

◆ 农药分析 ◆

# 20%噻呋·吡唑酯悬浮剂高效液相色谱分析

李彦飞<sup>1</sup>, 范东升<sup>2</sup>, 黄华树<sup>2</sup>, 张小军<sup>1\*</sup>

(1. 中农立华生物科技股份有限公司 北京 100052 2. 中国农药工业协会 北京 100723)

**摘要:**采用高效液相色谱法,以甲醇+水为流动相,在235 nm波长下对20%噻呋·吡唑酯悬浮剂中有效成分进行定量分析。吡唑醚菌酯和噻呋酰胺的标准偏差分别为0.045和0.030,变异系数分别为0.45%和0.30%,平均回收率均为99.7%,线性相关系数分别为0.999 9和1.000 0。

**关键词:**吡唑醚菌酯;噻呋酰胺;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.1671-5284.2017.05.009

## Analysis of Thifluzamide + Pyraclostrobin 20% SC by HPLC

LI Yan-fei<sup>1</sup>, FAN Dong-sheng<sup>2</sup>, HUANG Hua-shu<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-jun<sup>1\*</sup>

(1. Sino-Agri Leading Biosciences Co., Ltd., Beijing 100052, China; 2. China Crop Protection Industry Association, Beijing 100723, China)

**Abstract:** A method for separation and quantitative analysis of thifluzamide + pyraclostrobin 20% SC by HPLC was established, using methanol and water as mobile phase, with UV wavelength detector at 235 nm. The results showed that the standard deviations of pyraclostrobin and thifluzamide were 0.045 and 0.030, the coefficients of variation were 0.45% and 0.30%, the average recoveries were both 99.7%, the linear correlation coefficients were 0.999 9 and 1.000 0.

**Key words:** pyraclostrobin; thifluzamide; HPLC; analysis

吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)是巴斯夫公司于2002年上市的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂。其杀菌谱广,对由子囊菌、担子菌、半知菌以及卵菌引起的病害均有效。但与其他甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂品种一样,吡唑醚菌酯作用位点单一,属于高抗性风险品种<sup>[1]</sup>。噻呋酰胺(thifluzamide)为琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDHI)。它具有内吸性和传导性,对丝核菌属、柄锈菌属、黑粉菌属、腥黑粉菌属等引起的病害有效,对纹枯病、立枯病有特效<sup>[2]</sup>。吡唑醚菌酯和噻呋酰胺二者复配,扩大了杀菌谱,能有效防治炭疽病、红点病、黑星病、锈病、白绢病等众多病害。目前尚未见吡唑醚菌酯、噻呋酰胺复配悬浮剂的高效液相色谱分析方法报道<sup>[3-5]</sup>。

本文采用高效液相色谱,对20%噻呋·吡唑酯悬浮剂中有效成分进行定性和定量分析。方法简便、快速,灵敏度高,分离效果好,可以用于企业生产过

程质量控制和质检机构质量检测。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1220 Infinity液相色谱仪(具紫外可变波长检测器)、Agilent1220工作站,美国安捷伦公司; TU-1901紫外分光光度仪。

甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、新蒸2次蒸馏水;吡唑醚菌酯标样(≥98%)、噻呋酰胺标样(≥98%),北京勤诚亦信科技开发有限公司提供;20%噻呋·吡唑酯悬浮剂(10%噻呋酰胺+10%吡唑醚菌酯),中农立华生物科技股份有限公司制。

### 1.2 色谱条件

ODS-C<sub>18</sub>色谱柱(250 mm×4.6 mm 5 μm);检测波长:235 nm;流动相:甲醇+水(体积比70:30);流速:1.0 mL/min;进样体积:5.0 μL;柱温:30℃。在

收稿日期:2017-06-22

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,博士,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

该色谱操作条件下,噻唑酰胺的保留时间约为5.2 min,吡唑醚菌酯的保留时间约为6.8 min。

### 1.3 溶液配制

#### 1.3.1 标样溶液的配制

称取0.05 g吡唑醚菌酯标样、0.05 g噻唑酰胺标样,均精确至0.000 2 g,置于100 mL容量瓶中,用甲醇溶解并定容,摇匀,在超声波清洗器上超声30 min后脱气10 min,使标样全部溶解,用0.2 μm滤膜过滤,备用。

#### 1.3.2 试样溶液的配制

称取0.5 g 20%噻唑·吡唑酯悬浮剂试样,精确至0.000 2 g,置于100 mL容量瓶中配制试样溶液。配制方法同标样溶液的配制。

### 1.4 测定

在1.2色谱操作条件下,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2针标样溶液的响应值相对变化小于1.2%时,按一定顺序进样测定。标样和试样的高效液相色谱图分别见图1、图2。

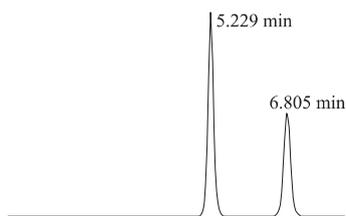


图1 吡唑醚菌酯及噻唑酰胺标样高效液相色谱图

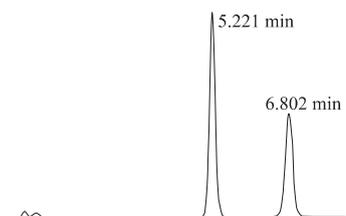


图2 20%噻唑·吡唑酯悬浮剂高效液相色谱图

试样中吡唑醚菌酯或噻唑酰胺的质量分数 $w$ (%)按下式计算。

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

式中 $A_1$ 为标样溶液中吡唑醚菌酯或噻唑酰胺峰面积

平均值, $A_2$ 为试样溶液中吡唑醚菌酯或噻唑酰胺峰面积平均值, $m_1$ 为标样的质量(g), $m_2$ 为试样的质量(g), $P$ 为标样中吡唑醚菌酯或噻唑酰胺的质量分数(%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

采用不同比例的甲醇+水、乙腈+水作为流动相,相对试样中的有效成分进行分离检测。甲醇+水作为流动相,在体积比为70:30时,有效成分分离效果较好,出峰时间短,且色谱峰峰形尖锐。

对标样溶液进行紫外扫描,确定检测波长。当检测波长为235 nm时,吡唑醚菌酯及噻唑酰胺吸收峰均较强,同时杂质响应值小,流动相无吸收。

### 2.2 分析方法的线性相关性

分别称取不同质量的吡唑醚菌酯、噻唑酰胺标样于5个100 mL容量瓶中,配制不同质量浓度的标样溶液,按1.2色谱操作条件进行测定,结果见表1。以吡唑醚菌酯或噻唑酰胺的进样质量为横坐标,相应峰面积为纵坐标作图,得吡唑醚菌酯和噻唑酰胺的线性相关曲线。吡唑醚菌酯线性方程为 $y=1\ 573.6x-26.838$ ,相关系数为0.999 9,噻唑酰胺线性方程为 $y=2\ 590.1x-38.200$ ,相关系数为1.000 0。该方法在测定范围内线性相关性良好。

表1 线性关系试验结果

序号	吡唑醚菌酯		噻唑酰胺	
	进样量/μg	峰面积/(mAU·s)	进样量/μg	峰面积/(mAU·s)
1	1.17	1 816.5	0.83	2 111.6
2	2.35	3 679.6	1.66	4 261.3
3	3.53	5 539.7	2.49	6 411.1
4	4.71	7 327.1	3.32	8 560.7
5	5.88	9 261.5	4.15	10 710.7

### 2.3 方法的精密度

在1.2色谱操作条件下,对20%噻唑·吡唑酯悬浮剂同一试样平行测定5次,计算吡唑醚菌酯及噻唑酰胺的标准偏差和变异系数,结果见表2。吡唑醚菌酯变异系数为0.45%,噻唑酰胺变异系数为0.30%。方法精密度较高。

表2 20%噻唑·吡唑酯悬浮剂精密度测定结果

有效成分	质量分数/%					平均值	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
吡唑醚菌酯	10.05	10.14	10.11	10.03	10.09	10.08	0.045	0.45
噻唑酰胺	10.15	10.11	10.07	10.12	10.09	10.11	0.030	0.30

(下转第52页)

持效性。

不同药剂拌种,对小麦蚜虫均有一定的防效,各处理在苗期差异显著,初盛期达极显著差异。其中苗期以600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+30 g/L苯醚甲环唑悬浮种衣剂和27%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂处理对小麦蚜虫的防治效果最好。其它依次为23%吡虫·咯·苯甲悬浮种衣剂、31.9%戊唑·吡虫啉悬浮种衣剂、70%吡虫啉种子处理可分散粉剂、600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+60 g/L戊唑醇悬浮种衣剂。除600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+60 g/L戊唑醇悬浮种衣剂处理外,其它5个处理间无显著差异。蚜虫初盛期,600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+60 g/L戊唑醇悬浮种衣剂处理对小麦蚜虫的控制作用最好,防效为94.6%,说明其持效性长。其次为70%吡虫啉种子处理可分散粉剂处理,防效为91.6%。

### 2.3 各处理对小麦产量的影响

不同药剂拌种对小麦有效穗数和千粒重无明显影响,但对穗粒数的影响较大。23%吡虫·咯·苯甲悬浮种衣剂处理穗粒数最多,其次为600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+60 g/L戊唑醇悬浮种衣剂处理,第3位为27%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂处理,但三者无显著差异。600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+60 g/L戊唑醇悬浮种衣剂处理产量最高,达5 610 kg/hm<sup>2</sup>,与空白对照相比,增产17.4%;其次为27%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂处理,增产14.0%(见表3)。

表 3 不同处理对小麦产量的影响

处理	穗数/(万穗·hm <sup>-2</sup> )	穗粒数/粒	千粒重/g	产量/(kg·hm <sup>-2</sup> )
①	405.9	32.5	41.3	5 448
②	333.9	30.9	42.9	4 426
③	322.2	33.8	42.5	4 629
④	410.4	32.7	41.8	5 610
⑤	295.2	30.3	42.9	3 837
⑥	397.8	27.3	43.1	4 680
⑦	405.0	28.5	41.4	4 779

### 3 结论

从对小麦纹枯病、蚜虫防效以及小麦出苗、后期产量等综合分析,6种药剂处理中,23%吡虫·咯·苯甲悬浮种衣剂25 mL包衣10 kg种子处理效果较为理想。在小麦拔节和纹枯病稳定期,其对小麦纹枯病的防效分别为88.9%和67.4%;在苗期和蚜虫初盛期对蚜虫的防效分别为98.0%和87.9%,且对出苗影响较小。600 g/L吡虫啉悬浮种衣剂+30 g/L苯醚甲环唑悬浮种衣剂和27%苯醚·咯·噻虫悬浮种衣剂也可推广应用。(责任编辑:顾林玲)

(上接第 28 页)

### 2.4 方法的准确度

在已知含量的20%噻味·吡唑酯悬浮剂中分别加入一定量的吡唑醚菌酯和噻味酰胺标样,在上述操作条件下测定,并计算回收率,结果见表3。两者平均回收率均为99.7%。方法具有较好的准确度。

表 3 20%噻味·吡唑酯悬浮剂回收率测定结果

有效成分	序号	加入量/ mg	实测值/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
吡唑醚菌酯	1	10.3	10.2	99.0	99.7
	2	15.4	15.2	98.7	
	3	20.2	20.1	99.5	
	4	25.2	25.3	100.4	
	5	30.1	30.3	100.7	
噻味酰胺	1	10.6	10.5	99.1	99.7
	2	14.1	14.2	100.7	
	3	19.4	19.3	99.5	
	4	26.2	26.1	99.6	
	5	31.8	31.6	99.4	

### 3 结论

本文提出的测定20%噻味·吡唑酯悬浮剂中有效成分质量分数的高效液相色谱分析方法具有较高的准确度和精密度,且线性关系良好,适用于产品质量分析。

#### 参考文献

- [1] 杨丽娟,柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂——吡唑醚菌酯[J]. 现代农药,2012,11(4): 46-50; 56.
- [2] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 90-92.
- [3] 陈雅洁,王勇,谢健杨,等. 25%呋虫胺·吡唑醚菌酯悬浮种衣剂的HPLC分析[J]. 农药,2017,56(2): 119-121.
- [4] 王芳,成妙金,李欧燕. 45%噻唑·氟啶胺悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 现代农药,2015,14(2): 37-39.
- [5] 郭利丰,丁佩,徐永. 噻唑酰胺原药的高效液相色谱分析[J]. 现代农药,2014,13(4): 28-29.

(责任编辑:柏亚罗)