

◆ 农药分析 ◆

20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂 高效液相色谱分析

徐妍¹,王金芳²,王佳¹,潘静¹,马超¹,东琴¹,高敬雨¹

(1. 北京明德立达农业科技有限公司, 北京 102206 2. 北京明农心农产品分析检测技术有限公司, 北京 102206)

摘要:采用高效液相色谱法,以乙腈和水为流动相(磷酸调制弱酸性液体),使用ZORBAX Eclipse Plus C₈色谱柱和紫外可变波长检测器,在245 nm波长下对20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂进行定量分析。结果表明:硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈的线性相关系数分别为0.999 7、0.999 7、0.999 6,标准偏差分别为0.064、0.021、0.079,变异系数分别为0.80%、0.53%、0.99%,平均回收率分别为100.18%、100.03%、99.85%。

关键词:硝磺草酮;烟嘧磺隆;辛酰溴苯腈;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.1671-5284.2017.03.007

Analysis of Mesotrione + Nicosulfuron + Bromoxynil Octanoate 20% OD by HPLC

XU Yan¹, WANG Jin-fang², WANG Jia¹, PAN Jing¹, MA Chao¹, DONG Qin¹, GAO Jing-yu¹

(1. Beijing Mindleader Agrosience Co., Ltd., Beijing 102206, China; 2. Beijing Mirrosyn Agricultural Products Test Co., Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of mesotrione + nicosulfuron + bromoxynil octanoate 20% OD was described by HPLC, using acetonitrile and water as mobile phase acidified by phosphoric acid, on ZORBAX Eclipse Plus C₈ column, with UV-absorbance detector at 245 nm. The results showed that the linear correlation coefficients of mesotrione, nicosulfuron and bromoxynil octanoate were 0.999 7, 0.999 7 and 0.999 6, the standard deviations were 0.064, 0.021 and 0.079, the variation coefficients were 0.80%, 0.53% and 0.99%, the average recoveries were 100.18%, 100.03% and 99.85%, respectively.

Key words: mesotrione; nicosulfuron; bromoxynil octanoate; HPLC; analysis

硝磺草酮(mesotrione)是先正达公司开发的一种三酮类芽前和苗后施用的广谱选择性除草剂,通过抑制对羟基苯基丙酮酸双氧化酶(HPPD)而起效。其易在植物木质部和韧皮部传导,具有触杀作用和持效性,可有效防除主要的阔叶杂草和部分禾本科杂草^[1-3]。烟嘧磺隆(nicosulfuron)系日本石原产业株式会社发现,20世纪80年代末由日本石原与美国杜邦公司联合开发的磺酰脲类内吸性除草剂。其可被植物的茎叶和根部吸收并迅速传导,通过抑制植物体内乙酰乳酸合成酶的活性,进而阻止细胞分裂,使敏感植物停止生长^[4]。烟嘧磺隆可防除一年生

和多年生禾本科杂草及部分阔叶杂草,主要用于玉米。由于其用量低、效果好,对玉米安全,很受市场欢迎^[1,4-8]。辛酰溴苯腈(bromoxynil octanoate)是一种高效、安全、广谱的除草剂。它经叶片吸收,在植物体内进行有效传导,通过抑制光合作用,迅速使植物组织坏死。辛酰溴苯腈可用于防除一年生和多年生阔叶杂草,同时对禾本科作物具有较高的选择性,广泛用于小麦、玉米、高粱等^[9-10]。

有关硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈复配制剂的同条件分析方法,目前尚未见公开报道。本文采用反相高效液相色谱法,使用C₈反相柱和紫外可

收稿日期:2016-10-18

作者简介:徐妍(1975—),女,辽宁省昌图县人,高级工程师,主要从事农药剂型加工及使用技术研究。E-mail: xuyan@mdldagro.com

变波长检测器,对有效成分进行分析和定量。此方法同时适用于硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)原药及单剂的分析,并具有简便、快速、准确、灵敏度高、重复性好的特点,适用于产品质量的检测分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260高效液相色谱仪(具有紫外检测器和自动进样器);Agilent色谱工作站;岛津UV-1800紫外可见分光光度计;ZORBAX Eclipse Plus C₈色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)。

乙腈、磷酸(分析纯);水(新蒸2次蒸馏水);硝磺草酮标样(98.0%)、烟嘧磺隆标样(98.0%)、辛酰溴苯腈标样(98.0%) 沈阳化工研究院有限公司;20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂(4%烟嘧磺隆+8%硝磺草酮+8%辛酰溴苯腈) 江苏明德立达作物科技有限公司生产。

1.2 色谱操作条件

检测波长 245 nm。流动相(梯度洗脱) 0 min, 乙腈+水(0.05%磷酸水溶液)体积比65:35; 5 min, 乙腈+水(0.05%磷酸水溶液)体积比90:10; 11 min, 乙腈+水(0.05%磷酸水溶液)体积比65:35。流速:1.0 mL/min。进样量 5 μL。柱温 25℃。在上述色谱条件下,烟嘧磺隆保留时间约2.9 min,硝磺草酮约3.5 min,辛酰溴苯腈约9.2 min。典型的标样、试样液相色谱图见图1、图2。

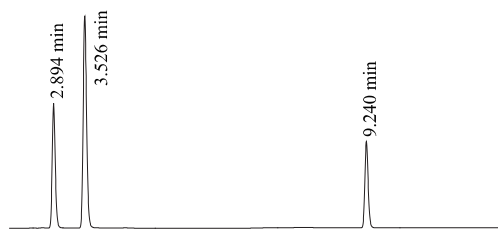


图1 标样液相色谱图

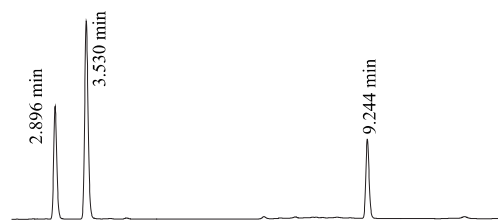


图2 20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂试样液相色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 标样溶液的配制

分别称取硝磺草酮标样、烟嘧磺隆标样、辛酰

溴苯腈标样约0.050 g、0.025 g、0.050 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,乙腈溶解、定容,摇匀后吸取2 mL标样母液至10 mL容量瓶中,再用乙腈定容,摇匀后备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取试样约0.600 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,加入乙腈溶解、定容,摇匀后离心,取上清液2 mL至10 mL容量瓶中,再用乙腈定容,摇匀后备用。

1.4 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)的响应值相对变化小于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。

1.5 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中的硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)峰面积分别进行平均。试样中硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)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 —标样溶液中硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)峰面积的平均值; A_2 —试样溶液中硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)峰面积的平均值; m_1 —硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)标样的质量,g; m_2 —试样的质量,g; P —标样中硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

分别试用不同比例的甲醇+水、乙腈+水作为流动相对试样进行分离检测。结果发现,以乙腈+水(0.05%磷酸水溶液)为流动相比较理想。当流速在1.0 mL/min时,有效成分与杂质能很好地分离,且峰形对称,基线平稳,保留时间短。综合以上因素,最终选定乙腈+水(0.05%磷酸水溶液)作为流动相,梯度洗脱,体积比分别为65:35和90:10。

对硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈的标样溶液分别进行紫外扫描,获得三者的紫外光谱图(图3)。硝磺草酮在221.2 nm和271.8 nm处有较强吸收;烟嘧磺隆在197.4 nm和237.8 nm处有较强吸收;辛酰溴苯腈在212.4 nm处有较强吸收。考虑到溶剂、助剂对吸收的影响以及样品中三组分的峰面积尽量接近,最终选定245 nm作为检测波长。

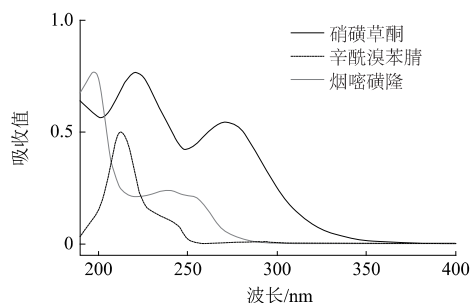


图3 紫外吸收图

2.2 分析方法的线性相关性

配制硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)一系列不同质量浓度的标样溶液,在上述色谱操作条件下测定相应的响应值。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到硝磺草酮(烟嘧磺隆、辛酰溴苯腈)的线性相关性曲线(见图4~图6)。硝磺草酮线性方程为 $y=11.1911x+9.6173$,相关系数 $R^2=0.9997$;烟嘧磺隆线性方程为 $y=11.2099x+5.1600$,相关系数 $R^2=0.9997$;辛酰溴苯腈线性方程为 $y=4.1248x+24.9030$,相关系数 $R^2=0.9996$ 。

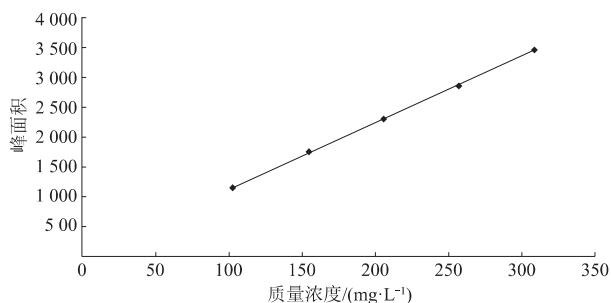


图4 硝磺草酮线性关系图

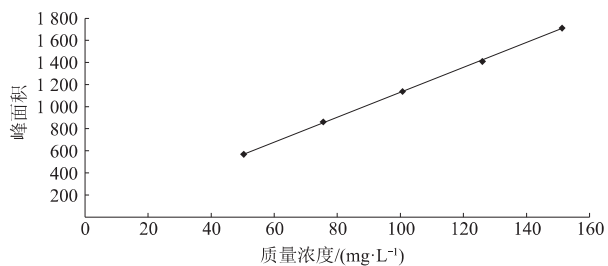


图5 烟嘧磺隆线性关系图

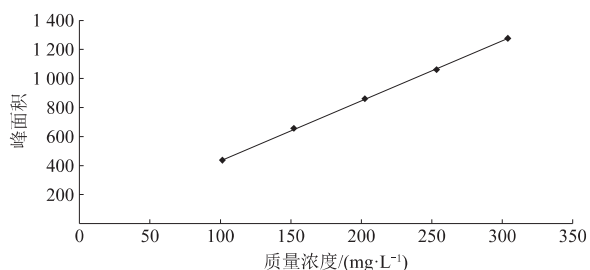


图6 辛酰溴苯腈线性关系图

2.3 分析方法的精密度实验

在上述色谱操作条件下,对同一20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂平行测定5次。硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈的标准偏差分别为0.064、0.021、0.079,变异系数分别为0.80%、0.53%和0.99%,结果见表1。

表1 方法的精密度实验结果

有效成分	序号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
硝磺草酮	1	7.99			
	2	7.94			
	3	8.02	8.01	0.064	0.80
	4	8.11			
	5	7.98			
烟嘧磺隆	1	3.99			
	2	3.97			
	3	4.00	3.99	0.021	0.53
	4	4.02			
	5	3.97			
辛酰溴苯腈	1	8.01			
	2	7.94			
	3	8.04	8.02	0.079	0.99
	4	8.14			
	5	7.96			

2.4 分析方法的准确度实验

称取5份已知质量分数的20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂样品,每份样品中分别加入一定量的硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈标样,按上述色谱条件分别测定其中的硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈总质量并计算回收率,结果见表2。硝磺草酮、烟嘧磺隆和辛酰溴苯腈的平均回收率分别为100.18%、100.03%和99.85%。

表2 方法的回收率实验结果

有效成分	序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
硝磺草酮	1	48.77	49.04	100.55	
	2	49.43	49.39	99.92	
	3	49.54	49.43	99.78	100.18
	4	49.57	49.39	99.64	
	5	49.62	50.13	101.03	
烟嘧磺隆	1	24.35	24.56	100.86	
	2	24.63	24.71	100.32	
	3	24.77	24.7	99.72	100.03
	4	24.97	24.86	99.56	
	5	25.01	24.93	99.68	
辛酰溴苯腈	1	49.01	48.97	99.92	
	2	49.45	49.42	99.94	
	3	49.52	49.24	99.43	99.85
	4	49.93	49.73	99.60	
	5	50.37	50.54	100.34	

(下转第32页)

表1 方法精密度测定结果

有效成分	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
烯啶虫胺	20.28	20.19	0.08	0.40
	20.17			
	20.08			
	20.15			
	20.26			
吡蚜酮	60.45	60.39	0.11	0.18
	60.56			
	60.29			
	60.31			
	60.35			

2.4 方法的准确度

在已知含量的试样中,分别加入一定量的烯啶虫胺和吡蚜酮标样进行回收率测定。结果表明:烯啶虫胺回收率在99.48%~100.16%之间,平均回收率为99.81%。吡蚜酮回收率在99.76%~100.40%之间,平均回收率为100.02%(表2)。该方法准确度较高,完全满足定量分析要求。

3 结论

该方法操作简便,可同时测定烯啶虫胺和吡蚜酮含量,较高的准确度和精密度满足定量分析的检验要求。该方法可广泛用于烯啶虫胺和吡蚜酮复配

制剂的质量控制。

表2 回收率测定结果

有效成分	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
烯啶虫胺	2.215	2.208	99.68	99.81
	3.323	3.317	99.82	
	4.431	4.408	99.48	
	5.538	5.547	100.16	
	6.646	6.640	99.91	
吡蚜酮	6.743	6.727	99.76	100.02
	10.114	10.154	100.40	
	13.486	13.506	100.15	
	16.858	16.828	99.82	
	20.229	20.219	99.95	

参考文献

- [1] 顾林玲. 5种防治稻飞虱药剂的发展研究 [J]. 现代农药, 2014, 13 (3): 5-10.
- [2] 邢君, 马亚光, 王海霞. 吡蚜酮原药的反相高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2016, 55 (6): 344-354.
- [3] 刘华玉, 文世风, 杨萍, 等. 80%吡蚜酮·烯啶虫胺水分散剂防治水稻稻飞虱药效研究 [J]. 现代农药科技, 2012 (12): 117.
- [4] 刘庆友, 姚骏, 李金叶, 等. 60%吡蚜酮·20%烯啶虫胺WG防治小麦蚜虫的效果 [J]. 农机服务, 2011, 28 (8): 1165; 1173.

(责任编辑: 柏亚罗)

(上接第29页)

3 结论

本文提出的采用反相高效液相色谱测定20%硝·烟·辛酰溴可分散油悬浮剂中有效成分质量分数的分析方法,具有较高的准确度和精密度,线性关系良好,分离效果好,并且操作简便、快速,可以用于产品质量检测。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 47-50; 109-110.
- [2] 柏亚罗, 陈燕玲. 除草剂硝磺草酮的应用与开发进展 [J]. 现代农药, 2016, 15 (2): 42-47.
- [3] 王小梅, 谭培功, 曹正梅, 等. 固相萃取/高效液相色谱法测定水中痕量硝磺草酮 [J]. 分析测试学报, 2015, 34 (2): 216-220.
- [4] 吴春先, 高立明, 王广成, 等. 烟嘧磺隆的高效液相色谱分析 [J]. 农药科学与管理, 2006, 25 (10): 6-9.
- [5] 徐加利, 王金信. 烟嘧磺隆的研究与开发进展 [J]. 农药科学与管

理, 2007, 28 (6): 35-39.

- [6] 华乃震. 除草剂烟嘧磺隆的剂型与助剂 [J]. 农药, 2014, 53 (3): 167-173.
- [7] 雷艳, 刘强. 磺酰脲类除草剂——烟嘧磺隆的合成 [J]. 现代农药, 2013, 12 (5): 9-14.
- [8] 贾春虹, 朱晓丹, 赵尔成, 等. 液相色谱质谱法测定玉米田中莠去津和烟嘧磺隆的残留 [J]. 江苏农药科学, 2014, 42 (2): 253-255.
- [9] 李世忠. 辛·烟·滴异辛酯油悬浮剂的液相色谱分析方法 [J]. 上海化工, 2013, 38 (6): 31-33.
- [10] 陈柏. 24%辛·烟·氯氟吡OD在玉米及其土壤中的消解动态与残留 [J]. 现代农药, 2015, 14 (4): 43-45.

(责任编辑: 顾林玲)

扫一扫下方二维码



微信号: M-pesticide-E

公众号: 现代农药

QQ: 906491600

电话: 025-86581148

传真: 025-86581147

网址: www.agroinfo.com.cn