

◆ 农药分析 ◆

7%咪鲜·吡虫啉悬浮种衣剂高效液相色谱 分析方法研究

马 克, 黄秀秀, 戴色琴, 倪登辉

(美丰农化有限公司 浙江温州 325011)

摘要:采用高效液相色谱,以甲醇和水(pH值3.0)为流动相,使用Shim-pack VP-ODS C₁₈不锈钢柱和二极阵列检测器,在235 nm波长下测定7%咪鲜·吡虫啉悬浮种衣剂中有效成分质量分数。吡虫啉和咪鲜胺标准偏差分别为0.020和0.011,变异系数分别为0.40%和0.57%,平均回收率分别为99.88%和99.73%,线性相关系数均为1.000 0。

关键词:吡虫啉;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.1671-5284.2017.03.009

Analysis Method of Prochloraz + Imidacloprid 7% FS by HPLC

MA Ke, HUANG Xiu-xiu, DAI Se-qin, NI Deng-hui

(Zhejiang Maifon Agricultural Chemicals Co., Ltd., Zhejiang Wenzhou 325011, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of prochloraz + imidacloprid 7% FS was described by HPLC, using methanol and water as mobile phase, on Shim-pack VP-ODS C₁₈ column at 235 nm wavelength. The results showed that the standard deviations of imidacloprid and prochloraz were 0.020 and 0.011, the variation coefficients were 0.40% and 0.57%, the average recoveries were 99.88% and 99.73%, respectively.

Key words: imidacloprid; prochloraz; HPLC; analysis

吡虫啉(imidacloprid)为新烟碱类杀虫剂,其作用方式新颖,选择性高,具有高效、广谱的杀虫活性。自1991年吡虫啉投入市场以来,其已覆盖全球几乎所有国家,用于160多种作物。吡虫啉具有内吸性,因此,种子处理、土壤处理和叶面喷雾皆可^[1-2]。咪鲜胺(prochloraz)为咪唑类杀菌剂,其低毒、高效,对子囊菌和半知菌引起的多种病害有效^[3]。将吡虫啉和咪鲜胺复配,扩大了防治谱,病虫兼治,对水稻恶苗病和水稻蓟马有良好的防治效果。两者复配悬浮种衣剂的分析方法未见公开报道。本文建立了在同一液相色谱条件下,同柱分离吡虫啉和咪鲜胺的方法。该方法操作简单、快速,重现性好。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲醇(色谱纯)、水(新制2次蒸馏水)、冰乙酸(分析纯);吡虫啉标样(98.5%)、咪鲜胺标样(98.7%),上海市农药研究所;7%咪鲜·吡虫啉悬浮种衣剂(2%咪鲜胺+5%吡虫啉),由美丰农化有限公司提供。

Shimadzu LC-20A高效液相色谱仪,具有二极阵列检测器,日本岛津公司;Shimadzu LC-Solution色谱工作站;色谱柱:Shim-pack VP-ODS C₁₈不锈钢柱(150 mm×4.6 mm 5 μm);过滤器:滤膜孔径0.45 μm;AE 240电子天平;SK3200LH型超声波振荡器。

收稿日期:2016-10-11

作者简介:马克(1988—),男,浙江省温州市人,助理工程师。研究方向:农药分析与检测。E-mail: 50568491@qq.com

1.2 液相色谱操作条件

流动相:甲醇+水(用冰乙酸调至pH值3.0),体积比75:25;流速:1.0 mL/min;检测波长:235 nm;进样量:5 μ L。保留时间:吡虫啉约2.0 min、咪鲜胺约7.7 min(色谱图如图1、图2)。



图1 吡虫啉、咪鲜胺标样 HPLC 谱图

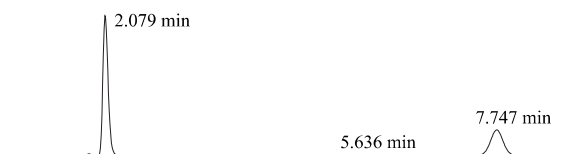


图2 7%咪鲜·吡虫啉悬浮种衣剂 HPLC 谱图

1.3 测定及计算

1.3.1 溶液配制

称取吡虫啉标样约0.030 g、咪鲜胺标样约0.012 g(均精确至0.000 2 g),置于50 mL容量瓶中,甲醇稀释至刻度,超声15 min,冷却至室温,用45 μ m滤膜过滤,得标样溶液。

称取约0.62 g(精确至0.000 2 g)试样于50 mL容量瓶中,甲醇稀释至刻度,超声15 min,冷却至室温,用45 μ m滤膜过滤,得试样溶液。

1.3.2 测定

在1.2条件下,待仪器稳定后,注入数针标样溶液,直至相邻2针标样中有效成分峰面积相对变化<1.5%,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。

1.3.3 计算

将试样和标样溶液中吡虫啉或咪鲜胺的峰面积分别进行平均,试样中吡虫啉或咪鲜胺质量分数 $w(\%)$ 按下式计算。

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

式中: A_1 —标样溶液中,吡虫啉或咪鲜胺峰面积的平均值; A_2 —试样溶液中,吡虫啉或咪鲜胺峰面积的平均值; m_1 —标样的质量/g; m_2 —试样的质量/g; P —标样中吡虫啉或咪鲜胺的质量分数/%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

通过高效液相色谱二极管阵列检测器,对吡虫

啉和咪鲜胺标样溶液进行扫描。吡虫啉在212 nm处吸收最大,在264 nm处也有较大的吸收。咪鲜胺最大吸收波长在203 nm附近,在240 nm附近也有较大的吸收。综合两者吸收波长,并考虑溶剂干扰因素,将检测方法的波长定为235 nm。

色谱柱则选择常用的Shim-pack VP-ODS C_{18} 反相柱,并依据吡虫啉和咪鲜胺的理化性质,以甲醇和水为流动相进行实验。当以甲醇和水(体积比75:25,水用冰乙酸调至pH值为3.0)为流动相,流速为1.0 mL/min时,2种有效成分的峰形尖锐、对称,且保留时间适中,样品中2种有效成分与杂质能得到较好的分离。

2.2 分析方法精密度实验

从同一试样中称取5个样品,在1.2色谱操作条件下进行分析,结果见表1。测得吡虫啉和咪鲜胺的标准偏差值分别为0.020和0.011,变异系数分别为0.40%和0.57%。

表1 分析方法精密度实验结果

有效成分	质量分数/%						标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5	平均值		
吡虫啉	4.97	5.00	4.99	5.02	5.01	5.00	0.020	0.40
咪鲜胺	1.99	2.01	1.99	2.01	2.00	2.00	0.011	0.57

2.3 分析方法准确度实验

在已知含量的试样中加入一定量的吡虫啉和咪鲜胺标样,在1.2操作条件下进行分析,结果见表2。吡虫啉和咪鲜胺添加回收率为99.88%和99.73%。

表2 分析方法准确度实验结果

名称	序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
吡虫啉	1	30.17	30.13	99.87	99.88
	2	30.18	30.15	99.90	
	3	30.16	30.10	99.80	
	4	30.18	30.16	99.93	
	5	30.21	30.18	99.90	
咪鲜胺	1	12.05	12.01	99.67	99.73
	2	12.05	12.02	99.75	
	3	12.04	12.00	99.67	
	4	12.05	12.02	99.75	
	5	12.06	12.04	99.83	

2.4 方法的线性关系曲线

对1.3.1中配制的标样溶液进样检测,进样量分别设为1, 3, 5, 7, 9 μ L(LC-20A配备SIL-20AC自动进样器),每个进样体积设2针平行样,测定峰面积。以峰面积(mAu)为纵坐标,进样质量(μ g)为横坐标,得两者线性回归方程。吡虫啉和咪鲜胺线性回

(下转第37页)

数分别为1.46%、1.22%;

表1 方法精密度测定结果

有效成分	质量分数/%					标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5		
噁霉灵	10.26	10.08	10.49	10.34	10.23	10.28	0.151
稻瘟灵	10.21	10.38	10.15	10.46	10.29	10.30	0.125

2.5 方法准确度测定

在已知含量的20%噁霉·稻瘟灵微乳剂中,加入一定量标准品,在前述的操作条件下进行测定,计算回收率。测得噁霉灵的回收率为98.55%~101.74%,稻瘟灵的回收率为98.50%~100.67%(见表2)。

表2 方法准确度测定结果

序号	加入量/g		实测值/g		回收率/%	
	噁霉灵	稻瘟灵	噁霉灵	稻瘟灵	噁霉灵	稻瘟灵
1	0.021 7	0.020 1	0.021 4	0.019 8	98.62	98.50
2	0.024 6	0.025 3	0.024 8	0.025 2	100.81	99.60
3	0.029 7	0.029 9	0.029 5	0.030 1	99.33	100.67
4	0.034 6	0.035 2	0.034 2	0.035 0	98.55	99.43
5	0.040 2	0.040 3	0.040 9	0.040 0	101.74	99.26

3 结论

采用气相色谱程序升温法可以同时测定20%噁

霉·稻瘟灵微乳剂中噁霉灵与稻瘟灵的质量分数。该方法分离效果好,分析速度快,且准确度高,精密度好,可满足该复配制剂的分析要求,是一种行之有效的分析方法。

参考文献

- [1] 张会春. 无公害农药噁霉灵的应用 [J]. 云南农业科技, 2006 (1): 45-46.
- [2] 程运斌, 刘育清. 40%异稻·稻瘟灵乳油的气相色谱分析 [J]. 农药, 2010, 49 (8): 578-580.
- [3] 许允成, 崔丽丽, 王燕, 等. 噁霉灵在人参和土壤中的残留动态及最终残留量研究 [J]. 现代农药, 2015, 14 (1): 29-31.
- [4] 蔡柳燕, 梁春实, 魏树龙, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定蔬菜和小麦粉的噁霉灵 [J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27 (6): 643-645.
- [5] 尤青山. 气相色谱法测定大米中稻瘟灵残留量 [J]. 黑龙江农业科学, 2009 (5): 105-107.
- [6] 潘静, 马超, 徐妍, 等. 42%己唑·稻瘟灵悬浮剂的气相色谱分析 [J]. 现代农药, 2016, 15 (1): 25-27.
- [7] 刘玮玮, 慕卫, 朱炳煜, 等. 高效液相色谱法测定稻·噁乳油含量 [J]. 精细化工中间体, 2007, 37 (1): 67-68.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第34页)

归方程分别为 $y=1\ 259\ 262.549\ 4x-981.975$ (图3)和 $y=610\ 263.363\ 2x-1\ 014.925$ (图4)。两者线性相关系数(R^2)均为1.000 0。

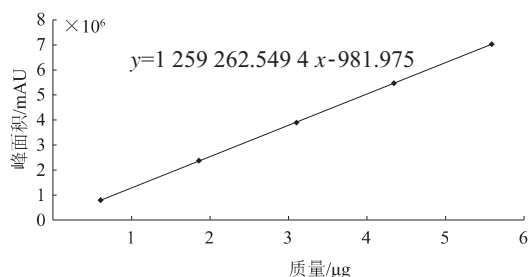


图3 吡虫啉标准曲线

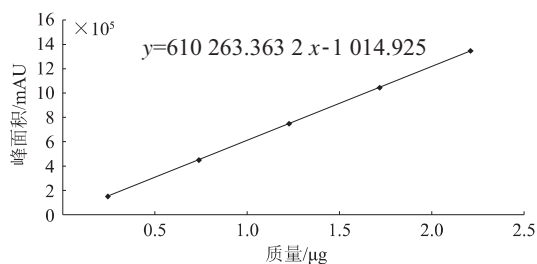


图4 咪鲜胺标准曲线

3 结论

本方法能同时测定吡虫啉和咪鲜胺含量,且所有组分在10 min内均能完全出峰,无杂峰影响。实验结果表明,本方法对吡虫啉和咪鲜胺复配制剂进行同柱分析,具有定量准确,重复性好,分析速度快,线性关系良好,操作简便等特点,是较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 华纯. 浅议吡虫啉的剂型 [J]. 现代农药, 2007, 6 (4): 11-13.
- [2] 柏亚罗. 噁虫嗪和吡虫啉伯仲之间 新烟碱类杀虫剂因其而精彩 [DB/OL]. (2016-06-15) [2016-10-11]. http://www.agroinfo.com.cn/news_detail_7134.html.
- [3] 乔琳, 侯红敏, 朱爱东, 等. 咪鲜胺在小麦田中的残留消解与膳食风险评估 [J]. 现代农药, 2015, 14 (3): 43-46.

(责任编辑:顾林玲)