 9.997  | 10.000 | 19.922 | 99.25  |
|               | 0.100 1 | 10.180 | 10.000 | 20.244 | 100.64 |
|               | 0.102 1 | 10.384 | 10.000 | 20.330 | 99.46  |
|               | 0.101 2 | 10.292 | 10.000 | 20.291 | 99.99  |

### 3 结论

采用本方法测定联苯菊酯有效成分,其精密度高,线性关系好,样品添加实验的回收率高,是一种有效的分析方法。

### 参考文献

- [1] 朱良天. 精细化工产品手册——农药 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 126 - 128.
- [2] 金恒亮. 高效液相色谱法 [M]. 北京: 原子能出版社, 1987: 84 - 204.
- [3] 刘振学,黄仁和,田爱民. 试验设计与数据处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 100 - 101.