

◆ 农药分析 ◆

8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂的 HPLC 分析

郭明程, 王晓军, 聂东兴, 张楠, 何静, 杨峻*

(农业农村部 农药检定所 北京 100125)

摘要:采用高效液相色谱法,以乙腈+水(体积比为85:15)为流动相,使用Venusil XBP-C₁₈反相柱和紫外可变波长检测器,在270 nm波长下对8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂进行分离和定量分析。结果表明,该分析方法中呋虫胺和苯醚甲环唑的线性相关系数分别为0.999 7和0.999 9,变异系数分别为1.32%和1.18%,标准偏差分别为0.069和0.036,平均回收率分别为99.68%和100.76%。

关键词:呋虫胺;苯醚甲环唑;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.1671-5284.2018.06.007

Analysis of Dinotefuran + Difenoconazole 8% FS by HPLC

Guo Ming-cheng, Wang Xiao-jun, Nie Dong-xing, Zhang Nan, He Jing, Yang Jun*

(Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of dinotefuran + difenoconazole 8% FS was described by HPLC, using the mixture solution of acetonitrile and water as mobile phase (volume ratio of 85 : 15), on Venusil XBP-C₁₈ column and UV-absorbance detector at 270 nm wavelength. The results showed that the linear correlation coefficients of dinotefuran and difenoconazole were 0.999 7 and 0.999 9, the variation coefficients were 1.32% and 1.18%, the standard deviations were 0.069 and 0.036, and the average recoveries were 99.68% and 100.76%, respectively.

Key words: dinotefuran; difenoconazole; HPLC; analysis

呋虫胺是由日本三井化学株式会社研发的第三代新烟碱类杀虫剂。其主要作用于昆虫烟碱乙酰胆碱受体,通过影响昆虫的神经传递系统引起害虫麻痹从而发挥杀虫作用。呋虫胺主要用于水稻、玉米、小麦、蔬菜和果树等多种作物上的飞虱、蚜虫、蜡象、潜叶蝇、粉虱、蓟马等害虫防治^[1-3]。苯醚甲环唑是由瑞士汽巴-嘉基公司开发的三唑类内吸性杀菌剂,其通过抑制细胞壁甾醇的生物合成,阻碍半知菌、担子菌和子囊菌等真菌的生长。苯醚甲环唑杀菌广谱,可用于叶面处理或种子处理,能有效提高作物的产量和品质^[4-6]。二者复配制得的8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂,适用于水稻、小麦、玉米、花生和大豆等作物种子处理,处理种子时既可机械操作,也可人工拌种。其满足不同生产层次的需要,推广应用前景广阔^[7]。目前,有关呋虫胺、苯醚甲环

唑复配制剂的高效液相色谱分析方法尚未见报道。本文采用反相高效液相色谱法测定8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂中有效成分,方法快速、简便,准确度和精密度高,适用于该制剂的检测分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

Agilent 1260高效液相色谱,带可变波长紫外检测器和自动控温进样器;色谱柱:Venusil XBP-C₁₈柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm);过滤器;过滤膜孔径约0.45 μm;离心机;超声波清洗器。

1.1.2 试剂

乙腈(色谱纯);超纯水;呋虫胺标样(99.0%)、苯醚甲环唑标样(99.0%),农业农村部农药检定所

收稿日期:2018-07-11

作者简介:郭明程,男,博士,农艺师,主要从事农药学研究及管理工作。E-mail: guomc90@163.com

通讯作者:杨峻,女,高级农艺师,主要从事农药学研究及管理工作。E-mail: yangjun2008@agri.gov.cn

提供 8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂(5%呋虫胺+3%苯醚甲环唑)。

1.2 高效液相色谱操作条件

流动相:V(乙腈):V(水)=85:15;柱温:25℃;流速:0.5 mL/min;紫外吸收波长:270 nm;进样量:20 μL。

以上操作条件系典型操作参数,可根据不同的仪器特点,对给定的操作参数进行适当调整,以期获得最佳的分离效果。

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的配制

分别称取呋虫胺标样0.01 g和苯醚甲环唑标样0.01 g(精确至0.000 2 g)于100 mL容量瓶中,用80 mL乙腈溶解,超声助溶10 min,使标样完全溶解。冷却至室温,乙腈定容,摇匀后放于4℃冰箱备用。实验中根据需要用乙腈将储备液稀释为适当浓度的标样溶液。

1.3.2 试样溶液的配制

称取8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂0.01 g(精确至0.000 2 g)于100 mL容量瓶中,用80 mL乙腈溶解,超声助溶10 min。冷却至室温,乙腈定容,摇匀后离心,取上层清液过滤膜。

1.3.3 测定

在上述色谱条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,当相邻2针响应值变化小于1.5%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液顺序进样,进行分离与测定。

1.3.4 计算

根据标样溶液和试样溶液中呋虫胺和苯醚甲环唑的峰面积,按下列公式外标法计算试样中呋虫胺和苯醚甲环唑质量分数 $w(\%)$ 。计算公式如下。

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

式中: A_1 为标样溶液中呋虫胺或苯醚甲环唑峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中呋虫胺或苯醚甲环唑峰面积的平均值; m_1 为呋虫胺或苯醚甲环唑标样的质量(g); m_2 为试样的质量(g); P 为呋虫胺或苯醚甲环唑标样的质量分数(%)。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

呋虫胺和苯醚甲环唑最大吸收波长分别为270 nm和210 nm,在210 nm吸收波长下,样品溶液中的多种杂质均有吸收,产生干扰。因此,为避免杂质干扰和提高检测灵敏度,最终选择270 nm为检测波

长。在270 nm波长条件下,呋虫胺、苯醚甲环唑和其他杂质能有效分离,且两组分均有较强的吸收峰。

2.2 流动相的选择

以不同比例的乙腈和水为流动相,采用Venusil XBP-C₁₈柱(150 mm×4.6 mm,5 μm)进行分析。当乙腈体积分数降低时,呋虫胺与苯醚甲环唑保留时间延长,色谱峰变宽。经反复测试,乙腈+水(体积比85:15)在流速0.4 mL/min时,组分和杂质能较好地分离,且色谱峰对称,分离时间适中,可满足分析需要。在此条件下,呋虫胺保留时间约为3.75 min,苯醚甲环唑保留时间约为5.41 min。典型的呋虫胺、苯醚甲环唑标样及悬浮种衣剂样品的高效液相色谱图见图1、图2。

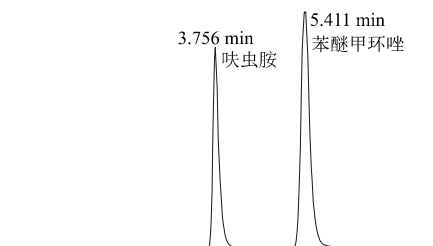


图1 呋虫胺、苯醚甲环唑标样液相色谱图

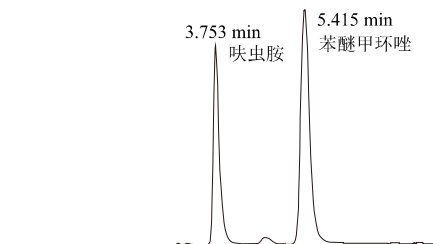


图2 8%呋虫胺·苯醚甲环唑FS液相色谱图

2.3 线性相关性测定

将呋虫胺和苯醚甲环唑配制成系列质量浓度的标样溶液,按上述色谱操作条件测定其峰面积,每浓度测定2次,取平均值。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标作图,得线性回归方程和相关系数。呋虫胺线性回归方程为 $y=133.35x-6.8558$ ($R^2=0.9997$);苯醚甲环唑线性回归方程为 $y=254.30x-0.4888$ ($R^2=0.9999$)。方法的线性关系良好,具有较好的定量线性关系。

2.4 方法的精密度测定

从同一8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂中称取5份试样,测定呋虫胺和苯醚甲环唑的质量分数,考察定量分析方法的精密度,并计算其标准偏差和变异系数(见表1)。结果表明,呋虫胺和苯醚甲环唑的标准偏差分别为0.069和0.036,变异系数分别为

1.32%和1.18% ,均低于CIPAC(国际农药分析协作委员会)规定的要求(<1.71%)。

表 1 8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂精密度测定结果

有效成分	质量分数/%					平均值/%	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
呋虫胺	5.21	5.17	5.27	5.19	5.34	5.236	0.069	1.32
苯醚甲环唑	2.98	3.05	3.03	3.06	2.99	3.022	0.036	1.18

2.5 方法的准确度测定

在已知含量的8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂试样中,分别加入一定量呋虫胺和苯醚甲环唑标样溶液,按上述色谱操作条件进行5次重复测定,结果见表2。呋虫胺的回收率为97.75%~102.68%,平均回收率为99.68%;苯醚甲环唑的回收率为98.72%~102.12%,平均回收率为100.76%。

表 2 8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂回收率测定结果

有效成分	序号	添加量/mg	实测量/mg	回收率/%	平均回收率/%
呋虫胺	1	5.23	5.12	97.90	99.68
	2	5.98	6.14	102.68	
	3	7.44	7.29	97.98	
	4	8.55	8.73	102.11	
	5	9.78	9.56	97.75	
苯醚甲环唑	1	5.46	5.39	98.72	100.76
	2	5.66	5.78	102.12	
	3	6.89	6.85	99.42	
	4	7.41	7.53	101.62	
	5	8.34	8.5	101.92	

(上接第 5 页)

用三大类农药除草剂、杀虫剂、杀菌剂在亚洲市场的权重都很高,分别占全球水稻市场的74.0%、91.1%、82.8%。亚洲不仅是水稻用农药市场的消耗大户,而且是推动水稻用农药市场发展的主要力量。

总之,全球水稻市场看亚洲,亚洲市场看日本和中国。日本往往担纲了水稻用新农药上市的先锋,近几年,也有一些新产品在中国首发。然而,现行的《农药管理条例》似乎并不鼓励中国首登,但这并不妨碍我们走在关注和研发水稻用新农药的前列,将更多好产品、好的产品组合嫁接到中国的水稻生产中,推动中国水稻生产的可持续、健康、绿色发展。

(续完)

参考文献

- [8] Sanjiv R. Syngenta Plans Adepidyn-Based Seed Treatment Debuts [J]. Agrow Weekly Briefing, 2018 (6): 7-8.
 [9] 顾林玲, 柏亚罗. 极具发展潜力的十大农药新品种的应用与开发 [J]. 现代农药, 2018, 17 (2): 1-7.
 [10] 农业农村部农药检定所. 中国农药信息网 [EB/OL].

3 结论

以Venusil XBP-C₁₈反相柱为分离柱,乙腈+水(体积比85:15)为流动相,270 nm为检测波长,测定8%呋虫胺·苯醚甲环唑悬浮种衣剂中有效成分质量分数。方法操作简便,分离度高,线性关系良好,且具有较高的精密度和准确度,适用于该制剂的质量检测。

参考文献

- [1] 刘安昌, 张良, 谭珍友, 等. 新型烟碱类杀虫剂呋虫胺的合成研究 [J]. 世界农药, 2009, 31 (2): 22-23.
 [2] 郭建亭, 于飞, 李中, 等. 20%呋虫胺悬浮剂的高效液相色谱分析 [J]. 农学学报, 2013, 3 (12): 28-31.
 [3] Honda H, Tomizawa M, Casida J E. Insect Nicotinic Acetylcholine Receptors: Neonicotinoid Binding Site Specificity is Usually but Not Always Conserved with Varied Substituents and Species [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54 (9): 3365-3371.
 [4] 吴进龙, 胡琴, 陈铁春, 等. 50 g/L啞嗪膦·苯醚甲环唑悬浮剂高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2008, 47 (11): 818-819.
 [5] 徐妍, 丁城峰, 范腾飞, 等. 40%苯醚甲环唑·甲基硫菌灵悬浮剂高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2010, 49 (7): 500-501.
 [6] Gopinath K, Radhakrishnan N V, Javaraj J. Effect of Propiconazole and Difenconazole on the Control of Anthracnose of Chilli Fruits Caused by *Colletotrichum capsici* [J]. Crop Prot, 2006, 25 (9): 1024-1031.
 [7] 李保同, 张建中, 彭大勇, 等. 一种悬浮种衣剂及其制备方法: ZL 201310357303.4 [P]. 2013-08-16. (责任编辑: 柏亚罗)
 [8] [2018-08-01]. <http://www.chinapesticide.org.cn/hysj/index.jhtml>.
 [11] 柏亚罗. 陶氏杜邦水稻田除草剂氯氟吡啶酯在各国登记年峰值销售额刷新至4亿美元 [DB/OL]. [2018-07-15]. http://www.agroinfo.com.cn/news_detail_10584.html.
 [12] 柏亚罗. 巴斯夫全新杀虫剂afidopyropen首获登记 全球市场即将开启 [J]. 农药快讯, 2018 (10): 6-7.
 [13] 巴斯夫. 巴斯夫这两款全新杀虫剂将极大地丰富公司的产品线 [DB/OL]. [2018-07-15]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_5493.html.
 [14] Insecticide Resistance Action Committee. IRAC Mode of Action Classification Scheme [DB/OL]. [2018-07-15]. <http://www.irac-online.org>.
 [15] Phillips McDougall. Search by Active Ingredient Data 2016 [DB/OL]. [2018-07-25]. <http://www.agraspire.com/searchByProduct.asp>.
 [16] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 199.
 [17] 柏亚罗. 巴斯夫有序推进新产品上市, 氯氟醚菌唑的年峰值销售额将超12亿美元 [J]. 农药快讯, 2018 (7): 5-6.
 [18] 柏亚罗. 拿敌稳®及“拜耳更多水稻”作物解决方案提质增效之深度剖析 [DB/OL]. [2018-07-20]. http://www.agroinfo.com.cn/other_detail_5513.html. (责任编辑: 顾林玲)