

◆ 农药分析 ◆

氟唑菌酰胺原药的高效液相色谱分析方法

万宇^{1,2}, 张晓波², 王军¹, 蒋 阔¹

(1. 安徽省化工产品质量监督检验站, 合肥 230041 2. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘要: 采用高效液相色谱, 使用 Waters XBridge™ C₁₈ 不锈钢色谱柱和紫外检测器, 以乙腈+水为流动相, 在 230 nm 波长下, 对氟唑菌酰胺原药进行定量测定。结果表明, 方法的线性相关系数为 0.999 7, 标准偏差为 0.12, 变异系数为 0.12%, 平均回收率为 99.84%。

关键词: 氟唑菌酰胺; 高效液相色谱; 原药; 分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2015.04.007

Analytical Method of Fluxapyroxad TC by HPLC

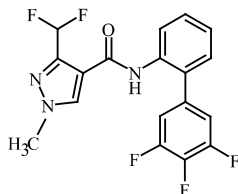
WAN Yu^{1,2}, ZHANG Xiao-bo², WANG Jun¹, JIANG Hong¹

(1. Anhui Quality Supervision & Inspection State of Chemical Products, Hefei 230041, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A quantitative analysis method for determination of fluxapyroxad TC was established by HPLC, using acetonitrile and water as mobile phase, on Waters XBridge™ C₁₈ column with UV detector at 230 nm. The results showed that the linear correlation coefficient of the method was 0.999 7, the standard deviation was 0.12, the variation coefficient was 0.12%, the average recovery was 99.84%.

Key words: fluxapyroxad; HPLC; TC; analysis

氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)是由巴斯夫公司开发的琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂。化学名称: 3-二氟甲基-1-甲基-*N*-(3',4',5'-三氟联苯-2-基)-1*H*-吡唑-4-甲酰胺; 分子式: C₁₈H₁₂F₅N₃O; 相对分子质量: 381.3; 熔点: 157℃; 相对密度: 1.42。溶剂中的溶解度(g/L, 20℃): 丙酮>250、乙腈168、乙酸乙酯123、甲醇53.4、甲苯20.0^[1]。氟唑菌酰胺的化学结构式如下。



氟唑菌酰胺通过抑制线粒体电子传递链上复合体II而起作用。其通过叶面处理或种子处理防治

谷物、水果和蔬菜上由壳针孢菌、葡萄孢菌、白粉菌、尾孢菌、柄锈菌、丝核菌引起的病害^[2]。

目前氟唑菌酰胺的高效液相色谱分析方法尚未见报道。本文采用高效液相色谱、紫外检测器对氟唑菌酰胺原药进行分离和测定, 方法简便、快速、准确。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-20A高效液相色谱仪(带可调波长紫外检测器、自动进样器), 日本岛津公司; Lab Solution色谱工作站; 十万分之一电子天平XA105DU, 梅特勒托利多; Waters XBridge™ C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢色谱柱; 0.22 μm滤膜, 德国CNW科技公司。

乙腈(色谱纯); 水(2次蒸馏); 氟唑菌酰胺标准品(99.7%)、氟唑菌酰胺原药, 巴斯夫中国有限公司

收稿日期: 2015-06-24

基金项目: 农业部农药检定所农药残留试验(2013F158)

作者简介: 万宇(1977—), 男, 安徽省肥西县人, 工程师, 硕士, 从事农药残留、农药检测和环境有机物分析研究。

Tel: 0551-65854938/18656013686 E-mail: wanyuchem@163.com

提供。

1.2 色谱操作条件

不锈钢色谱柱 Waters XBridge™ C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); A 泵: 乙腈 0.75 mL/min; B 泵: 水 0.25 mL/min; 柱温: 35℃; 检测波长: 230 nm; 进样量: 20 μL。保留时间: 氟唑菌酰胺约为 6.2 min (见图 1、图 2)。



图 1 氟唑菌酰胺标样溶液高效液相色谱图



图 2 氟唑菌酰胺原药高效液相色谱图

1.3 标样溶液的配制

准确称取氟唑菌酰胺标准品 0.007 5 g (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 棕色容量瓶中, 加入适量乙腈, 振荡溶解后稀释至刻度, 摇匀备用。

1.4 试样溶液的配制

准确称取氟唑菌酰胺原药 0.007 5 g (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 棕色容量瓶中, 加入适量乙腈, 振荡溶解后稀释至刻度, 摇匀备用。

1.5 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, 当相邻 2 针的相对响应值变化 < 1.0% 时, 即可按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样进行测定。

1.6 计算

将测得的 2 针试样溶液及试样溶液前后 2 针标样溶液中的氟唑菌酰胺峰面积分别进行平均。原药样品中氟唑菌酰胺的质量分数 $w(\%)$ 按下式计算^[3]。

$$w/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A_1 —标样溶液中氟唑菌酰胺的峰面积平均值; A_2 —试样溶液中氟唑菌酰胺的峰面积平均值; m_1 —标准品的质量/g; m_2 —试样的质量/g; P —标准品中氟唑菌酰胺的质量分数/%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

通过 LC-20A 高效液相色谱仪的数据采集功能, 对氟唑菌酰胺进行扫描, 获得其紫外波长吸收图^[4] (图 3)。从图中可以看出, 氟唑菌酰胺在 190~200 nm 附近有最大吸收, 在 230 nm 处有较大吸收峰。但在 190~200 nm 波长下, 溶剂的干扰比较明显。为减少干扰, 选择检测波长为 230 nm。依据氟唑菌酰胺的理化性质, 选择乙腈+水作为流动相。

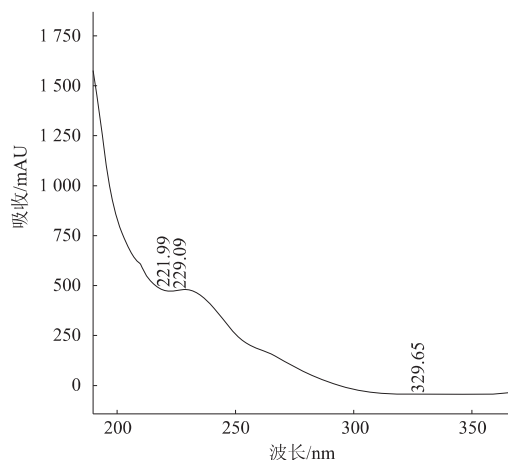


图 3 氟唑菌酰胺紫外吸收图

2.2 液相色谱柱的选择

分别选取 Waters XBridge™ C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱、Welch ultimate Polar-RP C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱、Thermo Hypersil Gold C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱、Shimadzu Wondasil C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱、AkzoNbel Kromsail C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱对氟唑菌酰胺进行分离实验 (见图 4)。从图中可以看出, 在流速为 1.0 mL/min, 流动相 V (乙腈): V (水) = 75:25 时, 使用 Waters XBridge™ C₁₈ 不锈钢柱, 氟唑菌酰胺与杂质能得到很好的分离, 且峰形尖锐、对称, 基线平稳。因此选择 Waters XBridge™ C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱作为定量分析色谱柱使用^[5]。

2.3 方法的线性相关性实验

准确称取标准品 0.075 0 g (精确至 0.000 2 g) 于 25 mL 棕色容量瓶中, 用乙腈溶解, 定容, 摇匀备用。

配制0.05~1.0 g/L系列质量浓度的氟唑菌酰胺标样溶液。按1.2色谱操作条件进行分析,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线(见图5)。线性回归方程为 $y=6\,838\,123x+6\,523$,相关系数为0.999 7。

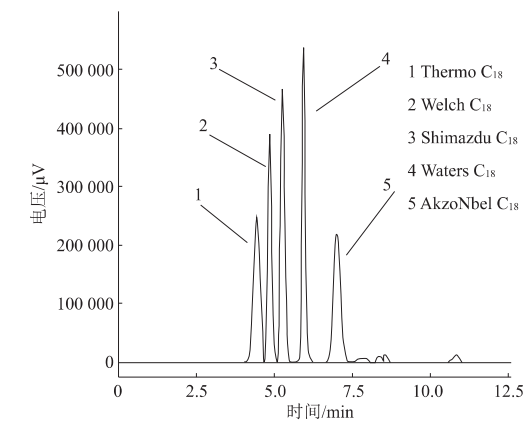


图 4 不同色谱柱的高效液相对比色谱图

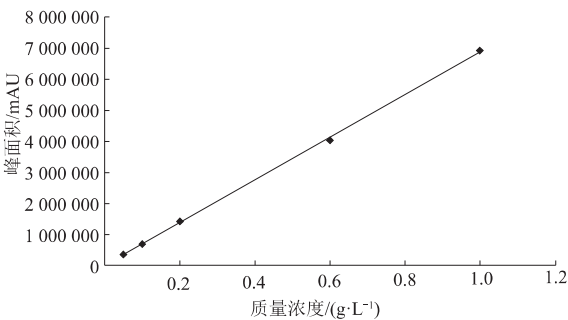


图 5 氟唑菌酰胺线性关系图

2.4 方法的精密度实验

对同一试样平行测定5次。得到方法的标准偏差为0.12,变异系数为0.12%(见表1)。

2.5 方法的准确度实验

在已知含量的试样中加入一定量标准品进行

回收率的测定,重复5次,得到氟唑菌酰胺的回收率为98.63%~101.21%(见表2)。

表 1 精密度实验结果

有效成分	质量分数/%					标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5		
氟唑菌酰胺	97.20	97.30	97.40	97.20	97.50	0.12	0.12

表 2 准确度实验测定数据

序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
1	7.53	7.62	101.21	99.84
2	7.57	7.53	99.45	
3	7.59	7.56	99.67	
4	7.56	7.58	100.23	
5	7.57	7.47	98.63	

3 结论

本实验建立了高效液相色谱法检测氟唑菌酰胺原药含量的分析方法。实验结果表明,氟唑菌酰胺在测试质量浓度范围内线性关系良好。方法具有较高的准确度和精密度,且操作简单、快速,是企业生产质量控制和应用研究中较为实用的分析方法。

参考文献

[1] Tomlin C D S. The e-Pesticide Manual [DB/CD]. 16th ed. Brighton: British Crop Production Council, 2011: 433.
[2] 仇是胜, 柏亚罗. 琥珀酸脱氢酶抑制剂类杀菌剂的研发进展 () [J]. 现代农药, 2015, 14 (1): 1-7; 20.
[3] 陈铁春, 李国平, 赵永辉, 等. 农药分析手册. 北京: 化学工业出版社, 2014.
[4] 张晓彤. 液相色谱检测方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[5] 汪正范. 色谱定性与定量 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

(责任编辑: 柏亚罗)

(上接第 17 页)

国内农药登记为例,目前农药登记的理化性质要求中,只要求写出环境温度和选用的仪器设备。本文的研究表明,转子、转速和温度对黏度值的测定均具有一定的影响。因此建议对测定条件的描述尽量详细化,增加测试生产温度和实际使用温度2个温度的黏度值,并说明测试时选用的转子和转速等。

参考文献

[1] 沈娟. 农药悬浮剂流变学特性及贮存物理稳定性研究 [D]. 北京:

中国农业科学研究院, 2008.

[2] 陈惠钊. 黏度测量 [M]. 北京: 中国计量出版社, 1994.
[3] 李必超, 马连山. 黏度测量的几种方法 [J]. 石油仪器, 2004, 18 (3): 57-58.
[4] 董刚, 陈丽君, 冷健. 旋转式黏度计综述 [J]. 自动化博览, 2007 (2): 68-70.
[5] 中华人民共和国农业部种植业管理司. NY/T 1860.21—2010农药理化性质测定试验导则 第21部分: 黏度 [S]. 北京: 中国农业出版社, 2010.

(责任编辑: 顾林玲)