

◆ 开发与分析 ◆

5%氟氯虫双酰胺悬浮剂的高效液相色谱分析

葛家成¹, 张永芳¹, 闫欣欣², 王丽颖², 张立新^{2*}

(1. 海利尔药业集团股份有限公司, 山东青岛 266109; 2. 沈阳化工大学功能分子研究所, 沈阳 110142)

摘要: 为了建立一种测定氟氯虫双酰胺有效成分的高效液相色谱分析方法, 本研究采用反相高效液相色谱法, 使用C₁₈色谱柱和紫外检测器, 以pH=3.0甲醇-酸水(70:30, V/V)为流动相, 等度洗脱, 柱温为(30.0±2)°C, 流速1.0 mL/min, 在230 nm波长下, 对样品中氟氯虫双酰胺进行定量分析。结果表明, 氟氯虫双酰胺的测定方法线性相关系数、标准偏差、变异系数分别为0.997 6、0.023 7%、0.47%。该方法操作简单, 线性关系良好, 精密度和准确度高, 是测定氟氯虫双酰胺理想的分析方法。

关键词: 氟氯虫双酰胺; 高效液相色谱; 分析方法; 悬浮剂

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2022.02.008

Analysis of Fluchlordiniliprole 5% Suspension Concentrate by HPLC

GE Jiacheng¹, ZHANG Yongfang¹, YAN Xinxin², WANG Liying², ZHANG Lixin^{2*}

(1. Hailier Pharmaceutical Group Co., Ltd., Shangdong Qingdao 266109, China; 2. Shenyang University of Chemical Technology, Institute of Functional Molecular, Shenyang 110142, China)

Abstract: This study aimed to establish a high performance liquid chromatography (HPLC) method for detecting fluchlordiniliprole. Determination of fluchlordiniliprole was conducted by reverse phase high performance liquid chromatography method with C₁₈ column, ultraviolet detector, pH 3.0 methanol-sour water (70.0 : 30.0, V/V) and isocratic elution at 230 nm detection wavelength. Column temperature and flow rate were (30.0 ± 2)°C, 1.0 mL/min, respectively. The results showed that the linear correlation coefficient, the standard deviation and coefficient of variation of fluchlordiniliprole were 0.9976, 0.0237% and 0.47%, respectively. The method was an ideal analytical method of detecting fluchlordiniliprole with simple operation, good linearity, high precision and accuracy.

Key words: fluchlordiniliprole; HPLC; analytical method; suspension concentrate

氟氯虫双酰胺(Fluchlordiniliprole)是海利尔药业集团股份有限公司自主创制的一种新型的苯甲酰胺类化合物, 其IUPAC中文名称为: 3-溴-4',6'-二氯-1-(3-氯-2-吡啶基)-3'-氟-2'-(甲基氨基甲酰基)-1*H*-吡唑-5-甲酰苯胺; CAS登录号为: 2129147-03-9; 分子式为: C₁₇H₁₀BrCl₃FN₅O₂; 结构式如图1。氟氯虫双酰胺作用机理独特, 对环境友好, 对哺乳动物低毒, 杀虫谱广, 持效期长, 对害虫具有触杀、胃毒作用, 对多种鳞翅目害虫高效, 对缨翅目蓟马如兰花蓟马、烟蓟马、棕榈蓟马等也有较高的防治活性, 并且合成工艺简单, 成本低, 复配效果好, 具有广阔的

市场前景^[1-2]。有关利用高效液相色谱分析方法测定农药有效成分的研究颇多^[3-5], 但目前关于氟氯虫双酰胺制剂产品的分析方法尚未见报道。本文采用高效液相色谱法对5%氟氯虫双酰胺悬浮剂中的有效成分进行含量测定。该研究对生产中氟氯虫双酰胺有效成分的质量检测具有指导意义。

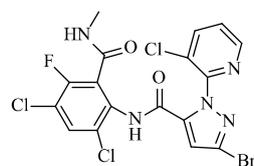


图1 氟氯虫双酰胺结构式

收稿日期: 2021-08-23

基金项目: 青岛市科技计划项目(19-9-2-2-wz)

作者简介: 葛家成(1982—), 男, 山东莱西人, 本科, 高级工程师, 主要从事农药研发工作。E-mail: gejiacheng@hailier.cn

通信作者: 张立新(1966—), 男, 辽宁锦州人, 博士, 教授, 主要从事有机和农药合成等工作。E-mail: zhanglixin@syuct.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氟氯虫双酰胺标样(纯度98%),海利尔药业集团股份有限公司;5%氟氯虫双酰胺悬浮剂样品,沈阳化工大学;纯净水,娃哈哈集团有限公司;甲醇(色谱纯),美国费希尔公司;冰乙酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent 1260高效液相色谱仪(具有紫外检测器),美国安捷伦公司;Diamondsil C₁₈色谱柱(200 mm×4.6 mm(i.d.),5 μm),北京迪马科技有限公司;SG520OHE型数控超声波清洗器,上海冠特超声仪器有限公司;XSR205DU/A分析天平,梅特勒-托利多公司;50 mL容量瓶,北京欣维尔玻璃仪器有限公司;0.22 μm有机相针式过滤器,上海安普实验科技股份有限公司。

1.3 液相色谱操作条件

流动相:pH值3.0甲醇-酸水(70.0:30.0,V/V);检测波长:230 nm;流速:1.0 mL/min;进样体积:5 μL;柱温:(30.0±2)℃;氟氯虫双酰胺的保留时间为5.7 min。氟氯虫双酰胺标样及5%氟氯虫双酰胺悬浮剂的高效液相色谱图分别见图2和图3。



图2 氟氯虫双酰胺标样高效液相色谱图

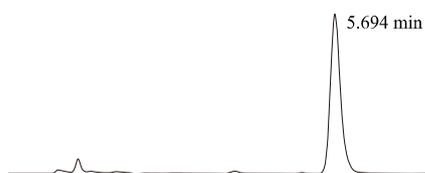


图3 5%氟氯虫双酰胺悬浮剂高效液相色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 标准溶液的配制

用分析天平称取氟氯虫双酰胺标样0.040 g(精确至0.000 2 g),将称取好的样品放置在50 mL容量瓶中,以甲醇为溶剂,并用超声波辅助使样品溶解完全,定容至刻度线,用0.22 μm有机相针式过滤器过滤到进样小瓶中,备用。

1.4.2 试样溶液的配制

称取5%氟氯虫双酰胺悬浮剂试样0.800 g(精确至0.000 2 g)置于50 mL容量瓶中,其余操作步骤与

1.4.1标准溶液配制相同。

1.4.3 测定

在1.3色谱操作条件下,等待数分钟使仪器稳定。当基线基本平稳时,首先注入标准品溶液,接连注入几次,每注入一次计算相应的响应值;当相邻2针标准品之间响应值变化小于1.5%时,再进行下一步测定。分别测定标样溶液、连续2针试样溶液、标样溶液。

1.5 数据分析

根据标样溶液和试样溶液的峰面积,按式(1)计算样品中氟氯虫双酰胺的质量分数 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 分别为标样和试样溶液中氟氯虫双酰胺峰面积的平均值, $\text{mAU} \cdot \text{min}$; m_1 、 m_2 分别为标样和试样的称样质量, g ; P 为标样中氟氯虫双酰胺的质量分数, $\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

通过对氟氯虫双酰胺进行紫外扫描,发现在230 nm的波长条件下有较强的吸收峰,同时杂质的响应值小,因此将检测波长定位为230 nm。

2.2 流动相的选择

为了得到更准确的检测结果,在反相色谱分析时采用C₁₈色谱柱,流动相选择甲醇-水时,氟氯虫双酰胺的色谱峰发生拖尾,用冰醋酸将水的pH调节为3.0时,被测物的峰形对称性好。通过系列比例试验,流动相为pH=3.0的甲醇-酸水(70:30,V/V),流速1.0 mL/min时,氟氯虫双酰胺的峰形较好,可以得到很好的分离。

2.3 方法线性相关性的测定

用甲醇溶解标样,分别配制0.2、0.4、0.8、1.2、1.6 mg/mL 5个浓度梯度的氟氯虫双酰胺标准溶液,在1.3描述的色谱条件下进行分析,以氟氯虫双酰胺标准溶液的质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,获得氟氯虫双酰胺的标准曲线。氟氯虫双酰胺的线性方程为 $y=10.176 5x+0.329 7$,线性相关系数 $R^2=0.997 6$ 。可以看出,氟氯虫双酰胺在测定的浓度区域范围内具有良好的线性关系。

2.4 方法精密度的测定

在1.3色谱操作条件对同一样品称取6个试样,方法精密度结果见表1。氟氯虫双酰胺的标准偏差为0.0237%,变异系数为0.47%,该分析方法的重现

性好、精密度高。

表1 精密度试验结果

质量分数/%						标准偏差/	变异系数/	
1	2	3	4	5	6	平均值	%	
5.08	5.07	5.04	5.09	5.09	5.11	5.08	0.023 7	0.47

2.5 方法准确度的测定

称取一定量的氟氯虫双酰胺标样加入已知质量的5%氟氯虫双酰胺悬浮剂样品中,在1.3的色谱操作条件,对5个氟氯虫双酰胺悬浮剂样品进行分析测定,计算回收率。试验结果见表2。可以看出,氟氯虫双酰胺的平均回收率为98.79%,则该分析方法准确度高、重复性好。

表2 氟氯虫双酰胺的准确度试验结果

序号	理论质量分数/%	实测质量分数/%	回收率/%	平均回收率/%
1	6.04	5.97	98.84	
2	6.13	6.06	98.86	
3	6.28	6.19	98.57	98.79
4	6.42	6.34	98.75	
5	6.61	6.54	98.94	

3 结 论

本研究建立了高效液相色谱法快速测定氟氯虫双酰胺含量的分析方法。试验结果表明,该方法线性关系良好、准确度和精密度较高,并且操作简便、快速,是一种可行的分析方法,可以用于氟氯虫双酰胺制剂产品的有效成分的定量分析。

参考文献

- [1] 葛家成, 司国栋, 白复芹, 等. 一种氟氯虫双酰胺杀虫剂及其应用: CN, 108605940A[P]. 2018-10-02.
- [2] 葛家成, 李建国, 司国栋. 一种含氟氯虫双酰胺的杀虫组合物: CN, 111789123A[P]. 2020-10-20.
- [3] 王丽颖, 高翀, 高涵妮, 等. 22%丙硫菌唑·寡聚酸碘悬浮乳剂的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2021, 60(4): 267-269.
- [4] 陈慧萍, 孟璨, 马杜康, 等. 苯酰菌胺原药和水分散粒剂的高效液相色谱分析方法研究[J]. 现代农药, 2021, 20(3): 17-19; 25.
- [5] 原万玲, 马杜康, 孟璨, 等. 吡草醚悬浮剂和微乳剂的高效液相色谱分析方法[J]. 现代农药, 2020, 19(4): 30-32; 36.

(责任编辑: 金兰)

《现代农药》投稿简则

《现代农药》(双月刊)是由国家新闻出版总署批准在国内外公开发行的中国农药行业技术类期刊,并入选“中国科技核心期刊”。本刊主要报道未曾发表过的、具有新颖性的农药研究成果,分综述、研究论文和试验简报三个类型。投稿方式为邮箱(agrochem@263.net)或投稿系统(<http://xdnyqk.com/>)。现将有关稿件要求禀告如下:

题名 文章应主题鲜明,内容新颖,条理清晰,文字简洁,数据可靠。题名应简明、具体、确切,概括文章的要旨。中文题名一般不超过20个汉字,英文题名一般不超过10个实词。

摘要与关键词 正文前有300~400字的摘要及5~6个关键词,中英文摘要均采用第三人称书写,应包括目的、方法、结果和结论,突出创新性。简报可省略英文摘要和关键词。

作者与单位 按排名先后顺序,用中英文写出全部作者及工作单位全称、所在城市和邮政编码,以*标明通信作者。第一作者简介包括:姓名、出生年份、性别、籍贯(某省某市/县人)、职称或学位、从事专业或研究方向、联系方式。

字体及格式 正文用5号宋体;每段首行缩进2字;标题一律左顶格排;层次划分不超过4级。正确使用简化汉字和标点符号。采用国家规定的统一计量单位与符号。

图表 文中图表力求精简,内容不应重复。图、表题、注释和图、表中文字均用中文;图题和表题用小5号黑体、居中;图、表中文字用6号宋体。表格采用国际通用的3线表。插图要绘制清晰;色谱图要附原图。表、图内数据须标明计量单位。

农药名称 应使用农药通用名称,制剂需注明含量和剂型,可在正文中首次出现时用括号标注英文通用名、商品名(注册商标)及生产厂家。

参考文献 参考文献只列作者阅读过、与文章内容密切相关、正式发表的主要文献资料,一般在20篇以内为宜。按正文中引用先后顺序编号,采用6号宋体;并在正文中引用处用方括号作上标加以标注,即……[1],……[2-4],……[3, 5]。参考文献作者仅列前3名,3名后加“等”。作者姓名一律姓在前,名在后;外国人名可缩写为首字母(大写),但不加缩写点(.)。

电话:025-86581148

传真:025-86581147

邮编:210046

地址:南京经济技术开发区恒竞路31-1号