

◆ 农药分析 ◆

双环磺草酮和吡嘧磺隆的高效液相色谱分析

朱利利, 包素萍, 阚晓丽

(江苏省产品质量监督检验研究院, 南京 210007)

摘要: 采用反相高效液相色谱和DAD检测器分离测定28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂中有效成分双环磺草酮和吡嘧磺隆含量, 以甲醇+水+磷酸体系为流动相, Agilent ZORBAX SB-C₁₈不锈钢柱为色谱柱, 检测波长为254 nm。结果表明, 该方法能够同时高效快速地测定双环磺草酮和吡嘧磺隆, 线性相关系数分别为0.999 9和0.998 7; 标准偏差分别为0.017和0.016; 变异系数分别为0.24%和1.15%, 平均回收率分别为99.35%和99.22%。

关键词: 双环磺草酮; 吡嘧磺隆; 高效液相色谱

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2019.05.007

Analysis of Benzobicyclon and Pyrazosulfuron-ethyl by HPLC

Zhu Li-li, Bao Su-ping, Kan Xiao-li

(Jiangsu Product Quality Supervision and Inspection Institute, Nanjing 210007, China)

Abstract: A reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) and DAD detector were used to separate and determine the contents of benzobicyclon and pyrazosulfuron-ethyl in benzobicyclon + pretilachlor + pyrazosulfuron-ethyl 28% GR. The mobile phase was made up of methanol, water, and phosphoric acid system. The detection wavelength was 254 nm on Agilent ZORBAX SB-C₁₈ stainless steel column. The results showed that the method could determine benzobicyclon and pyrazosulfuron-ethyl simultaneously and efficiently. The linear correlation coefficients were 0.999 9 and 0.998 7, the standard deviations were 0.017 and 0.016, the variation coefficients were 0.24% and 1.15%, and the average recoveries were 99.35% and 99.22%, respectively.

Key words: benzobicyclon; pyrazosulfuron-ethyl; HPLC

28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂(含双环磺草酮6.5%、吡嘧磺隆1.5%、丙草胺20.0%)是一种防治移栽水稻田一年生杂草的除草剂^[1-2], 具有较好的持效性和安全性^[3-4]。本文建立的高效液相色谱分析方法可在相同色谱条件下同时测定28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂中有效成分双环磺草酮和吡嘧磺隆的含量^[5], 能够实现测定的各组分与试样中其他组分的分离。该测定方法线性关系良好, 准确度、精密度均较高。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 1260高效液相色谱仪、DAD检测器和全

自动进样器, 色谱工作站; Millipore超纯水制备系统; 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C₁₈不锈钢柱(250 mm × 4.6 mm 5 μm)。

双环磺草酮(97.6%), 国家农药质量监督检验中心(沈阳); 吡嘧磺隆(99.0%), 国家农药质量监督检验中心(沈阳); 甲醇(色谱纯), TEDIA公司; 乙腈(色谱纯), TEDIA公司; 磷酸(分析纯), 南京化学试剂有限公司; 自制超纯水。28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂样品, 南京高正农用化工有限公司。

1.2 色谱条件

流动相: 甲醇+水+磷酸(体积比80.0:19.5:0.5); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30℃; 检测波长: 254

收稿日期: 2019-08-12

作者简介: 朱利利(1984—), 女, 江苏省睢宁县人, 本科, 工程师, 从事农药产品质量监督工作。E-mail: 393974585@qq.com

nm;进样量 5 μ L;保留时间:双环磺草酮约为4.1 min,吡嘧磺隆约为5.1 min。标准品和样品溶液的高效液相色谱图见图1和图2。

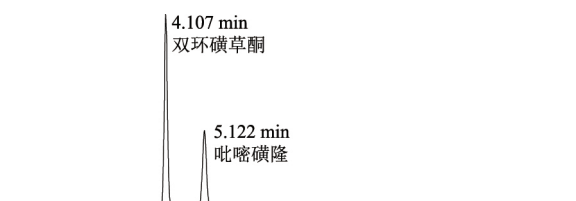


图1 有效成分标准品液相色谱图

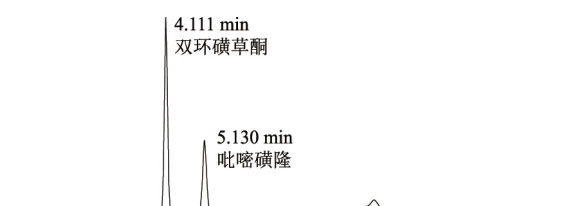


图2 28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标准品溶液的配制

分别称取双环磺草酮标准品约0.09 g(精确至0.000 2 g)、吡嘧磺隆标准品约0.02 g(精确至0.000 2 g),至50 mL容量瓶中,先用约30 mL乙腈超声振荡5 min,使其全部溶解,取出置于室温下冷却后,再用乙腈定容至刻度,摇匀,经0.45 μ m微孔滤膜过滤,备用。

1.3.2 试样溶液的配制

取28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂样品约10 g,压碎混匀后,准确称取样品含双环磺草酮约0.09 g(精确至0.000 2 g),至50 mL容量瓶中,先用约30 mL乙腈超声振荡5 min,使其完全溶解,取出置于室温下冷却后,再用乙腈定容至刻度,摇匀,经0.45 μ m微孔滤膜过滤,备用。

1.3.3 有效成分含量的测定

在上述条件下,待仪器基线稳定后,先将标准品溶液注入仪器分析,计算标准品的响应值,直至相邻两次的相对响应值变化不大于1.5%后,再按标准品溶液、试样溶液、试样溶液、标准品溶液的顺序进行测定。

1.3.4 计算

将测得两次试样溶液及试样前后两次标准品

溶液中的测定组分峰面积分别进行平均,测定试样中双环磺草酮(或吡嘧磺隆)的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算^[9]。

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

式中: A_1 为标准品溶液中双环磺草酮(或吡嘧磺隆)峰面积的平均值, $mAU \cdot s$; A_2 为试样溶液中双环磺草酮(或吡嘧磺隆)峰面积的平均值, $mAU \cdot s$; m_1 为双环磺草酮(或吡嘧磺隆)标准品的质量,g; m_2 为试样的质量,g; P 为标样中双环磺草酮(或吡嘧磺隆)的质量分数,%。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 检测波长的选择

用色谱工作站采集混合标样溶液和试样溶液中有效成分吡嘧磺隆(保留时间约为5.1 min)、双环磺草酮(保留时间约为4.1 min)在210~400 nm范围内的紫外吸收光谱图。28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂的有效成分双环磺草酮、吡嘧磺隆紫外吸收光谱图与混合标样溶液中各对应成分的紫外吸收光谱图一致,最大紫外光谱吸收值无差异。同时对双环磺草酮、吡嘧磺隆的色谱峰进行光纯度分析,用匹配值与固定阈值990进行比较,均满足大于990,满足定量分析要求。综合考虑灵敏度和数据稳定性,最终选择254 nm为检测波长。

2.1.2 流动相的选择

为了在有效分离双环磺草酮、吡嘧磺隆的色谱峰的同时又能得到较好的峰形,分别对不同比例甲醇+水、甲醇+水+磷酸、乙腈+水、乙腈+水+磷酸体系的流动相做了比较分析,兼顾分离良好、经济实惠、节约分析时间,最终确定流动相体系为甲醇+水+磷酸(体积比80.0:19.5:0.5),通过改变流速来进行测定,分别设定为0.6、0.8、1.0、1.2 mL/min,通过比较分析,最终流速确定为1.0 mL/min。

2.2 精密度的测定

在上述操作条件下,对同一样品进行5次重复测定,分别计算有效成分质量分数及其平均值、标准偏差、变异系数(见表1)。结果表明,两种有效成分色谱定量分析方法精密度均能满足定量分析要求。

表1 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			
双环磺草酮	6.93	6.91	6.93	6.89	6.92	6.92	0.017	0.24
吡嘧磺隆	1.40	1.39	1.38	1.36	1.37	1.38	0.016	1.15

2.3 线性关系的测定

采用已知含量的双环磺草酮和吡嘧磺隆标样分别配制5个已知浓度的梯度混合标样溶液,以双环磺草酮、吡嘧磺隆的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,分别绘制线性关系曲线(图3、图4)。双环磺草酮线性回归方程为 $y=2.4167x+38.971$, $R^2=0.9998$; 吡嘧磺隆线性回归方程为 $y=5.2651x-37.565$, $R^2=0.9975$ 。

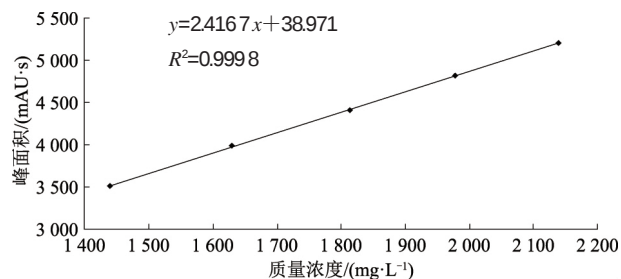


图3 双环磺草酮的线性关系图

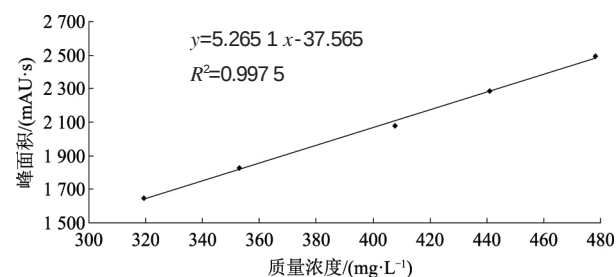


图4 吡嘧磺隆的线性关系图

2.4 准确度的测定

依据《农药产品分析方法确认指南》,按照制剂配方比例要求,将除原药以外的所有助剂按照制剂相同比例混匀,作为制剂空白^[7]。在一定的制剂空白中添加双环磺草酮标样、吡嘧磺隆标样,合成5个组成与28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂相似的模拟试样,作为样品溶液,在上述色谱条件下进行准确度测定。结果表明,双环磺草酮的平均回收率为99.35%,变异系数为0.76%;吡嘧磺隆的平均回收率为99.22%,变异系数为0.55%,符合《农药产品分析方法确认指南》的要求,准确度测定结果见表2。

表2 准确度测定结果

有效成分	序号	理论值/ mg	实测值/ mg	回收率/ %	平均 回收率 /%	变异 系数 /%
双环磺草酮	1	87.6	86.7	98.97	99.35	0.76
	2	89.3	89.8	100.56		
	3	90.1	89.4	99.22		
	4	90.4	89.1	98.56		
	5	90.2	89.7	99.45		
吡嘧磺隆	1	19.2	19.0	98.96	99.22	0.55
	2	20.0	20.0	100.00		
	3	21.1	20.9	99.05		
	4	20.2	20.1	99.50		
	5	21.2	20.9	98.58		

3 结论

本文建立的液相色谱分析方法能同时有效地分离28%双环磺草酮·丙草胺·吡嘧磺隆颗粒剂中有有效成分双环磺草酮和吡嘧磺隆,并测定其含量。该方法精密度、准确度较高,操作简便,具有良好的线性关系,能满足实际样品分析检验的要求,对相关产品的质量监督与检测具有积极意义。

参考文献

- [1] 马敬壹. 水稻新型除草剂硝磺草酮和双环磺草酮应用技术 [J]. 种子科技, 2019, 37 (4): 55.
- [2] 闵祥芬. 新型除草剂双环磺草酮的分析总结与试验研究 [J]. 今日农药, 2019 (2): 13-14; 26.
- [3] 刘刚. 双环磺草酮对水稻品种安全性较高 [J]. 农药市场信息, 2018 (6): 49.
- [4] 陈佛祥, 刘鹏, 王礼文, 等. 0.03%吡嘧磺隆·五氟磺草胺颗粒剂(药肥混剂)制备方法及其田间药效试验 [J]. 广东蚕业, 2017, 51 (7): 5-7.
- [5] 郭建亭, 朱世敏, 夏卫东, 等. 33%烯酰·吡嘧磺隆悬浮剂的高效液相色谱分析方法研究 [J]. 现代农药, 2014, 13 (1): 32-34; 36.
- [6] 阚晓丽, 朱利利, 包素萍. 20%虫酰肼·辛硫磷乳油的高效液相色谱分析 [C]//阚晓丽. 第五届华东地区色谱、质谱学术报告会论文集. 南京: 江苏省产品质量监督检验研究院, 2012: 1-5.
- [7] 农业部种植业管理司. NY/T 2887—2016 农药产品质量分析方法确认指南 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

(责任编辑:石凌波)

拜耳新型杀菌剂 Isoflucypram 在新西兰登记

拜耳作物科学公司开发的新型杀菌剂isoflucypram已在新西兰获批登记。这是isoflucypram在全球的首个登记,预计其将于2019/2020谷物种植季在新西兰上市。

Isolucypram(商品名 iblon,开发代号 BCS-CN88460)为琥珀酸脱氢酶抑制剂(SDHI)类杀菌剂,防效和持效性好,登记用于防治大麦网斑病、叶斑病、叶锈病,小麦条锈病、叶锈病、叶枯病,黑麦条锈病和叶锈病等。未来基于有效成分isoflucypram的杀菌剂在其他重要的谷物生产国家也将登记上市。

(石凌波译自《AGROW》)