◆ 开发与分析 ◆

33%苯醚甲环唑·萎锈灵悬浮种衣剂高效液相色谱分析

陈文杰,车春花,李 军,沈东华,徐新晔

(溧阳中南化工有限公司,江苏溧阳 213300)

摘要:本文采用高效液相色谱法建立了一种测定33%苯醚甲环唑·萎锈灵悬浮种衣剂中有效成分含量的分析方法。以乙腈、水和醋酸(80∶19.5∶0.5,*V*/*V*/*V*)为流动相,用紫外检测器定量测定混剂中苯醚甲环唑和萎锈灵的含量。本方法的线性相关系数均为0.999 7,R^2均大于0.999;平均回收率分别为100.6%和100.4%;标准偏差分别为0.024 1%、0.101 1%;变异系数分别为0.758%和0.334%。该方法精密度和准确度高,线性相关性好,适用于33%苯醚甲环唑·萎锈灵悬浮种衣剂的定量分析。

关键词:苯醚甲环唑;萎锈灵;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.1671-5284.2022.04.006

Analysis of 33% Difenoconazole·Carboxin FSC by HPLC

CHEN Wenjie, CHE Chunhua, LI Jun, SHEN Donghua, XU Xinye

(Liyang Zhongnan Chemical Co., Ltd., Jiangsu Liyang 213300, China)

Abstract: This study aimed to establish an analytical method for the determiniation of the content of active constituents in 33% difenoconazole·carboxin FSC by HPLC. Acetonitrile, water and acetic acid (80:19.5:0.5, *V*/*V*/*V*) were used as the mobile phase, and a UV detector was used to quantitatively determine the content of difenoconazole and promethrin in the mixture. Both of difenoconazole and carboxin of the linear correlation coefficients were 0.999 7, greater than 0.999. The average recoveries of this method were 100.6% and 100.4%, the standard deviations were 0.024 1% and 0.101 1%, the coefficient of variation were 0.758% and 0.334%, respectively. The method could be used for the quantitative analysis of 33% difenoconazole·carboxin FSC with high precision and accuracy, good linear correlation.

Key words: difenoconazole; carboxin; HPLC; analysis

萎锈灵是一种具有内吸作用的杂环类杀菌剂,主要用于防治高粱丝黑穗病等禾谷类黑穗病,也可防治小麦穗病、棉草病害、粟白发病等[1];苯醚甲环唑是三唑类杀菌剂,是甾醇脱甲基化抑制剂,具有广谱内吸性,广泛应用于果树、蔬菜等作物,有效防治黑星病、黑痘病、白腐病、斑点落叶病、白粉病、褐斑病、锈病、条锈病、赤霉病等[2-3]。

目前,国内有关萎锈灵和苯醚甲环唑有效成分分析方法报道有许多[4-6]。但目前同时检测苯醚甲环唑·萎锈灵复配制剂的分析方法尚未见公开报道。本研究采用反向液相色谱法对2种有效成分同时进行测定,具有快速、准确、灵敏度高、重复性好的特点,适用于苯醚甲环唑和萎锈灵产品质量的检测分析。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

LC-20A高效液相色谱仪配有紫外检测器,日本岛津公司;XB-C_{18}色谱柱[250 mm×4.6 mm(i.d),5 μm],月旭科技(上海)股份有限公司;LabSolutions

收稿日期:2021-10-29

作者简介:陈文杰(1989—),男,江苏溧阳人,本科,助理工程师,主要从事农药制剂研发。E-mail:641299942@qq.com

通信作者:徐新晔(1964—),男,江苏南京人,本科,高级工程师,主要从事有机化合物分析研究。E-mail:1371209852@qq.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

色谱工作站，日本岛津公司；电子天平AL204，梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；超声波清洗器KH2200，昆山禾创超声仪器有限公司；有机针式过滤器0.45 μm，上海安普实验科技股份有限公司。

1.2　试剂

苯醚甲环唑标准品（纯度98.9%）、萎锈灵标准品（纯度98.0%），沈阳化工研究院；乙腈（色谱纯），永华化学科技（江苏）有限公司；纯净水，娃哈哈集团；冰醋酸（分析纯），国药集团化学试剂有限公司。

1.3　溶液配制

1.3.1　标样溶液的配制

苯醚甲环唑标准品母液配制：称取0.04 g（精确至0.000 2 g）苯醚甲环唑标准品于50 mL容量瓶中，加20 mL乙腈超声溶解，冷却到室温后用乙腈稀释至刻度，摇匀待用。

混合标准溶液的配制：称取0.04 g（精确至0.000 2 g）萎锈灵标准品于100 mL容量瓶中，用移液管移取5.0 mL苯醚甲环唑标准品母液于容量瓶中，加20 mL乙腈超声溶解，冷却到室温后用乙腈稀释至刻度，摇匀待用。

1.3.2　试样溶液的配制

称取含萎锈灵0.04 g（精确至0.000 2 g）的样品于100 mL容量瓶中，加20 mL乙腈超声溶解，冷却到室温后用乙腈稀释至刻度，摇匀过膜待用。

1.4　色谱分析条件

流动相：乙腈-水-冰醋酸（80∶19.5∶0.5，*V*/*V*/*V*），经滤膜过滤，并进行脱气；柱温：（30±2）℃；检测波长：230 nm；流速：1.0 mL/min；进样体积：5 L。在上述色谱条件下，萎锈灵和苯醚甲环唑保留时间分别约为4.4和5.3 min（见图1、图2）。

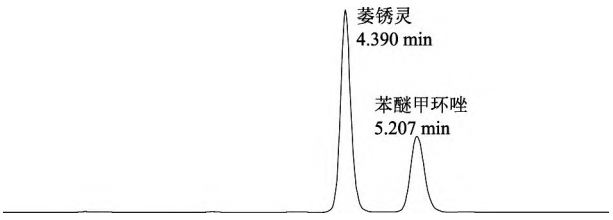

图 1　萎锈灵和苯醚甲环唑混合标样高效液相色谱图

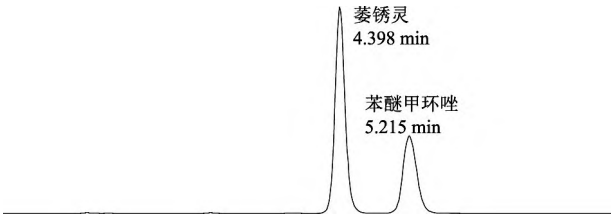

图 2　33%苯醚甲环唑·萎锈灵悬浮种衣剂试样高效液相色谱图

1.5　测定

在1.4所述的色谱操作条件下，待仪器基线稳定后，连续注入数针标样溶液，直到相邻2针的相对响应值变化小于1.5%，按下列顺序进行测定：混合标准溶液，试样溶液，试样溶液，混合标准溶液。

1.6　计算

取2针平行试样溶液和试样峰面积的平均值，按式（1）计算试样中2种有效成分的质量分数*w*。

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

式中：A_1、A_2分别表示标样、试样峰面积平均值，mAU·min；m_1表示萎锈灵（苯醚甲环唑）标准品质量，g；m_2为萎锈灵（苯醚甲环唑）试样质量，g；*P*为萎锈灵（苯醚甲环唑）标准品的质量分数，%。

2　结果与讨论

2.1　色谱条件的选择

综合考虑萎锈灵和苯醚甲环唑紫外光谱吸收值大小，及萎锈灵与苯醚甲环唑含量比值（10/1），选取检测波长230 nm。该波长下灵敏度较高，杂质干扰少，能满足分析要求。

方法选择C_{18}这类常用色谱柱，使用不同比例的乙腈-水，并用醋酸调节流动相的pH，最后确定三者比例乙腈-水-醋酸为80∶19.5∶0.5（*V*/*V*/*V*）最合适，该条件下分析时间短和分离效果好。

2.2　方法线性相关性分析

配制5个不同浓度梯度的萎锈灵、苯醚甲环唑标准溶液，按1.4所述的色谱条件进样分析，每个浓度分析2次，求其平均值。以萎锈灵（苯醚甲环唑）峰面积（*y*）为纵坐标，以萎锈灵（苯醚甲环唑）的质量浓度（*x*）为横坐标作图，得到萎锈灵（苯醚甲环唑）的线性方程，数据结果见表1和表2。萎锈灵线性回归方程：$y=14\ 184x+40\ 650$，$R^2=0.999\ 7$；苯醚甲环唑线性回归方程：$y=37\ 909x-949.1$，$R^2=0.999\ 7$。二者的R^2值均大于0.999，可见本文方法在萎锈灵和苯醚甲环唑的所测浓度范围内，线性关系良好。

表 1　萎锈灵线性关系

质量浓度/(mg·L^{-1})	峰面积/(mAU·min)			R^2
	1	2	平均值	
132.3	1 892 341	1 900 309	1 896 325	
264.6	3 799 025	3 791 465	3 795 245	
396.9	5 674 962	5 669 768	5 672 365	0.999 7
529.2	7 633 215	7 615 913	7 621 564	
661.5	9 349 025	9 382 721	9 365 873	

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2　苯醚甲环唑线性关系

质量浓度 /(mg·L⁻¹)	峰面积 /(mAU·min)			R^2
	1	2	平均值	
14.7	562 832	563 602	563 217	
29.4	1 109 912	1 107 352	1 108 632	
44.1	1 679 421	1 675 051	1 677 236	0.999 7
58.8	2 202 013	2 203 081	2 202 547	
73.5	2 810 218	2 794 938	2 802 578	

2.3　方法的精密度分析

任取一批33%苯醚甲环唑·萎锈悬浮种衣剂试样，按本研究中的方法连续测定萎锈灵和苯醚甲环唑含量，分别计算平均值、标准偏差、变异系数、精密度，结果见表3。萎锈灵和苯醚甲环唑的标准偏差分别为0.101 1%和0.024 1%，变异系数分别为0.334%和0.758%。则该方法的重现性好，精密度高。

表 3　方法的精密度试验

有效成分	质量分数/%						标准偏差/%	变异系数/%
	1	2	3	4	5	平均值		
萎锈灵	30.23	30.44	30.32	30.18	30.34	30.30	0.101 1	0.334
苯醚甲环唑	3.16	3.21	3.15	3.19	3.17	3.18	0.024 1	0.758

2.4　方法的准确度试验

在空白试样中添加不等量的苯醚甲环唑、萎锈灵标样，配成不同含量的试样，测定回收率，见表4。苯醚甲环唑和萎锈灵回收率分别在99.6%～101.1%和99.3%～101.7%之内，满足NY/T 2887—2016《农药产品质量分析方法确认指南》[7]对定量分析中回收率的要求。

表 4　方法准确度试验结果

有效成分	序号	添加量/mg	测定值/mg	回收率/%	平均回收率/%
萎锈灵	1	25.3	25.5	100.8	100.4
	2	28.5	28.3	99.3	
	3	41.4	41.3	99.8	
	4	53.2	54.1	101.7	
	5	56.6	56.9	100.5	
苯醚甲环唑	1	1.87	1.89	101.1	100.6
	2	2.81	2.80	99.6	
	3	3.74	3.76	100.5	
	4	4.68	4.72	100.9	
	5	5.61	5.66	100.9	

3　结　论

本研究建立了高效液相色谱快速测定33%苯醚甲环唑·萎锈灵悬浮种衣剂的分析方法。试验结果表明，该方法操作简便、快速，线性关系良好、准确度和精密度高，是工业化大生产对萎锈灵和苯醚甲唑产品质量控制的实用方法。

参考文献

[1] 张一兵. 芳酰胺类杀菌剂的沿变[J]. 世界农药, 2007, 29(1): 1-7.

[2] [英]C.马克比恩. 农药手册(原著第16版) [M]. 胡笑形, 罗亚敏, 陈净, 等. 北京: 化学工业出版社, 2014.

[3] HUBELE A D, RIEBLI P. Arylphenyl ether derivatives as microbicides, process for their preparation and their application: EP, 65485 [P]. 1982-11-24.

[4] 刘骞, 程运斌, 沈菁. 高效液相色谱法同时测定克百威、福美双和萎锈灵[J]. 安徽化工, 2017, 43(5): 117-120; 123.

[5] 张蕊, 程东美. 40%苯醚甲环唑·氟硅唑微乳剂高效液相色谱分析方法研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2019, 32(1): 5-8.

[6] 米沙. 气相色谱质谱法测定土壤中苯醚甲环唑、氟硅唑和戊菌唑微量残留[J]. 化学工程师, 2021, 35(9): 26-28.

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

(责任编辑：金兰)

(上接第 30 页)

preparation for soil disinfection and production thereof: JPH, 01172302A[P]. 1989-07-07.

[21] 颜冬冬, 王秋霞, 曹坳程. 一种以沸石为载体的异硫氰酸烯丙酯缓释颗粒剂的制备方法及应用: CN, 108522529A[P]. 2018-09-14.

[22] PILLING R L, YOUND D C. Stabilized solid thiocarbonate compositions and methods for making same: US, 5039327A[P]. 1991-08-13.

[23] SHEPHERD T H. Soil fumigant gel employing certain polymers: US, 3876761A[P]. 1975-04-08.

[24] SIEBLE, JOSEPH. Soil-sterilizing and nematocidal agents-comprising volatile active substances in gas-permeable microcapsules: DE, 2052428A[P]. 1970-10-26.

[25] 曹坳程, 王秋霞, 郭美霞. 一种防治线虫、土传病害的农药胶囊制剂: CN, 101480179A[P]. 2009-07-15.

[26] 唐纳德·C.杨格, 詹姆斯·A.格兰. 稳定的硫代碳酸盐溶液及其防治土壤病虫草害的用途: CN, 1042042A[P]. 1990-05-16.

[27] 毛连纲. 新型土壤熏蒸剂的筛选和应用技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.

(责任编辑：金兰)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net