

◆ 农药分析 ◆

20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂的高效液相色谱分析

刘卫荣, 康 凤

(江苏扬农化工股份有限公司, 江苏扬州 225009)

摘要:建立了20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂高效液相色谱测定方法。采用Eclipse XDB-C₁₈反相柱和紫外可变波长检测器,以乙腈+水+冰乙酸为流动相,在260 nm波长下同时测定试样中吡唑醚菌酯和丙硫菌唑的含量。结果表明,吡唑醚菌酯和丙硫菌唑的线性相关系数分别为1.000 0和0.999 9,标准偏差分别为0.047和0.054,变异系数分别为0.45%和0.52%,平均回收率分别为99.72%和99.85%。该方法操作简便,精密度与准确度较高。

关键词:吡唑醚菌酯;丙硫菌唑;高效液相色谱法;分析

中图分类号:TQ 450.2+63 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.03.011

Analysis of Pyraclostrobin + Prothioconazole 20% SC by HPLC

Liu Wei-rong, Kang Feng

(Jiangsu Yangnong Chemical Co., Ltd., Jiangsu Yangzhou 225009, China)

Abstract: The high performance liquid chromatography method for the determination of active ingredient content in pyraclostrobin + prothioconazole 20% SC was established. The simultaneous determination of pyraclostrobin and prothioconazole in the samples was conducted with Eclipse XDB-C₁₈ column and UV-absorbance detector at 260 nm, while the mixture solution of acetonitrile, water and acetic acid was used as the mobile phase. The results showed that the linear correlation coefficients of pyraclostrobin and prothioconazole were 1.000 0 and 0.999 9, the standard deviations were 0.047 and 0.054, the variation coefficients were 0.45% and 0.52%, and average recoveries were 99.72% and 99.85%, respectively. The method was a suitable analytical method with fast speed, high precision and accuracy.

Key words: pyraclostrobin; prothioconazole; HPLC; analysis

吡唑醚菌酯(pyraclostrobin)是巴斯夫公司研发的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂,通过抑制病原真菌的线粒体呼吸,防治多种作物真菌性病害^[1]。丙硫菌唑(prothioconazole)是拜耳公司研发的新型广谱三唑硫酮类杀菌剂,是甾醇脱甲基化抑制剂,对作物具有防病治病的作用,安全性好^[2]。研究证明,将吡唑醚菌酯和丙硫菌唑复配,可延长其持效期,且扩大杀菌谱,有效防治农作物的白粉病、霜霉病、锈病、叶斑病等多种病害,应用前景广阔。关于吡唑醚菌酯和丙硫菌唑的检测方法主要有气相色谱法和液相色谱法^[3-6],但尚未见两者复配制剂检测方法的公

开报道。本文采用反相高效液相色谱法,在同一色谱条件下对20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂有效成分进行定量分析。该方法操作简便、快速,准确度和精密度良好,适用于产品质量的检测分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪:日本岛津LC-20A型,配备可变波长紫外检测器;LabSolutions工作站;色谱柱:Eclipse XDB-C₁₈不锈钢柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);微孔过滤膜(0.45 μm);超声振荡器。

收稿日期:2018-12-05

作者简介:刘卫荣(1969—),男,江苏省仪征市人,高级工程师,硕士,主要从事农药产品质量控制与管理工作。E-mail:lw@yngf.com

乙腈(HPLC级);冰乙酸(AR级);新蒸2次蒸馏水;吡唑醚菌酯标准品(纯度 $\geq 98.0\%$)、丙硫菌唑标准品(纯度 $\geq 98.0\%$)、20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂(10%吡唑醚菌酯+10%丙硫菌唑),江苏扬农化工股份有限公司研制。

1.2 色谱条件

流动相:乙腈+水+冰乙酸(体积比750:250:1);流速:1.0 mL/min;柱温:室温;检测波长:260 nm;进样体积:2 μ L;保留时间:丙硫菌唑约5.7 min,吡唑醚菌酯约7.2 min。标样和试样典型的液相色谱图见图1、图2。

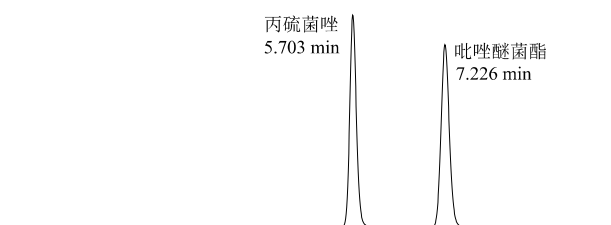


图1 标样液相色谱图

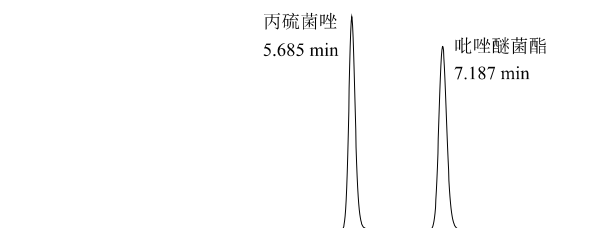


图2 20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂液相色谱图

1.3 溶液制备

1.3.1 标样溶液的制备

分别称取吡唑醚菌酯标样0.05 g、丙硫菌唑标样0.05 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,用乙腈溶解,定容,于超声振荡器中超声10 min左右使样品溶解,冷却至室温后摇匀,得标样溶液。

1.3.2 试样溶液的制备

称取试样约0.5 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,用乙腈溶解,定容,于超声振荡器中超声10 min左右使样品溶解,冷却至室温后摇匀,过滤,得试样溶液。

1.4 测定

在上述操作条件下,待仪器基线平稳后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针吡唑醚菌酯(或丙硫菌唑)的峰面积响应值相对变化小于1.5%后,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。

1.5 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标准品溶液中吡唑醚菌酯、丙硫菌唑峰面积分别进行平均。试样中吡唑醚菌酯(或丙硫菌唑)的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算:

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

式中: A_1 为标准品溶液中吡唑醚菌酯(或丙硫菌唑)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中吡唑醚菌酯(或丙硫菌唑)峰面积的平均值; m_1 为吡唑醚菌酯(或丙硫菌唑)标样质量/g; m_2 为试样质量/g; w 为标样中的吡唑醚菌酯(或丙硫菌唑)质量分数/%。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

配制一定浓度的吡唑醚菌酯和丙硫菌唑标样溶液,用紫外-可见分光光度计在波长范围为200~400 nm时进行扫描,得到两者紫外吸收光谱图,见图3。从图3可以看出,吡唑醚菌酯在275 nm波长处有良好吸收,丙硫菌唑在260 nm波长处有良好吸收。结合两者峰面积、质量浓度和流动相吸收等,最终选定260 nm为检测波长。

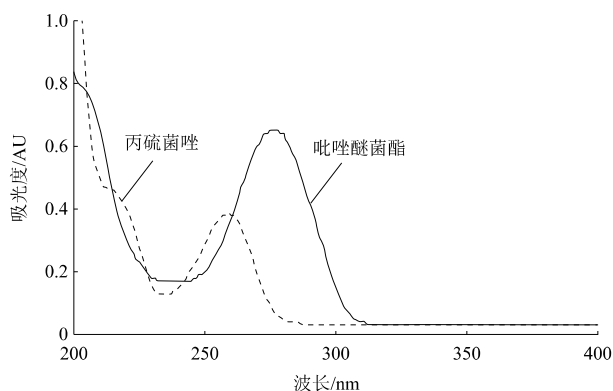


图3 吡唑醚菌酯和丙硫菌唑紫外吸收图谱

2.2 流动相的选择

将流动相按不同比例甲醇+水和乙腈+水进行比较试验。试验发现,以乙腈+水+冰乙酸(体积比750:250:1)为流动相,流速为1.0 mL/min时,各组分能分离完全,无其他组分干扰,吡唑醚菌酯和丙硫菌唑峰形良好,且保留时间合适,因而选用乙腈+水+冰乙酸(体积比750:250:1)为流动相。

2.3 方法的线性相关性试验

配制一系列不同质量浓度的吡唑醚菌酯和丙硫菌唑混合标样溶液,在上述液相色谱条件下,测

定相应的峰面积值,以吡唑醚菌酯、丙硫菌唑的质量浓度为横坐标,相应的峰面积为纵坐标绘图,得标准曲线见图4、图5。吡唑醚菌酯线性方程为 $y=4.5652x-4.5902$ 相关系数 $R^2=1.0000$,丙硫菌唑线性方程为 $y=4.0302x-14.8614$ 相关系数 $R^2=0.9999$ 。结果表明,该方法的线性关系良好。

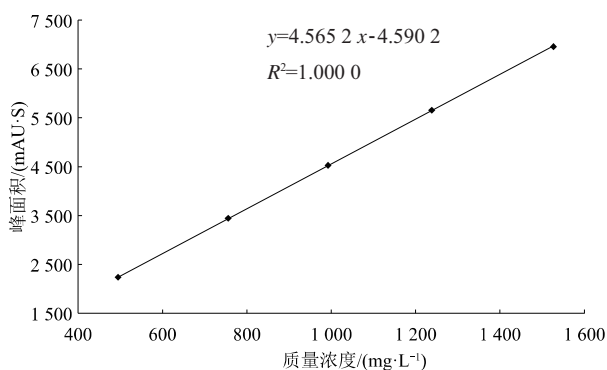


图4 吡唑醚菌酯线性关系图

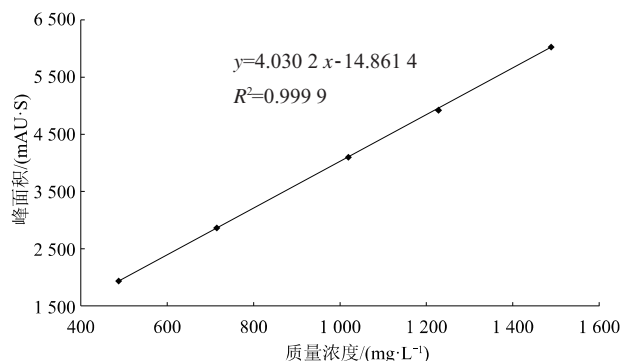


图5 丙硫菌唑线性关系图

2.4 方法精密度试验

选取有代表性的20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂样品,称取5份平行试样,在上述色谱操作条件下进行测定。方法精密度试验结果见表1。吡唑醚菌酯和丙硫菌唑的标准偏差分别为0.047和0.054,变异系数分别为0.45%和0.52%,结果见表1。试验结果表明该方法精密度良好。

表1 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			
吡唑醚菌酯	10.26	10.22	10.29	10.19	10.30	10.25	0.047	0.45
丙硫菌唑	10.36	10.29	10.43	10.41	10.38	10.37	0.054	0.52

2.5 方法准确度试验

采用标样添加法,在已知含量的20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂中添加一定量的吡唑醚菌酯、丙硫菌唑标样,分别测定吡唑醚菌酯和丙硫菌唑的总质量,计算回收率,结果见表2。结果表明,吡唑醚菌酯的回收率为98.94%~100.93%,平均回收率为99.72%;丙硫菌唑的回收率为98.73%~101.12%,平均回收率为99.85%。由此可知该方法准确度较高,满足定量分析要求。

表2 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/ %
吡唑醚菌酯	1	56.23	55.80	99.24	99.72
	2	57.29	56.78	99.11	
	3	54.05	54.55	100.93	
	4	52.56	52.76	100.38	
	5	54.73	54.15	98.94	
丙硫菌唑	1	57.06	57.51	100.79	99.85
	2	58.52	58.16	99.38	
	3	53.81	54.41	101.12	
	4	52.28	51.88	99.23	
	5	52.15	51.49	98.73	

3 结论

建立了20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂的反相高效液相色谱分析方法,方法线性关系良好,精密度和准确度均能满足分析的要求,且检测时间短,适用吡唑醚菌酯和丙硫菌唑复配制剂的分析检测。

参考文献

- [1] 左文静,主艳飞,庄占兴,等.吡唑醚菌酯研究开发现状与展望[J].世界农药,2017,39(1):22-25.
- [2] 关爱莹,李林,刘长令.新型三唑硫酮类杀菌剂丙硫菌唑[J].农药,2003,42(9):42-43;41.
- [3] 姚瑛,陈九星,李涛,等.吡唑醚菌酯悬浮剂的气相色谱法分析[J].精细化工中间体,2013,43(3):65-67;72.
- [4] 郭利丰,肖鸣,黄雅俊,等.38%唑醚·啶酰菌悬浮剂的高效液相色谱法分析[J].农药,2016,55(11):806-807.
- [5] 张万昌.40%丙硫菌唑悬浮剂的高效液相色谱测定方法[J].现代农药,2016,15(4):36-37.
- [6] 刘淑杰,孙克,张敏恒.丙硫菌唑分析方法述评[J].农药,2014,53(9):699-701.

(责任编辑:石凌波)