

16%精喹·氟磺胺草醚乳油的高效液相色谱分析

陈国峰, 张晓波, 任红波, 马文琼, 金海涛, 刘峰, 赵琳

(农业部谷物及制品质量监督检验测试中心, 哈尔滨 150086)

摘要:[目的]建立16%精喹·氟磺胺草醚乳油的反相高效液相色谱分析方法。[方法]采用反相高效液相色谱法, 使用C₁₈柱和二极阵列检测器, 以乙腈和0.5%磷酸水溶液(体积比80:20)为流动相, 流速为1.0 mL/min, 在254 nm波长下, 对精喹禾灵和氟磺胺草醚同时进行定量分析。[结果]氟磺胺草醚的变异系数为1.47%, 平均回收率为99.87%, 线性相关系数为0.9999; 精喹禾灵的变异系数为0.71%, 平均回收率为100.26%, 线性相关系数为0.9999。[结论]该方法准确度和精密度均能满足要求, 线性关系良好, 具有分离效果好、简便、快速、准确的优点, 是一种较为理想的分析方法。

关键词:精喹禾灵; 氟磺胺草醚; 高效液相色谱

中图分类号:TQ450.7 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2011)12-0895-02

Analysis of Fomesafen and Quizalofop-*p*-ethyl 16% EC by HPLC

CHEN Guo-feng, ZHANG Xiao-bo, REN Hong-bo, MA Wen-qiong, JIN Hai-tao, LIU Feng, ZHAO Lin

(Ministry of Agriculture Grain and Its Products Quality Supervision and Testing Center, Harbin 150086, China)

Abstract: [Aims] A quantitative analysis method was established for fomesafen and quizalofop-*p*-ethyl 16% EC by the reversed phase HPLC. [Methods] The fomesafen and quizalofop-*p*-ethyl was quantitatively analyzed simultaneously by HPLC with C₁₈ column at UV 254 nm, and the mixture of acetonitrile and phosphoric acid solution (20:80, by vol) was used as the mobile phase with flow rate of 1.0 mL/min. [Results] The results showed that coefficient of variation of fomesafen was 1.47%, recovery ration was 99.87%, linear correlation coefficients was 0.9999, coefficient of variation of quizalofop-*p*-ethyl was 0.71%, recovery ration was 100.26%, linear correlation coefficients was 0.9999. [Conclusions] The method with high precision and accuracy was suit for quantitative analysis, and was also an ideal analysis method with the advantages of good separation, convenience, fast speed, and high precision and accuracy.

Key words: fomesafen; quizalofop-*p*-ethyl; HPLC

16%精喹·氟磺胺草醚乳油是由精喹禾灵和氟磺胺草醚2种有效成分复配而成的大豆田和花生田除草剂, 是一种兼具内吸和触杀2种不同作用机理、不同防除对象的广谱高效除草剂^[1]。目前文献未见有精喹·氟磺胺草醚乳油的高效液相色谱分析方法的报道。本文在大量实验的基础上建立了在同一液相色谱操作条件下测定精喹禾灵和氟磺胺草醚含量的方法。结果表明: 该方法简单、快速、灵敏, 可用于实际样品的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪: Agilent 1100, 带DAD检测器、自动进样器和化学工作站; 色谱柱: Waters C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 不锈钢柱; 万分之一电子天平(METTLER TOLEDO AE 200); 过滤器: 滤膜孔径约0.22 μm; 超声波清洗器; 常用玻璃器皿。氟磺胺草醚标准品(98.0%)、精喹禾灵标准品(98.0%)均由Dr. Ehrenstorfer提供, 16%精喹·氟磺胺草醚乳油(精喹禾灵含量3.5%, 氟磺胺草醚含量12.5%), 由山东滨

农科技有限公司提供, 乙腈(色谱纯), 去离子水(过0.22 μm滤膜), 磷酸(分析纯)。

1.2 高效液相色谱操作条件

流动相为乙腈-水(0.5%磷酸溶液)体积比80:20, 流速1.0 mL/min, 柱温35 °C, 检测波长254 nm, 进样量10 μL, 保留时间: 氟磺胺草醚3.61 min、精喹禾灵7.06 min。色谱操作条件系典型操作参数, 根据仪器特点, 对操作参数作适当调整, 以获得最佳效果。氟磺胺草醚和精喹禾灵色谱图见图1、2。

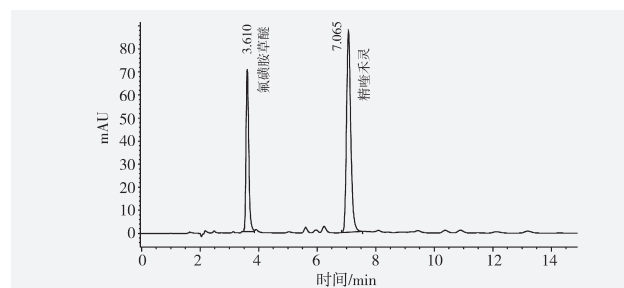


图1 氟磺胺草醚和精喹禾灵标样液相色谱图

收稿日期: 2011-06-24, 修返日期: 2011-09-02

作者简介: 陈国峰(1983—), 男, 助理研究员, 从事农药分析工作。Tel: 0451-86617148, E-mail: nannongxiaose@163.com。

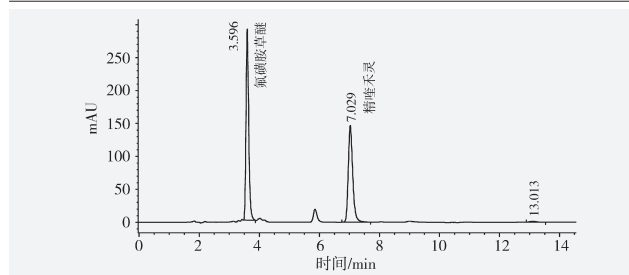


图2 16%精喹·氟磺胺草醚EC液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的配制

分别称取精喹禾灵和氟磺胺草醚标样各20、50 mg(精确至0.02 mg),置于同一10 mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀;从配制好的精喹禾灵和氟磺胺草醚标样混合液中取1 mL置于10 mL容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。其色谱图见图1。

1.3.2 试样溶液的配制

称取试样50 mg(精确至0.02 mg),置于50 mL容量瓶中,加入适量乙腈,超声萃取5 min,取出后冷却至室温,用乙腈定容,摇匀,过滤。

1.3.3 测定

在上述色谱操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针标准溶液中的精喹禾灵和氟磺胺草醚响应值变化<1.5%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样进行分离测定^[2]。16%精喹·氟磺胺草醚EC的色谱图见图2,保留时间为3.61 min的为氟磺胺草醚色谱峰,7.06 min的为精喹禾灵色谱峰。

1.3.4 结果分析与计算

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中精喹禾灵和氟磺胺草醚峰面积分别取其平均值。试样中精喹禾灵和氟磺胺草醚的质量分数X(%)按式(1)计算。

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

式中: A_1 为标样溶液中精喹禾灵(氟磺胺草醚)峰面积的平均值

A_2 为试样溶液中精喹禾灵(氟磺胺草醚)峰面积的平均值

m_1 为精喹禾灵(氟磺胺草醚)标样的质量(g)

m_2 为试样的质量(g)

P 为标样中精喹禾灵(氟磺胺草醚)的质量分数(%)

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

在分析过程中为了保证精喹禾灵和氟磺胺草醚及其杂质的完全分离,经过甲醇-水(1%磷酸)、甲醇-水(0.5%磷

酸)、乙腈-水(0.5%磷酸)的多种配比进行反复试验,确定了以乙腈-水(0.5%磷酸)体积比80:20为该试验的流动相^[3]。分离效果较好,保留时间适当,可以满足分析要求。

2.2 波长的选择

波长不同,吸收峰面积的大小也不同,检测波长在220 nm时,流动相背景的吸收偏大。而检测波长在290 nm附近时,精喹禾灵的吸收偏小,基线噪音大,因此选择检测波长为254 nm,组分峰峰形良好,基线稳定。

2.3 方法线性相关性的测定

配制5个不同质量浓度的精喹禾灵和氟磺胺草醚的标准溶液,分别进样分析,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标做图,测得精喹禾灵的线性方程为 $y=1.51x+11.032$,线性相关系数为0.9999;氟磺胺草醚的线性方程为 $y=0.3767x+10.384$,线性相关系数为0.9999。本方法具有良好的线性相关性。

2.4 方法的精密度的测定

在上述的色谱操作条件下,对同一样品平行测定6次,测得氟磺胺草醚的标准偏差为0.19,变异系数为1.47%;精喹禾灵的标准偏差为0.03,变异系数为0.71%。方法精密度测定结果见表1。

表1 方法精密度结果

药剂	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
氟磺胺草醚	12.78	0.19	1.47
精喹禾灵	3.56	0.03	0.71

2.5 方法的准确度的测定

准确称取5个16%精喹·氟磺胺草醚乳油样品,加入一定量的精喹禾灵和氟磺胺草醚标准品,在上述色谱操作条件下进行测定。氟磺胺草醚回收率为96.80%~102.69%,平均回收率为99.87%;精喹禾灵回收率为98.40%~102.00%,平均回收率为100.26%,能够满足本产品质量控制的要求。方法准确度的测定结果见表2。

表2 方法准确度结果

序号	氟磺胺草醚			精喹禾灵		
	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%
1	5	4.84	96.80	1.5	1.53	102.00
2	9	9.06	100.67	2.5	2.46	98.40
3	35	35.94	102.69	3	3.02	100.67
4	40	40.37	100.93	3.5	3.49	99.71
5	45	44.22	98.27	4	4.02	100.50

3 结论

上述试验结果表明:采用高效液相色谱法测定16%精喹·氟磺胺草醚乳油中精喹禾灵和氟磺胺草醚的含量,其准确度和精密度能满足要求,线性关系良好,具有分离效果好、简便、快速、准确的优点,是一种较为理想的分析方法。

(下转第905页)

的取食减少、个体偏小、个别甚至出现吐水、扭曲等症状。18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对家蚕的毒性实验结果见表2。

表2 18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对家蚕的毒性

时间/h	LD ₅₀ 值/(mg·L ⁻¹)	95%置信区间/(mg·L ⁻¹)
24	—	—
48	—	—
96	40.2	38.1~42.3

该药剂在本实验条件下对家蚕的毒性为中毒级(20 mg/L<LD₅₀<200 mg/L)。应避免在桑园附近使用,在农田使用中应避免飘落到桑叶上。但考虑该药主要在新疆等西北地区使用,该地区种桑养蚕的面积很少,因此对家蚕的危害较小。

2.3 18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对蜜蜂的毒性

中毒蜜蜂表现为翅膀张开、活动减少、爬行迟缓不稳、侧倒等症状。死亡蜜蜂表现为翅开、腹勾曲、足收缩等症状。18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对蜜蜂的毒性实验结果见表3。

表3 18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对蜜蜂的毒性

时间/h	LD ₅₀ 值/(mg·L ⁻¹)	95%置信区间/(mg·L ⁻¹)
24	—	—
48	4.74	4.33~5.18

由实验结果可知:18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对蜜蜂的48 h急性毒性(0.5 mg/L<LD₅₀<20 mg/L)为高毒级。但该药剂重要用于种子包衣,且包衣种子播种至开花期间隔时间较长,因此该药剂对蜜蜂的风险极小。

2.4 18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对斑马鱼的毒性

处理48 h后,1.18~2.00 mg/L处理的斑马鱼游动少而缓,部分已死亡。18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对斑马鱼的毒性实验结果见表4。

表4 18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对斑马鱼的毒性

时间/h	LD ₅₀ 值/(mg·L ⁻¹)	95%置信区间/(mg·L ⁻¹)
24	—	—
48	1.48	1.31~1.67
72	1.10	0.982~1.22
96	0.783	0.687~0.894

在本实验条件下,该药剂对斑马鱼96 h的急性毒性(0.1 mg/L<LD₅₀<1.0 mg/L)为高毒级。该药应避免在鱼类养殖水体使用,药液及施药用水避免进入鱼类养殖区、产

卵区、越冬区、洄游通道、幼鱼的索饵场等敏感水区。

3 结论与讨论

研究表明:18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对鹌鹑和家蚕为中毒级,对蜜蜂和斑马鱼为高毒级。但由于本药剂主要用于种子包衣,使用后深埋地下,鸟类不容易吃到,播种至开花间隔时间长,难以危害蜜蜂。并且,种子包衣技术很大程度上基于避免农药喷施污染空气和地下水发展而来,不会对家蚕和鱼类造成危害;新疆水资源匮乏,鱼类覆盖面少,加之在以旱作为主的种植方式下农药对鱼几乎无危害。因此,该药剂在使用区域对鸟、蚕、蜂、鱼的风险不大。

随着农药科学的发展和人们环保意识的增强,如何合理正确的使用农药,保证生态平衡已经成为人们的一个关注热点。近年来农药对环境有益生物毒性的研究越来越多,但一般仅局限于急性毒性研究,对慢性毒性研究还未深入展开^[13]。本实验仅限18.6%拌·福·乙酰甲悬浮种衣剂对环境生物的急性毒性研究,而其对鸟、蚕、蜂、鱼等环境有益生物的慢性影响尚需进一步深入考察。

参考文献:

[1] 雷斌,张云生,王永东,等.新疆种衣剂推广实证研究[J].中国农学通报,2007,23(2):367-370.

[2] 雷斌,张云生,黄乐平,等.种子包衣技术及应用推广[J].种子,2006,25(12):73-75.

[3] 仓涛,赵学平,吴长兴,等.甲基阿维菌素苯甲酸盐对4中非靶生物毒性及安全性评价[J].农药,2007,46(7):481-483.

[4] 国家环保局.化学农药环境安全评价实验准则[J].农药科学与管理,1990(4):7.

[5] 杨佩芝,蔡新明,蔡道基.化学农药对禽鸟的毒性与评价[J].农村生态环境,1986,2(3):8-11.

[6] 陈锐,戴珍科,蔡道基.农药对禽鸟的毒性与评价[J].农村生态环境,1994,10(4):78-80.

[7] 吴声敢,王强,赵学平,等.毒死蜱和甲氰菊酯对家蚕的毒性与安全性评价[J].农药科学与管理,2003,24(9):11-14.

[8] 马惠,姜惠,陶传江,等.27种农药对家蚕的毒性评价研究[J].农药学报,2005,7(2):156-159.

[9] 吴声敢,王强,赵学平,等.毒死蜱和甲氰菊酯对蜜蜂的毒性与安全性评价研究[J].农药科学与管理,2004,25(1):14-16.

[10] 王成菊,邱立红,郑明齐,等.阿维菌素及其混配剂对蜜蜂的安全性评价[J].农药环境科学学报,2006,25(1):229-231.

[11] 蔡道基,汪竟立,杨佩芝,等.农药对鱼类的毒性与评价的起步研究[J].农村生态环境,1987,3(2):7-11.

[12] 刘哲鹏,倪德浩,陆丽芳,等.4.8%鱼藤酮·辣椒碱悬浮剂对环境生物的毒性[J].农药,2011,50(1):55-57.

[13] 范海涛,李向阳,陈卓,等.30%毒氟磷可湿性粉剂对环境生物的毒性与安全性评价[J].农药,2011,50(1):48-50.

责任编辑:李新

(上接第896页)

参考文献:

[1] 刘勇,张洪杰,赵晓宇,等.18%氟磺胺·精喹禾·异噁松乳油的高效液相色谱分析[J].化学工程师,2007(12):19-20.

[2] 张百臻.农药分析[M].4版.北京:化学工业出版社,2005.

[3] 黄雅俊,郭利丰,黄晓华.1.2%二磺·甲磺隆悬浮剂的高效液相色谱分析[J].农药,2011,50(2):119-120.

责任编辑:李新