

◆ 农药分析 ◆

双唑草腈原药气相色谱分析方法研究

万宏剑, 曹庆亮, 王洪雷

(江苏省农药研究所股份有限公司, 南京 210046)

摘要: 本文采用气相色谱法, 以三氯甲烷为溶剂, 以癸二酸二辛酯为内标物, 使用Agilent HP-5毛细管色谱柱和氢火焰离子化检测器对试样中双唑草腈质量分数进行定量分析。结果表明, 双唑草腈线性相关系数为0.999 8; 标准偏差为0.33, 变异系数为0.34%; 平均回收率为100.20%。

关键词: 双唑草腈; 原药; 气相色谱; 分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2019.05.009

Analytical Method of Pyraclonil TC by GC

Wan Hong-jian, Cao Qing-liang, Wang Hong-lei

(Jiangsu Pesticide Research Institute Co., Ltd. Nanjing 210046, China)

Abstract: A method for quantitative analysis of pyraclonil TC was established by GC, with Agilent DB-5 capillary column, flame ionization detector, dioctyl sebacate as internal standard, trichloromethane as the solvent. The results showed that the linear correlation coefficient for pyraclonil was 0.999 8, the standard deviation was 0.33, the variation coefficient was 0.34%, the average recovery was 100.20%.

Key words: pyraclonil; TC; GC; analysis

双唑草腈(pyraclonil)是由德国拜耳公司发现的双吡唑类除草剂, 属原卞林原氧化酶(PPO)抑制剂, 对稗草、萤蔺、牛毛毡、雨久花、陌上菜、野慈姑等杂草均具有较好的防效, 而且能够有效防除对磺酰脲类除草剂产生抗性的杂草。其开发代号为AEB 172391, 化学名称为1-(3-氯-4,5,6,7-四氢吡唑并[1,5-*a*]吡啶-2-基)-5-[甲基(丙-2-炔基)氨基]吡唑-4-腈, 分子式为 $C_{15}H_{15}ClN_6$, 相对分子质量为314.77, CAS登录号为[158353-15-2] 结构式见图1^[1-4]。

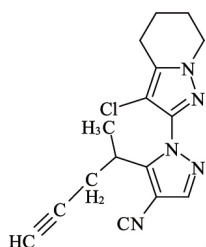


图1 双唑草腈的结构式

本研究采用气相色谱法对双唑草腈原药进行定量分析, 操作方便、快速、准确, 杂质分离度较好, 可为企业生产过程中的质量控制和检验检测提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱: Agilent GC 7890B配7693 Auto Sampler自动进样器, 带氢火焰离子化检测器(FID) Agilent OpenLAB色谱处理工作软件, 色谱柱: Agilent DB-5毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。

99.0%双唑草腈标准品, 和光纯药工业株式会社; 97%双唑草腈原药, 江苏南方农药研究中心; 三氯甲烷(分析纯)。内标物: 癸二酸二辛酯(无干扰分析杂质)。内标物溶液的配制: 称取癸二酸二辛酯1.25 g于250 mL容量瓶中, 加入200 mL三氯甲烷超声溶解后, 冷却至室温, 定容至刻度, 摇匀后备用。

收稿日期: 2019-05-13

作者简介: 万宏剑(1981—), 男, 江苏省盱眙县人, 本科, 工程师, 主要从事农药分析方法开发研究工作。E-mail: hongjianwan@foxmail.com

1.2 气相色谱操作条件

色谱操作条件:色谱柱温度 250°C ,进样器温度 280°C ,检测器温度 280°C ,载气流速 1.8 mL/min ;氢气流速 30 mL/min ;空气流速 300 mL/min ;分流比 $39:1$;进样量 $1\ \mu\text{L}$;保留时间:双唑草腈约为 6.2 min ,内标物约为 8.1 min 。上述色谱条件是典型色谱条件,可根据操作条件做适当调整,以获得最佳分离效果。双唑草腈标样和试样色谱图见图2和图3。

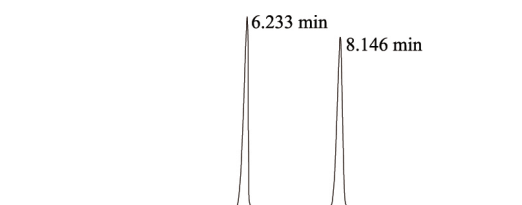


图 2 双唑草腈标样气相色谱图

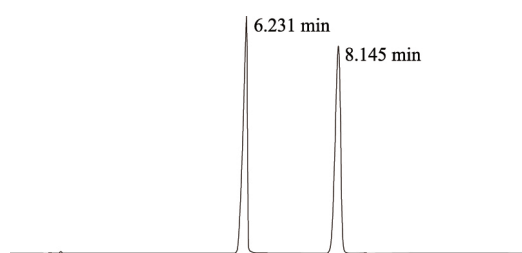


图 3 双唑草腈试样气相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标准溶液的配制

称取双唑草腈标准品 0.06 g (精确至 0.0002 g),置于 25 mL 容量瓶中,用 10 mL 移液管准确加入 10 mL 内标物溶液,超声溶解并冷却后,用三氯甲烷定容至刻度,摇匀过滤后备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取试样 0.06 g (精确至 0.0002 g),置于 25 mL 容量瓶中,加入 10 mL 内标物溶液,超声溶解并冷却后,用三氯甲烷定容至刻度,摇匀过滤后备用。

1.3.3 测定

在上述测定条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针双唑草腈标样的峰面积相对变化小于 1.0% 。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。

1.3.4 计算

将测量的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中的双唑草腈的峰面积与内标物的峰面积比进行平均,双唑草腈的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

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

式中: A_1 为标样溶液中双唑草腈与内标物峰面积比的平均值; A_2 为试样溶液中双唑草腈与内标物峰面积比的平均值; m_1 为标样的质量 g ; m_2 为试样的质量 g ; P 为标样中双唑草腈的质量分数 $\%$ 。

2 结果与分析

2.1 内标物的选择

为了快速准确测定双唑草腈的质量分数,需要选择合适的内标物。选用癸二酸二丁酯、磷酸三苯酯、癸二酸二辛酯等多种内标物进行试验。结果表明,癸二酸二丁酯、磷酸三苯酯出峰在试样前,干扰物较多;癸二酸二辛酯出峰在试样后,与各组分杂质干扰少,分离效果较好,峰形对称且重复性好。故采用癸二酸二辛酯为内标物。

2.2 分析方法的线性相关性

分别称取双唑草腈标准品 0.01541 、 0.03022 、 0.06056 、 0.09128 、 0.12352 g 于 25 mL 容量瓶中,用移液管准确加入 10 mL 内标物溶液,超声溶解并冷却后,加入三氯甲烷定容至刻度,摇匀过滤后进样,在上述气相色谱操作条件下进行测定。分别以双唑草腈与内标物的质量比为横坐标,双唑草腈与内标物的峰面积比为纵坐标绘制线性关系图,得线性回归方程 $y=0.7563x+0.0038$, $R=0.9998$,见图4。

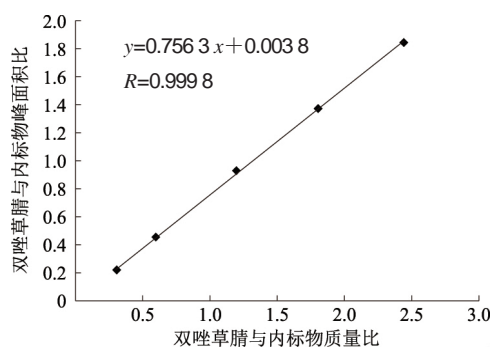


图 4 双唑草腈线性关系图

2.3 方法的精密度测定

分别称取6份双唑草腈试样于 25 mL 容量瓶中,在上述气相色谱操作条件下进行测定,结果见表1。测得双唑草腈标准偏差为 0.33 ,变异系数为 0.34% 。

2.4 方法的准确度测定

分别称取5份双唑草腈试样于 25 mL 容量瓶中,分别加入不同质量的双唑草腈标样,并加入 10 mL 内标物溶液,超声溶解并冷却后,加入三氯甲烷定容至刻度,摇匀过滤后进样,在上述气相色谱操作条

件下进行测定,测得平均回收率为100.20%,见表2。

表1 分析方法的精密度测定结果

有效成分	序号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
双唑草腈	1	97.65	97.52	0.33	0.34
	2	97.52			
	3	97.14			
	4	97.85			
	5	97.92			
	6	97.21			

表2 分析方法的准确度测定结果

序号	样品量/g	添加量/g	实测量/g	回收率/%	平均回收率/%
1	0.030 51	0.029 61	0.029 58	99.90	100.20
2	0.031 26	0.030 41	0.030 59	100.59	
3	0.030 84	0.031 56	0.031 72	100.51	
4	0.029 59	0.031 18	0.031 38	100.64	
5	0.030 76	0.028 99	0.028 76	99.21	

3 结论

本文以三氯甲烷为溶剂,癸二酸二辛酯为内标

物,使用毛细管色谱柱和氢火焰离子化检测器气相色谱法测定双唑草腈的质量分数。本定量检测方法的线性关系、精密度良好,准确度高,操作简便快速,是一种较为实用的分析方法,可以满足日常产品检验的需要。

参考文献

- [1] 张月,李卫,贾浩然,等. 2%双唑草腈颗粒剂液相色谱串联质谱的分析方法[J]. 杂草学报, 2018, 36(4): 57-60.
- [2] 张一宾. 水稻田用除草剂双唑草腈(pyraclonil)的研发及其应用普及[J]. 世界农药, 2014, 36(6): 1-3.
- [3] 颜克成,张立,黄成田,等. 高效液相色谱法测定双唑草腈颗粒剂中有效成分含量[J]. 农药, 2018, 57(1): 37-38.
- [4] 刘长令,柴宝山. 新农药创制与合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 176-177.
- [5] 吴烈灼. 气相色谱检测方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 80-86.

(责任编辑:范小燕)

(上接第26页)

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/%
虫螨腈	1	51.2	50.9	99.5	99.4
	2	50.8	50.3	99.1	
	3	50.7	50.5	99.6	
	4	49.8	49.3	99.0	
	5	49.6	49.6	100.0	
虫酰肼	1	50.2	49.5	98.7	99.2
	2	50.1	49.8	99.4	
	3	50.4	50.4	100.0	
	4	49.8	49.4	99.1	
	5	49.7	49.2	98.9	

3 结论

建立了高效液相色谱法,同时测定28%虫螨·虫酰肼悬浮剂中有效成分的质量分数。该方法准确度

和精密度较好,线性关系良好,操作简单方便,可满足日常产品检验的要求。

参考文献

- [1] 王兵,李斌,张媛媛,等. QuEChERS-高效液相色谱法测定绿茶中虫螨腈残留[J]. 中国食品学报, 2017, 17(1): 240-245.
- [2] 石隆平,薄瑞,王胜翔,等. 虫螨腈原药高效液相色谱分析方法研究[J]. 农药科学与管理, 2011, 32(3): 37-39.
- [3] 刘惠敏,侯红敏,卢征,等. 虫酰肼在水稻及其环境系统中的残留分析方法[J]. 现代农药, 2011, 10(5): 48-50.
- [4] 陈夏娇. 高氯·虫酰肼乳油中虫酰肼的液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(11): 7-9.
- [5] 刘育清. 虫螨腈的高效液相色谱分析方法[J]. 农药科学与管理, 2002(4): 14-15.
- [6] 曹斌. 虫酰肼的高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2001(1): 14.

(责任编辑:石凌波)

巴斯夫在新西兰申请登记杀菌剂 Revystar

近日,巴斯夫向新西兰环境保护局申请登记杀菌剂Revystar[150 g/L 氯氟醚菌唑·氟唑菌酰胺(100 g/L 氯氟醚菌唑+50 g/L 氟唑菌酰胺)乳油]。氯氟醚菌唑在新西兰属首次登记,氟唑菌酰胺此前已在新西兰登记,包括Systiva Adexar(+氟环唑)和Sercadis等产品。Revystar的谷物用药量为1~1.5 L/hm²,主要用于防治小麦锈病、白粉病、叶枯病、大麦叶锈病、网斑病等。

氯氟醚菌唑已在澳大利亚获准登记,商品名为Belanty,主要用于苹果树和葡萄藤。氟唑菌酰胺为吡唑酰胺类杀菌剂,具有优异的内吸传导性,兼具预防和治理作用,能抑制孢子萌发、芽孢管伸长、菌丝体生长。氯氟醚菌酰胺主要用于叶面和种子处理,防治谷物、大豆、果树和蔬菜上由壳针孢属、灰葡萄孢属、白粉菌属、尾孢菌属、柄锈菌属、丝核菌属、核腔菌属真菌等引起的病害。特别适用于大豆,防治灰霉病、锈病、白粉病以及由链格孢菌和壳针孢菌引起的病害,还可防治棉花立枯病,向日葵和甜菜黑斑病。

(王晓岚译自《AGROW》)