

◆ 加工与分析 ◆

吡草醚悬浮剂和微乳剂的高效液相色谱分析方法

原万玲, 马杜康, 孟 璨, 赵鹏跃*, 黄啟良*

(中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要:建立一种在同一液相色谱条件下测定吡草醚悬浮剂和微乳剂的方法。采用Agilent ZORBAX SB-C₁₈色谱柱和紫外-可见检测器,以乙腈+水为流动相,在243 nm波长下对2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂进行分离和定量分析。吡草醚的线性回归方程为 $y=8.732\ 8x+9.456\ 2$,相关系数为0.999 9。2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂的标准偏差分别为0.07%和0.01%,平均回收率分别为97.45%和97.68%。结果表明,高效液相色谱方法灵敏、快速,适用于吡草醚制剂产品的含量检测。

关键词:吡草醚;高效液相色谱;悬浮剂;微乳剂;分析

中图分类号:TQ 450.6⁺² 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.04.012

Analysis of Pyraflufen-ethyl SC and ME by HPLC

YUAN Wanling, MA Dukang, MENG Can, ZHAO Pengyue*, HUANG Qiliang*

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193)

Abstract: A method was established for the determination of pyraflufen-ethyl suspension concentrate (SC) and microemulsion (ME) in the same HPLC condition. Agilent Zorbax SB-C₁₈ column and UV-vis detector was used. Acetonitrile and water were employed as mobile phase. Pyraflufen-ethyl 2% SC and ME were separated and quantitatively analyzed at 243 nm. The linear regression equation of pyraflufen-ethyl is $y=8.732\ 8x+9.456\ 2$ with the correlation coefficient of 0.999 9. The standard deviations of pyraflufen-ethyl 2% SC and 2% ME were 0.07% and 0.01%, respectively. The average recoveries of pyraflufen-ethyl 2% SC and 2% ME were 97.45% and 97.68%, respectively. The results showed that the HPLC method was sensitive and rapid, which was suitable for pyraflufen-ethyl formulation analysis.

Key words: pyraflufen-ethyl; HPLC; suspension concentrate; microemulsion; analysis

吡草醚(pyraflufen-ethyl),化学名2-氯-5-(4-氯-5-二氟甲氧基-1-甲基吡唑-3-基)-4-氟苯氧基乙酸乙酯,商品名速草灵、丹妙药、吡氟苯草酯等,由日本Nohyaku公司开发,是一种新型的苯基吡唑类苗后触杀型除草剂,其作用机理是抑制植物体内的原卟啉IV氧化酶,利用小麦与杂草对药剂吸收和代谢的差异,达到选择性地防治小麦田阔叶杂草的效果^[1-2],也可有效促使成熟期的棉花脱叶^[3]。2013年国内企业首次登记吡草醚产品。目前,我国登记的含有吡草醚有效成分的农药产品共9个,其中原药3个,母药1个,悬浮剂3个,微乳剂2个,应用于棉花和小麦

田。然而,吡草醚农药产品尚无国家或行业标准,不能依法进行检验检测。因此,开展吡草醚农药产品中有效成分测定通用分析方法的研究,可以加快制定标准的步伐,尽早解决依法检验检测和依法监督管理问题。

有文献报道了以邻苯二甲酸二环己酯为内标物,利用气相色谱分析吡草醚原药的方法,该方法具有较好的线性、精密度和准确度^[4]。刘同金等^[5]采用气相色谱建立了吡草醚在小麦及土壤中的残留分析方法。秦旭等^[6]采用高效液相色谱法测定了棉花中吡草醚的残留。张煜卓等^[7]采用QuEChERS技术

收稿日期:2020-05-18

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0200300)

作者简介:原万玲(1993—),女,河南鹤壁人,硕士研究生,研究方向为药剂型加工与质量控制技术。E-mail: 15981917155@163.com

通信作者:赵鹏跃(1988—),女,黑龙江哈尔滨人,博士,副研究员,主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: zhaopengyue@caas.cn

共同通信作者:黄啟良(1968—),男,山东宁阳人,博士,研究员,主要从事农药剂型加工与质量控制技术研究。E-mail: qlhuang@ippcaas.cn

与气相色谱-串联质谱法测定了南国梨中吡草醚的残留。目前关于吡草醚制剂产品的分析方法尚未见报道。本文建立了在同一液相条件下测定吡草醚悬浮剂和微乳剂的方法,为吡草醚农药制剂产品质量检测提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260-DAD高效液相色谱仪(自动进样器), Chemstation工作站, 美国Agilent公司; 色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 不锈钢柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm); KQ3200B超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; 有机过滤器(微膜孔径0.45 μm)。

乙腈(色谱纯); 二次蒸馏水; 吡草醚标准品(质量分数99.97%), 德国Dr. Ehrenstorfer公司; 2%吡草醚悬浮剂, 山东先达农化股份有限公司; 2%吡草醚微乳剂, 江苏龙灯化学有限公司。

1.2 液相色谱操作条件

流动相: 乙腈+水(体积比65:35); 柱温: 30℃; 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 243 nm; 进样体积: 5 μL; 保留时间: 吡草醚约9.5 min。

上述液相色谱操作条件是典型的操作参数, 可以根据不同仪器特点和温度条件, 对给定的操作参数进行适当的调整, 以获得最佳效果。典型的吡草醚标准品、2%吡草醚悬浮剂、2%吡草醚微乳剂样品高效液相色谱图见图1、2、3。

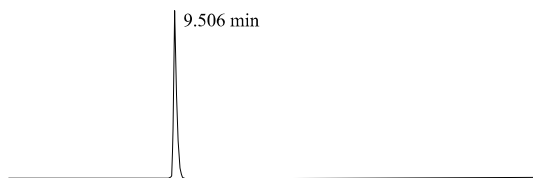


图1 吡草醚标准品高效液相色谱图

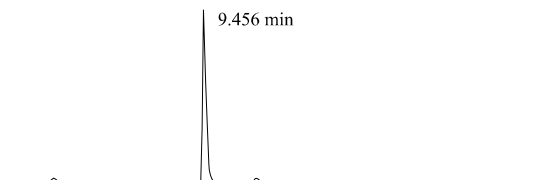


图2 2%吡草醚悬浮剂高效液相色谱图

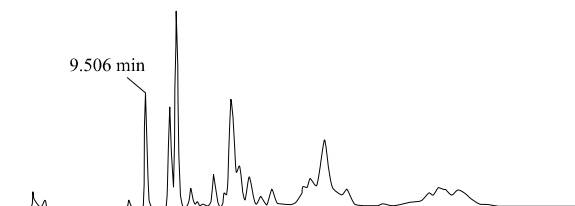


图3 2%吡草醚微乳剂高效液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标准样品的配制

称取0.025 g(精确至0.000 01 g)吡草醚标样于100 mL容量瓶中, 加入20 mL甲醇, 超声波振荡5 min, 冷却至室温, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 记为标样溶液。

1.3.2 试样溶液的配制

分别称取2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂试样0.3 g(精确至0.000 01 g)于100 mL容量瓶中, 加入20 mL甲醇, 超声波振荡5 min, 冷却至室温, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过滤待测。

1.3.3 测定

在上述操作条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻两针吡草醚峰面积相对变化小于1.2%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。

1.3.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中吡草醚峰面积分别进行平均。试样中吡草醚质量分数 $w(\%)$ 按式(1)计算:

$$w/\% = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \quad (1)$$

式中: w 为试样中吡草醚质量分数, %; A_2 为试样溶液中吡草醚峰面积的平均值, mAU·s; m_1 为吡草醚标样的质量, g; P 为标样中吡草醚质量分数, %; A_1 为标样溶液中吡草醚峰面积的平均值, mAU·s; m_2 为试样的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

由于2%吡草醚微乳剂中干扰较大, 为使有效成分得到良好的分离效果, 并且分析时间相对合适, 峰形尖锐, 保留时间适中, 根据吡草醚的结构和性质, 对不同配比的乙腈和水、甲醇和水流动相进行筛选。结果表明, 流动相为乙腈+水(体积比65:35), 流速为1.0 mL/min, 吡草醚保留时间为9.5 min, 能够获得良好的分离效果。

2.2 检测波长的选择

利用紫外-可见检测器对吡草醚溶液在225~380 nm范围内进行扫描。吡草醚的紫外光谱图如图4所示。从图4中可见, 吡草醚的最大吸收波长约为243 nm, 在该波长处灵敏度较高, 各种杂质不影响吡草醚的测定, 能够满足分析的要求, 故将检测波长确定为243 nm。

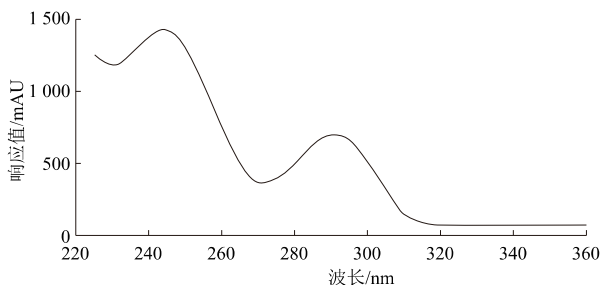


图4 吡草醚紫外吸收谱图

2.3 分析方法的特异性

本试验采用HPLC-DAD峰纯度分析法来鉴别吡草醚。吡草醚标样、2%吡草醚悬浮剂、2%吡草醚微乳剂中的吡草醚HPLC-DAD峰纯度均大于990,有效成分处无其他物质干扰,符合定量分析要求。

2.4 分析方法的线性关系

按1.3.1标准样品的配制方法配制标样溶液,用甲醇以1:1的比例梯度稀释四次,获得5个浓度的有效成分线性相关溶液。待仪器稳定后,在上述操作条件下,按照分别进同样体积的标样,进行测定,取两次测定的平均结果。以吡草醚质量浓度为横坐标,峰

面积为纵坐标绘制标准曲线。从图5可以看出,当吡草醚质量浓度在15.75 mg/L~251.92 mg/L之间(进样体积5 μ L),与相应的吡草醚峰面积之间呈现良好的线性关系,计算得回归方程为 $y=8.7328x+9.4562$,相关系数 $R^2=0.9999$,完全可以满足定量分析要求。

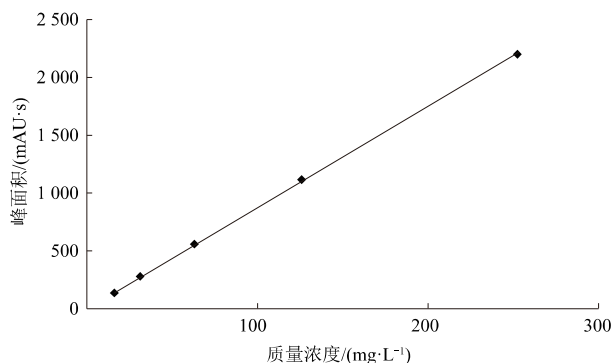


图5 吡草醚标准曲线图

2.5 分析方法的精密度

从同一样品中称取5个试样,在上述色谱条件下进行分析,测得2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂的标准偏差分别为0.07%和0.01%(表1)。

表1 分析方法的精密度试验结果

制剂产品	质量分数/%					平均值	标准偏差/%	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
2%吡草醚悬浮剂	1.98	1.96	1.99	1.96	1.96	1.97	0.07	0.73
2%吡草醚微乳剂	1.94	1.93	1.91	1.91	1.92	1.92	0.01	0.59

2%吡草醚微乳剂中吡草醚质量分数测定结果的变异系数为0.59,小于修改的Horwitz公式 $2^{(1-0.51\log C)} \times 0.67=2.43$ (其中C为样品中有效成分质量分数的平均值),表明有效成分分析方法精密度的测定结果符合要求。

2%吡草醚悬浮剂中吡草醚质量分数测定结果的变异系数为0.73,小于修改的Horwitz公式 $2^{(1-0.51\log C)} \times 0.67=2.42$,表明有效成分分析方法精密度的测定结果符合要求。

2.6 分析方法的准确度

分别称取5个已知含量的悬浮剂和微乳剂试样于100 mL容量瓶中,加入1.3.1中配制的吡草醚标样溶液4 mL,用甲醇超声溶解,冷却至室温,用甲醇定容至刻度,摇匀。吡草醚的回收率按式(2)计算。

$$R/\% = \frac{a-b}{c} \cdot 100 \quad (2)$$

式中:R为回收率,%;a为测定量,mg;b为所称原药样品中待测组分量,mg;c为理论加入量,mg。

经测定,2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂的回收率分别为97.45%和97.68%,试验结果见表2。表2表明有效成分分析方法准确度的测定结果符合要求。

表2 分析方法的准确度试验结果

制剂产品	所称样品量/mg	理论加入量/mg	测定量/mg	回收率/%	平均回收率/%
2%吡草醚悬浮剂	287.40	1.01	6.65	97.84	97.45
	291.01	1.01	6.70	95.75	
	281.01	1.01	6.54	99.42	
	275.40	1.01	6.41	97.49	
	279.32	1.01	6.48	96.77	
2%吡草醚微乳剂	276.81	1.01	6.30	97.55	97.68
	280.20	1.01	6.37	98.04	
	269.19	1.01	6.16	98.17	
	273.71	1.01	6.24	97.50	
	281.19	1.01	6.38	97.14	

(下转第36页)

表明咪鲜胺和氟环唑均具有良好的线性关系,分离效果较好,检测结果重现性良好,精密度较高,回收率均达到了99%以上,方法准确度较高,且简单高效易操作,因此该方法可用于产品质量检测,具有很强的可行性和实际应用价值。

参考文献

- [1] 龚道新. 咪鲜胺及其主要代谢物在水稻田中的行为与效应研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [2] 李蓉, 蔡春生, 卢俊文, 等. 咪鲜胺及其代谢物残留检测技术研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25 (17): 3011-3013.
- [3] 张静静, 曹猛猛. 杀菌剂氟环唑研究现状[J]. 农业研究, 2019, 14 (5): 64.
- [4] 段小莉, 马超, 张力卜, 等. 咪鲜胺、氟环唑及其混配对水稻纹枯病室内毒力及田间防效[J]. 植物保护, 2018, 44 (4): 221-225.
- [5] 李新, 严秋旭, 赵平, 等. 氟环唑杀菌剂的市场概况[J]. 农药, 2010,

49 (11): 790-791.

- [6] 王培松, 于晓丽, 栾炳辉, 等. 17%唑醚·氟环唑悬浮剂对花生的抗病和保健作用[J]. 现代农药, 2016, 15(1): 54-56.
- [7] 吉沐祥, 陈宏洲, 姚克兵, 等. 咪鲜胺与氟环唑及其混配对小麦赤霉病菌的抑制作用[J]. 江西农业学报, 2013, 25 (10): 68-70.
- [8] 杨洋, 刘一平, 肖璐璐, 等. 咪鲜胺在水稻田中的残留及消解动态研究[J]. 广东化工, 2018, 45 (22): 4-5.
- [9] 郝亚锋. 氟环唑含量液相色谱分析[J]. 河北化工, 2012, 35(8): 87-88.
- [10] 刘磊, 李娜, 李晶, 等. 70%氟环唑WG在小麦及土壤中的消解动态研究[J]. 现代农药, 2015, 14(4): 32-34.
- [11] 郑鹭飞, 王静, 金茂俊, 等. 氟环唑30%悬浮剂在水稻中的残留动态研究[J]. 农药科学与管理, 2015, 36 (4): 31-35.
- [12] 中华人民共和国农业部. NY/T 2887-2016 农药产品质量分析方法确认指南[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.

(责任编辑:徐娟)

(上接第32页)

3 结论

利用高效液相色谱法对2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂分别进行了定性和定量分析。结果表明,2%吡草醚悬浮剂和2%吡草醚微乳剂的回收率分别为97.45%和97.68%。所采用的高效液相色谱法准确度和精密度较高,线性关系较好,具有简便、快速、准确及分离效果好等优点,能够作为吡草醚制剂的分析测定方法。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 119-120.

- [2] 杨国璋. 麦田用除草剂吡草醚 (pyraflufen-ethyl)[J]. 世界农药, 2011, 33(6): 55-56.
- [3] 马冲, 张田田, 吴翠霞, 等. 吡草醚对棉花催熟作用研究[J]. 中国农学通报, 2015, 31(12): 262-266.
- [4] 吴厚斌, 于荣, 李国平, 等. 吡草醚的气相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2006, 25(11): 5-7.
- [5] 刘同金, 李瑞娟, 于建垒, 等. 吡草醚在小麦和土壤中的残留及安全使用评价[J]. 山东农业科学, 2014, 46(2): 125-128.
- [6] 秦旭, 徐应明, 孙扬, 等. QuEChERS/高效液相色谱法测定棉花田中吡草醚及其代谢物的残留量[J]. 分析测试学报, 2014, 12: 1374-1379.
- [7] 张煜卓, 于湛, 李硕, 等. 应用QuEChERS技术与气相色谱-串联质谱法同时检测南果梨中16种农药残留[J]. 现代预防医学, 2019, 46(2): 327-331.

(责任编辑:高蕾)

美国环保署批准使用哒草特

哒草特主要作为花生、小麦、玉米、水稻等作物的除草剂。其具有叶面触杀活性,茎叶处理后迅速被叶片吸收,使杂草叶片变黄,并停止生长,最终枯死。有效防治一年生双子叶杂草。

2020年,除草剂哒草特被批准重新进入美国市场。目前,比利时Belchim作物保护公司已将哒草特使用于油菜,卷心菜,鹰嘴豆,羽衣甘蓝,玉米,薄荷和花生。该类除草剂产品均含56.1%吡啶酸的乳化浓缩物,命名为BCP258H-2、BCP258H-3、BCP258H-4和Tough 5 EC。对于此类除草剂,建议在作物出苗后通过地面设备以单次喷洒最多的方式施用。需注意的是,撒播喷雾的方式只适用于玉米田。杂草生长活跃期(一般为四叶期)为控制杂草的最佳时期,推荐在此阶段进行杂草控制。在采取控制措施时需要防止径流流入的水源到邻近的土地或庄稼上,以免造成污染。

哒草特可以用于防治困难的红根苋和长芒苋,且对环境友好,无污染。同时,在对鹰嘴豆和薄荷的过度杂草控制中也发挥重要作用。

(高蕾译自《AGROW》)