◆ 加工与分析 ◆

30%咪鲜·氟环唑微乳剂高效液相色谱分析

曹志秀[1],马 超[1],张力卜[1],段小莉[1],李佳浩[1],张彦辉[1],徐 军[1,2*],陈 昶[1,2*]

(1. 河北中保绿农作物科技有限公司,北京 100193;2. 中国农业科学院植物保护研究所,北京 100193)

摘要:采用高效液相色谱法,以甲醇+乙腈+水为流动相,使用C_{18}为填充物,4.6 mm×250 mm/5 μm的不锈钢柱和Waters 2489 UV-Vis检测器,在225 nm波长下对30%咪鲜胺·氟环唑微乳剂进行分离和定量分析。结果表明,咪鲜胺和氟环唑的线性相关系数分别为0.999 9和0.999 4;相对标准偏差分别为0.57%和0.60%;平均回收率分别为100.09%和99.94%;该方法的精密度和准确度良好,均符合分析标准。

关键词:咪鲜胺;氟环唑;高效液相色谱;分析

中图分类号:TQ 450.6+2 **文献标志码**:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.04.014

HPLC Analysis of Prochloraz·Epoxiconazole 30% ME

CAO Zhixiu[1], MA Chao[1], ZHANG Libo[1], DUAN Xiaoli[1], LI Jiahao[1], ZHANG Yanhui[1], XU Jun[1,2*], CHEN Chang[1,2*]

(1. Hebei Zhongbao Green Agricultural Crop Technology Co. ,Ltd, Beijing 100193, China; 2. Insitute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100193, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of prochloraz and epoxiconazole by HPLC with methanol and acetonitrile and water as mobile phase, C_{18} 4.6 mm× 250 mm/5 μm column and Waters 2489 UV/Vis detector at 225 nm was described. The results showed that the linear correlation coefficients of prochloraz and epoxiconazole were 0.999 9 and 0.999 4, respectively. The relative standard deviations were 0.57% and 0.60%, respectively, and the average recovery rates were 100.09% and 99.94%, respectively. The accuracy and precision of this method all meet the analysis standards.

Key words: prochloraz; epoxiconazole; HPLC; analysis

咪鲜胺(prochloraz)是一种咪唑类广谱杀菌剂,通过干扰菌体麦角甾醇的生物合成过程中的C_{14}脱甲基反应而发挥作用[1],尤其对由子囊菌和半知菌引起的多种作物病害防效显著,可用于治疗和铲除由核盘菌属、镰孢属及白粉菌、炭疽菌等多种致病菌引起的油料作物、谷类、水果、蔬菜及经济作物的病害[2],其高防效、高稳定性及作物安全性受到了农民的青睐。

氟环唑(epoxiconazole)是一类兼具保护和治理作用的新一代三唑类杀菌剂,具有较强的内吸性[3],可迅速被植株吸收并传导至感病部位,阻止病害的侵染,其作用机理是通过抑制病菌麦角甾醇的合成,从而阻碍病菌细胞壁的形成致使病菌死亡[4]。该药不仅有良好的铲除活性,持效性长[5-6],还有诱导作物提高自身抗病性的作用[7]。

咪鲜胺和氟环唑进行复配可以提高药效,抑制由单一类型杀菌剂导致的抗病性的发展。30%咪鲜·氟环唑微乳剂(商品名:鲜行者)是一种新型复配杀菌剂,能有效防治水稻纹枯病。目前关于咪鲜胺和氟环唑单剂的检测方法国内外已有诸多报道,其中咪鲜胺单剂主要分析方法有HPLC[2]、GC-ECD和LC-MS/MS[8],氟环唑单剂主要分析方法有HPLC[9]、GC(ECD或NPD)和LC-MS/MS[10-11],但是两者复配制剂30%咪鲜胺·氟环唑微乳剂的分析方法尚未见

收稿日期:2020-03-10
基金项目:国家重点研发计划(2016YFD0200507)
作者简介:曹志秀(1992—),女,山西朔州人,硕士,主要从事农药分析检测工作。E-mail:caozhixiu1992@163.com
通信作者:徐军(1973—),男,北京人,硕士,助理研究员,主要从事农药制剂研究。E-mail:Junxu@ippcass.cn
共同通信作者:陈昶(1971—),男,江西弋阳人,硕士,研究员,主要从事农药应用研究。E-mail:xsfz@zhongbaony.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

报道。笔者采用反相高效液相色谱法，使用外标法同时测定30%咪鲜胺·氟环唑微乳剂中2种有效成分的质量分数，供相关人员参考。

1 试剂及仪器

1.1 试剂

甲醇（色谱级），默克（德国）股份两合公司；乙腈（色谱级），飞世尔科技公司；水（新蒸二次蒸馏水）；咪鲜胺标样（已知含量不小于98%）和氟环唑标样（已知含量不小于98%），沈阳化工研究院；30%咪鲜·氟环唑微乳剂（20%咪鲜胺＋10%氟环唑），河北中保绿农作物科技有限公司。

1.2 仪器

Waters e2695高效液相色谱仪和2489 UV-Vis检测器，沃特世科技（上海）有限公司；UV-6100紫外可见分光光度计，上海元析仪器有限公司；0.45 μm孔径的有机过滤器，天津科亿隆实验设备有限公司；滤膜，上海密粒膜分离技术有限公司。

1.3 色谱操作条件

色谱柱为Inert Sustain C_{18} Column不锈钢柱（4.6 mm×250 mm，粒径5 μm）；流动相为$V_{甲醇}$∶$V_{乙腈}$∶$V_{水}$=30∶40∶30，经滤膜过滤，并进行脱气；柱温为室温，流速为1.0 mL/min，检测波长为225 nm，进样量为5 μL。

2 实验方法

2.1 溶液的配制

分别称取咪鲜胺标准品0.05 g（纯度为98.7%，精确至0.000 2 g）和氟环唑标准品0.025 g（纯度为98.7%，精确至0.000 2 g）于50 mL棕色容量瓶中，加入40 mL甲醇，利用超声波处理5 min，待标准品完全溶解后定容并上下颠倒摇匀，制得咪鲜胺质量浓度约为1 mg/mL、氟环唑质量浓度约为0.5 mg/mL的标样溶液，进行过滤后存于4℃冰箱待测。

称取含咪鲜胺0.05 g和氟环唑0.025 g的试样（精确至0.000 2 g）于50 mL棕色容量瓶中，加入40mL甲醇，利用超声波处理15 min，待试样完全溶解后定容并上下颠倒摇匀，制得质量浓度约为5 mg/mL的试样溶液，进行过滤后存于4℃冰箱待测。

2.2 测定

用1.3中检测试样有效成分的检测条件长时间地平衡C_{18}色谱柱和检测仪器，观察检测器响应值的波动情况直到其持续呈现一条直线并无噪音干扰时（基线波动范围应小于10^{-3}），用标样溶液测试有效成分峰面积的相对偏差（应小于1.5%），待色谱柱及仪器达到最佳检测状态，检测误差符合检测标准时，取2.1中配制好的标样溶液和试样溶液进行测定。

2.3 计算

试样中有效成分咪鲜胺或氟环唑的质量分数w（%）按式（1）进行计算：

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

式中：A_1为标样溶液中咪鲜胺（或氟环唑）峰面积的平均值，mAU；A_2为试样溶液中有效成分咪鲜胺（或氟环唑）检测峰面积的平均值，mAU；m_1为咪鲜胺（或氟环唑）标准品的质量，g；m_2为试样的质量，g；P为咪鲜胺（或氟环唑）标准品的质量分数，%。

3 结果分析与讨论

3.1 检测波长的判定

分别对咪鲜胺和氟环唑标样溶液进行全波长扫描，获得了两者的紫外吸收光谱（图1）。在205 nm和203 nm处，咪鲜胺和氟环唑的吸光度较高，但在实际检测中，采用较低检测波长时，灵敏度不佳。因此，本方法最终选定225 nm作为检测波长，此处两者均有较强吸收，且杂质影响较小。

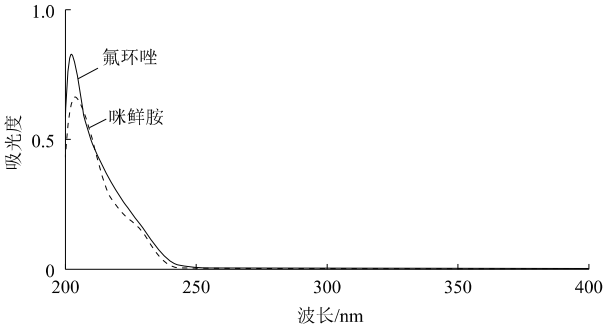

图1 氟环唑和咪鲜胺紫外全波长扫描图

3.2 流动相的选择

在30%咪鲜·氟环唑微乳剂有效成分质量分数检测中，通过不断地调整流动相中甲醇、乙腈和水的配制比例，观察峰型变化和出峰快慢，依次对多种不同比例的流动相进行筛选。最终检测结果表明，当甲醇、乙腈、水的体积比为30∶40∶30时，分离效果最佳，色谱峰峰形尖锐，出峰时间短，满足分析要求（图2、图3）。此外由于试样由溶剂、助剂和有效成分配制而成，在试样溶液的液相色谱图（图3）中，2.911min左右出现助剂峰，但与有效成分的峰之间分离效果良好，不影响检测结果的精密度和准确度。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

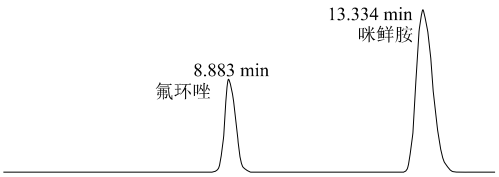

图 2　标样液相色谱图

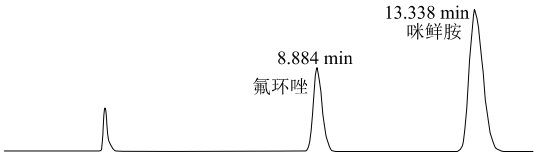

图 3　30%咪鲜·氟环唑微乳剂的液相色谱图

3.3　分析方法的线性关系

称取一定质量的咪鲜胺和氟环唑标准品，用纯甲醇配制成质量浓度为2.0 mg/mL的咪鲜胺母液和质量浓度为1.0 mg/mL的氟环唑母液于4℃冰箱保存。依次吸取咪鲜胺母液1.0、1.25、2.5、5.0、7.5mL进行稀释，制得0.20～2.0 mg/mL的一系列不同质量浓度的标样溶液；依次吸取氟环唑母液1.0、1.25、2.5、5.0、7.5 mL进行稀释，制得0.10～1.0 mg/mL的一系列不同质量浓度的标样溶液。之后用1.3的实验操作条件对各质量浓度的标样溶液进行测定并记录各针的检测峰面积。绘制标准曲线，得到咪鲜胺和氟环唑的线性方程。结果表明咪鲜胺和氟环唑均具有良好的线性关系，咪鲜胺的回归方程为y=13 009.06 x+193 422.30，相关系数R^2为0.999 9；氟环唑的回归方程为y=9 818.05 x+43 258.51，相关系数R^2为0.999 4（图4、图5）。

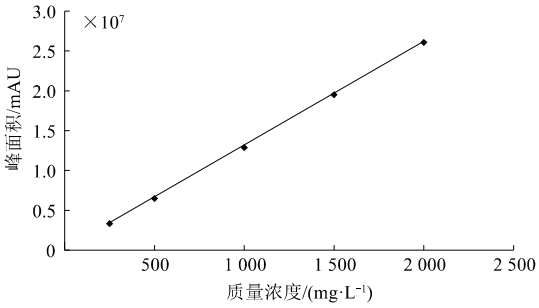

图 4　咪鲜胺线性关系图

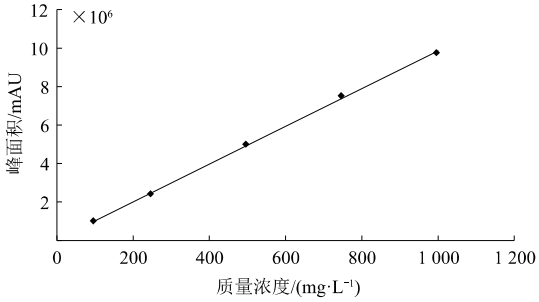

图 5　氟环唑线性关系图

3.4　分析方法的精密度

在上述色谱检测条件下，对30%咪鲜·氟环唑微乳剂试样重复进行5次独立测试，有效成分相对标准偏差应小于$2^{(1-0.5\log C)}\times 0.67$，其中$C$为样品中有效成分含量，以小数计[12]。由检测结果可见，试样中咪鲜胺质量分数的相对标准偏差为0.57%（＜1.711），氟环唑质量分数的相对标准偏差为0.60%（＜1.890），均符合分析要求（n=5）。因此该分析方法的精密度良好（表1）。

表 1　方法精密度测定结果（n=5）

有效成分	序号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	相对标准偏差/%
咪鲜胺	1	19.57	19.71	0.11	0.57
	2	19.71			
	3	19.86			
	4	19.65			
	5	19.77			
氟环唑	1	10.08	10.17	0.06	0.60
	2	10.17			
	3	10.25			
	4	10.15			
	5	10.20			

3.5　分析方法的准确度

称取5份含咪鲜胺0.05 g和氟环唑0.025 g的已知质量分数的试样，再分别加入咪鲜胺标准品（约0.05 g）和氟环唑标准品（约0.025 g），对其有效成分含量进行测定，计算回收率，检测结果见表2。咪鲜胺（100.09%）和氟环唑（99.94%）的平均回收率均较高，符合分析标准。

表 2　分析方法的回收率测定结果（n=5）

有效成分	序号	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均值/%
咪鲜胺	1	49.60	49.89	100.58	100.09
	2	50.10	50.16	100.12	
	3	49.80	50.30	101.00	
	4	50.20	49.68	98.96	
	5	49.80	49.70	99.80	
氟环唑	1	25.10	25.39	101.16	99.94
	2	24.90	24.72	99.28	
	3	25.20	25.04	99.37	
	4	25.00	24.90	99.60	
	5	24.70	24.77	100.28	

4　结　论

本文针对30%咪鲜胺·氟环唑微乳剂建立了可以同时检测有效成分咪鲜胺和氟环唑的高效液相色谱分析方法，并对此方法进行了方法验证，结果

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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·氟环唑悬乳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》）

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net