

◆ 农药分析 ◆

苯噻酰草胺原药中杂质2-巯基苯并噻唑 分析方法研究

孙益峰, 徐培兰

(江苏快达农化股份有限公司, 江苏南通 226407)

摘要:建立了测定苯噻酰草胺原药中杂质2-巯基苯并噻唑的高效液相色谱法,以乙腈+磷酸水溶液为流动相,使用ZORBAX SB-C₈不锈钢柱和二极阵列检测器。方法的线性相关系数为0.997 7,平均回收率为99.8%,变异系数为4.85%。方法简单,易操作,可以满足原药生产的过程控制和最终产品的质量检验要求。

关键词:苯噻酰草胺;2-巯基苯并噻唑;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.1671-5284.2017.06.011

Analytical Method of 2-Mercaptobenzothiazole in Mefenacet TC

SUN Yi-feng, XU Pei-lan

(Jiangsu Kuaida Agrochemical Co., Ltd., Jiangsu Nantong 226407, China)

Abstract: A method for determination of 2-mercaptobenzothiazole in mefenacet TC was established by HPLC. The mobile phase was the mixture of acetonitrile and H₃PO₄ aqueous solution, the chromatographic column was ZORBAX SB-C₈ column, the wavelength was 324 nm. The results showed that the linear correlation coefficient of the method was 0.997 7, the average recovery was 99.8%, the variation coefficient was 4.85%.

Key words: mefenacet; 2-mercaptobenzothiazole; HPLC; analysis

苯噻酰草胺为乙酰苯胺类除草剂,主要用于水稻移栽田、抛秧田、直播田防除禾本科杂草,对稗草有特效。2-巯基苯并噻唑(2-mercaptobenzothiazole, MBT)是苯噻酰草胺的重要中间体。结构式如图1。2016年初,世界卫生组织把2-巯基苯并噻唑列为2A类致癌物。本文对苯噻酰草胺原药中杂质2-巯基苯并噻唑的检测方法进行了研究。

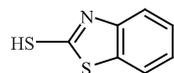


图1 2-巯基苯并噻唑结构

1 试验部分

1.1 试剂和溶液

磷酸、乙腈(HPLC级);磷酸水溶液(pH值为3);

2-巯基苯并噻唑标样(≥99.0%),平乡辉煌橡胶助剂有限公司提供;苯噻酰草胺原药,江苏快达农化股份有限公司技术中心提供。

1.2 仪器

高效液相色谱仪:岛津LC-20AT(双泵),具DAD二极管阵列检测器;色谱数据操作软件:LC solution;色谱柱:不锈钢柱(250 mm×4.6 mm),内装5 μm化学键合ZORBAX SB-C₈填充物;定量管:5 μL。

1.3 高效液相色谱操作条件

流动相采用梯度洗脱:0~6 min,乙腈+磷酸水溶液(体积比65:35);6.01~13 min,乙腈+磷酸水溶液(体积比90:10);13.01~25 min,乙腈+磷酸水溶液(体积比65:35)。流量:1.0 mL/min;柱温:35℃;检测波长:324 nm;进样体积:25 μL。保留时

收稿日期:2017-05-08

作者简介:孙益峰(1974—),男,江苏省如东县人,工程师,主要从事化工分析工作。E-mail: rudongjiemao@163.com

间 2-巯基苯并噻唑约4.5 min, 苯噻酰草胺约8.4 min。

1.4 测定步骤

1.4.1 溶液的配制

称取2-巯基苯并噻唑标样约50 mg(精确到0.1 mg), 置于500 mL容量瓶中, 乙腈溶解, 定容。用1 mL移液管准确移取此溶液0.1 mL于另一100 mL容量瓶中, 用乙腈定容。

称取苯噻酰草胺原药约500 mg(精确到0.1 mg)于100 mL容量瓶中, 用乙腈溶解, 定容。经0.45 μm孔径滤膜过滤, 滤液备用。

1.4.2 测定及计算

在上述操作条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针相对响应值。并按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中2-巯基苯并噻唑峰面积分别进行平均。2-巯基苯并噻唑质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

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

式中: A_1 —标样溶液中 2-巯基苯并噻唑峰面积的平均值; A_2 —试样溶液中 2-巯基苯并噻唑峰面积的平均值; m_1 —2-巯基苯并噻唑标样的质量(g); m_2 —试样的质量(g); P —标样中2-巯基苯并噻唑的质量分数(%); r —标样的稀释因子, $r=5000$ 。

2 结果与讨论

2.1 波长的选择

采用DAD检测器对质量浓度5 mg/L的2-巯基苯并噻唑标样溶液进行紫外吸收光谱扫描。2-巯基苯并噻唑在206 nm、229 nm、324 nm处有较大紫外吸收。其中, 324 nm处吸收最大, 且样品中其他组分的紫外吸收较小, 对检测的干扰也最小。因此, 选择324 nm作为测定2-巯基苯并噻唑的检测波长, 紫外吸收光谱见图2。

2.2 液相色谱条件的选择

当以体积比65:35的乙腈+水(用磷酸调pH值

为3)为恒比流动相, 试样中质量分数较大、极性较弱的组分从色谱柱中流出时间较晚, 影响到后续检测。为保证试样中各组分完全流出, 确定采用二元梯度洗脱。

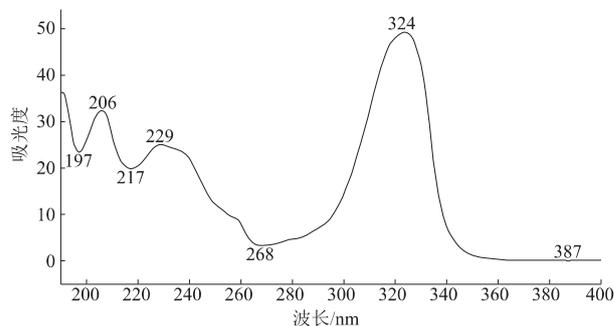


图2 紫外吸收光谱图

2.3 线性相关性试验

配制5个含不同质量浓度2-巯基苯并噻唑的乙腈溶液, 在上述色谱条件下进样。以平均峰面积为纵坐标, 以质量浓度为横坐标进行线性回归。结果表明: 在60~140 μg/L范围内, 2-巯基苯并噻唑的峰面积与质量浓度具有较好的线性相关性, 线性方程为 $y=68.265x-1107.5$, $R^2=0.9977$ 。线性关系图见图3。2-巯基苯并噻唑的检测限为 6.5×10^{-11} g, 定量限为8.6 mg/kg。

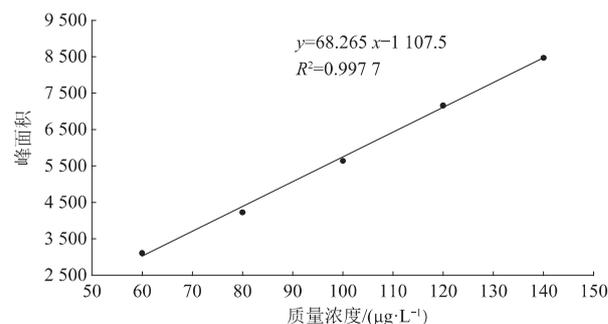


图3 线性关系图

2.4 精密度试验

按本方法对同一样品进行5次重复测定。测得方法的标准偏差为0.68, 变异系数为4.85%, 见表1。

表1 精密度试验结果

组分	质量分数/%					平均值	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
2-巯基苯并噻唑	14.08	13.43	13.32	14.88	14.55	14.05	0.68	4.85

2.5 准确度试验

称取5个已知质量分数的苯噻酰草胺原药样品至100 mL容量瓶中, 然后准确加入10 mL质量浓度

为350 μg/L的2-巯基苯并噻唑标样溶液, 用乙腈稀释至刻度, 摇匀。在相同的色谱条件下测定5个样品 (下转第40页下)

统计分析结果显示:吡唑醚菌酯的标准偏差为0.032,变异系数为0.16%;叶菌唑的标准偏差为0.028,变异系数为0.27%。

2.4 分析方法的准确度测定

采用标样添加法,在已知含量的试样中分别添加一定量的标样,按照上述测定方法进行测定。测得吡唑醚菌酯的平均回收率为99.4%,叶菌唑的平均回收率为99.6%,见表2。

表2 准确度实验结果

有效成分	序号	添加量/ g	实测值/ g	回收率/ %	平均 回收率/%
吡唑醚菌酯	1	0.014 4	0.014 3	99.3	99.4
	2	0.021 2	0.021 1	99.5	
	3	0.031 9	0.031 6	99.1	
	4	0.045 7	0.045 8	100.2	
	5	0.053 2	0.052 7	99.1	
叶菌唑	1	0.013 5	0.013 4	99.3	99.6
	2	0.026 5	0.026 3	99.3	
	3	0.034 9	0.034 7	99.4	
	4	0.041 8	0.041 9	100.2	
	5	0.053 8	0.053 7	99.8	

(上接第35页)

2.4 分析方法的准确度测定

称取5份已知质量分数的磺酰磺隆试样,每份样品中分别加入2.2中配制的标样母液2.0 mL,按照1.2色谱条件测定其中磺酰磺隆总质量并计算回收率,结果见表2。测得磺酰磺隆回收率在99.38%~100.37%之间,平均回收率为99.72%。该方法准确度较高,满足定量分析要求。

表2 分析方法准确度试验结果

序号	理论质量/mg	实测量/mg	回收率/%	平均回收率/%
1	88.03	87.59	99.50	99.72
2	91.60	91.03	99.38	
3	92.86	92.50	99.62	
4	93.88	93.61	99.71	
5	93.37	93.71	100.37	

(上接第37页)

中2-巯基苯并噻唑质量。结果显示,方法回收率为90.0%~108.3%,平均回收率为99.8%(见表2)。

3 结论

本方法简单易操作,可以准确测出苯噻酰草胺原药中杂质2-巯基苯并噻唑的质量分数。该方法满足原药生产的过程控制和最终产品的质量检验

3 结论

本方法可同时测定30%吡唑醚菌酯·叶菌唑水乳剂中吡唑醚菌酯、叶菌唑质量分数。方法精密度和准确度较高,线性关系良好,具有简便、快速、分离效果好等特点,是一种可行的分析方法,可满足产品检验的要求。

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. 国外农药品种手册(增补本)[M]. 沈阳: 全国农药工业信息站, 2000: 164-165.
- [3] 王秀云,叶进刚,张晓茹,等. 12%己唑醇·吡唑醚菌酯悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 世界农药, 2014, 36 (2): 55-57.
- [4] 徐妍,丁维成,王昌锦,等. 30%唑醚·戊唑醇悬浮剂的高效液相色谱分析方法[J]. 现代农药, 2016, 15 (1): 19-21.
- [5] 陈根良,夏俊,刘春杰,等. 叶菌唑原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2014, 35 (9): 43-45.

(责任编辑:柏亚罗)

3 结论

试验结果表明,该方法准确度和精密度较高,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,完全符合定量要求,是一种行之有效的分析方法。

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: 64-65.
- [2] 李明. 75%磺酰磺隆WG防除春小麦田杂草及安全性研究 [J]. 现代农药, 2014, 13 (4): 48-51.
- [3] 张晓丹,云自厚. 液相色谱检测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 19-66.

(责任编辑:顾林玲)

要求。

表2 准确度试验结果

序号	待测组 分量/ μg	理论值/ μg	实测值/ μg	回收率/ %	平均回收率/ %
1	3.442	3.500	6.592	90.0	99.8
2	3.484	3.500	6.699	91.9	
3	3.513	3.500	7.305	108.3	
4	3.541	3.500	7.300	107.4	
5	3.583	3.500	7.134	101.5	

(责任编辑:顾林玲)