

◆ 农药分析 ◆

18%四氟·嘧菌酯悬乳剂的高效液相色谱分析

俞霖洁,吴航俊,孙小波,庞雯斐,唐利斌,林梦佳

(浙江省化工研究院有限公司 杭州 310023)

摘要:采用反相高效液相色谱法,以甲醇+水为流动相,使用ODS-3 C₁₈色谱柱和二极阵列检测器,在225 nm波长下对18%四氟·嘧菌酯悬乳剂进行分离和定量分析。四氟醚唑和嘧菌酯的线性相关系数分别为0.999 5和0.999 9,变异系数分别为0.16%和0.06%,平均回收率分别为99.99%和99.56%。该分析方法简便、准确,满足定量分析要求。

关键词:四氟醚唑;嘧菌酯;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.1671-5284.2019.03.010

Determination of Tetraconazole + Azoxystrobin 18% SE by HPLC

Yu Lin-jie, Wu Hang-jun, Sun Xiao-bo, Pang Wen-fei, Tang Li-bin, Lin Meng-jia

(Zhejiang Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310023, China)

Abstract: An analytical method for detection of tetraconazole + azoxystrobin 18% SE was established by HPLC. Methanol and water were used as mobile phase, ODS-3 C₁₈ column was chromatographic column, and UV detection wavelength was 225 nm. The results showed the linear correlation coefficients of tetraconazole and azoxystrobin were 0.999 5 and 0.999 9, the variation coefficients were 0.16% and 0.06%, and average recoveries were 99.99% and 99.56%, respectively. This method was convenient, accurate and suitable for quantitative analysis of tetraconazole + azoxystrobin 18% SE.

Key words: tetraconazole; azoxystrobin; HPLC; analysis

四氟醚唑(tetraconazole)属三唑类杀菌剂,主要用于防治小麦白粉病、锈病,玉米丝黑锈病,苹果斑点落叶病和葡萄白粉病等^[1]。嘧菌酯(azoxystrobin)是先正达公司于1997年上市的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,用于防治白粉病、锈病、颖枯病、网斑病、霜霉病等,目前国内外登记防治的植物病害有400多种^[2]。四氟醚唑和嘧菌酯复配,既可减少单剂成分用量,降低药害风险,又可以提高病害防治效果。

目前四氟醚唑的检测方法主要为气相色谱法^[3-4],嘧菌酯的检测方法主要为气相色谱法^[5]和液相色谱法^[6],四氟醚唑和嘧菌酯复配制剂的分析方法尚未见报道。本试验采用Inertsil ODS-3色谱柱和二极阵列检测器,建立了四氟醚唑和嘧菌酯同柱分离测定的高效液相色谱法。该方法操作简便、快速,分离效果好,准确度和精密度均能达到定量分

析的要求,可为企业产品质量控制和质检机构质量检测提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex U3000高效液相色谱仪(热电),具二极阵列检测器、自动进样器和Chromleon 7.0色谱处理工作站;色谱柱:Inertsil ODS-3不锈钢柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);甲醇(色谱纯),临海市浙东特种试剂有限公司;水:2次蒸馏水;四氟醚唑标准品(≥98.5%)、嘧菌酯标准品(≥98.9%)、18%四氟·嘧菌酯悬乳剂(8%四氟醚唑+10%嘧菌酯),杭州宇龙化工有限公司提供。

1.2 色谱条件

流动相:甲醇+水(体积比为80:20);流速:1.0

收稿日期:2019-01-25

作者简介:俞霖洁(1987—),女,浙江省永康市人,硕士研究生,工程师,主要从事农药及其他化工产品的分析等。E-mail: yulinjie@sinochem.com

mL/min;柱温 35 °C;检测波长 225 nm;进样量 5 μL;保留时间 嘧菌酯约4.4 min、四氟醚唑约5.5 min。典型的标样及18%四氟·嘧菌酯悬浮剂样品液相色谱分离图见图1、图2。

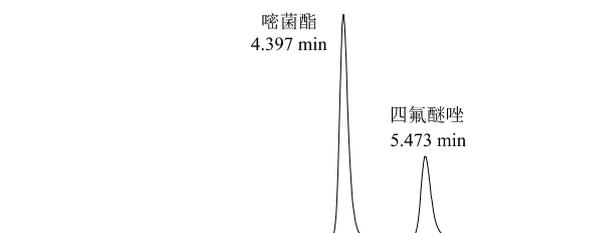


图1 嘧菌酯、四氟醚唑标样液相色谱图

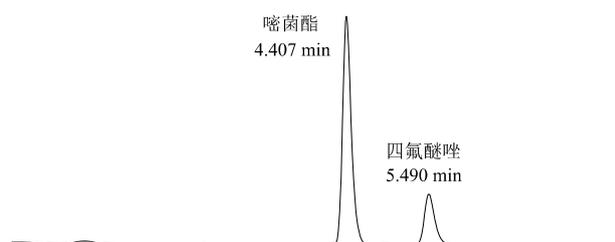


图2 18%四氟·嘧菌酯悬乳剂液相色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 标样溶液的配制

称取约15 mg(精确至0.000 2 g)四氟醚唑标样和20 mg嘧菌酯标样于100 mL容量瓶中,用甲醇溶解稀释并定容,充分摇匀,静置,备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取约0.2 g(精确至0.000 2 g)18%四氟·嘧菌酯悬乳剂样品,置于100 mL容量瓶中,先用约5 mL水溶解样品,再用甲醇超声溶解并稀释至刻度,摇匀,用0.45 μm微孔滤膜过滤后待用。

1.4 测定步骤

1.4.1 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标准溶液。计算各针相对响应值,待相邻2针的相对响应值小于1.5%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.4.2 计算

将测得的2针试样溶液以及试样溶液前后2针标样溶液中四氟醚唑(嘧菌酯)的峰面积分别进行平均。试样中四氟醚唑(嘧菌酯)的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

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

式中 A_1 为标样溶液中四氟醚唑(嘧菌酯)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中四氟醚唑(嘧菌酯)峰面积的平均值; m_1

为标样的质量; m_2 为试样的质量; p 为标样中四氟醚唑(嘧菌酯)的质量分数, %。

2 结果和讨论

2.1 检测波长的选择

通过二极管阵列检测器的光谱数据采集功能,获得四氟醚唑与嘧菌酯的紫外吸收曲线。四氟醚唑在200~230 nm处有较强的吸收,嘧菌酯在200~270 nm处有较强的吸收。由于悬乳剂配方比较复杂,为兼顾2种有效成分的吸收强度与比例,减小溶剂、助剂等杂质干扰,经比对分析,最终确定以225 nm作为检测波长。在此波长下四氟醚唑和嘧菌酯峰形良好,紫外吸收比例合适,基本不受杂质干扰。

2.2 流动相的选择

分别选用了甲醇+水、甲醇+乙腈+水、乙腈+水为流动相进行试验。试验结果表明,以甲醇+水(体积比为80:20)、甲醇+乙腈+水(体积比为40:40:20)、乙腈+水(体积比为75:25)为流动相时,均能将2种成分有效分离,获得的峰形尖锐对称。其中,以甲醇+水(体积比为80:20)流动相获得的目标物峰形最为理想,分离效率最高,且用时较短。最终确定甲醇+水(体积比为80:20)为流动相。

2.3 线性关系的测定

分别称取四氟醚唑和嘧菌酯标准品约10 mg(准确至0.000 2 g),置于100 mL容量瓶中,用甲醇超声溶解,稀释,定容,摇匀。用移液管分别准确移取5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 mL上述溶液于50 mL容量瓶中,用甲醇稀释,定容,摇匀。在上述液相色谱操作条件下进行测定。以四氟醚唑(嘧菌酯)质量浓度为横坐标,四氟醚唑(嘧菌酯)峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。计算得四氟醚唑线性回归方程为 $y=21.669x-0.1742$, 相关系数为0.999 5, 嘧菌酯线性回归方程为 $y=60.798x-1.0514$, 相关系数为0.999 9。试验结果表明,四氟醚唑和嘧菌酯在测定的质量浓度范围内具有良好的线性关系。

2.4 方法精密度的测定

任意称取一个18%四氟·嘧菌酯悬乳剂在上述方法下重复测定5次,分别获得四氟醚唑和嘧菌酯的标准偏差和变异系数,结果见表1。

由表1可知,样品中四氟醚唑质量分数为7.85%,标准偏差为0.010,变异系数为0.16%;嘧菌酯质量分数为9.46%,标准偏差为0.015,变异系数为0.06%。结果表明该分析方法精密度良好。

表1 方法的精密度实验测定结果

有效成分	质量分数/%						平均值	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5	6			
四氟醚唑	7.85	7.85	7.86	7.84	7.87	7.85	7.85	0.010	0.16
啉菌酯	9.44	9.44	9.47	9.45	9.47	9.47	9.46	0.015	0.06

2.5 方法准确度的测定

在已知含量的18%四氟·啉菌酯悬乳剂样品,分别准确加入一定量四氟醚唑和啉菌酯标样溶液,根据称取样量和加入标样量计算出四氟醚唑和啉菌酯的理论含量。按照上述色谱操作条件操作,分析结果见表2。四氟醚唑回收率为98.49%~100.98%,平均回收率为99.99%,啉菌酯回收率为99.23%~100.37%,平均回收率为99.23%,均满足常量分析要求,方法准确度良好。

表2 方法的准确度实验测定结果

有效成分	序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
四氟醚唑	1	11.21	11.32	100.98	99.99
	2	15.04	15.00	99.73	
	3	18.57	18.49	99.57	
	4	21.15	21.19	100.19	
	5	25.44	25.31	99.49	
啉菌酯	1	15.22	15.15	99.54	99.56
	2	18.79	18.86	100.37	
	3	22.54	22.37	99.23	
	4	26.38	26.19	99.28	
	5	31.67	31.48	99.40	

3 结论

本方法以ODS-3 C₁₈为分离柱,二极管阵列检测器,225 nm为检测波长,测定18%四氟·啉菌酯悬乳剂中有效成分的质量分数。该方法分离效果好,操作简便,定量准确,重复性、线性关系良好,满足产品质量分析要求。

参考文献

- [1] 姜书凯. 快草酯原药和四氟醚唑原药等三个产品通过专家鉴定[J]. 农药研究与应用, 2008, 39 (6): 41.
- [2] 贾丽, 何玲, 王李斌, 等. 啉菌酯在我国登记情况以及抗性研究现状[J]. 农药科学与管理, 2014, 35 (10): 19-23.
- [3] 段亚玲, 蔡磊明, 王捷, 等. 四氟醚唑在土壤中残留的气相色谱分析[J]. 农药, 2010, 49 (4): 284-286.
- [4] 王旭, 于福利, 雷琪, 等. 四氟醚唑4%水乳剂气相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2013, 34 (6): 36-38.
- [5] 薄海波, 毕阳, 陈立仁. 气相色谱法测定甜瓜和苹果中啉菌酯残留[J]. 分析化学, 2005, 33 (5): 695-698.
- [6] 林童, 魏玉海, 凤晓博, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定枸杞中常见的5种农药残留[J]. 现代农药, 2015 (1): 37-40.

(责任编辑: 陈晨)

(上接第27页)

- tion Assembly and the Response Surface Methodology [J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133 (1): 42865.
- [8] Li B X, Wang W C, Zhang X P, et al. Using Coordination Assembly as the Microencapsulation Strategy to Promote the Efficacy and Environmental Safety of Pyraclostrobin [J]. Adv Funct Mater, 2017, 27 (29): 1701841.
 - [9] 傅桂华, 钟滨, 陈建宇, 等. 界面聚合法制备农药微胶囊剂的研究[J]. 农药, 2005, 44 (2): 66-68; 73.
 - [10] 陈麒丞, 孙陈铖, 沈亚明, 等. 正交试验优化高效氯氟菊酯微胶

囊的制备工艺[J]. 农药, 2018, 57 (4): 269-272.

- [11] 韩京坤, 张宪鹏, 白海秀, 等. 利用酚醛环氧树脂-丙二胺聚合物制备高效氯氟菊酯微胶囊[J]. 农药学报, 2017, 19 (5): 638-647.
- [12] 向家来. 卫生杀虫微胶囊剂的研制及药效[D]. 武汉: 华中农业大学, 2005.
- [13] 陆静. 高效氯氟菊酯微胶囊悬浮剂的研制及释放机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [14] 李北兴, 王凯, 张大侠, 等. 高含量二甲戊灵微胶囊悬浮剂物理稳定性的影响因素及优化[J]. 农药学报, 2013, 15 (6): 692-698.

(责任编辑: 石凌波)

(上接第31页)

- [4] 黄桂珍, 冯逸鑫, 刘明杰, 等. 高分子乳化剂在咪鲜胺水乳剂中的应用[J]. 现代农药, 2018, 17 (1): 23-25.
- [5] 华乃震. 杀菌剂苯醚甲环唑的进展和应用[J]. 世界农药, 2013, 35 (6): 7-12.
- [6] 左文静, 主艳飞, 庄占兴, 等. 吡唑啉菌酯研究开发现状与展望[J]. 世界农药, 2017, 39 (1): 22-25.
- [7] 张磊, 贾小龙, 陈向明, 等. 新型耐盐耐溶剂水包油型高分子乳化剂C-5的合成及应用研究[J]. 广东化工, 2008, 35 (10): 6-8.

[8] 株式会社芳珂. 高分子乳化剂及乳化组合物: CN, 102343234 A [P]. 2012-02-08.

- [9] 罗光华, 郑典模, 李广梅. 水乳液乳化剂的选择[J]. 广东化工, 2008, 35 (11): 62-64.
- [10] 郭晓晶, 谢丽, 李斌栋, 等. 新型高分子乳化剂的合成及其乳化性能研究[J]. 化工时刊, 2011, 25 (11): 1-4.
- [11] 冯建国, 郁倩瑶, 史雅丽, 等. Turbiscan Lab分散稳定性分析仪研究丙甲草胺水乳剂物理稳定性[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20 (6): 152-159.

(责任编辑: 陈晨)