

双唑草酮原药高效液相色谱分析方法研究

傅黎¹, 黄伟², 姜宜飞^{2*}

(1. 湖南加法检测有限公司, 湖南长沙 410014; 2. 农业部农药检定所, 北京 100125)

Analytical Method of Shuangzuocaotong TC by HPLC

Fu Li (Hunan J&F Test Company Limited, Changsha Hunan 410014, China)

Huang Wei, Jiang Yifei (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural affairs, Beijing 100125, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of shuangzuocaotong TC by HPLC with acetonitrile and H_3PO_4 solution as mobile phase, ZORBAX SB - C_{18} column and DAD at 254nm wavelength was described. The result showed that the linear correlation coefficient of 1.000 0, the standard deviation of 0.16, the variation coefficient of 0.17% and the average recovery of 99.75% was observed.

Key words: shuangzuocaotong; TC; HPLC; analysis

摘 要: 本文采用高效液相色谱法, 以乙腈+磷酸溶液为流动相, 使用 ZORBAX SB - C_{18} 色谱柱和二极阵列检测器, 在 254nm 波长下对双唑草酮进行分离和定量分析。结果表明, 该分析方法的线性相关系数为 1.000 0, 标准偏差为 0.16, 变异系数为 0.17%, 平均回收率为 99.75%。

关键词: 双唑草酮; 原药; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: S482.4; O657.7*2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-5480 (2018) 8-35-4

1 前言

双唑草酮, CAS 号 1622908-18-2, 分子式 $C_{20}H_{19}F_3N_4O_5S$ 。双唑草酮是一种新型 HPPD 类除草剂, 与当前麦田常用的双氟磺草胺、苯磺隆、苄嘧磺隆、噻吩磺隆等 ALS 抑制剂类除

草剂, 唑草酮、乙羧氟草醚等 PPO 抑制剂类除草剂以及 2 甲 4 氯钠、2, 4-D 等激素类除草剂不存在交互抗性, 可以有效解决抗性以及多抗性的播娘蒿、荠菜、野油菜、繁缕、牛繁缕、麦家公等阔叶杂草。

收稿日期: 2018-4-13

作者简介: 傅黎, 女, 助理工程师, 主要从事农药分析相关工作。联系电话: 13873202898。

通讯作者: 姜宜飞, 男, 高级工程师, 主要从事农药质量分析与管理工作。联系电话: 010-59194074。

目前国内有关双唑草酮的分析方法尚未见任何公开报道。本文采用高效液相色谱法,对双唑草酮原药进行定量分析,该方法操作简便、快速、准确,分离效果好,准确度和精密度均能达到定量分析的要求。

2 试验部分

2.1 试剂和溶液 乙腈(色谱纯);磷酸(分析纯);超纯水(电阻率 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25°C);双唑草酮标样,已知质量分数 98.2% (由农业部农药检定所提供);双唑草酮原药(由某公司提供)。

2.2 仪器 高效液相色谱仪: Agilent 1100, 具有二极管阵列检测器和自动进样器; Agilent 色谱工作站; Millipore 超纯水制备系统; 色谱柱: $250\text{mm} \times 4.6\text{mm}$ (id) 不锈钢柱, 内装 ZORBAX SB-C₁₈ $5.0\mu\text{m}$ 填充物。

2.3 液相色谱操作条件 流动相: ψ (乙腈: 0.1% 磷酸水) = 60: 40; 流量: $1.0\text{mL}/\text{min}$; 柱温: 30°C ; 检测波长: 254nm ; 进样体积: $5\mu\text{L}$; 保留时间: 双唑草酮约 4.0min 。

双唑草酮原药的高效液相色谱图(图1)。

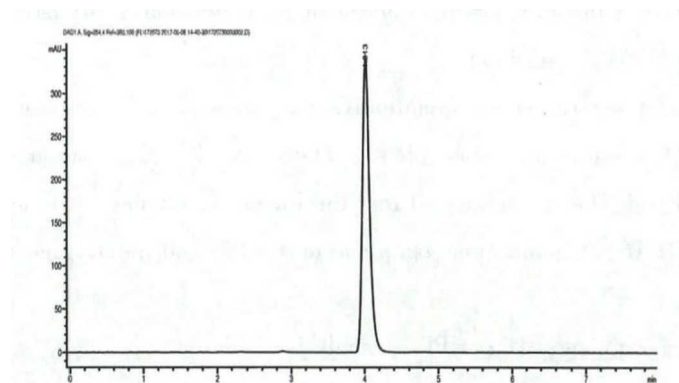


图1 双唑草酮原药高效液相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 标样溶液的配制 称取双唑草酮标样 0.02g (精确至 0.0002g), 置于 100mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

2.4.2 试样溶液的配制 称取含双唑草酮 0.02g 的试样 (精确至 0.0002g), 置于 100mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀。

2.4.3 测定 在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻2针标样溶液的响应值相对变化 $<1.5\%$ 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。

2.4.4 计算 将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中双唑草酮峰面积分别进行平均。试样中双唑草酮的质量分数 ω (%), 按

式(1)计算:

$$\omega = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_1 ——标样溶液中双唑草酮峰面积的平均值;

A_2 ——试样溶液中双唑草酮峰面积的平均值;

m_1 ——标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中双唑草酮的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择 通过 Agilent 1100 高效液相色谱仪的光谱数据采集功能, 获得双唑草酮的紫外波长扫描图(图2)。从图中可以看到双唑草酮最大吸收波长在 210nm 处, 在 254nm 处也有较大的吸收, 为了尽量减少溶剂的干扰, 将检测波长定为 254nm 。

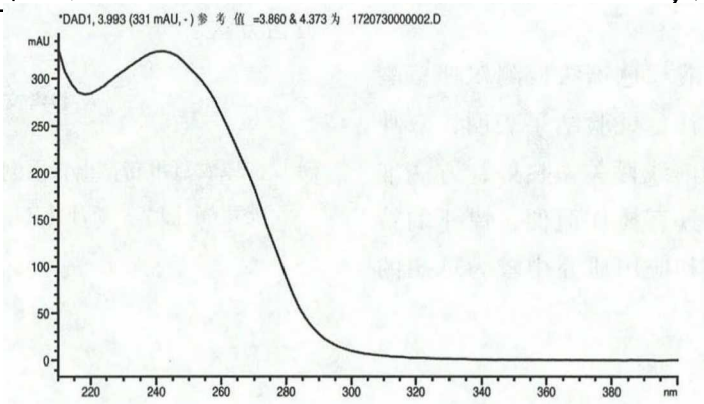


图2 双唑草酮紫外吸收谱图

色谱柱选择常规的 ZORBAX SB-C₁₈ 反相柱。依据双唑草酮物化性质,用乙腈作为溶剂溶解样品,并选择乙腈和磷酸溶液作为流动相。将流动相按不同比例在色谱柱上进行试验,最终确定流动相为 ψ (乙腈:0.1%磷酸水)=60:40,在流速1.0mL/min时,有效成分与杂质能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳,能在短时间能得到满意的分析结果,提高了工作效率。

3.2 分析方法的线性相关性试验 将2.4.1中配制的标样溶液在上述色谱操作条件下进行分

析,进样量分别为1、2、5、10、20 μ L,以双唑草酮的质量为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制校正曲线。试验测得双唑草酮线性方程为 $y = 20\ 150.521\ 2\ x + 3.526\ 4$,相关系数为1.000 0。结果表明双唑草酮在测试的质量浓度范围内线性关系良好。

3.3 分析方法的精密度试验 从同一产品中准确称取5个试样,在上述色谱操作条件下进行分析,测得双唑草酮的标准偏差为0.16,变异系数为0.17% (表1)。

表1 分析方法的精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
双唑草酮质量分数 (%)	96.79	97.13	96.77	96.91	97.16	96.95	0.16	0.17

3.4 分析方法的准确度试验 从已知质量分数的双唑草酮(96.95%)中称取5个试样,分别加入一定量的双唑草酮标样(98.20%),在上

述色谱操作条件下进行分析,测得双唑草酮的平均回收率为99.75% (表2)。

表2 分析方法的准确度试验结果

编号	试样称样量 (mg)	标样称样量 (mg)	理论值 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	10.08	10.22	19.81	19.75	99.70	99.75
2	11.45	9.66	20.59	20.41	99.16	
3	11.03	9.41	19.93	19.98	100.21	
4	11.15	10.04	20.67	20.81	100.66	
5	11.28	9.99	20.75	20.54	99.03	

4 结论

试验建立了高效液相色谱法检测双唑草酮中有效成分的分析方法。试验结果表明,双唑草酮在测试浓度范围内线性关系良好,方法准确度和精密度较高,具有操作简便、快速的特点,是产品质量控制和应用研究中较为理想的

分析方法。

参考文献

- [1] 清原农冠重磅推出自主创新化合物环吡氟草酮和双唑草酮[J]. 浙江化工, 2016, 47(4): 43

美国农业部开展水果用药情况调查

据美国农业部国家农业统计局(NASS)调查结果显示,2017年美国苹果种植者使用杀菌剂、杀虫剂和其他化学药品处理了近90%的果树。2015年的调查结果显示,施用过杀菌剂及其他化学药品的果树约为80%,施用过杀虫剂的果树约为91%,而两次调查中除草剂使用面积均在40%左右。

2017年苹果上最常用的杀菌剂品种是硫磺,用量为120万磅(544.3吨),使用面积约占总种植面积的42%;排在第二位的是肟菌酯,用量为1.19万磅,使用面积约占39%。最常用的杀虫剂品种是氯硝苯丙胺(用量1.91万磅,使用面积占52%)和多杀菌素(用量1.85万磅,使用面积占44%)。常用的除草剂品种为草甘膦异丙胺盐(用量14.52万磅,使用面积占25%)和2,4-D二甲胺盐(用量5.26万磅,使用面积占15%)。

蓝莓种植者使用杀菌剂和杀虫剂处理了约90%的果树,其中,施用过除草剂的果树约占总种植面积的65%。最常用的杀菌剂品种是腈苯唑(用量0.63万磅,使用面积占56%)和克菌丹(用量17.8万磅,使用面积占51%),最常用的杀虫剂品种是亚胺硫磷(用量6.27万

磅,使用面积占49%)和Zeta-氯氟菊酯(用量0.18万磅,使用面积占47%),最常用的除草剂品种是丙炔氟草胺(用量0.38万磅,使用面积占21%)和草铵膦(用量2.07万磅,使用面积占21%)。

施用过杀菌剂和杀虫剂的桃树占总种植面积的83%左右,施用过除草剂和其他化学药剂的桃树占60%左右。最常用的杀菌剂品种是丙环唑(用量0.96万磅,使用面积占58%)和克菌丹(用量32.7万磅,使用面积占38%),最常用的杀虫剂品种是氯氟菊酯(用量0.24万磅,使用面积占32%)和毒死蜱(用量3.63万磅,使用面积占25%),最常用的除草剂品种是草甘膦异丙胺(用量5.04万磅,使用面积占30%)和2,4-D二甲胺盐(用量2.74万磅,使用面积占26%)。

NASS调查的对象均为各地区的主要种植水果品种,共涉及了12个州的22种水果,但只公布了以上三种水果的调查结果。

张楠 农业部农药检定所

(译自《Agrow》No. 20180806)