

烟嘧磺隆的高效液相色谱分析

吴春先¹, 高立明¹, 王广成¹, 陈丙坤¹, 张强²

(1. 四川省农药检定所, 四川 成都 610041; 2. 天津市农药检定所, 天津 300061)

Quantitative analysis of Nicosulfuron by HPLC

Wu Chunxian¹, Gao Liming¹, Wang Guangcheng¹, Chen Bingkun¹, Zhang Qiang² (1. Institute for the Control of Agrochemicals of Sichuan Province, Chengdu 610041; 2. Tianjin institute for the control of Agrochemicals, Tianjin 300061, China)

Abstract: Quantitative analysis of nicosulfuron was conducted by HPLC using an Symmetry Shield™ RP-C₁₈ column, acetonitrile+water as mobile phase, dimethyl-o-phthalate as internal standard and DAD at 237nm. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.999 8, the standard deviation was 0.029, the coefficient of variation was 0.70%, the average recovery was 99.92% when nicosulfuron 4% SE was determined; the standard deviation was 0.23, the coefficient of variation was 0.26%, the average recovery was 100.16% when nicosulfuron TC was determined.

Key words: nicosulfuron; HPLC; internal standard method

摘要: 本文采用高效液相色谱内标法, 以乙腈+水为流动相, 邻苯二甲酸二甲酯为内标物, 使用 Symmetry Shield™ RP-C₁₈ 不锈钢柱和二极管阵列检测器, 在 237nm 波长下对试样中的烟嘧磺隆进行分离和定量分析。结果表明烟嘧磺隆的线性关系系数为 0.999 8, 测定 4% 烟嘧磺隆悬浮剂时, 标准偏差为 0.029, 变异系数为 0.70%, 平均回收率为 99.92%; 测定烟嘧磺隆原药时, 标准偏差为 0.23, 变异系数为 0.26%, 平均回收率为 100.16%。

关键词: 烟嘧磺隆; 高效液相色谱; 内标法

中图分类号: S482.4; 0657.7*2 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2006)10-06-04

1 前言

烟嘧磺隆 (nicosulfuron) 系日本石原产业公司发现, 1987-1988 年与杜邦公司联合开发的磺酰脲类除草剂。烟嘧磺隆是支链氨基酸合成抑制剂, 可防除一年生和多年生禾本科杂草及某些阔叶杂草。烟嘧磺隆是玉米专用除草剂, 苗后茎叶处理, 玉米对其敏感品种很少。由于用量低, 效果好, 对玉米安全, 很受欢迎^[1-2]。国内还未见关于高效液相色谱内标法对烟嘧磺隆, 特别是对烟嘧磺隆悬浮剂的分

修返日期: 2004-03-31

析方法。本文使用高效液相色谱内标法, 测定原药和 4% 烟嘧磺隆悬浮剂中烟嘧磺隆的含量, 实现了烟嘧磺隆及其杂质的有效分离, 操作简便, 快速, 结果重现性好, 定量准确。

2 实验部分

2.1 试剂和溶液 乙腈: 色谱纯; 水: 新蒸 2 次蒸馏水; 四氢呋喃: 分析纯; 邻苯二甲酸二甲酯: 分析纯; 烟嘧磺隆标样: 已知质量分数 94.6% (由农业部农药检定所提供); 4% 烟嘧磺隆悬浮剂: 市售, 生产单位是日本石原

产业株式会社, 烟嘧磺隆原药: 由天津市农药检定所提供。

2.2 仪器 仪器: Waters2695 高效液相色谱仪, 具有二极管阵列检测器和自动进样器, Empower 化学工作站; 色谱柱: Symmetry Shield™ RP-C₁₈ (5 μm, 150mm × 3.9mm.i.d) 不锈钢柱; Millipore 超纯水制备系统; 过滤器: 滤膜孔径约 0.45 μm。

2.3 液相色谱操作条件 流动相: 乙腈+水 (0.4%乙酸)=28+72 (V/V); 流速: 1.0mL/min; 柱温: 30 ; 检测波长: 254nm; 进样体积: 3 μL; 保留时间: 烟嘧磺隆约 6.2min, 邻苯二甲酸二甲酯约 10.1min。

上述液相色谱操作条件, 系典型操作参数, 可根据不同仪器特点, 对给定的操作参数作适当调整, 以期获得最佳效果。典型的烟嘧磺隆和邻苯二甲酸二甲酯的高效液相色谱图 (图 1、2)。

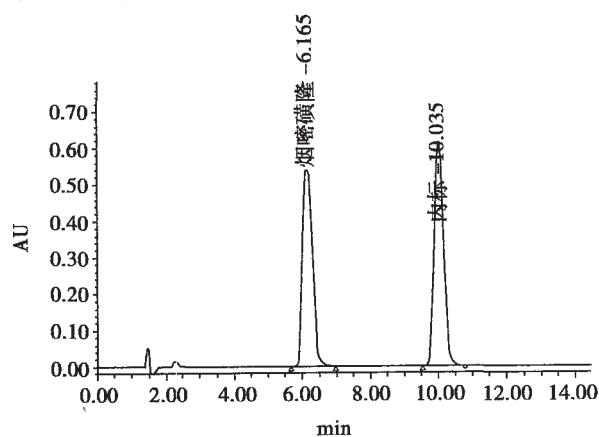


图 1 烟嘧磺隆标样高效液相色谱图

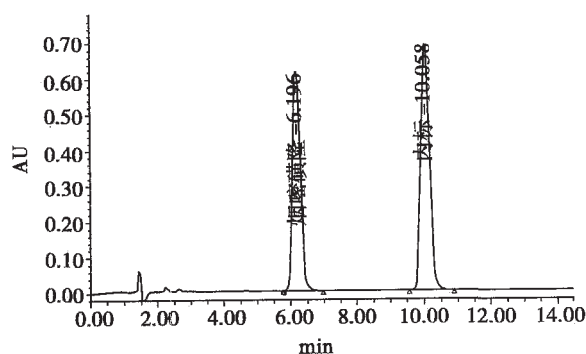


图 2 4%烟嘧磺隆悬浮剂高效液相色谱图

2.4 测定步骤

2.4.1 内标溶液的配制 称取 1.2g (准确至 0.000 2g) 邻苯二甲酸二甲酯于 250mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 匀备用。

2.4.2 标准溶液的配制 称取 0.05g (准确至 0.000 2g) 烟嘧磺隆标样于 50mL 容量瓶中, 准确加入 10mL 内标溶液, 用四氢呋喃溶解并定容, 匀备用。

2.4.3 试样溶液的配制 称取含 0.05g 烟嘧磺隆的样品 (准确至 0.000 2g) 于 50mL 容量瓶中, 准确加入 10mL 内标溶液, 用四氢呋喃溶解并定容, 超声波提取 10min 后过滤备用。

2.4.4 测定 在上述条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标准溶液, 当相邻 2 针的峰面积比变化 < 1.5% 时, 按照标准溶液、试样溶液、试样溶液、标准溶液的顺序进样进行分离和测定。

2.4.5 计算 根据标准品和样品溶液中的烟嘧磺隆和内标的峰面积比率, 按下面公式采用内标法计算烟嘧磺隆的含量。计算公式如下:

$$X = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot p}{r_1 \cdot m_2}$$

式中:

r_1 ——标样溶液中, 烟嘧磺隆峰面积与内标峰面积比值的平均值;

r_2 ——试样溶液中, 烟嘧磺隆峰面积与内标峰面积比值的平均值;

m_1 ——烟嘧磺隆标样的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

P ——标样中烟嘧磺隆的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择 内标物的选择: 实验中试用了邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二己酯、磷酸三苯酯、对羟基苯甲酸甲酯、苯甲酸甲酯等, 其中邻苯二甲酸二甲酯的保留时间适中, 而且能够与杂质完全分离。

波长的选择: 采用 DAD 检测器, 对烟嘧

磺隆和内标物在 200~400nm 波长下的吸收进行比较 (图 3)。, 从图 3 可以看出, 烟嘧磺隆的最大吸收波长为 237.1nm, 邻苯二甲酸二甲酯的最大吸收波长在 227.6nm, 二者在 238nm

左右有交叉。我们选择 237nm 作为本方法的最佳检测波长。在 237nm 下, 烟嘧磺隆和内标物能够与杂质完全分离, 而且保留时间适中。

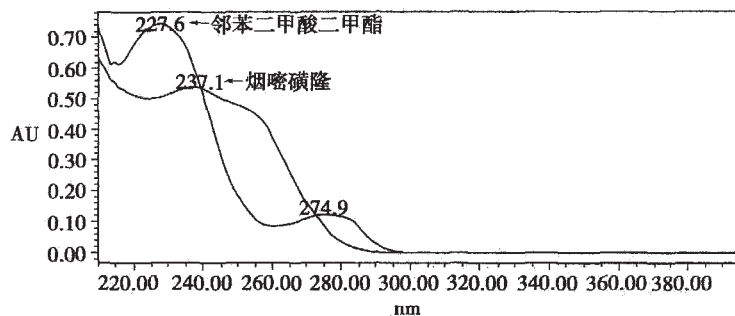


图 3 烟嘧磺隆和邻苯二甲酸二甲酯的紫外吸收光谱图

溶剂的选择: 根据烟嘧磺隆的理化性质及有关文献^[1], 作者用乙腈和四氢呋喃 2 种溶剂进行了比较实验, 用乙腈和四氢呋喃分别作溶剂测定 4% 烟嘧磺隆悬浮剂。用乙腈作溶剂时, 测得 4% 烟嘧磺隆悬浮剂的含量平均值为 2.78%; 用四氢呋喃作溶剂测得的平均值为 4.20%。说明用四氢呋喃能更好地将烟嘧磺隆提取出来。用乙腈和四氢呋喃作溶剂测定烟嘧磺隆原药时, 2 种溶剂没有明显的区别。故我们选择四氢呋喃作为溶剂。

3.2 分析方法的线性关系测定 分别配制以下浓度的烟嘧磺隆溶液: 0.485 6、0.971 2、1.456 8、1.942 4、2.913 6mg/mL, 按上述方法测定峰面积比率, 每个浓度样测定 3 次, 取平均值。以烟嘧磺隆和内标物质量比 (Ms/Mi) 为横坐标, 以烟嘧磺隆和内标物峰面积比

(As/Ai) 为纵坐标, 用 spss 软件绘制工作曲线 (图 4)。求得线性回归方程式: $y=0.0480 3+0.927 5x$, 其线性相关系数为 $r=0.999 8$ 。

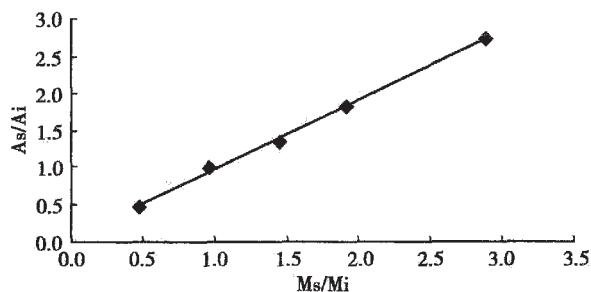


图 4 烟嘧磺隆标准曲线

3.3 分析方法的精密度试验 从同一 4% 烟嘧磺隆悬浮剂和原药中各准确称取 5 个试样, 在上述色谱操作条件下进行分析, 测定结果 (表 1)。从表 1 可以看出测定 4% 烟嘧磺隆悬

表 1 分析方法的精密度测定结果

试样	重复测得的含量/%					平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5			
4% 烟嘧磺隆悬浮剂	4.22	4.15	4.19	4.13	4.18	4.17	0.029	0.70%
烟嘧磺隆原药	89.35	89.52	89.12	89.78	89.49	89.45	0.23	0.26%

浮剂时, 标准偏差为 0.029, 变异系数为 0.70%; 测定烟嘧磺隆原药时标准偏差为 0.23, 变异系数为 0.26%。

3.4 分析方法的准确度试验 称取 5 份已知含量的 4% 烟嘧磺隆悬浮剂和烟嘧磺隆原药试样, 分别加入 10mL 浓度为 0.971 2mg/mL 烟嘧

磺隆标准溶液,在上述色谱操作条件下进行分析,测定结果(表2)。从表2可以看出测定

表2 烟嘧磺隆添加回收测定结果

试样	重复次数	理论值 mg	实测值 mg	回收率 /%	平均回收率/%
4% 烟嘧磺隆 悬浮剂	1	46.32	46.38	100.13	99.92
	2	48.69	48.44	99.49	
	3	48.12	48.19	100.15	
	4	53.41	53.35	99.89	
	5	51.13	51.10	99.94	
烟嘧磺隆 原药	1	48.52	48.65	100.27	100.16
	2	46.58	46.44	99.70	
	3	47.22	47.12	99.79	
	4	44.65	44.74	100.20	
	5	49.23	49.65	100.85	

4%烟嘧磺隆悬浮剂时,烟嘧磺隆的平均回收率为99.92%;测定烟嘧磺隆原药时,烟嘧磺隆的平均回收率为100.16%。

3 结论

试验结果表明,本方法的准确度和精密度较高,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,是一种可行的分析方法,可以用于对烟嘧磺隆制剂和原药的质量控制和检测。

参考文献

- [1] 张一宾,张恽.农药[M].北京:中国物资出版社,1997
- [2] 苏少泉.烟嘧磺隆在我国的发展.农药,2003,43(7):5-8

(上接第20页)

$$\text{虫口减退率} = \frac{Pt_0 \text{ 虫数} - Pt_1 \text{ 虫数}}{Pt_0 \text{ 虫数}} \times 100\%$$

$$\text{防治效果} = \left\{ 1 - \frac{CK_0 \text{ 虫数} \times Pt_1 \text{ 虫数}}{CK_1 \text{ 虫数} \times Pt_0 \text{ 虫数}} \right\} \times 100\%$$

Pt₀ 虫数——处理区药前虫数;

Pt₁ 虫数——处理区药后虫数;

CK₀ 虫数——空白对照区药前虫数;

CK₁ 虫数——空白对照区药后虫数。

2 结果与分析

经田间试验(见附表),3.2%高氯·甲氧阿维微乳剂1500~2500倍液范围内,对甘蓝甜菜夜蛾的防效良好、速效性较好、持效期长。药后1d,3.2%高氯·甲氧阿维微乳剂2500、2000、1500倍液校正防效分别达78.36%、85.89%、94.00%;药后3d分别为83.98%、88.43%、95.39%;药后7d分别为89.43%、93.63%、98.35%。对照药剂1.5%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐乳油稀释3000倍液,药后1、3、7d防效分别为79.7%、87.3%、96.41%。对照药剂4.5%高效氯氰菊酯乳油1500倍液,药后1、3、7d防效分别为77.62%、88.97%、

97.39%。药后1d,对照药剂和供试药剂的中、低剂量防效相当,差异不显著,和供试药剂的高剂量防效差异显著;药后3d,对照药剂和供试药剂的中剂量防效相当,差异不显著,和供试药剂高、低剂量防效差异显著;药后7d,对照药剂和供试药剂的中、高剂量相当,差异不显著。试验期间,供试药剂各个处理区内未发现药害症状。

3 结论

3.2%高氯·甲氧阿维微乳剂1500~2000倍液对甘蓝甜菜夜蛾防效较为理想,对作物安全。因此可作为防治甘蓝甜菜夜蛾的有效药剂之一,在生产上推广使用。

参考文献

- [1] 伊仁国.12种常用农药防治甜菜夜蛾试验.中国蔬菜,1993(4):35-36
- [2] 许方程,等.几种新型杀虫剂防治甜菜夜蛾试验初报.中国蔬菜,1998(3):22-24
- [3] 郭世俭,等.十字花科蔬菜害虫化学防治的现状与问题.中国蔬菜,1997,(2):48-50
- [4] 王原,等.当前蔬菜上使用的主要农药品种.中国蔬菜,1997,(2):53-54