

◆ 开发与分析 ◆

25%噁唑·氰氟乳油高效液相色谱分析

王娟¹, 马超¹, 张喆¹, 赵宜君², 徐军^{1,2*}, 陈昶^{1,2*}

(1. 河北中保绿农作物科技有限公司, 河北廊坊 065000; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100193)

摘要:建立高效液相色谱法,采用紫外检测器和CHIRALCE OD-H柱,以正己烷、乙醇(95:5, V/V)为流动相,在238 nm波长下进行25%噁唑·氰氟乳油中有效成分的含量测定。结果表明,噁唑酰草胺和氰氟草酯的线性相关系数分别为0.999 1和0.999 3,变异系数分别为1.03%和0.58%,平均回收率分别为99.82%、99.54%。此方法的精密度及准确度良好,均符合分析标准,可用于复配产品中的噁唑酰草胺和氰氟草酯的检测分析。

关键词:噁唑酰草胺; 氰氟草酯; 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.1671-5284.2024.01.009

Analysis of metamifop·cyhalofop-butyl 25% EC by HPLC

WANG Juan¹, MA Chao¹, ZHANG Zhe¹, ZHAO Yijun², XU Jun^{1,2*}, CHEN Chang^{1,2*}

(1. Hebei Zhongbao Green Agricultural Crop Technology Co., Ltd., Hebei Langfang 065000, China; 2. Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100193, China)

Abstract: A quantitative analysis method was introduced for the determination of metamifop·cyhalofop-butyl 25% EC by HPLC on CHIRALCE OD-H column with ultraviolet detector at 238 nm. The mobile phase was made up of *n*-hexane and ethanol (95:5, V/V). The results showed that the linear correlation coefficients of metamifop and cyhalofop-butyl were 0.9991 and 0.9993, the coefficients of variation were 1.03% and 0.58%, and the average recoveries were 99.82% and 99.54%, respectively. The precision and accuracy of the method were good. It could be used for the determination of metamifop and cyhalofop-butyl in compound products effectively.

Key words: metamifop; cyhalofop-butyl; HPLC; analysis

噁唑酰草胺 (metamifop) 由韩国东部韩农公司开发,是一种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂,能较好地防除大多数一年生禾本科杂草,对水稻田中的千金子、稗草、牛筋草和马唐等主要杂草防效良好,对水稻安全^[1-2]。

氰氟草酯 (cyhalofop-butyl) 也为芳氧苯氧丙酸酯类除草剂,具有内吸性,无土壤活性,能够有效防除水稻田中的千金子、牛筋草、马唐、看麦娘和稗草等禾本科杂草^[3]。这两种有效成分复配,具有协同增效作用,对水稻田杂草具有良好的防除效果^[4-6]。

相关学者研究了噁唑酰草胺和氰氟草酯单剂的分析检测方法。刘钰等^[7]应用高效液相色谱法对噁

唑酰草胺进行了检测。罗婧等^[8-9]采用超高效液相色谱串联质谱法和高效液相色谱法,提出了测定糙米、稻秆和稻壳中噁唑酰草胺及其代谢物残留的分析方法。刘静等^[10]采用高效液相色谱法测定了噁唑酰草胺中的光学异构体。氰氟草酯的检测分析以单一组分或与其他除草剂复配的多组分为主^[11-15]。赵莉等^[16-18]采用气质联用和高效液相色谱法对氰氟草酯进行检测分析。目前未见有关氰氟草酯和噁唑酰草胺复配产品的分析检测方法。因氰氟草酯和噁唑酰草胺均是手性化合物,*R*体为有效体,反相色谱柱及反相条件均无法对*R*体和*S*体进行分离。根据HG/T 4813—2015《氰氟草酯原药》和NY/T 4082—

收稿日期: 2023-06-08

作者简介: 王娟(1984—),女,河北保定人,硕士,工程师,主要从事农化产品检测研究。E-mail: 375382547@qq.com

通信作者: 徐军(1973—),男,北京人,硕士,副研究员,主要从事农药制剂研究。E-mail: Junxu@ippcass.cn

共同通信作者: 陈昶(1971—),男,江西弋阳人,硕士,研究员,主要从事农药应用研究。E-mail: xsfz@zhongbaony.com

2022《噁唑酰草胺原药》的指导原则:正相条件,CHIRALCE OD-H对氰氟草酯和噁唑酰草胺的*R*体和*S*体能够有效分离,准确定量。本文应用高效液相色谱,选择CHIRALCE OD-H色谱柱,同时对噁唑酰草胺和氰氟草酯复配制剂进行分析,拓宽了分析方法,提高了检测速度,适用于质量控制及相关分析方法研究。

1 试验部分

1.1 试剂和溶液

乙醇、正己烷,色谱级,科密欧化学试剂有限公司;氰氟草酯标样(质量分数98.6%)和噁唑酰草胺标样(质量分数97.2%),沈阳化工研究院;25%噁唑·氰氟乳油(噁唑酰草胺10%,氰氟草酯15%),浙江天一生物科技有限公司。

1.2 仪器

LC-20A高效液相色谱仪,色谱工作站,具有可变波长紫外检测器,岛津制作所;色谱柱:250 mm × 4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱,内填CHIRALCE OD-H, 5 μm(或同等效果色谱柱),Daicel Chemical Industries, Ltd.;过滤器:滤膜孔径约0.45 μm,上海密粒膜分离技术有限公司;AL104电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;KQ500DB超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司;微量进样器。

1.3 色谱操作条件

流动相:正己烷+乙醇(体积比95:5);检测波长为238 nm;进样量为5 μL;柱温为35℃;流速为1.0 mL/min。出峰时间:噁唑酰草胺约16.0 min,氰氟草酯约21.6 min(图1)。

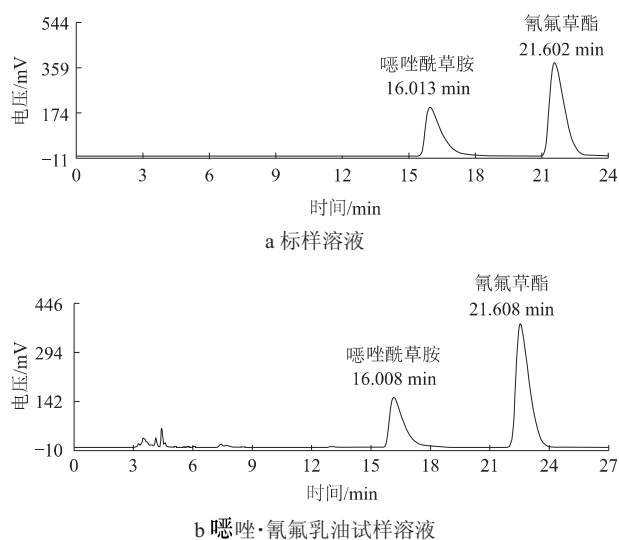


图1 液相色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 标样溶液制备

称取0.13 g(精确至0.000 2 g)噁唑酰草胺标样、0.2 g(精确至0.000 2 g)氰氟草酯标样于同一50 mL具塞容量瓶中,用流动相溶解,超声振荡10 min,冷却至室温,用流动相定容至刻度,摇匀备用。用移液管移取上述溶液5 mL于50 mL容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

1.4.2 试样溶液制备

称取1.3 g(准确至0.000 2 g)乳油试样置于50 mL具塞容量瓶中,用流动相溶解,超声振荡10 min,冷却至室温,用流动相定容至刻度,摇匀备用。用移液管移取上述溶液5 mL于50 mL容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀。

1.4.3 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定之后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针噁唑酰草胺(氰氟草酯)峰面积相对变化小于1.0%,然后依照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行分析。

1.4.4 计算

试样中有效成分质量分数 $w(\%)$ 计算公式为:

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

式中: w 为试样中有效成分质量分数,%; A_1 为标样溶液中噁唑酰草胺(氰氟草酯)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中噁唑酰草胺(氰氟草酯)峰面积的平均值; m_1 为噁唑酰草胺(氰氟草酯)标样的质量,g; m_2 为试样的质量,g; P 为噁唑酰草胺(氰氟草酯)标样的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

对噁唑酰草胺和氰氟草酯标样溶液进行紫外扫描(图2)。在238 nm波长处,噁唑酰草胺和氰氟草酯均有较强的吸收值,同时各杂质吸收值很小,且流动相无吸收。兼顾两者吸收值,选择238 nm作为检测波长。

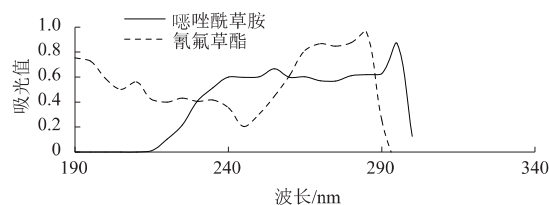


图2 紫外吸收光谱

2.2 流动相的选择

依据噁唑酰草胺、氰氟草酯的理化性质,选择较为合适的流动相。通过对不同的溶剂及多种流动相配比进行试验,发现以正己烷+乙醇(体积比为 95:5)为流动相时,各组分均能获得较好的分离,峰形对称,基线平稳。

2.3 分析方法的线性相关性

在高效液相色谱条件下,分别对制备的5个不同质量浓度的标样溶液进行检测。横坐标为噁唑酰草胺(氰氟草酯)的质量浓度,纵坐标为峰面积,绘制标准曲线,结果见表1。噁唑酰草胺线性方程为 $y=29.481x+142.81$,相关系数 R^2 为0.999 1;氰氟草酯线性方程为 $y=43.449x+190.7$,相关系数 R^2 为0.999 3。两者线性关系良好。

表 1 方法的线性相关性测定结果

序号	噁唑酰草胺		氰氟草酯	
	质量浓度/(mg/L)	峰面积/AU	质量浓度/(mg/L)	峰面积/AU
1	85.54	2 563	134.10	122 586
2	171.07	5 229	268.19	202 546
3	256.61	7 779	402.29	513 167
4	342.14	10 358	536.38	722 546
5	427.68	12 607	670.48	902 453

2.4 分析方法精密度的测定

从同一个批次25%噁唑·氰氟乳油样品中准确称取5个样品,流动相定容超声后,对试样进行高效液相色谱测定。噁唑酰草胺和氰氟草酯标准偏差分别为0.11、0.09,变异系数分别为1.03%、0.58%(表2)。

表 2 精密度试验测定结果

有效成分	质量分数/%						标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5	平均值		
噁唑酰草胺	10.32	10.05	10.11	10.20	10.23	10.18	0.11	1.03
氰氟草酯	15.13	15.30	15.31	15.21	15.13	15.22	0.09	0.58

2.5 方法准确度的测定

在制剂空白中添加2种有效成分,配制5个制剂样品,用流动相定容超声后,对噁唑酰草胺和氰氟草酯进行液相色谱分析。得到噁唑酰草胺和氰氟草酯的平均加标回收率分别为99.82%、99.54%(表3)。

表 3 准确度试验测定结果

有效成分	序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%
噁唑酰草胺	1	253.23	253.02	99.92
	2	256.21	256.30	100.04
	3	255.34	255.68	100.13
	4	253.62	252.15	99.42
	5	258.54	257.50	99.60
氰氟草酯	1	400.28	400.12	99.96
	2	402.13	399.64	99.38
	3	401.58	399.24	99.42
	4	400.75	398.45	99.43
	5	403.39	401.41	99.51

3 结论

本文采用高效液相色谱法同时检测噁唑酰草胺、氰氟草酯的质量分数,在一定范围内方法具有较好的线性关系,精密度较高,具有较好的准确度,可作为噁唑酰草胺和氰氟草酯复配制剂较理想的检测方法。

参考文献

[1] 田俊杰,孙明胜,朱恒营,等.噁唑酰草胺的稳定性影响因素[J].当代化工研究,2022(17): 35-37.

[2] 倪登辉,戴色琴,毕立国,等.15%噁唑酰草胺·五氟磺草胺可分散油悬浮剂的配方研究[J].农药科学与管理,2019,40(8): 37-41.

[3] 李秉华,王贵启,师志刚,等.谷子和杂草对氰氟草酯的敏感性[J].作物杂志,2022(4): 262-266.

[4] ZHU X M, DENG H F, TAN X S, et al. Control effects of mixture of metamifop and cyhalofop-butyl on annual weeds barnyard grass in direct-seeding paddy field[J]. Agricultural Science & Technology, 2022, 23(1): 24-27.

[5] 夏仕龙,左桂英,孙俊铭.10%噁唑酰草胺·氰氟草酯乳油防除直播水稻田禾本科杂草效果研究[J].安徽农学通报,2019,25(15): 105-106.

[6] 庄治国,胡尊纪,高德良,等.噁唑酰草胺和氰氟草酯复配对直播水稻田一年生禾本科杂草的研究与应用[J].山东化工,2019,48(12): 38-40.

[7] 刘钰,韩增瑞,冯义志,等.10%噁唑酰草胺乳油高效液相色谱分析[J].山东化工,2017,46(21): 88-89.

[8] 罗婧,施海燕,彭文涛,等.噁唑酰草胺及其代谢物的残留分析方法[J].江苏农业学报,2010,26(1): 187-191.

[9] 王晓玉,戈大庆,潘金菊,等.噁唑酰草胺和氰氟草酯在水稻中的残留及膳食风险评估[J].农药科学与管理,2021,42(1): 39-44.

(下转第 83 页)

理、种子处理,也可用于土壤处理,具有活性高、安全性好、杀虫谱广、持效期长等特点,对刺吸式害虫有良好的防效^[19-20]。70%噻虫嗪种子处理可分散粉剂拌种防治小麦蚜虫,对苗蚜、穗蚜防效较好,药效持久,且对小麦生长安全^[21]。试验结果表明,每10 kg种子用20、30、40 g的70%噻虫嗪种子处理可分散粉剂拌种对大麦发芽无影响,对大麦蚜虫防治效果较好,且持效期长,达4个月,同时对大麦具有增产作用,增产率8.6%~16.9%。对有效穗、穗实粒数和千粒重等大麦产量构成三因素具有促进作用,有效穗增加2万~18.5万穗/hm²,穗粒数增加0.5~1.3粒,千粒重增加1.5~3 g。生产中,每10 kg种子宜采用70%噻虫嗪种子处理可分散粉剂30~40 g拌种防治大麦蚜虫。

参考文献

- [1] 潘明真,张毅,曹贺贺,等.我国主要农作物蚜虫生物防治的研究进展、应用与展望[J].植物保护学报,2022,49(1):146-172.
- [2] 王晓娥,牛国阳.咸阳市小麦主要病虫害的发生及综合防治技术[J].陕西农业科学,2014,60(2):110-112.
- [3] 柏新姊,范治军,何香竹.玉米主要病虫害综合防治技术[J].四川农业科技,2009(9):36-37.
- [4] 江新平.小麦蚜虫的表现症状及防治技术[J].种业导刊,2019(9):20-21.
- [5] 唐平华,陈国平,朱明库,等.蚜虫防治技术研究进展[J].植物保护,2013,39(2):5-12.
- [6] 李巧玲.蚜虫暴发的原因及防治措施[J].河南农业,2022(1):33.
- [7] 王华,李金叶,陈茂娟.4种药剂防治小麦蚜虫田间药效对比试验[J].安徽农学通报,2018,24(13):70-71.
- [8] 赵加涛,刘猛道,杨向红,等.噻虫·咯·霜灵FS拌种对大麦蚜虫防治效果及增产作用研究[J].现代农药,2017,16(4):53-56.
- [9] 赵加涛,刘猛道,付正波,等.噻虫嗪FS拌种对大麦蚜虫防治效果及增产作用研究[J].现代农药,2018,17(4):47-49.
- [10] 董雪凌.3种杀虫剂对小麦蚜虫防治效果比较[J].农业科技通讯,2021(9):126-127.
- [11] 朱桂明,顾雪梅,宋燕.35%噻虫嗪悬浮种衣剂防治小麦蚜虫田间药效试验简报[J].上海农业科技,2016(4):121-122.
- [12] 罗兰,李新杰,袁忠林.5种杀虫剂对小麦蚜虫的毒力测定及田间药效试验[J].农药,2014,53(10):756-758.
- [13] 刘爱芝,李素娟,韩松.吡虫啉拌种对小麦蚜虫的控制效果及增产作用研究初报[J].河南农业,2005(11):63-64.
- [14] 陈德福,杨林,龙向祥,等.拌种减药增效技术对水稻病虫害防控的影响[J].植物医学,2023,2(3):65-72.
- [15] 祁勇.几种拌种剂对小麦病虫害及产量的影响[J].种子世界,2018(6):52-53.
- [16] 高新国,高宇溥,杨正生,等.种衣剂对小麦蚜虫的防治效果研究[J].安徽农业科学,2022,50(2):154-156.
- [17] 李福军.40%噻虫嗪悬浮种衣剂拌种防治玉米蚜虫药效试验[J].种子世界,2018(6):32-33.
- [18] 刘爱芝,韩松,郭小奇,等.3代新烟碱类杀虫剂对小麦蚜虫的防治效果比较[J].河南农业科学,2017,46(9):83-87.
- [19] 都振宝,苗进,武子清,等.新烟碱类杀虫剂拌种对麦蚜田间防效及药剂残留动态分析[J].应用昆虫学报,2011,48(6):1682-1687.
- [20] 高占林,党志红,李耀发,等.吡虫啉拌种量对小麦蚜虫的防治效果及其在小麦籽粒中的残留研究[J].河北农业科学,2011,15(10):57-59.
- [21] 王莹洁.70%噻虫嗪种子处理可分散粉剂防治小麦蚜虫田间药效试验[J].现代农业科技,2018(13):108.

(编辑:胡新宇)

(上接第64页)

- [10] 刘静,白巧秀,李刚,等.RP-HPLC法分离噻唑啉草胺对映异构体[J].农药,2022,61(6):420-422.
- [11] 邵海军,朱传明.10%氟氟草酯乳油的反相高效液相色谱测定[J].安徽化工,2010,36(2):64-66.
- [12] 赵莉,JILISA K M,朱国念.10%氟氟草酯乳油的高效液相色谱分析[J].农药,2001,40(3):14.
- [13] 李向阳,倪立霞,姜士聚,等.9%噻呋·氟氟草乳油高效液相色谱分析[J].农药,2019,58(11):816-818.
- [14] 魏晓林,刘梅凤,魏方林,等.10%氟氟·精唑可湿性粉剂的高效液相色谱分析[J].现代农药,2014,13(4):25-27.
- [15] 马克,戴色琴,夏雪艳,等.五氟磺草胺·氟氟草酯11.5%悬浮剂高效液相色谱分析方法的研究[J].中国农业信息,2014(7):133.
- [16] 赵莉,朱国念,姜忠涛.氟氟草酯及其代谢物在稻田、土壤和稻株中的残留分析方法[J].分析化学,2003,31(2):163-166.
- [17] 刘长令.世界农药大全:除草剂卷[M].北京:化学工业出版社,2002:219-220.
- [18] 赵莉.氟氟草酯在稻田生态系统中的降解研究[D].杭州:浙江大学,2001.

(编辑:胡新宇)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

编辑部电话:025-86581148 QQ:966491600 联系人:靳红华