

◆ 农药分析 ◆

喹啉铜原药高效液相色谱分析方法研究

梁永星¹, 吴燕飞¹, 邓欣毅¹, 蓝宏彦¹, 邓明娟¹, 邓明学^{2*}

(1. 柳州市惠农化工有限公司, 广西柳州 545616 2. 广西特色作物研究院, 广西桂林 541004)

摘要:探索喹啉铜原药日常检测可用的高效液相色谱法。以甲醇、冰乙酸和0.8%氯化钠水溶液为流动相,使用ODS-2 C₁₈色谱柱和紫外可变波长检测器,在250 nm波长下对喹啉铜原药进行分离和定量分析。该分析方法的线性相关系数为0.999 9,标准偏差为0.077 8,变异系数为0.08%,平均回收率为99.84%。该方法操作简单、快捷,准确度和精密度均能达到定性和定量分析的要求。

关键词:喹啉铜;原药;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.1671-5284.2017.06.009

Analytical Method of Oxine-copper TC by HPLC

LIANG Yong-xing¹, WU Yan-fei¹, DENG Xin-yi¹, LAN Hong-yan¹, DENG Ming-juan¹, DENG Ming-xue^{2*}

(1. Liuzhou Huinong Chemical Co., Ltd., Guangxi Liuzhou 545616, China; 2. Guangxi Academy of Specialty Crops, Guangxi Guilin 541004, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of oxine-copper TC by HPLC was established. The oxine-copper TC was separated and determined using methanol, acetic acid and 0.8% sodium chloride aqueous solution as mobile phase, on ODS-2 C₁₈ column, with UV detector at 250 nm wavelength. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.999 9, the standard deviation was 0.077 8, the variation coefficient was 0.08%, the average recovery was 99.84%. The method was simple, fast, and had high precision and accuracy. It was suitable for the analysis of oxine-copper TC.

Key words: oxine-copper; TC; HPLC; analysis

喹啉铜(oxine-copper)为螯合态有机铜杀菌剂,对真菌、细菌性病害具有优异的防治效果。其作用方式独特,通过在作物表面形成致密保护膜,阻断病菌与作物接触,阻止病原菌侵染作物。喹啉铜还可以作用于病原菌内部,抑制病原菌主要传导物的活动和传导,从而杀死病原菌^[1]。

目前,报道的喹啉铜检测方法有气相色谱法、液相色谱法^[1-4]。前者采用硫酸水溶液处理喹啉铜,使其完全分解成8-羟基喹啉和硫酸铜,用EDTA溶液络合Cu²⁺,测定铜离子含量,再用二甲苯萃取8-羟基喹啉,用气相色谱法测定8-羟基喹啉的含量,并换算出喹啉铜的含量^[1]。此方法不仅费时、繁琐,而且

准确度易受到影响。后者用甲醇做溶剂,由于喹啉铜微溶于甲醇,实验中一般称取少量喹啉铜溶于大量甲醇,并经过长时间加热超声使其充分溶解。然而,过小的称样量和过量稀释试样,不仅会对产品分析的准确度和精密度产生影响,还会造成试剂的浪费,增加分析成本。另外,过长的超声提取时间也不能满足快速分析的要求。

虽然喹啉铜不溶于水和一般有机溶剂,但较易溶于冰乙酸,在20倍冰乙酸中全溶。因此,以冰乙酸为助溶剂,选择甲醇+冰乙酸+0.8%氯化钠水溶液为流动相,并以流动相为稀释剂对喹啉铜原药进行定量分析。该方法操作简单、快捷,分离效果好,准

收稿日期:2017-06-28

基金项目:广西公益性科研院所基本科研业务费专项(201504)

作者简介:梁永星(1980—)男,广西壮族自治区柳州市人,工程师,主要从事农药分析工作。E-mail: 503768450@qq.com

通讯作者:邓明学(1964—)男,广西壮族自治区全州县人,副研究员,主要从事柑橘病虫害防治和农药应用技术研究。E-mail: dengmxgl@163.com

确度和精密度均能达到定性和定量分析的要求,且成本低。方法适用于企业开展常规含量检测。

1 试验部分

1.1 试剂和溶液

甲醇:色谱纯;2次蒸馏水:2级水,电导率(25℃)≤0.10 mS/m;冰乙酸:分析纯,已知质量分数≥99.5%;氯化钠:分析纯,已知质量分数≥99.5%;喹啉铜标样:已知质量分数98.2%,国家农药质量监督检验中心提供;喹啉铜原药,柳州市惠农化工有限公司提供。

1.2 仪器

液相色谱仪:岛津LC-20AT高效液相色谱仪,带可变波长紫外检测器;赛默龙色谱工作站;色谱柱:WondaCract ODS-2 C₁₈不锈钢色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);过滤器:滤膜孔径约0.45 μm。

1.3 液相色谱操作条件

流动相:V(甲醇):V(冰乙酸):V(0.8%氯化钠水溶液)=28:2:70;流量:1.0 mL/min;柱温:室温;检测波长:245 nm;进样体积:20 μL。喹啉铜保留时间约为5.2 min。标样和试样的高效液相色谱图分别见图1、图2。该操作条件是典型的色谱条件,可根据不同仪器和不同色谱柱进行适当的调整,以获得最佳分离效果。

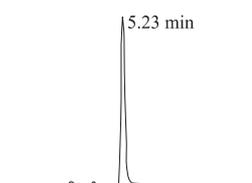


图1 标样液相色谱图

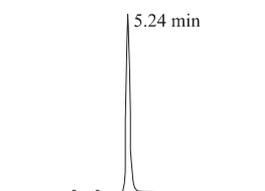


图2 试样液相色谱图

1.4 标样溶液的配制

称取0.05 g喹啉铜标样,精确至0.000 2 g,置于50 mL容量瓶中,用2 mL冰乙酸溶解后,再用流动相稀释到刻度,超声波振荡5 min,冷却至室温。用移液管准确吸取该溶液1.0 mL于50 mL容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。用0.45 μm滤膜过滤,滤

液备用。

1.5 试样溶液的配制

称取含喹啉铜0.05 g的试样,精确至0.000 2 g,置于50 mL容量瓶中,用2 mL冰乙酸溶解后,再用流动相稀释到刻度,超声波振荡5 min,冷却至室温。用移液管准确吸取该溶液1.0 mL于50 mL容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。用0.45 μm滤膜过滤,滤液待测。

1.6 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针的喹啉铜峰面积相对变化<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。用外标法计算其含量。

1.7 计算

将测得的2针试样溶液及试样前后2针标样溶液中喹啉铜峰面积分别进行平均,试样中喹啉铜质量分数w(%)按下式计算。

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

式中:A₁—标样溶液中喹啉铜峰面积的平均值;A₂—试样溶液中喹啉铜峰面积的平均值;m₁—标样的质量/g;m₂—试样的质量/g;P—标样中喹啉铜的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

通过岛津LC-20AT高效液相色谱仪的光谱数据采集功能,获得喹啉铜紫外波长扫描图(图3)。从图中可以看出,喹啉铜最大吸收波长在252 nm处,在205 nm处也有较大吸收。为了尽量减少溶剂的干扰,将检测波长定为250 nm。

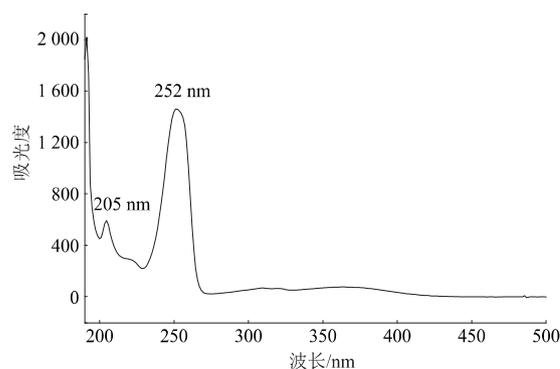


图3 喹啉铜紫外光谱图

色谱柱选择常规的WondaCract ODS-2 C₁₈不锈钢色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)。依据喹啉铜理

化性质,用冰乙酸溶解,并用流动相稀释样品,以甲醇、冰乙酸和氯化钠水溶液作为流动相。为了更好的分离效果和峰形,将流动相按不同比例在色谱柱上进行试验,最终确定流动相甲醇+冰乙酸+0.8%氯化钠水溶液的体积比28:2:70。在流速1.0 mL/min时,有效成分色谱峰峰形对称,无杂质峰干扰,基线平稳,能在短时间得到分析结果,提高了工作效率。

2.2 分析方法线性相关性试验

量取1.4中配制的标样母液0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL,分别置于5个50 mL容量瓶中,用流动相稀释到刻度,摇匀过滤后待测。按1.3色谱操作条件分别进样。以喹啉铜质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制线性相关曲线,如图4。

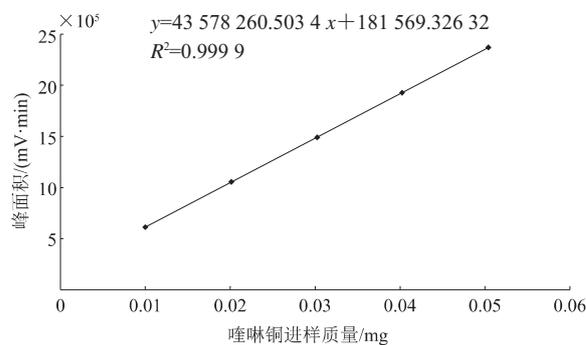


图4 喹啉铜线性关系图

2.3 分析方法精密度试验

分别称取5个平行试样(准确至0.000 2 g),按1.3色谱条件进行分析,计算喹啉铜的标准偏差和变异系数(表1)。

表1 分析方法精密度试验结果

有效成分	质量分数/%					平均值	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
喹啉铜	99.11	99.08	98.92	99.02	98.97	99.02	0.077 8	0.08

2.4 分析方法准确度试验

称取已知含量的样品5份(0.050 8 g、0.051 3 g、0.049 7 g、0.050 3 g、0.049 2 g)精确至0.000 2 g,分别加入不同质量的喹啉铜标样,在1.3操作条件下进行分析。测得喹啉铜的平均回收率为99.84%,方法的准确度较高(表2)。

表2 分析方法准确度试验结果

有效成分	序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
喹啉铜	1	100.43	99.95	99.52	99.84
	2	100.72	100.52	99.80	
	3	98.96	99.12	100.16	
	4	100.30	99.89	99.59	
	5	99.05	99.16	100.11	

3 结论

试验建立了高效液相色谱法检测喹啉铜原药

(上接第30页)

便、快速、稳定性好的特点,适用于两者复配水基化制剂产品的质量控制。

参考文献

- [1] 张慧. 毛细管气相色谱法分离高效氯氟菊酯异构体[J]. 粮食与食品工业, 2015, 22 (1): 90-92.
- [2] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 724.

中有效成分的质量分数。试验结果表明,本方法具有较高的准确度和精密度,线性关系良好,且简便、快速,分离效果好,是产品质量控制和应用研究中较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 郭利丰,肖鸣,黄雅俊. 33.5%喹啉铜悬浮剂的气相色谱分析研究[J]. 现代农药, 2011, 10 (5): 38-40.
- [2] 周梦春,蔡磊明,赵凌宜,等. 喹啉铜原药高效液相色谱分析方法[J]. 农药, 2008, 47 (12): 891-892.
- [3] 李国平,单伟力,王国联. 高效液相色谱法测定混剂中喹啉铜和噻菌灵[J]. 农药科学与管理, 2005, 26 (9): 38-40.
- [4] 章新,朱惠贤,王林,等. 微柱高效液相色谱法测定Cu(HQ)₂和HQ[J]. 云南民族大学学报:自然科学版, 2005, 14 (2): 123-124.

(责任编辑:顾林玲)

- [3] 胡艳云,徐业平,姚剑,等. 柱头进样结合气相色谱质谱分析动物源食品中热不稳定性氨基甲酸酯类农药[J]. 分析化学, 2011, 39 (3): 330-334.
- [4] 李洁,张应阔,姜志宽,等. 气相色谱法快速测定杀虫气雾剂中残余威、氯菊酯、氯氟菊酯的含量[J]. 中国媒介生物学及控制, 2000, 11 (6): 445-446.
- [5] 吴建兰,仲苏林,等. 高效氯氟菊酯微囊剂色谱分析中的稳定性研究[J]. 世界农药, 2008, 30 (3): 39-41.

(责任编辑:顾林玲)