

◆ 农药分析 ◆

LC-MS/MS法分析8%高氯·虱螨脲乳油

何伟, 龚会琴*, 何钰, 蒲忠禄, 杨鸿波, 段亚玲

(贵州省分析测试研究院, 贵阳 550000)

摘要:建立一种LC-MS/MS分析方法同时分离测定复配乳油中的高效氯氰菊酯和虱螨脲。方法以10 mmol/L乙酸铵水溶液+甲醇为流动相,使用Agilent Eclipse Plus-C₁₈色谱柱,对试样中高效氯氰菊酯和虱螨脲进行测定,外标法定量。高效氯氰菊酯和虱螨脲的线性相关系数分别为0.993和0.999,标准偏差分别为0.06和0.04,变异系数分别为2.45%和3.22%,平均回收率分别为110.28%和93.98%。该方法具有操作简便、快速,分离效果好,准确度和精确度高的特点。

关键词:高效氯氰菊酯;虱螨脲;分析;LC-MS/MS

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.04.009

Analysis of *beta*-Cypermethrin+Lufenuron 8% EC by LC-MS/MS

He Wei, Gong Hui-qin*, He Yu, Pu Zhong-lu, Yang Hong-bo, Duan Ya-ling

(Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang 550000, China)

Abstract: A method for separation and determination of *beta*-cypermethrin and lufenuron was described by LC-MS/MS, using ammonium acetate aqueous solution (10 mmol/L) and methanol as mobile phase, on Agilent Eclipse Plus-C₁₈ column. The results showed that the linear correlation coefficients of *beta*-cypermethrin and lufenuron were 0.993 and 0.999, the standard deviations were 0.06 and 0.04, the variation coefficients were 2.45% and 3.22%, the average recoveries were 110.28% and 93.98%, respectively. The method had the advantages of fast and good separation, high precision and accuracy.

Key words: *beta*-cypermethrin; lufenuron; analysis; LC-MS/MS

高效氯氰菊酯(*beta*-cypermethrin)是Chinoin Pharmaceutical & Chemical Works公司开发的拟除虫菊酯类杀虫剂。其杀虫谱广,击倒速度快,杀虫活性高,适用于棉花、蔬菜、果树、茶树等作物害虫及卫生害虫的防治^{[1]389-394}。虱螨脲(lufenuron)是由汽巴-嘉基(现属先正达)公司开发的苯甲酰脲类杀虫杀螨剂。其具有胃毒作用,通过阻碍幼虫蜕皮,而使其停止取食,致其死亡。其适于防治对拟除虫菊酯和有机磷类杀虫剂产生抗性的害虫。虱螨脲用于玉米、蔬菜、柑橘、棉花、马铃薯、葡萄、大豆等作物,防治刺吸式口器害虫,对益虫的成虫和捕食性蜘蛛

作用温和^{[1]175-178}。

高效氯氰菊酯和虱螨脲的分析方法已有报道^[2-10],但两者复配制剂的分析方法未见报道。本文建立液相色谱-串联质谱法,同时分离测定乳油中高效氯氰菊酯和虱螨脲,以期为产品质量控制及应用研究中分析测试工作提供参考。该方法操作简便、快速,分离效果好,准确度和精密度高。

1 试验部分

1.1 试剂和溶液

甲醇(色谱纯);甲酸(色谱纯);超纯水(电阻率

收稿日期:2018-03-05

基金项目:贵州药物非临床GLP安全评价服务平台创建项目(黔科中引地[2016]4001号);贵州绿茶特征品质及茶叶安全评价研究-2项目(黔科合支撑[2016]2578-2号);贵州茶叶品质高质化技术与信息化合作研究项目(2015DFA41280);西南地区典型茶园环境污染检测与评价项目(2010DS700124-KF1708);贵州典型区域土壤有机污染物污染特征研究项目(KF2016-21)

作者简介:何伟(1987—)男,贵州省毕节市人,助理工程师,主要从事环境毒理方面的研究。E-mail: hewei@gzata.cn

通讯作者:龚会琴(1980—)女,贵州省瓮安县人,工程师,主要从事生物化工及生态毒理方面的研究。E-mail: gonghuiqin@gzata.cn

18.2 M Ω ·cm); 乙酸铵(优级纯); 虱螨脲标样(质量分数99.45%)、高效氯氟菊酯标样(质量分数98.00%), 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司 8%高氯·虱螨脲乳油(5.5%高效氯氟菊酯+2.5%虱螨脲), 广西汇丰生物科技有限公司。

1.2 仪器

液质联用仪: Agilent 1290-6470A LC-MS/MS, 具有AJS ESI离子源, Masshunter数据采集、定性分析、定量分析工作站; 色谱柱: Agilent Eclipse Plus-C₁₈柱[50 mm×2.1 mm, 1.8 μ m(USDAY34375)]。

1.3 仪器操作条件

1.3.1 液相色谱操作条件

进样体积 5 μ L 流速 0.25 mL/min 柱温 35 $^{\circ}$ C; 流动相: 10 mmol/L乙酸铵水溶液(含0.1%甲酸)+甲醇, 体积比17:83。保留时间: 虱螨脲约为1.6 min, 高效氯氟菊酯约为2.8 min。

1.3.2 MSD操作条件

离子源: AJS ESI源; 离子源参数: 干燥气N₂, 干燥气温度300 $^{\circ}$ C, 干燥气流速6 L/min, 鞘气N₂, 鞘气温度250 $^{\circ}$ C, 鞘气流速11 L/min, 雾化器压力138 kPa; 喷嘴电压-500~0 V, 毛细管电压-3 500~4 000 V。监测模式: MRM。MRM离子采集主要参数如表1所示。

表1 MRM离子采集参数

有效成分	母离子	子离子	碰撞电压/V	碰撞能量/eV	极性
虱螨脲	509.3	339.3(定量离子)	90	8	负
	509.3	326.4	90	18	负
高效氯氟菊酯	433.2	191.2(定量离子)	80	12	正
	433.2	127.1	80	34	正

1.4 测定步骤

1.4.1 标样储备液的配制

称取虱螨脲标样(99.45%)0.001 55 g和高效氯氟菊酯标样(98.00%)0.002 43 g, 分别置于100 mL容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 得虱螨脲、高效氯氟菊酯质量浓度分别为15.41 mg/L和23.81 mg/L的标样储备液。

1.4.2 混合标样溶液配制

吸取适量上述标样储备液, 以50%甲醇水溶液为溶剂配制虱螨脲质量浓度为154.15 μ g/L, 高效氯氟菊酯质量浓度为238.14 μ g/L的混合标样母液, 并稀释配制系列梯度混合标样工作溶液。

1.4.3 试样溶液的配制

称取8%高氯·虱螨脲乳油试样0.012 5 g(精确至0.000 2 g), 置于100 mL容量瓶中, 用去离子水溶

解并稀释至刻度, 摇匀, 过0.45 μ m滤膜。

1.4.4 测定

在1.3仪器操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻2针标样溶液中各有效成分的响应值相对变化<1.5%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。高效氯氟菊酯和虱螨脲混合标样及8%高氯·虱螨脲乳油样品色谱图见图1和图2。

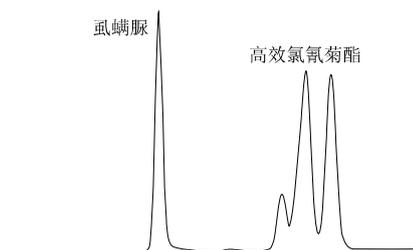


图1 高效氯氟菊酯和虱螨脲混合标样色谱图

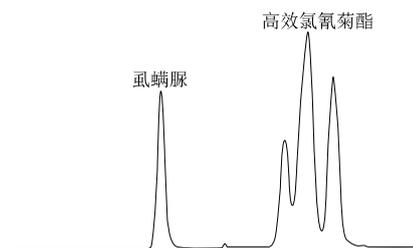


图2 8%高氯·虱螨脲乳油试样色谱图

1.4.5 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中高效氯氟菊酯或虱螨脲峰面积分别进行平均。试样中高效氯氟菊酯(或虱螨脲)的质量分数 w (%)按下式计算。

$$w = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \times 100$$

式中: A_1 为标样溶液中高效氯氟菊酯(或虱螨脲)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中高效氯氟菊酯(或虱螨脲)峰面积的平均值; m_1 为高效氯氟菊酯(或虱螨脲)标样的质量(g); m_2 为高效氯氟菊酯(或虱螨脲)试样的质量(g); P 为标样中高效氯氟菊酯(或虱螨脲)的质量分数(%)。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的线性相关性试验

试验按1.3仪器操作条件进行, 分别以高效氯氟菊酯或虱螨脲质量浓度为横坐标, 高效氯氟菊酯或虱螨脲相应峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。高效氯氟菊酯线性方程为 $y = 857x + 26$, 线性相关系数为0.993; 虱螨脲线性方程为 $y = 591x + 11$, 线性相关系数为0.999。试验结果表明, 高效氯氟菊酯、虱螨脲在

测试质量浓度范围内具有良好的线性关系。

2.2 分析方法的精密度试验

按1.3仪器操作条件对试样溶液进行分析,测得高效氯氰菊酯和虱螨脲的标准偏差分别为0.06和0.04,变异系数分别为2.45%和3.22%。结果见表2。

2.3 分析方法的准确度试验

在已知质量浓度的8%高氯·虱螨脲乳油试样溶液中,分别加入一定量的高效氯氰菊酯和虱螨脲标样,在1.3仪器操作条件下进行分析。测得高效氯氰

菊酯的平均回收率为110.28%,虱螨脲的平均回收率为93.98%。结果见表3。

2.4 检测限和定量限

取虱螨脲质量浓度为0.12 $\mu\text{g/L}$,高效氯氰菊酯质量浓度为0.19 $\mu\text{g/L}$ 的标样工作液,重复测定6次,根据 S/N 值计算检测限(LOD)和定量限(LOQ)。结果见表4。试验结果表明,虱螨脲的LOD为0.0057 $\mu\text{g/L}$,LOQ为0.019 $\mu\text{g/L}$,高效氯氰菊酯的LOD为0.054 $\mu\text{g/L}$,LOQ为0.18 $\mu\text{g/L}$ 。

表2 精密度试验结果

有效成分	质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$						平均值	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5	6			
高效氯氰菊酯	2.47	2.53	2.48	2.47	2.52	2.36	2.47	0.06	2.45
虱螨脲	1.06	1.09	1.14	1.12	1.15	1.08	1.11	0.04	3.22

表3 准确度试验结果

有效成分	质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$			回收率/%	平均回收率/%
	标样	试样	实测		
高效氯氰菊酯	2.86	1.89	2.47	106.64	110.28
	2.86	1.89	2.50	108.74	
	2.86	1.89	2.56	112.94	
	2.86	1.89	2.57	113.64	
	2.86	1.89	2.51	109.44	
虱螨脲	1.66	0.44	1.06	101.20	93.98
	1.66	0.44	0.86	77.11	
	1.66	0.44	1.06	101.20	
	1.66	0.44	1.04	98.80	
	1.66	0.44	0.98	91.57	

表4 分析方法的检出限和定量限 $\mu\text{g/L}$

序号	虱螨脲		高效氯氰菊酯	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	0.0074	0.025	0.069	0.23
2	0.0046	0.015	0.045	0.15
3	0.0065	0.022	0.046	0.15
4	0.0048	0.016	0.040	0.13
5	0.0050	0.017	0.059	0.20
6	0.0059	0.020	0.068	0.23
平均值	0.0057	0.019	0.054	0.18

3 结论

试验建立了一种简便、快速测定8%高氯·虱螨脲乳油中有效成分的分析方法。试验结果表明:在测试浓度范围内,该方法对高效氯氰菊酯和虱螨脲具有良好的线性关系,分离效果好,准确度和精密度较高。高效氯氰菊酯和虱螨脲出峰时间短,3 min内可完全出峰,快速出峰缩短了检测时间,减少了溶剂用量,大大提高了工作效率。方法对高效氯氰

菊酯和虱螨脲具有较低检测限和定量限,且方法操作简便、快速,是产品质量控制和应用研究中较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 刘长令.世界农药大全:杀虫剂卷[M].北京:化学工业出版社,2012:175-178;389-394.
- [2] 刘腾飞,顾俊荣,邓金花,等.气相色谱法测定生菜中的高效氯氰菊酯残留[J].光谱实验室,2013,30(6):2841-2845.
- [3] 林子俺,龚巧燕,林旭聪.超声波提取-高效液相色谱测定茶叶中拟除虫菊酯农药残留[J].光谱实验室,2007,24(4):675-678.
- [4] 梅雨芸,陈蔚林,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):102-107.
- [5] 彭茂民,夏虹,刘丽.UPLC-MS-MS法快速测定甘蓝和土壤中虱螨脲的残留量[J].湖北农业科学,2015,54(24):6360-6363.
- [6] 孔志强,董丰收,刘新刚,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定柑橘及柑橘精油中4种农药残留[J].分析化学,2012,40(3):474-477.
- [7] 张月,林靖凌,韩丙军,等.超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法测定柑橘中4种苯甲酰胺类农药残留[J].农药学报,2014,16(5):614-618.
- [8] 蓝宏彦,龚发秀,梁永星,等.5%阿维·虱螨脲乳油高效液相色谱分析[J].化工技术与开发,2015,44(10):42-44.
- [9] 张月,林靖凌,吕岱竹,等.超高效液相色谱测定柑橘中的虱螨脲、灭幼脲和氟啶脲[J].现代农药,2014,13(6):41-43.
- [10] Bletsou A A, Hanafi A H, Dasenaki M E, et al. Development of Specific LC-ESI-MS/MS Methods to Determine Bifenthrin, Lufenuron, and Iprodione Residue Levels in Green Beans, Peas, and Chili Peppers Under Egyptian Field Conditions [J]. Food Anal Methods, 2013, 6(4): 1099-1112. (责任编辑:顾林玲)