

农药制剂中烟碱的 HPLC 分析方法研究^{*}

薛涛, 查友贵, 叶敏

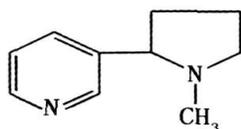
(云南农业大学 农业生物多样性控制病虫害教育部重点实验室, 云南 昆明 650201)

摘要: 介绍一种烟碱的反相高效液相色谱定量分析方法. 采用 hypersil C18 色谱柱, 在以乙腈/水(60/40, V/V) 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 260 nm 的条件下, 用外标法对农药制剂中的有效成分烟碱进行定量分析. 方法的标准差为 0.23, 变异系数为 0.73%, 线性相关系数为 0.9998, 平均回收率为 99.72%.

关键词: 农药制剂; 烟碱; 高效液相色谱; 有效成分; 定量分析

中图分类号: O 657; S 428 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2008)S1-0200-03

烟碱是主要来源于茄科烟草属植物的生物碱, 化学名称为 3-(1-甲基-2-四氢吡咯烷)吡啶, 化学结构式为:



烟碱对昆虫除具有明显的触杀、熏蒸和胃毒作用外, 还有昆虫生长发育抑制作用^[1]. 烟碱具有活性高、杀虫谱广, 对鳞翅目、半翅目、缨翅目、双翅目等多种害虫有效^[2], 在无公害农产品的害虫防治方面, 具有较好的应用前景. 关于烟碱的气相色谱和紫外光谱分析方法已有介绍^[3-7], 但关于农药制剂中烟碱的液相色谱分析方法的报道尚不多见. 本文采用反相液相色谱外标法, 对农药制剂中的有效成分烟碱进行定量分析. 该方法具有分离效果好、峰形对称、线性范围宽、精密度高等特点.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 高效液相色谱仪(Agilent 1100 型高效液相色谱仪具可变紫外检测器), Agilent 色谱工作站, 超声波振荡器.

试剂: 烟碱标准品(美国 Sigma 公司产品, 含量为 99.0%), 乙腈(HPLC 级), 三重蒸馏水(过 0.45 μm 滤膜), 丙酮(分析纯).

1.2 色谱条件

色谱柱: 250 mm \times 4.0 mm (id) 不锈钢柱, 内装 hypersil C₁₈ 5 μm 填充物; **柱温:** 30 $^{\circ}\text{C}$; **流动相:** 乙腈+水=60+40(V/V); **流速:** 1.0 mL/min; **检测波长:** 260 nm; **进样量:** 10 μL .

1.3 实验方法

1.3.1 标样溶液的配制 称取烟碱标样约 0.1 g (精确至 0.0002 g) 置于 50 mL 容量瓶中, 用丙酮定容至刻度, 摇匀. 用移液管吸取 0.1 mL 此溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 摇匀.

1.3.2 试样溶液的配制 称取含 0.1 g (精确至 0.0002 g) 烟碱的试样, 置于 50 mL 容量瓶中, 加入适量丙酮超声震荡 2 min 后用丙酮定容至刻度, 摇匀. 用移液管吸取 0.1 mL 此溶液, 置于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度, 摇匀.

1.3.3 测定 在 1.2 的操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针相对响应值, 待相邻两针的响应值变化小于 1%, 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, 色谱图见图 1.

^{*} 收稿日期: 2008-03-17

基金项目: 云南省自然科学基金项目(2006C0036M); 云南省科技攻关资助项目(2006SG23).

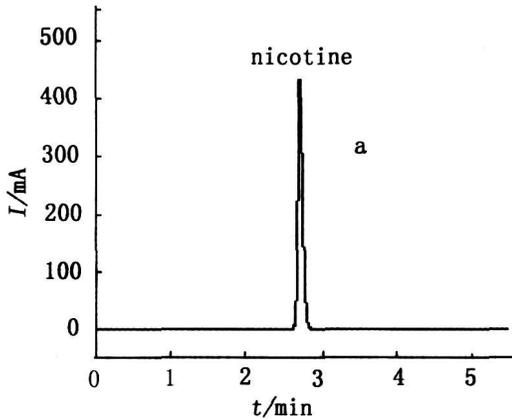
作者简介: 薛涛(1980-), 男, 陕西人, 硕士生, 主要从事农药分析及应用方面的研究.

通讯作者: 叶敏(1960-), 男, 云南人, 教授, 主要从事农药应用与植物化学生态方面的研究. E-mail: yeminpc@126.com.

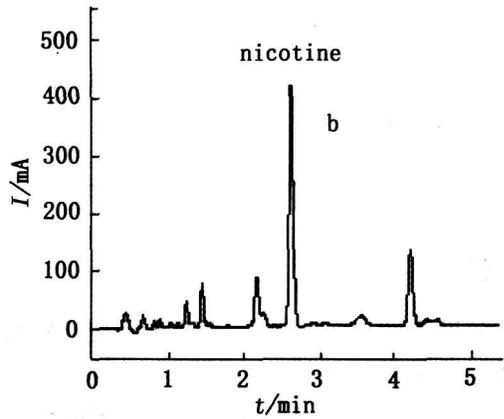
1.3.4 结果计算 将测得的 2 针试样溶液以及试样前后 2 针标样溶液中烟碱的峰面积分别进行平均. 烟碱质量分数 w , 按下式计算

$$w(\%) = \frac{A_2 m_1 w_{\text{标}}}{A_1 m_2} \times 100$$

式中: A_1 ——标样溶液中, 烟碱峰面积的平均值;
 A_2 ——试样溶液中, 烟碱峰面积的平均值;
 m_1 ——烟碱标样的质量, g;
 m_2 ——试样的质量, g;
 $w_{\text{标}}$ ——标样中烟碱的质量分数, %.



(a) 标准样品谱图



(b) 制剂谱图

图 1 烟碱高效液相色谱图

Fig. 1 Chromatograms of nicotine

2 结果与讨论

2.1 流动相和色谱条件的选择 在综合分析了烟碱的物理和化学性质的基础上, 对使用不同的溶剂作为流动相, 进行了反复的对比研究. 研究发现采用由 C_{18} 色谱柱和甲醇/水为流动相组成的反相系统, 烟碱峰型的对称度不佳且有拖尾严重. 经反复试验只有采用由 C_{18} 色谱柱和乙腈/水为流动相组成的反相系统, 在乙腈/水的体积比为 60/40, 流动相流速 1.0 mL/min, 柱温 30 °C 的色谱条件下, 分离效果较为满意. 烟碱在波长 260 nm 时有较强的吸收, 故检测波长定为 260 nm. 在此色谱条件下, 烟碱的保留时间约为 2.63 min.

2.2 方法的线性范围 精密配制质量浓度为 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 和 4.0 mg/mL 的烟碱标样溶液, 在上述色谱条件下进行分析. 以烟碱的峰面积为纵坐标, 样品质量浓度为横坐标做校正曲线, 得回归方程为 $y = 332.231x - 28.958$, $r = 0.9998$, 线性关系图见图 2.

2.3 方法的回收率 在烟碱试样中, 分别加入高、中、低 3 个水平的标样, 在相同的操作条件下进行 3 次重复测定, 计算回收率, 实验结果见表 1.

表 1 回收率实验结果 ($n = 3$)

Tab 1 Result of recovery test ($n = 3$)

| 添加量/ ng | 检出量/ ng | 回收率/ % | 平均回 收率/% | $\pm S$ | RSD/ % |
|------------|------------|-----------|-------------|---------|-----------|
| 10.0 | 9.95 | 99.50 | | | |
| 30.0 | 29.92 | 99.73 | 99.72 | 0.24 | 0.24 |
| 50.0 | 49.96 | 99.92 | | | |

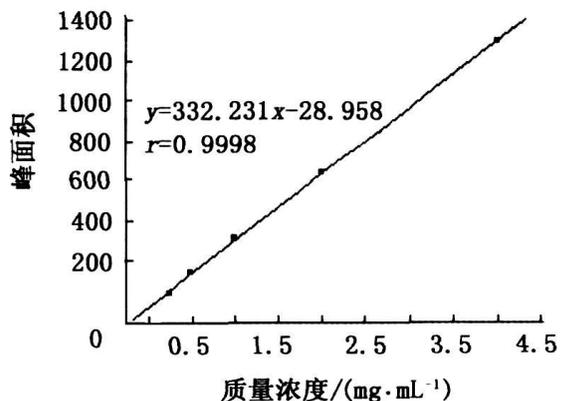


图 2 线性相关关系图

Fig. 2 Linearity range of analysis

2.4 方法的精密度 称取同一标称质量分数为

30%的甲苯烟碱试样 5 次,在同一条件下测定,每次的试样重复进样 3 次,实验结果见表 2.

表 2 方法精密度实验结果($n=3$)

Tab. 2 Result of accuracy test ($n=3$)

| 样品 编号 | 质量分数/ % | 平均质量 分数/ % | $\pm S$ | RSD/ % |
|----------|------------|---------------|---------|-----------|
| 1 | 31.22 | | | |
| 2 | 31.47 | | | |
| 3 | 31.13 | 31.33 | 0.23 | 0.73 |
| 4 | 31.52 | | | |
| 5 | 31.29 | | | |

3 结 论

研究表明,采用由 C_{18} 色谱柱和乙腈/水为流动相组成的反相系统,在乙腈/水的体积比为 60/40,流动相流速 1.0 mL/min,柱温 30 °C 的色谱条件下,能良好地分离农药制剂中的烟碱和杂质,在检测波长为 260 nm 时可对烟碱进行定量测定.

本方法具有较高的精密度和准确度,并且操作简便、快速,是进行农药制剂中有效成分烟碱检测的理想分析方法.

参考文献:

- [1] 徐汉虹. 杀虫植物与植物性杀虫剂[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.
- [2] 中国农药百科全书[M]. 北京: 中国农业出版社, 1993.
- [3] 张明时, 陈文生. 烟草中烟碱的气相色谱分析[J]. 色谱, 1993, 11(5): 308-309.
- [4] 杨虹. 烟草中烟碱气相色谱分析中样品制备的改进[J]. 分析测试技术与仪器, 2005, 11(2): 143-145.
- [5] 苏国岁. 烟用香精中烟碱的气相色谱分析[J]. 烟草科技, 2004(6): 27-28.
- [6] The Agrochemicals Handbook, Printed in the United Kingdom by Unwin Brothers Limited, Old Working, Surrey.
- [7] The Pesticide Manual, Published by The British Crop Protection Council.

Study on method for determination of nicotine in pesticide formulation by high performance liquid chromatography

XUE Tao, ZHA You-gui, YE Min

(Key Laboratory for Agricultural Biodiversity and Pest Management of China Education Ministry, Yunnan Agriculture University, Kunming 650201, China)

Abstract: A HPLC method for the quantitative analysis of nicotine in pesticide formulation has been established on hypersil C_{18} column by using acetonitrile/water (60/40, V/V) as mobile phase with 1.0 mL/min flow ratio and UV detection at 260 nm. The results showed that standard deviation, variation coefficient, linear correlation and average recovery was 0.23, 0.73%, 0.9998 and 99.72% respectively.

Key words: pesticide formulation; nicotine; HPLC; active ingredient; quantitative analysis