

◆ 农药分析 ◆

25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂高效液相色谱分析

李彦飞,冯泽腾,张小军*

(中农立华生物科技股份有限公司,北京 100052)

摘要:以乙腈+水为流动相,使用安捷伦TC-C₁₈色谱柱和紫外吸收检测器,在230 nm波长下对25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂进行液相色谱定量分析。结果表明,敌草隆的标准偏差为0.039,变异系数为0.22%,平均回收率为99.6%,线性关系为0.999 3;丙炔氟草胺的标准偏差为0.038,变异系数为0.52%,平均回收率为99.7%,线性关系为0.999 8。

关键词:敌草隆;丙炔氟草胺;高效液相色谱法;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.04.009

Analysis of Diuron + Flumioxazin 25% SC by HPLC

Li Yan-fei, Feng Ze-teng, Zhang Xiao-jun*

(Sino-Agri Leading Biosciences Co.,Ltd., Beijing 100052, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of diuron + flumioxazin 25% SC by HPLC with acetonitrile and water as mobile phase, Agilent TC-C₁₈ was chromatographic column, UV wavelength detector was 230 nm. The results showed that the standard deviations of diuron and flumioxazin were 0.039 and 0.038, the coefficients of variation were 0.22% and 0.52%, the average recoveries were 99.6% and 99.7%, the linear correlation coefficients were 0.999 3 and 0.999 8.

Key words: diuron; flumioxazin; HPLC; analysis

敌草隆(diuron),化学名称为3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲,其属于光合系统受体位点的光合作用电子传递抑制剂。敌草隆为脲类除草剂,用于非耕作区防除一年生禾本科杂草和某些阔叶杂草,如旱稗、马唐、狗尾草、野苋草、莎草、藜等,也能防除稻田眼子菜、四叶萍、牛毛草等^[1-5]。丙炔氟草胺(flumioxazin),化学名称为N-(7-氟-3,4-二氢-3-氧-(2-丙炔基)-2H-1,4-苯并噻-6-基)环己-1-烯-1,2-二羧酰亚胺,其属于原卟啉原氧化酶抑制剂。在光和氧中,引起敏感作物中原卟啉的大量累积,使细胞膜脂质过氧化作用增强,从而导致敏感杂草的细胞膜结构和细胞功能不可逆损害。丙炔氟草胺可稳定控制棉花、大豆、花生、苹果、柑橘、葡萄、梨等田间的水萱麻、藜、地肤、刺苞果、粟米草、望江南、野菊、毛木蓝、曼陀罗、牵牛、鼠李、龙葵、黑茄、马齿苋等杂

草,尤其是对阔叶杂草防效较好,并且对三嗪类光合作用抑制剂、磺酰脲类、磺酰苯胺和咪唑啉酮类等ALS抑制剂产生抗药性的杂草具有较好的防治效果^[6-10]。目前丙炔氟草胺、丙草胺分析方法均较成熟,但对于两者的复配制剂分析方法尚未见报道。

本文建立了高效液相色谱法对25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中2种有效成分进行同时分析,结果表明该方法具有重现性好,准确度高,分离效果好等优点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国安捷伦Agilent 1220高效液相色谱仪(具备紫外可变波长检测器);TU-1901型普析通用紫外可见分光光度计;色谱柱:Agilent TC-C₁₈色谱柱(250

收稿日期:2018-02-09

作者简介:李彦飞(1985—),男,呼和浩特市人,工程师,主要从事农药剂型研发与分析工作。E-mail liyanfei@sino-agri-sal.com

通讯作者:张小军(1977—),男,山西省交口县人,高级工程师,主要从事农药剂型研发及使用技术研究。E-mail zhangxj369@sina.com

mm × 4.6 mm 5 m)。

乙腈(色谱纯)、新蒸2次蒸馏水;敌草隆标样(纯度 ≥ 99%)、丙炔氟草胺标样(纯度 ≥ 99%)、北京勤诚亦信科技开发有限公司提供 25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂,中农立华生物科技股份有限公司。

1.2 色谱条件

流动相:乙腈+水(体积比为55:45),流速0.8 mL/min,柱温30℃,检测波长230 nm,进样体积5.0 L,在上述色谱操作条件下,敌草隆的保留时间约为6.2 min,丙炔氟草胺的保留时间约为7.7 min。敌草隆及丙炔氟草胺标样色谱见图1。25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂样品的高效液相色谱图见图2。

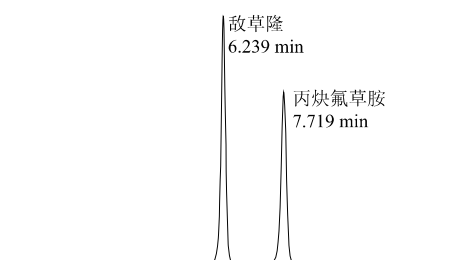


图1 敌草隆及丙炔氟草胺标样高效液相色谱图

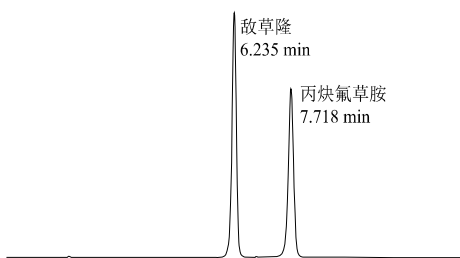


图2 25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂高效液相色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 标样溶液的配制

称取敌草隆标样0.05 g(精确至0.000 2 g),丙炔氟草胺标样0.02 g(精确至0.000 2 g),置于100 mL的容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀并超声溶解10 min,用0.45 μm滤膜过滤,备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂试样0.3 g(精确至0.000 2 g),放置于100 mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀并超声溶解10 min,用0.45 μm滤膜过滤,备用。

1.4 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针敌草隆或丙炔氟草胺标样的峰面积相对变化小于1.0%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。

1.5 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中的敌草隆或丙炔氟草胺峰面积分别进行平均。试样中敌草隆或丙炔氟草胺的质量分数 $w(\%)$ 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 为标样溶液中敌草隆或丙炔氟草胺峰面积平均值; A_2 为试样溶液中敌草隆或丙炔氟草胺峰面积平均值; m_1 为标样的质量,g; m_2 为试样的质量,g; P 为标样中敌草隆或丙炔氟草胺的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

以甲醇与水按不同比例为流动相时,敌草隆和丙炔氟草胺的出峰时间晚且峰形较宽。当以乙腈与水作为流动相时,二者的出峰时间适中,峰形尖锐无拖尾,且分离效果良好。综合考虑,最终选定乙腈+水(体积比为55:45)为流动相。

2.2 检测波长的选择

通过使用TU-1901型普析通用紫外可见分光光度计对敌草隆和丙炔氟草胺标样溶液在近紫外区波段范围内进行扫描,可得到该标样溶液对应的吸收波长与响应值的紫外光谱图。当检测波长选定为230 nm时,敌草隆与丙炔氟草胺的吸收峰强烈,且基线平稳,杂质吸收较小,主峰和杂质峰分离效果较好。因此,最终选定230 nm作为本分析方法的检测波长。

2.3 分析方法的线性相关性

分别称取5个不同质量的敌草隆、丙炔氟草胺标准品于100 mL的容量瓶中,依据上述色谱条件配置成一系列不同质量浓度的标准溶液进行测定。以敌草隆(丙炔氟草胺)进样质量为横坐标,以敌草隆(丙炔氟草胺)峰面积为纵坐标绘图,得敌草隆和丙炔氟草胺的线性相关性曲线,分别见图3、图4。

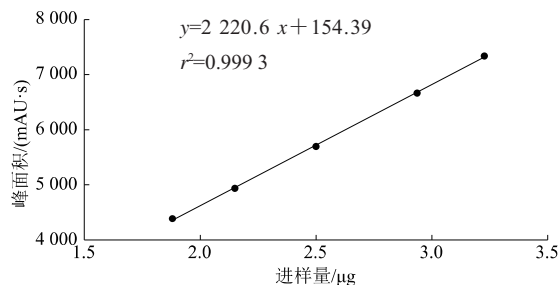


图3 敌草隆线性关系图

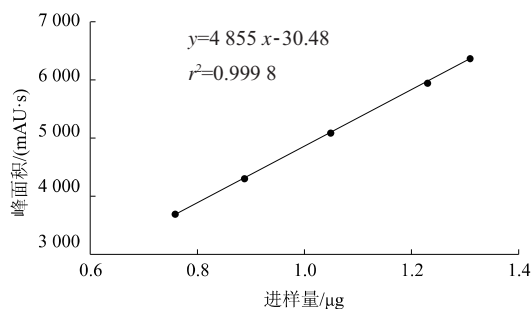


图4 丙炔氟草胺线性关系图

敌草隆线性方程为 $y = 2220.6x + 154.39$,

$r^2 = 0.9993$ 。丙炔氟草胺线性方程为 $y = 4855x - 30.48$, $r^2 = 0.9998$ 。该方法在测定范围内线性相关性很好。

2.4 方法的精密度

从同一个25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分析,试验结果见表1。由表1可知,敌草隆质量分数为18.08%,标准偏差为0.039,变异系数为0.22%。丙炔氟草胺质量分数为7.29%,标准偏差为0.038,变异系数为0.52%。该方法的精密度能满足定量分析要求。

表1 25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂精密度测定

有效成分	1	2	3	4	5	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
敌草隆	18.05	18.09	18.04	18.11	18.13	18.08	0.039	0.22
丙炔氟草胺	7.24	7.31	7.27	7.29	7.34	7.29	0.038	0.52

2.5 方法的准确度

在已知含量的25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中加入一定量的敌草隆、丙炔氟草胺标样,在上述液相色谱操作条件下进行测定,并计算回收率。回收率测定结果见表2。

表2 25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂回收率测定

有效成分	序号	理论值/ mg	实测值/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
敌草隆	1	17.2	17.1	99.4	99.6
	2	18.7	18.6	99.5	
	3	19.1	19.0	99.5	
	4	20.2	20.2	100.0	
	5	22.6	22.5	99.6	
丙炔氟草胺	1	28.3	28.2	99.6	99.7
	2	29.2	29.1	99.7	
	3	30.3	30.3	100.0	
	4	31.8	31.6	99.4	
	5	32.7	32.6	99.7	

3 结论

本文采用高效液相色谱法同时测定25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂中有效成分质量分数。本方法准确度和精密度高,线性关系良好,简便、快速,

是25%敌草隆·丙炔氟草胺悬浮剂可行的分析方法。

参考文献

- [1] 冯立志,金杰,潘金菊,等. 噻苯隆和敌草隆在棉花中的残留消解动态及残留量[J]. 现代农药, 2017, 16(4): 35-38.
- [2] 钱训,郭翠娟,王莉,等. 12%噻苯·敌草隆可分散油悬浮剂液相色谱分析[J]. 现代农药, 2016, 15(4): 25-27.
- [3] 于春红,王凤潮. 敌草隆的合成方法改进[J]. 现代农药, 2013, 12(2): 25-26; 31.
- [4] 李向梅,付艳芳,周建科. 液相色谱法测定水中苯胺类除草剂[J]. 现代农药, 2013, 12(1): 37-39; 43.
- [5] 刘峙嵘,邹翔,王长福,等. 敌草隆在水稻秸秆腐解过程中的降解行为[J]. 农药, 2015, 54(10): 752-754.
- [6] 潘静,徐妍,马超,等. 37%丙炔氟·丙草乳剂的气相色谱分析[J]. 现代农药, 2016, 15(6): 43-45.
- [7] 黄华树. 丙炔氟草胺述评[J]. 农药, 2016, 55(10): 778-780.
- [8] 程功,田宏哲,刘娜,等. 丙炔氟草胺的水解及光解特性研究[J]. 农药学报, 2017, 19(5): 583-588.
- [9] 王恒智,谭金妮,吕学深,等. 丙炔氟草胺与二甲戊灵复配的组合除草作用及对棉花的安全性[J]. 农药学报, 2018, 20(3): 57-63.
- [10] 张双,刘娜,程功,等. 丙炔氟草胺在大豆和土壤中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2018, 20(4): 487-494.

(责任编辑:石凌波)

(上接第28页)

- [3] 李彦之. 环境因子对黄海浒苔发展的影响[J]. 现代农业科技, 2018(15): 194-198; 201.
- [4] 陈璧波,黄璇卿,曾运萍. 虾类养殖水体水质及底泥条件对养殖生态系统的影响[J]. 水产养殖, 2018, 39(9): 15-18.
- [5] 中华人民共和国国家标准. GB 21904—2008. 化学合成类制药工业水污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [6] 汪进,薛玉,王化男,等. 新型除草剂威霸合成方法的改进[J]. 合

成化学, 1998, 6(3): 328-331.

- [7] 徐丽丽,冯亚华,赵颖俊. 2,6-二氯苯并噻唑合成新工艺[J]. 农药, 2010, 49(7): 495-496.
- [8] 王建忠. 2,6-二氯苯并噻唑的催化合成[J]. 世界农药, 2018, 40(4): 43-45.
- [9] 中华人民共和国国家环境保护部. HJ 535—2009. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

(责任编辑:陈晨)