

◆ 加工与分析 ◆

42%丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂的高效液相色谱分析方法

潘虹, 顾爱国, 孙长恩

(国家农药产品质量监督检验中心 南京 210007)

摘要:采用Agilent Eclipse XDB-C₁₈柱和紫外检测器,以甲醇+0.2%磷酸水溶液为流动相,利用外标法对有效成分定量分析,建立同时测定42%丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂中有效成分含量的高效液相色谱检测方法。结果表明,该方法简单、快速,且准确度高,重现性好,对2种有效成分的分离度佳,丙硫菌唑和咪鲜胺具有良好的线性关系,相关系数分别为0.999 9和0.999 7,标准偏差分别为0.051和0.076,变异系数分别为0.36%和0.25%,平均回收率分别为99.75%和99.58%。

关键词:丙硫菌唑;咪鲜胺;高效液相色谱;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.05.006

Analysis of 42% Prothioconazole and Prochloraz SE by HPLC

PAN Hong, GU Aiguo, SUN Chang'en

(National Supervision and Testing Center for Pesticide Quality, Nanjing 210007, China)

Abstract: The HPLC method for simultaneous determination of prothioconazole and prochloraz 42% SE was established with Agilent Eclipse XDB-C₁₈ column and Ultraviolet detector, using methanol-0.2% water-phosphoric acid as mobile phase. The method was simple, accurate, and was suitable for determination of prothioconazole and prochloraz with high resolution. The linear relationship was good and the correlation coefficient were 0.999 9 and 0.999 7, the standard deviation were 0.051 and 0.076, the coefficient of variation were 0.36% and 0.25%, the average recoveries were 99.75% and 99.58%.

Key words: prothioconazole; prochloraz; HPLC; analysis

丙硫菌唑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^[1]。咪鲜胺为咪唑类广谱杀菌剂,通过抑制甾醇的生物合成发挥作用^[2]。丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂作为一种新型广谱复配杀菌剂,对大田作物、水果、蔬菜的多种病虫害兼具治疗、铲除作用,尤其对小麦赤霉病的防治效果显著、持效期长,对小麦安全,应用前景广阔^[3-4]。目前,关于丙硫菌唑、咪鲜胺单剂以及其他复配制剂的检测方法均有报道^[5-7],但有关丙硫菌唑·咪鲜胺复配制剂的高效液相色谱分析方法未见报道。本文建立的HPLC方法,以甲醇+0.2%磷酸水溶液为流动相,采用Agilent Eclipse XDB-C₁₈柱和可变波长紫

外检测器,对有效成分丙硫菌唑和咪鲜胺同时分离、定量。该方法可供检测机构和企业分析室人员监督和把控丙硫菌唑·咪鲜胺复配制剂质量时作参考。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

Thermo高效液相色谱仪U3000,可变波长紫外检测器,色谱工作站;甲醇(色谱纯);Millipore超纯水制备系统;丙硫菌唑(98.5%)对照物和咪鲜胺(99.0%)对照物,国家农药质量监督检验中心(沈阳)。42%丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂,江西中迅农化有

收稿日期:2019-11-14

作者简介:潘虹(1981—),女,江苏徐州人,硕士,高级工程师,主要从事农药分析研究。E-mail panhongjszj@163.com

限公司。

1.2 色谱条件

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C₁₈不锈钢柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);检测波长235 nm;流动相:甲醇+0.2%磷酸水溶液(体积比76:24);流速:1.0 mL/min;进样体积5 μL;柱温30℃。保留时间:丙硫菌唑约为6.1 min,咪鲜胺约为4.3 min。液相色谱图见图1、图2。

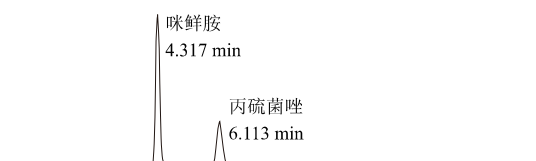


图1 丙硫菌唑和咪鲜胺对照物液相色谱图

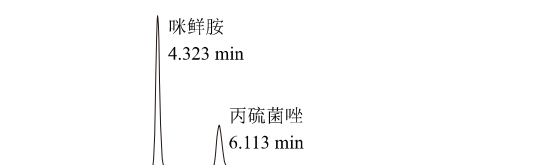


图2 42%丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂被试物液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 对照物溶液的配制

在100 mL容量瓶中,称取0.03 g丙硫菌唑对照物和0.06 g咪鲜胺对照物(均精确至0.000 2 g),加入甲醇溶解,超声振荡并稀释,待温度恢复至室温后再定容,摇匀备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取0.21 g被试物(精确至0.000 2 g)于100 mL容量瓶中,加入甲醇溶解,超声振荡并稀释,待温度恢复至室温后再定容,摇匀后经0.45 μm微孔滤膜过滤备用。

1.3.3 测定

当仪器基线稳定后,在优化的试验条件下,使对照物溶液连续进样,直至相邻两针的峰面积响应值相对变化小于1.5%,再按照对照物溶液、被试物溶液、被试物溶液、对照物溶液顺序依次进样测定。

1.3.4 计算

将试验检测的两针被试物溶液及其前后两针对照物溶液中的丙硫菌唑(咪鲜胺)峰面积分别进行平均。被试物中丙硫菌唑(咪鲜胺)的质量分数按式(1)进行计算。

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

式中: A_1 为对照物溶液中丙硫菌唑(咪鲜胺)峰面积平

均值, $\mu\text{AU}\cdot\text{min}$; A_2 为被试物溶液中丙硫菌唑(咪鲜胺)峰面积平均值, $\mu\text{AU}\cdot\text{min}$; m_1 为对照物溶液中丙硫菌唑(咪鲜胺)的质量, g; m_2 为被试物的质量, g; P 为对照物中丙硫菌唑(咪鲜胺)的质量分数, %。

2 结果与分析

2.1 色谱分离条件的选择

2.1.1 检测波长的选择

试验过程中,反复比对被试物丙硫菌唑和咪鲜胺与对照物在波长为190~400 nm范围内的紫外吸收光谱曲线,同时考虑溶剂峰、杂质峰干扰以及各组分的灵敏度、分离度和数据稳定性,最终确定最适检测波长为235 nm。

2.1.2 色谱柱及流动相的选择

为保证快速检测有效成分丙硫菌唑和咪鲜胺且峰形良好,选择150 mm×4.6 mm Agilent Eclipse XDB-C₁₈不锈钢柱和250 mm×4.6 mm Agilent ZORBAX XDB-C₁₈柱分别进行研究,采用不同比例的甲醇-水和乙腈-水作为流动相,均未得到良好的分离度。经分析比较,发现在酸性条件下被测组分相对稳定。添加不同浓度的冰乙酸和磷酸,最终选择150 mm×4.6 mm Agilent Eclipse XDB-C₁₈不锈钢柱,并采用磷酸作为减尾剂,确定流动相为甲醇+0.2%磷酸水溶液(体积比76:24),流速为1.0 mL/min。该测定保留时间适中,实现了丙硫菌唑和咪鲜胺的有效分离,且峰形良好。

2.2 线性相关性

配制不同质量浓度的对照物溶液,在优化的色谱分离条件下进行测定。横坐标为丙硫菌唑(咪鲜胺)的质量浓度,纵坐标为其峰面积值。二者线性回归方程和相关系数分别为: $y_{\text{丙硫菌唑}}=0.047 4 x+0.486 3$, $r=0.999 9$; $y_{\text{咪鲜胺}}=0.063 4 x-0.781 7$, $r=0.999 7$ 。丙硫菌唑和咪鲜胺定量线性关系在100~800 mg/L质量浓度下良好,结果见图3、图4。

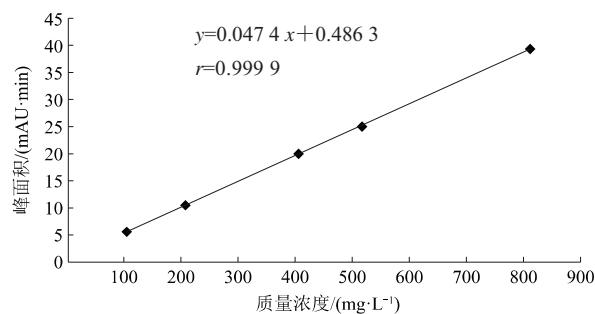


图3 丙硫菌唑线性曲线

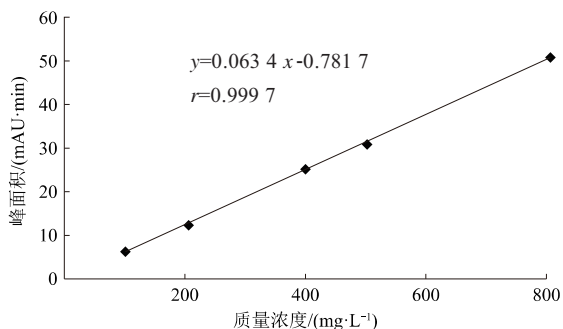


图4 咪鲜胺线性曲线

2.3 方法的精密度

试验采用3批次的被试物42%丙硫菌唑·咪鲜胺

悬乳剂,连续重复测定5次,研究了定量分析方法的精密度,结果见表1。丙硫菌唑和咪鲜胺的变异系数分别为0.36%和0.25%,满足被试物定量分析的要求。

2.4 方法的准确度

试验采用产品空白制剂中添加不同浓度丙硫菌唑和咪鲜胺对照物的方法,配制4份与被试物相近的模拟样品,开展添加回收率试验,研究方法的准确度。试验数据表明丙硫菌唑添加回收率为99.46%~100.17%,咪鲜胺添加回收率为99.21%~100.02%,两者平均回收率分别为99.75%和99.58%(表2),准确度较高,可以满足定量分析要求。

表1 42%丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂精密度测定结果

有效成分	被试物批次	质量分数/%					平均值	标准偏差	变异系数/%
		1	2	3	4	5			
丙硫菌唑	1	14.34	14.39	14.42	14.31	14.43	14.38	0.052	0.36
	2	14.41	14.33	14.39	14.45	14.37			
	3	14.38	14.47	14.40	14.32	14.35			
咪鲜胺	1	28.57	28.63	28.52	28.65	28.49	28.57	0.069	0.25
	2	28.51	28.43	28.49	28.62	28.55			
	3	28.64	28.67	28.58	28.53	28.48			

表2 42%丙硫菌唑·咪鲜胺悬乳剂回收率测定结果

有效成分	序号	添加后质量/mg	实测质量/mg	回收率/%	平均回收率/%
丙硫菌唑	1	20.127	20.019	99.46	99.75
	2	21.539	21.455	99.61	
	3	29.341	29.392	100.17	
	4	44.385	44.278	99.76	
咪鲜胺	1	40.276	39.959	99.21	99.58
	2	43.263	43.028	99.46	
	3	58.299	58.097	99.65	
	4	88.428	88.449	100.02	

参考文献

- [1] 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.
- [2] 吴焘,张兰平,袁祝庆,等.25%咪鲜胺水乳剂研制与应用[J].现代农药,2007,6(6):20-23.
- [3] 刘长令.世界农药大全:杀菌剂卷[M].北京:化学工业出版社,2006:93-94.
- [4] 尹升,陈宏州,杨红福,等.咪鲜胺与丙硫菌唑混剂对玉蜀黍赤霉菌的联合毒力及田间防效[J].江苏农业科学,2018,46(12):82-85.
- [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.丙硫菌唑分析方法评述[J].农药,2014,53(9):699-701.
- [7] 刘卫荣,康凤.20%吡唑醚菌酯·丙硫菌唑悬浮剂的高效液相色谱分析[J].现代农药,2019,18(3):39-41.

(责任编辑:石凌波)

3 结论

综上所述,本文建立的HPLC分析方法,保留时间合理,精密度与准确度较高,可快速分离及测定丙硫菌唑·咪鲜胺制剂中两种有效成分的含量,且线性相关性好,适用于检验检测机构和企业分析室对丙硫菌唑·咪鲜胺复配制剂质量的监督与把控。

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎广告惠顾

编辑部电话:025-86581148 传真:025-86581147 联系人:靳红华