

◆ 开发与分析 ◆

42% 2甲·苯唑酮·莠去津可分散油悬浮剂的 液相色谱分析

牛海林, 武丽芬, 谢 欢, 高梦琪, 谷红玲

(河北省农药检定监测总站, 石家庄 050000)

摘要:建立了高效液相色谱法测定42% 2甲·苯唑酮·莠去津可分散油悬浮剂的方法。采用C₁₈反相色谱柱,以甲醇+乙腈+氨水溶液(体积比44:44:12)为流动相,对试样中苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津进行分离,经二极管阵列或紫外检测器检测,外标法定量。结果表明:苯唑草酮、2甲4氯异辛酯、莠去津的线性相关系数分别为0.999 72、0.999 98、0.999 95,分析方法标准偏差分别为0.019、0.153、0.071;相对标准偏差分别为0.969%、0.602%、0.470%;平均回收率分别为98.44%、100.77%、100.44%。

关键词:苯唑草酮;2甲4氯异辛酯;莠去津;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.1671-5284.2024.03.011

Analysis of MCPA-isooctyl + topramezone + atrazine 42% OD by HPLC

NIU Hailin, WU Lifan, XIE Huan, GAO Mengqi, GU Hongling

(Hebei Provincial Pesticide Testing and Monitoring Station, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: A HPLC method for quantitative determination of MCPA-isooctyl + topramezone + atrazine 42% OD was established. The samples were separated by C₁₈ reversed phase column using methanol + acetonitrile + ammonia solution (volume ratio of 44:44:12) as mobile phase, detected by DAD or UV detector, and quantitated by external standard method. The results showed that the linear correlations of topramezone, MCPA-isooctyl and atrazine were 0.999 72, 0.999 98 and 0.999 95, the standard deviations were 0.019, 0.153 and 0.071, the relative standard deviations were 0.969%, 0.602% and 0.470%, and the average recoveries were 98.44%, 100.77% and 100.44%.

Key words: topramezone; MCPA-isooctyl; atrazine; HPLC; analysis

42% 2甲·苯唑酮·莠去津可分散油悬浮剂为复配制剂,配方筛选报告和药效报告显示,苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津最佳配比为2:15:25(质量比),在此配比下,可有效防除玉米田一年生杂草。目前,在我国农药产品质量分析中,苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津分别采用不同方法检测。莠去津采用国家标准方法测定,使用气相色谱仪氢火焰离子化检测器检测^[1];姜宜飞等^[2]采用液相色谱法检测苯唑草酮原药,以甲醇+乙酸铵水溶液为流动相,使用C₁₈色谱柱和紫外检测器在255 nm波长下检测;关于农药产品中2甲4氯异辛酯检测的报道较少,一

些企业标准中采用乙腈+水为流动相,使用C₁₈色谱柱和紫外检测器在230 nm波长下检测。本文建立了利用高效液相色谱法在同一色谱条件下同时测定42% 2甲·苯唑酮·莠去津可分散油悬浮剂中3种有效成分苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津的分析方法,方法简捷、快速、准确、实用,可用于生产企业进行质量控制和农药管理部门进行质量监管。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

安捷伦1100高效液相色谱仪,二极管阵列或紫

收稿日期:2023-06-01

作者简介:牛海林,女,农艺师,主要从事农药登记、生产、经营许可技术审查等工作。E-mail:15230501@qq.com

外检测器;电子天平:感量0.01 mg。甲醇:色谱纯;乙腈:色谱纯;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):26%~30%,分析纯;新蒸2次蒸馏水;氨水溶液:氨水:水(体积比1:300);苯唑草酮标准品(质量分数99.0%)、2甲4氯异辛酯标准品(质量分数98.0%)和莠去津标准品(质量分数99.0%)。

1.2 色谱条件

色谱柱:不锈钢柱(250 mm×4.6 mm),内装WonCract ODS-2 C_{18} 填料;柱温:30℃;流动相:甲醇+乙腈+氨水溶液(体积比44:44:12);流动相流速:0.80 mL/min;进样体积:5 μL ;检测波长:225 nm。保留时间:苯唑草酮约2.1 min、莠去津约4.6 min、2甲4氯异辛酯约14.4 min。

在上述色谱操作条件下,42% 2甲·苯唑酮·莠去津可分散油悬浮剂典型液相色谱图见图1。

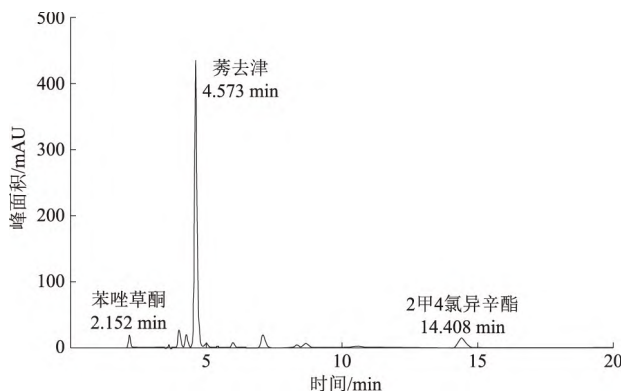


图1 42% 2甲·苯唑酮·莠去津可分散油悬浮剂液相色谱图

1.3 操作步骤

1.3.1 标样溶液的配制

苯唑草酮母液:准确称取苯唑草酮标准品约0.02 g(准确至0.02 mg)于50 mL容量瓶中,用甲醇溶解,定容至刻度,摇匀,备用。

混合标准品储备母液:准确称取莠去津标准品约0.029 g(准确至0.02 mg)、2甲4氯异辛酯标准品约0.017 g(准确至0.02 mg)于50 mL容量瓶中,用移液管准确加入苯唑草酮母液5 mL,甲醇溶解,定容,摇匀,备用。

用移液管准确移取混合标准品储备母液5 mL于50 mL容量瓶中,用甲醇定容,摇匀,备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取试样0.10 g(精确至0.02 mg)于50 mL容量瓶中,用甲醇溶解,在超声波清洗器上振荡10 min,使供试物全部溶解,冷却至室温,用甲醇定容摇匀,再用0.45 μm 滤膜过滤。用移液管准确移取上述溶液5 mL于50 mL容量瓶中,用甲醇定容,摇匀,备用。

1.3.3 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,计算各针响应值,直至相邻2针响应值相对变化小于1.2%,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样测定。

1.3.4 计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中的苯唑草酮(2甲4氯异辛酯、莠去津)峰面积分别进行平均。试样中苯唑草酮(2甲4氯异辛酯、莠去津)的质量分数 $w(\%)$ 按式(1)计算。

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

式中: A_1 为标样溶液中苯唑草酮(2甲4氯异辛酯、莠去津)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中苯唑草酮(2甲4氯异辛酯、莠去津)峰面积的平均值; m_1 为苯唑草酮(2甲4氯异辛酯、莠去津)标样的质量,g; m_2 为试样的质量,g; P 为标准品中苯唑草酮(2甲4氯异辛酯、莠去津)的质量分数,%; K 为稀释因子(苯唑草酮、2甲4氯异辛酯、莠去津分别为0.1、1.0和1.0)。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

使用二极管阵列检测器对苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津进行扫描,得到苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津的紫外吸收光谱图(图2)。3种农药的最小峰纯度相似度分别为999.771、999.890、997.440,未检测到干扰成分。苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津在225 nm处均有较大吸收,且无杂质干扰,故选用225 nm为苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津的检测波长。

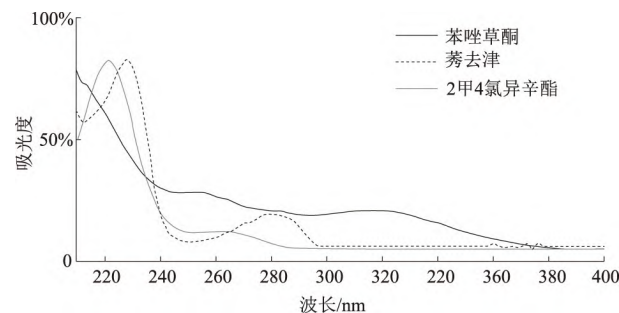


图2 苯唑草酮、莠去津、2甲4氯异辛酯的紫外吸收光谱图

2.2 方法的精密度测定

称取同一样品,按上述方法平行测定5次,计算标准偏差和相对标准偏差。经统计,苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津的标准偏差分别为0.019、0.153

和0.071; 相对标准偏差分别为0.969%、0.602%和 0.470%(表1)。

表 1 精密度测定结果

有效成分	质量分数/%						标准偏差	相对标准偏差/%
	1	2	3	4	5	平均值		
苯唑草酮	1.949	1.947	1.956	1.978	1.990	1.964	0.019	0.969
2甲4氯异辛酯	25.209	25.499	25.578	25.435	25.278	25.400	0.153	0.602
莠去津	15.019	15.100	15.139	15.079	15.209	15.109	0.071	0.470

2.3 方法的准确度测定

采用加标回收法, 在已知质量分数的样品中加入一定量的混合标样溶液, 进行5次重复测定, 结果

见表2。结果表明, 苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津的平均回收率分别为98.44%、100.77%、100.44%, 满足农药产品质量分析方法对准确度的要求^[3]。

表 2 准确度测定结果

序号	苯唑草酮				莠去津				2甲4氯异辛酯			
	加入量/ mg	测得量/ mg	回收率/ %	平均回 收率/%	加入量/ mg	测得量/ mg	回收率/ %	平均回 收率/%	加入量/ mg	测得量/ mg	回收率/ %	平均回 收率/%
1	2.162	2.123	98.20		27.620	27.856	100.85		16.594	16.755	100.97	
2	2.163	2.123	98.15		27.747	27.676	99.74		16.386	16.507	100.74	
3	2.173	2.133	98.16	98.44	27.772	28.005	100.24	100.44	16.685	16.832	100.88	100.77
4	2.178	2.155	98.94		27.725	27.842	100.42		16.613	16.737	100.75	
5	2.157	2.130	98.75		27.780	28.405	100.95		16.450	16.533	100.50	

2.4 分析方法线性相关性的测定

准确称取莠去津标准品0.028 93 g、2甲4氯异辛酯标准品0.016 90 g于50 mL容量瓶中, 用移液管准确加入5 mL 1.3.1中配制的苯唑草酮母液, 甲醇溶解, 定容, 摇匀得混合标准品储备液; 分别移取2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL混合标准品储备液于5个50 mL容量瓶中, 甲醇稀释至刻度, 得到系列标样溶液。待仪器稳定后, 取系列标样溶液在上述操作条件下进样分析, 每个标样溶液进样2针, 记录峰面积。以标样溶液质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。苯唑草酮线性回归方程为 $y=16.666\ 6x+3.400\ 5$, 相关系数0.999 72; 莠去津线性回归方程为 $y=53.208\ 1x+30.785\ 9$, 相关系数0.999 95; 2甲4氯异辛酯线性回归方程为 $y=8.661\ 8x-1.986\ 8$, 相关系数0.999 98。

2.5 方法灵敏度和适应性分析

42% 2甲·苯唑草酮·莠去津可分散油悬浮剂中, 苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津质量比为2 : 15 : 25, 3种有效成分含量相差很大, 尤其是苯唑草酮与莠去津的质量之比小于1 : 10。由图1看出, 苯唑草酮、2甲4氯异辛酯的响应值远小于莠去津。苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津在上述色谱条件下得到了很好的分离, 保留时间相差较大, 苯唑草酮和2

甲4氯异辛酯的定量分析结果不会受到莠去津的影响。由方法的准确度试验数据可知, 该方法灵敏度符合要求, 适用于42% 2甲·苯唑草酮·莠去津可分散油悬浮剂中3种有效成分苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津的同时测定。

3 结论

本文通过对苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津检测波长的筛选, 确定了采用高效液相色谱法, 在同一色谱条件下同时测定42% 2甲·苯唑草酮·莠去津可分散油悬浮剂中苯唑草酮、2甲4氯异辛酯和莠去津3种有效成分的分析方法。该方法线性关系良好, 精密度和准确度高, 且简便易行, 可广泛应用于农药生产企业的质量控制和农药管理部门的质量监管。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 莠去津原药: GB/T 22606—2008 [S]. 北京: 中国标准化出版社, 2008.

[2] 姜宜飞, 薄瑞, 于荣. 苯唑草酮原药高效液相色谱分析方法研究 [J]. 农药科学与管理, 2012, 33 (1): 39-40.

[3] 中华人民共和国农业部. 农药产品质量分析方法确认指南: NY/T 2887—2016[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.

(编辑: 顾林玲)