

◆ 农药分析 ◆

45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂高效液相色谱法分析

陈 静^{1,2}, 张国生², 丑靖宇^{2*}

(1. 沈阳化工研究院有限公司, 沈阳 110021 2. 沈阳中化农药化工研发有限公司 新农药创制与开发国家重点实验室, 沈阳 110021)

摘要: 采用高效液相色谱法, 以乙腈和水为流动相, 使用Shimadzu C₁₈柱和紫外检测器, 在235 nm波长下对45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂中有效成分同时进行分离和定量分析。结果表明, 乙唑螨腈和炔螨特的线性相关系数分别为0.999 7和0.999 6, 标准偏差分别为0.04和0.38, 变异系数均为0.01%, 平均回收率分别为100.51%和99.92%。

关键词: 乙唑螨腈; 炔螨特; 悬乳剂; 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.1671-5284.2018.02.008

Analysis of SYP-9625 + Propargite 45% SE by HPLC

CHEN Jing^{1,2}, ZHANG Guo-sheng², CHOU Jing-yu^{2*}

(1. Shenyang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shenyang 110021, China; 2. State Key Laboratory of the Discovery and Development of Novel Pesticide, Shenyang Sinochem Agrochemicals R&D Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: A method for quantitative analysis of SYP-9625 + propargite 45% SE was described by HPLC, using acetonitrile and water as mobile phase, on Shimadzu C₁₈ column and UV detector, at 235 nm wavelength. The results showed that the liner correlation coefficients of SYP-9625 and propargite were 0.999 7 and 0.999 6, the standard deviations were 0.04 and 0.38, and the coefficients of variation were both 0.01%, the average recoveries were 100.51% and 99.92%, respectively.

Key words: SYP-9625; propargite; SE; HPLC; analysis

乙唑螨腈(SYP-9625)是沈阳中化农药化工研发有限公司创制的新杀螨剂, 用于防治柑橘红蜘蛛、苹果叶螨、棉叶螨及蔬菜叶螨等害螨, 对害螨防治优异, 且对蜜蜂、鸟、鱼、蚕等非靶标生物低毒^[1-3]。炔螨特(propargite)是广谱有机硫杀螨剂, 具有胃毒和触杀作用, 无渗透和内吸作用, 可用于防治苹果树、棉花、黄瓜、葡萄、玉米、大豆、番茄和蔬菜上叶螨类害虫^[4]。2种农药组合使用, 有明显的增效作用, 能够延缓抗性产生, 且降低成本, 提高经济效益。目前尚无文献报道45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂的分析方法。本文建立了在液相色谱条件下分离测定乙唑螨腈和炔螨特的分析方法^[5-6]。该方法具有快速、

稳定的优点, 并且操作简单、结果可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Waters 1525高效液相色谱仪(紫外检测器)。试剂: 乙腈(色谱纯); 超纯水; 乙唑螨腈标样(99.7%), 由沈阳科创化学品有限公司提供; 炔螨特标样(97.0%), 由沈阳化工研究院有限公司提供; 45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂(4.5%乙唑螨腈+40.5%炔螨特), 由沈阳中化农药化工研发有限公司提供。

1.2 色谱分析条件

色谱柱: Shimadzu VP-ODS C₁₈(150 mm × 4.6

收稿日期: 2017-10-26

作者简介: 陈静(1990—) 男, 硕士研究生, 主要从事农药剂型研究工作。E-mail: chenjin_1992@163.com

通讯作者: 丑靖宇(1972—) 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事农药剂型研究与开发工作。E-mail: choujingyu@sinochem.com

mm);柱温:30℃;检测波长:235 nm;流动相:乙腈+水(体积比60:40);流速:1.0 mL/min;进样体积:5 μL;微孔过滤器(滤膜孔径约0.45 μm)。在上述色谱条件下,乙唑螨腈的保留时间约为12.4 min,炔螨特的保留时间约为9.8 min。乙唑螨腈、炔螨特混合标样和45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂的高效液相色谱图如图1、图2。

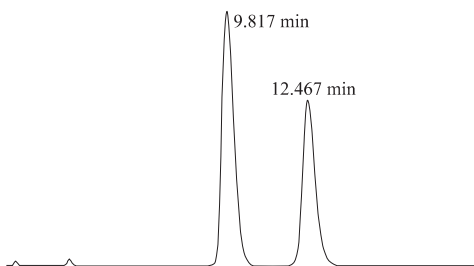


图1 乙唑螨腈、炔螨特标样高效液相色谱图

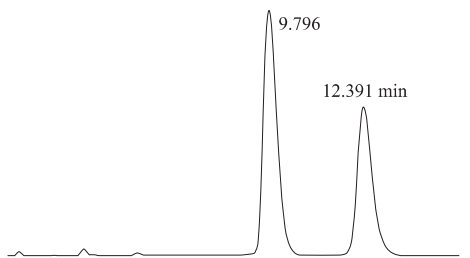


图2 45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂高效液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的制备

分别称取乙唑螨腈标样0.060 0 g、炔螨特标样0.540 0 g(精确至0.000 1 g)于50 mL容量瓶中,加入约45 mL甲醇,在超声波清洗器上振荡10 min,使标样完全溶解。冷却至室温,用甲醇定容,摇匀备用。

1.3.2 试样溶液的制备

称取45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂试样1.300 0 g(精确至0.000 1 g)于50 mL容量瓶中,加入约45 mL甲醇,在超声波清洗器上振荡10 min,使试样完全溶解。冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,摇匀。使用0.45 μm微孔过滤器过滤,滤液待测。

1.3.3 测定

采用上述色谱条件,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针的响应值变化小于1.5%后,再按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样分析。

1.3.4 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中乙唑螨腈(或炔螨特)的峰面积进行平均。试样中乙唑螨腈(或炔螨特)的质量分数 $w(\%)$ 按式

(1)计算。

$$w/\% = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot P}{A_1 \cdot m_2} \quad (1)$$

式中: A_1 为标样溶液中乙唑螨腈(或炔螨特)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中乙唑螨腈(或炔螨特)峰面积的平均值; m_1 为乙唑螨腈(或炔螨特)标样的质量/g; m_2 为45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂试样的质量/g; P 为标样中乙唑螨腈(或炔螨特)的质量分数/%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

根据乙唑螨腈和炔螨特的紫外吸收谱图,并经条件优化选择235 nm作为本方法的吸收波长。当波长为235 nm时,各种杂质不影响主组分测定,且吸收比例恰当。

选择乙腈+水(体积比60:40)为流动相,当流速为1.0 mL/min时,乙唑螨腈、炔螨特与杂质能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳,并且分析时间较短,提高了工作效率。

2.2 分析方法的线性关系

称取5个不同质量的乙唑螨腈、炔螨特标样于50 mL容量瓶中,用甲醇稀释后超声溶解,待冷却至室温后定容,在上述色谱条件下进行分析。乙唑螨腈、炔螨特标样的进样质量浓度及得到的相应峰面积详见表1。

表1 乙唑螨腈、炔螨特进样质量浓度与峰面积关系

序号	乙唑螨腈		炔螨特	
	质量浓度/ (g·L ⁻¹)	峰面积/ (mAU·s)	质量浓度/ (g·L ⁻¹)	峰面积/ (mAU·s)
1	0.89	12 493 591	7.24	19 498 172
2	1.07	15 069 723	8.69	21 970 849
3	1.24	17 712 457	10.13	24 646 228
4	1.42	20 119 350	11.58	27 202 832
5	1.60	22 864 721	13.03	29 551 582

以峰面积对进样质量浓度进行线性拟合。在0.89~1.60 g/L之间,乙唑螨腈质量浓度与其相应的峰面积呈良好线性关系,线性方程为 $y=14\,530\,837.04x-402\,352.50$,相关系数为0.999 7;在7.24~13.03 g/L之间,炔螨特质量浓度与其相应的峰面积呈良好线性关系,线性方程为 $y=1\,750\,101.05x+6\,836\,770.05$,相关系数为0.999 6。

2.3 方法的精密度

在上述色谱条件下,选取有代表性的45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂试样平行测定5次。测得结果经

统计:乙唑螨腈质量分数平均值为4.61%,标准偏差为0.04,变异系数为0.01%;炔螨特质量分数平均值

为41.59%,标准偏差为0.38,变异系数为0.01%。该方法的精密度良好,结果见表2。

表2 精密度测定结果

序号	乙唑螨腈				炔螨特			
	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
1	4.54				40.99			
2	4.61				41.86			
3	4.65	4.61	0.04	0.01	41.82	41.59	0.38	0.01
4	4.58				41.43			
5	4.63				41.84			

2.4 方法的准确度

根据45%乙唑螨腈·炔螨特悬乳剂配方,将除乙唑螨腈、炔螨特原药以外的所有助剂混匀配制空白样品,按该制剂标称值加入乙唑螨腈、炔螨特原药,得到实验室合成样品5个,分别测定并计算合成样品中有效成分的理论加入量与实际测得量,计算回收率,结果见表3。乙唑螨腈的平均回收率为100.51%,炔螨特的平均回收率为99.92%。该方法的准确度良好。

表3 准确度测定结果

序号	乙唑螨腈			炔螨特		
	加入量/ mg	检出量/ mg	回收率/ %	加入量/ mg	检出量/ mg	回收率/ %
1	22.1	22.2	100.46	182.3	181.5	99.57
2	22.1	22.1	99.81	182.3	181.3	99.45
3	22.1	22.3	100.82	182.3	181.3	99.43
4	22.1	22.4	101.18	182.3	182.6	100.14
5	22.1	22.2	100.28	182.3	184.1	101.01

3 结论

结果表明,采用本方法测定45%乙唑螨腈·炔螨

特悬乳剂中乙唑螨腈和炔螨特质量分数,具有操作简单,方便省时,结果准确可靠等特点,且重现性、稳定性好,适用于产品的质量控制,是较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 李斌,于海波,罗艳梅,等.乙唑螨腈的合成及其杀螨活性[J].现代农药,2016,15(6):15-20.
- [2] 宋玉泉,冯聪,刘少斌,等.新型杀螨剂乙唑螨腈的生物活性[J].农药,2017,56(9):628-631.
- [3] 宫亚军,陈金翠,王泽华,等.新型杀螨剂乙唑螨腈对二斑叶螨的毒力及田间防效[J].农药,2017,56(8):561-563.
- [4] 李伟男,薛兆民.炔螨特的合成研究[J].山东教育学院学报,2009,24(5):77-79.
- [5] 叶艳明.乙唑螨腈原药的高效液相色谱分析[J].农药,2017,56(6):424-426.
- [6] 任冲,雷琪,于福利,等.50%溴螨·炔螨特乳油的气相色谱分析[J].农药,2012,51(2):119-120.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第16页)

- crocapsules for Encapsulation of Pendimethalin [J]. Journal of Macromolecular Science: Part D Reviews in Polymer Processing, 2013, 52(3): 243-249.
- [37] Singh B, Sharma D K, Kumar R, et al. Controlled Release of the Fungicide Thiram from Starch-Alginate-Clay Based Formulation [J]. Applied Clay Science, 2009, 45(1/2): 76-82.
- [38] 陈福良. 农药新剂型加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 232-248.
- [39] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊的制备及其缓释性能 [J]. 农药学学报, 2007, 9(4): 405-410.
- [40] 陈金红, 李学锋, 詹福康. 氟虫腈微囊剂农药的制备 [J]. 农药学报, 2005, 7(2): 21-22.
- [41] 马春娟, 陶丽华. 复凝聚法制备啞菌酯微囊剂工艺研究 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(9): 3496; 3508.
- [42] 黄彬彬, 骆桂红, 董小钰, 等. 复凝聚法制备甲基氨基阿维菌素苯甲

酸盐微囊 [J]. 农药学学报, 2009, 11(4): 493-498.

- [43] 赤国彤, 樊玉松, 庞民好. 界面聚合法制备农药微胶囊的工艺: ZL 200810079700.9 [P]. 2010-06-16.
- [44] 马涛, 袁会珠, 闫晓静, 等. 10%啞唑磷微囊的研制及其对番茄根结线虫的防治效果 [J]. 农药, 2016, 55(4): 256-260.
- [45] 刘润峰, 宋建华, 柳海营, 等. 树脂共混改性制备毒死蜱微胶囊 [J]. 农药, 2016, 55(1): 26-29.
- [46] 李北兴, 张大侠, 张灿光, 等. 微囊化技术研究进展及其在农药领域的应用 [J]. 农药学学报, 2014, 16(5): 483-496.
- [47] 徐鹏, 王利莹, 曹小勇, 等. 乳化喷雾干燥法制备戊唑醇/壳聚糖微胶囊 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2017, 41(3): 157-161.
- [48] Ma X, Wang X B, Cheng J, et al. Microencapsulation of *Bacillus subtilis* B99-2 and Its Biocontrol Efficiency Against *Rhizoctonia solani* in Tomato [J]. Biological Control, 2015, 90: 34-41.

(责任编辑:顾林玲)