

◆ 农药分析 ◆

30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂高效液相色谱分析

李彦飞,冯泽腾,郭勇飞,张小军*

(中农立华生物科技股份有限公司 北京 100052)

摘要:采用高效液相色谱法,以甲醇+乙腈+水为流动相,使用安捷伦C₁₈不锈钢柱和紫外吸收检测器,在220 nm波长下对30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂中有效成分进行定量分析。结果表明,噁霉灵和噻唑酰胺的线性相关系数分别为0.999 8和0.999 1,标准偏差分别为0.030和0.032,变异系数分别为0.30%和0.16%,平均回收率均为99.4%。

关键词:噁霉灵;噻唑酰胺;高效液相色谱;定量分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.04.010

Analysis of Hymexazol + Thifluzamide 30% SC by HPLC

Li Yan-fei, Feng Ze-teng, Guo Yong-fei, Zhang Xiao-jun*

(Sino-Agri Leading Biosciences Co., Ltd., Beijing 100052, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of hymexazol + thifluzamide 30% SC was described by HPLC, using methanol, acetonitrile and water as mobile phase, on Agilent ODS-C₁₈ chromatographic column, at 220 nm wavelength. The results showed that the linear correlation coefficients of hymexazol and thifluzamide were 0.999 8 and 0.999 1, the standard deviations were 0.030 and 0.032, the coefficients of variation were 0.30% and 0.16%, the average recoveries were both 99.4%.

Key words: hymexazol; thifluzamide; HPLC; quantitative analysis

噁霉灵(hymexazol)是由日本三共株式会社开发的噁唑类杀菌剂。其具有内吸活性,用作土壤和种子杀菌剂,对由镰刀菌、腐霉菌、伏革菌引起的土传病害有效,并兼具植物生长调节功能^[1-3]。其适用于水稻、甜菜、蔬菜等作物。噻唑酰胺(thifluzamide)是由美国孟山都公司开发的噁唑酰胺类杀菌剂。其为琥珀酸脱氢酶抑制剂,抑制病菌三羧酸循环中琥珀酸脱氢酶合成而致效^[4-6]。其通常用于防治由担子菌引起的病害,对水稻、马铃薯、玉米、草坪上由丝核菌引起的病害有特效。噁霉灵和噻唑酰胺二者复配,能够有效扩大防治谱,且对作物高度安全。目前尚未见噁霉灵、噻唑酰胺复配悬浮剂的高效液相色谱分析方法报道。

本文采用高效液相色谱法,使用C₁₈反相柱和紫外可变波长检测器,对30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂

中有效成分进行分析和定量。此方法具有简便、快速、准确的特点,且灵敏度高,重复性好。该方法可以作为企业生产过程质量控制和质检机构质量检测的参考方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 Infinity液相色谱仪,具紫外可变波长检测器、Agilent1260工作站,美国安捷伦公司;TU-1901普析通用紫外分光光度仪。

甲醇、乙腈(色谱纯)、新蒸2次蒸馏水,噁霉灵标样(≥98%)、噻唑酰胺标样(≥98%),北京勤诚亦信科技开发有限公司提供;30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂(10%噁霉灵+20%噻唑酰胺),由中农立华生物科技股份有限公司制。

收稿日期:2018-02-09

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,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

1.2 色谱条件

色谱柱: ODS-C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 检测波长: 220 nm; 流动相: 甲醇+乙腈+水(体积比30:30:40); 流速: 0.6 mL/min; 进样体积: 5.0 μL; 柱温: 30℃。在上述条件下, 噁霉灵的保留时间约为5.1 min, 噻唑酰胺的保留时间约为22.5 min。

1.3 溶液配制

称取噁霉灵标样0.02 g、噻唑酰胺标样0.04 g(精确至0.000 2 g), 置于100 mL容量瓶中, 乙腈溶解至刻度, 摇匀, 于超声波清洗器超声30 min, 脱气10 min, 使标样全部溶解, 过0.2 μm滤膜, 制得标样溶液。

称取0.2 g试样(精确至0.000 2 g), 置于100 mL容量瓶中, 乙腈溶解至刻度, 摇匀, 于超声波清洗器超声30 min, 脱气10 min, 再用0.2 μm滤膜过滤, 制得试样溶液。

1.4 测定及计算

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, 计算各针相对响应值。至相邻2针标样溶液中有效成分响应值相对变化小于1.2%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。试样高效液相色谱图见图1。

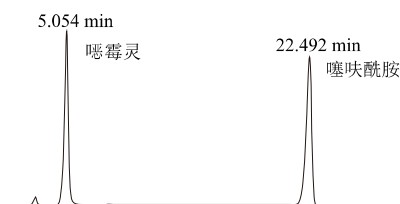


图1 30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂高效液相色谱图

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中的噁霉灵(或噻唑酰胺)峰面积分别进行平均。试样中噁霉灵(或噻唑酰胺)的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

$$w = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \times 100$$

式中: A_1 为标样溶液中噁霉灵(或噻唑酰胺)峰面积平均值; A_2 为试样溶液中噁霉灵(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 为标样中噁霉灵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

分别试用不同比例甲醇+乙腈+水为流动相对试样中噁霉灵和噻唑酰胺进行分离检测。结果发现, 以甲醇+乙腈+水为流动相, 体积比为30:30:40

时, 有效成分及杂质分离效果较好, 出峰时间适中, 且色谱峰尖锐。

对标样溶液进行紫外扫描。结果显示, 当选用220 nm为检测波长时, 噁霉灵及噻唑酰胺均有较强吸收峰。

2.2 分析方法的线性相关性

分别称取不同质量的噁霉灵、噻唑酰胺标样于5个100 mL容量瓶中, 配制成不同质量浓度的标样溶液, 按上述色谱操作条件, 依次进行测定, 测定结果见表1。以噁霉灵、噻唑酰胺进样质量为横坐标, 对应峰面积为纵坐标作图, 得噁霉灵和噻唑酰胺的线性相关性曲线。噁霉灵、噻唑酰胺线性方程分别为 $y=3\ 397.8x+57.469$ 和 $y=4\ 131.4x-347.000$, 相关系数分别为0.999 8和0.999 1。结果表明, 该方法在测定范围内线性相关性良好。

表1 方法线性关系实验结果

序号	噁霉灵		噻唑酰胺	
	进样量/ μg	峰面积/(mAU·s)	进样量/ μg	峰面积/(mAU·s)
1	0.76	2 652.3	1.37	5 351.1
2	0.91	3 135.8	1.64	6 339.5
3	1.08	3 721.2	1.98	7 882.2
4	1.19	4 101.2	2.24	8 936.3
5	1.32	4 549.4	2.51	9 995.3

2.3 方法的精密度

在上述色谱操作条件下, 对同一试样平行测定5次, 计算噁霉灵及噻唑酰胺的标准偏差和变异系数, 结果见表2。噁霉灵和噻唑酰胺标准偏差分别为0.030和0.032, 变异系数分别为0.30%和0.16%。结果表明, 该方法精密度较高。

表2 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/%
	1	2	3	4	5			
噁霉灵	10.16	10.09	10.08	10.12	10.14	10.12	0.030	0.30
噻唑酰胺	20.12	20.09	20.16	20.18	20.13	20.14	0.032	0.16

2.4 方法的准确度

在已定量的30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂中分别加入一定量的噁霉灵和噻唑酰胺标样, 在上述操作条件下进行重复测定, 并计算回收率。噁霉灵和噻唑酰胺回收率均为99.4%, 结果见表3。

3 结论

本文提出的30%噁霉灵·噻唑酰胺悬浮剂中有效成分质量分数测定方法具有较高的准确度和精

(下转第35页)

线性方程为 $y=0.7676x-0.00196$ 相关系数为0.9997; (E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯线性方程为 $y=0.8172x+0.00057$ 相关系数为0.9997; (Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯线性方程为 $y=0.7971x+0.01031$ 相关系数为0.9997。结果表明,梨小性迷向素在1 528~5 813 mg/L质量浓度范围内线性关系良好。

2.4 分析方法的精密度试验

从同一产品中准确称取5个试样,在上述色谱条件下进行测定,其结果经统计分析。(Z)-8-十二碳烯-1-醇、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯和(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的标准偏差分别为0.021、0.019和0.130,变异系数分别为2.58%、0.23%和0.15%(见表1)。

表1 分析方法的精密度试验结果

有效成分	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
(Z)-8-十二碳烯-1-醇	0.82	0.82	0.021	2.58
	0.78			
	0.81			
	0.83			
	0.84			
(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	8.19	8.19	0.019	0.23
	8.20			
	8.22			
	8.17			
	8.18			
(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	87.80	87.73	0.130	0.15
	87.89			
	87.76			
	87.55			
	87.66			

2.5 分析方法的准确度试验

从已知质量分数的梨小性迷向素原药[(Z)-8-十二碳烯-1-醇0.82%、(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯8.19%、

(上接第32页)

密度,线性关系良好,操作简便、快速,是进行产品质量检测较理想的分析方法。

表3 方法回收率测定结果

有效成分	序号	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
噁霉灵	1	10.2	10.1	99.0	99.4
	2	14.7	14.6	99.3	
	3	21.1	21.0	99.5	
	4	26.2	26.1	99.6	
	5	31.2	31.1	99.7	
噻呋酰胺	1	10.3	10.3	100.0	99.4
	2	15.2	15.1	99.3	
	3	20.3	20.1	99.0	
	4	25.8	25.6	99.2	
	5	30.7	30.5	99.3	

(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯87.73%]中称取5个试样,分别添加一定质量标样,在上述色谱操作条件下进行测定。测得(Z)-8-十二碳烯-1-醇的平均回收率为102.61%,(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的平均回收率为99.01%,(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯的平均回收率为99.55%(见表2)。

表2 分析方法的准确度试验结果

有效成分	理论加入量/ mg	实际测得量/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
(Z)-8-十二碳烯-1-醇	0.449	0.462	102.90	102.61
	0.433	0.446	103.00	
	0.468	0.468	100.00	
	0.509	0.529	103.93	
	0.496	0.512	103.23	
(E)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	4.391	4.439	101.09	99.01
	4.234	4.164	98.35	
	4.578	4.492	98.12	
	4.979	4.944	99.28	
	4.851	4.764	98.21	
(Z)-8-十二碳烯-1-乙酸酯	45.245	45.640	100.87	99.55
	43.554	42.944	98.60	
	47.129	47.079	99.89	
	51.252	51.072	99.65	
	49.914	49.284	98.74	

3 结论

本方法能够测定梨小性迷向素原药中的有效成分。方法线性关系良好,精密度、准确度高,分离效果好,且操作简便、快速,是产品检测较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 周慧. 梨小食心虫性迷向素[J]. 农业知识: 致富与农资, 2017(1): 53. (责任编辑: 顾林玲)

参考文献

- [1] 李秋梅, 王艳梅, 黄培鑫, 等. 3%甲霜·噁霉灵水剂的气相色谱分析[J]. 现代农药, 2012, 11(4): 37-39.
 [2] 许允成, 崔丽丽, 王燕, 等. 噁霉灵在人参和土壤中的残留动态及最终残留量研究[J]. 现代农药, 2015, 14(1): 29-31.
 [3] 李秋梅, 王艳梅, 黄培鑫, 等. 30%噁霉灵水剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2017, 56(11): 805-806; 814.
 [4] 郭利丰, 丁佩, 徐永. 噻呋酰胺原药的高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2014, 13(4): 28-29.
 [5] 韦利娜, 张静静, 汪芙蓉, 等. 水稻田样品中噻呋酰胺残留检测方法研究[J]. 农药学学报, 2013, 15(3): 311-315.
 [6] 李彦飞, 范东升, 黄华树, 等. 20%噻呋·吡唑啉酮悬浮剂高效液相色谱分析[J]. 现代农药, 2017, 16(5): 27-28; 52.

(责任编辑: 顾林玲)