

◆ 开发与分析 ◆

20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂高效液相色谱分析

苏君一¹, 李 敏¹, 赵燕杰¹, 徐 妍², 刘细平², 陶 婧², 康占海^{1*}

(1. 河北农业大学, 河北保定 071000; 2. 北京宇悦生物科技有限公司, 北京 100089)

摘要: 本研究采用HPLC法建立了一种测定20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂中有效成分含量的高效液相色谱分析方法, 试验选择C₁₈柱和紫外可变波长检测器, 流动相选择乙腈-0.1%乙酸水(70:30, V/V), 利用外标法对有效成分进行分析和定量。测得氟唑菌酰胺、肟菌酯相关系数(R^2)均大于0.999, 标准偏差分别为0.040%、0.030%, 变异系数为0.39%、0.30%, 平均回收率为100.60%、100.14%。该方法的精密度和准确度都比较高, 线性相关性好, 可用于20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂的定量分析。

关键词: 氟唑菌酰胺; 肟菌酯; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: TQ 455; TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.02.007

Analysis of 20% Fluxapyroxad·Trifloxystrobin Suspension by HPLC

SU Junyi¹, LI Min¹, ZHAO Yanjie¹, XU Yan², LIU Xiping², TAO Jing², KANG Zhanhai^{1*}

(1. Hebei Agricultural University, Hebei Baoding 071000, China; 2. Beijing Yuyue Biological Technology Co., Ltd., Beijing 100089, China)

Abstract: This study aimed to establish an analytical method for the determination of the active constituents in fluxapyroxad·trifloxystrobin 20% suspension by HPLC. C₁₈ column and ultraviolet detector were applied to test variable wavelength, acetonitrile-0.1% acetic acid (70:30, V/V) was used as the mobile phase, and the effective components were analyzed and quantified by external standard method. The linear coefficients of fluxapyroxad and trifloxystrobin were all greater than 0.999. The standard deviations were 0.040% and 0.030%, the coefficient of variation were 0.39% and 0.30%, and the average recoveries were 100.60% and 100.14%, respectively. The method had high precision and accuracy, good linear correlation, which could be used for the quantitative analysis of fluxapyroxad·trifloxystrobin 20% suspension.

Key words: fluxapyroxad; trifloxystrobin; HPLC; analysis

氟唑菌酰胺(Fluxapyroxad), 化学名称为3-(二氟甲基)-1-甲基-N-(3,4,5-三氟[1,1-联苯]-2-基)-1-吡唑-4-甲酰胺^[1], 属于酰胺类杀菌剂, 是巴斯夫公司研发的核心产品^[2]。氟唑菌酰胺主要是通过利用抑制病原线粒体呼吸链复合体Ⅱ中琥珀酸脱氢酶的活性, 从而进一步抑制病原菌孢子萌发及芽管和菌丝体的正常生长^[3]。其作用方式不同于现有杀菌剂, 同时又兼具普通杀菌剂所具有的广谱、高效等特点, 已成为杀菌剂研究的新热点^[4]。肟菌酯(Trifloxystrobin), 又名肟草酯, 化学名称为甲基(E)-甲氧基亚胺基-[(E)- α -[α , α -三氟-m-甲基]-亚乙基氨基氧基]-邻甲苯

基}乙酸甲酯, 属于甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂^[5], 对真菌类病害如白粉病、锈病、颖枯病、稻瘟病等均具有良好的毒杀性能^[6]。其主要作用于茎叶, 同时有一定的治疗性能, 有效成分对环境的影响可忽略不计, 在孢子萌发和发病初期应用最佳^[7]。

目前, 国内关于氟唑菌酰胺、肟菌酯的高效液相色谱分析方法均有报道^[8-9], 而这一混剂产品的同条件分析方法目前尚未见报道。基于这种现象, 本研究采用高效液相色谱法, 用C₁₈反相柱和紫外检测器, 对20%氟唑菌酰胺·肟菌酯进行分析和定量, 此液相方法同时适用于氟唑菌酰胺和肟菌酯原药以

收稿日期: 2021-04-06

作者简介: 苏君一(1995—), 女, 河北张家口人, 硕士研究生, 研究方向为农药剂型加工及应用和农药使用技术研究。E-mail: 723564814@qq.com

通信作者: 康占海(1978—), 男, 河北平山人, 博士, 副教授, 主要从事农药剂型加工及应用和农药使用技术研究。

E-mail: Kangzhanhai@hebau.edu.cn

及制剂的分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

岛津Essentia LC-16型高效液相色谱仪装配有紫外可变波长检测器和自动进样器,岛津企业管理(中国)有限公司;乙腈(色谱纯),北京迈瑞达科技有限公司;氟唑菌酰胺标样(纯度 $\geq 99.0\%$)、肟菌酯标样(纯度 $\geq 99.0\%$)、20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂,北京宇悦生物科技有限公司。

1.2 溶液配制

1.2.1 标样溶液的配制

分别称取0.021 0 g氟唑菌酰胺和0.021 4 g肟菌酯标准品,置于50 mL容量瓶中,用流动相溶解、定容后,过膜备用。

1.2.2 试样溶液的配制

称20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂样品0.201 4 g于50 mL的容量瓶中,用流动相溶解、定容后,过膜备用。

1.3 色谱条件

色谱柱是ZORBAX SB-C₁₈不锈钢柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm);检测波长:270 nm;流动相:乙腈-0.1%乙酸水(70:30, V/V);流速:1.0 mL/min;进样体积:10 μL;柱温:30℃;保留时间:氟唑菌酰胺约4.6 min;肟菌酯约10.5 min。在以上色谱条件下,氟唑菌酰胺和肟菌酯标样和试样液相色谱图分别为图1、图2。

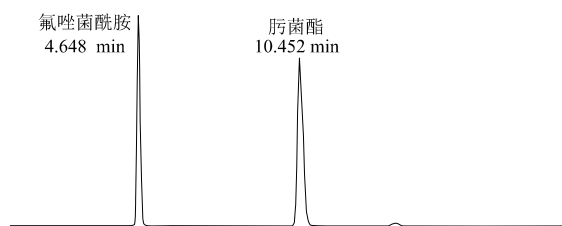


图1 氟唑菌酰胺和肟菌酯标样液相色谱图

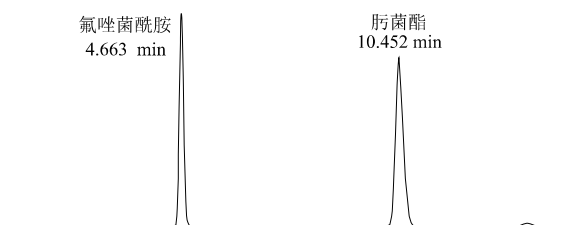


图2 20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂试样液相色谱图

1.4 测定

在上述1.3色谱条件下待仪器基线稳定后,连续进样数针标准品溶液,直到相邻2针氟唑菌酰胺与

肟菌酯峰面积的相对变化率小于1.5%时,按照标准品溶液、试样溶液、试样溶液、标准品溶液的顺序进行测定,用外标法计算氟唑菌酰胺及肟菌酯的含量。

1.5 计算

取2针平行标样和试样峰面积的平均值,按式(1)计算悬浮剂中2种有效成分的质量分数 $w, \%$ 。

$$w/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: A_1 、 A_2 分别为标样、试样峰面积平均值, $\text{mAU} \cdot \text{min}$; m_1 、 m_2 分别为标样、试样质量, g ; P 为标样含量质量比, $\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 流动相的选择

选择合适的流动相是液相色谱分离效果的关键。分别以甲醇和乙酸水、乙腈和乙酸水为流动相对样品进行分离检测。根据检测结果,把乙腈和乙酸水作为流动相,出峰时间短,峰形尖锐,最终选定流动相的比例为 $V_{\text{乙腈}} : V_{0.1\% \text{乙酸水}} = 70 : 30$ 。

2.1.2 检测波长的选择

通过紫外全波长扫描得到氟唑菌酰胺和肟菌酯相应的吸收波长和响应值。当波长为270 nm时,2种活性成分的吸收峰较强,杂质的响应值较小,因此检测波长为270 nm。

2.2 分析方法的线性相关性

按照系列稀释的方法配制5个不同质量浓度的氟唑菌酰胺及肟菌酯标准品溶液,在上面所述色谱分析条件进行测定,以质量浓度和峰面积为横、纵坐标绘制标准曲线。氟唑菌酰胺线为 $y = 10\,786x + 70\,257$, $R^2 = 0.999\,7$; 肟菌酯为 $y = 15\,805x + 51\,379$, $R^2 = 0.999\,7$ 。二者 R^2 均大于0.999,说明该方法线性关系良好。

2.3 分析方法的精密度

在选定的色谱操作条件下,对同一个20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂样品平行测定5次,计算氟唑菌酰胺和肟菌酯的标准偏差分别为0.040%和0.030%,变异系数分别为0.39%和0.30%(表1)。

2.4 分析方法的准确度

称取5个已知确定质量分数的20%氟唑·肟菌酯悬浮剂样品,每个样品都加入一定量的氟唑菌酰胺和肟菌酯标准品,按照选定的色谱条件测定样品中氟唑菌酰胺和肟菌酯的总质量,并计算其平均回收率。由表2可知,氟唑菌酰胺和肟菌酯的平均回收率

分别是100.60%和100.14%。

表 1 20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂精密度试验结果

样品	序号	质量 分数/%	平均值/ %	标准 偏差/%	变异 系数/%
氟唑菌酰胺	1	10.14	10.18	0.040	0.39
	2	10.14			
	3	10.17			
	4	10.22			
	5	10.22			
肟菌酯	1	10.00	10.02	0.030	0.30
	2	10.05			
	3	10.02			
	4	9.99			
	5	10.06			

表 2 20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂回收率试验

样品	序号	实测值/ mg	加入量/ mg	回收率/ %	平均回收率/ %
氟唑菌酰胺	1	20.64	20.47	100.83	100.60
	2	20.26	20.08	100.87	
	3	20.39	20.38	100.05	
	4	20.39	20.28	100.54	
	5	20.18	20.03	100.72	
肟菌酯	1	20.21	20.21	100.01	100.14
	2	20.23	20.21	100.14	
	3	20.67	20.65	100.10	
	4	20.58	20.56	100.10	
	5	20.29	20.23	100.34	

2.5 非分析物干扰的分析

当我们在试验判定这种分析方法是否具有准确性时,还应包括非分析物质的干扰试验,有效成分中的任何干扰物都会导致分析方法出现系统误差。分析时应同时测定不含有效成分的空白样品,其证

明样品没有被干扰。通过对溶剂、空白样品、原药等在1.3色谱条件进行分析溶剂及空白样品对分析无干扰,分离度高于1.5%,对有效成分的定性定量分析均无明显影响,所以本试验的分析方法未受到干扰。

3 结 论

本试验建立了一个关于20%氟唑菌酰胺·肟菌酯悬浮剂中有效成分的液相分析技术,精密度和测定准确度较高,线性关系良好,试验操作简便,是这类产品质量检测最为理想的方法。

参考文献

[1] 毛健伟,刘哲,袁媛,等. 12%氟唑菌酰胺·氟环唑乳油高效液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2020, 41(1): 39-42; 13.

[2] 孙星,杨邦保,闫小龙,等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析氟唑菌酰胺在小麦和土壤中的残留与消解动态[J]. 江苏农业科学, 2020, 48(19): 210-214.

[3] 佚名. 优异杀菌剂——氟唑菌酰胺[J]. 农村新技术, 2020(12): 41.

[4] 尹凯,顾旻旻,柴华强,等. 新型杀菌剂氟唑菌酰胺合成新工艺[J]. 世界农药, 2020, 42(10): 41-45.

[5] 郭明程,郑尊涛,聂东兴,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定氟菌酯和戊唑醇在稻田中的残留[J]. 农药科学与管理, 2020, 41(1): 29-33; 53.

[6] 冯宇杰,俞霖洁,王晨茜,等. 400 g/L二嗪农·肟菌酯悬浮剂的高效液相色谱分析[J]. 浙江化工, 2018, 49(4): 49-51.

[7] 万宏剑,王洪雷,叶淑芳. 52.5%啉菌酯·肟菌酯·环菌唑水分散粒剂液相色谱分析[J]. 现代农药, 2011, 10(4): 41-43.

[8] 万宇,张晓波,王军,等. 氟唑菌酰胺原药的高效液相色谱分析方法[J]. 现代农药, 2015, 14(4): 3.

[9] 万宏剑,叶淑芳,谭波. 肟菌酯原药高效液相色谱分析[J]. 农药, 2011, 50(11): 2.

(责任编辑:金兰)

稻米、小麦及玉米全球产量情况

根据农业组织和联合国发布的一份报告,世界上大约3/4的食物来源于12种植物和5种动物。其中稻米、小麦和玉米占每人每日卡路里摄入量的51%。估计,全球谷物平均产量将大幅增加,达到28亿t,比上年度增加1 210万t。小麦总产量增加到7.767亿t;水稻产量预计为5.19亿t,比上年增加60万t;玉米产量预计为11.92亿t,比上年增加3%。根据这些统计数据,估计玉米占全球谷物产量的42.6%,小麦占27.7%,水稻占谷物总产量的18.5%,3种作物约占总产量的88.8%。根据美国农业部(USDA)的数据,欧盟占全球小麦总产量的18%,中国占17%,印度占14%。另一方面,市场研究公司Export Genius的数据显示,俄罗斯拥有世界上最大的小麦出口产业,在2018—2019年出口了3 250万t。根据美国农业部的数据,中国(24%)的稻米产量居世界首位,其次是印度(19%)、孟加拉国(7%)、印度尼西亚(6%)和越南(5%)。印度是全球最大的大米出口国,2020年出口的总价值为79亿美元。美国、中国和巴西玉米产量分别占全球玉米产量的32%、10%和22%。

(金兰译)