

福美双·烯酰吗啉混合物的色谱分析方法

夏雨

(山东省农药检定所, 济南 250100)

摘要: 以甲醇-水为流动相, 采用C18不锈钢柱, 254 nm检测波长, 对福美双和烯酰吗啉混合物进行了液相色谱定量分析。该方法的标准偏差分别为0.088、0.021; 变异系数分别为0.19%、0.25%; 线性相关系数分别为0.9999、0.9999; 平均回收率分别为99.7%、99.6%。

关键词: 福美双; 烯酰吗啉; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: TQ450.7 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2007)01-0036-02

Quantitative Analysis of Mixture for Thiram and Dimethomorph by Reverse Phase HPLC

XIA Yu

(Institute for the Control of Agrochemicals of Shandong Province, Ji'nan 250100, China)

Abstract: A method was developed for analyzing mixture of thiram and dimethomorph by reverse phase HPLC using methanol-water as mobile phase, C18 column and 254nm wavelength detection. The results showed that the standard deviation were 0.088 and 0.021, the coefficient of variation were 0.19% and 0.25%, the linear correlation were 0.9999 and 0.9999, and recovery were 99.7% and 99.6%, respectively.

Key words: thiram; dimethomorph; HPLC; analysis

福美双(thiram)和烯酰吗啉(dimethomorph)混合物防治黄瓜霜霉病有较好效果, 经过严格地分析条件筛选, 采用高效液相色谱法^[1]对福美双和烯酰吗啉的顺反异构体进行分离测定^[2], 方法简便易行, 同柱同条件分析, 可降低试验成本, 节省分析时间, 适于生产质量控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters 2695 高效液相色谱仪, 带二极管阵列检测器; Empower 色谱工作站; 福美双标准品: 已知纯度 98.0%; 烯酰吗啉标准品: 已知纯度 98.0%; 色谱柱: 250 mm × 4.6 mm (i.d.) 不锈钢柱, 内装C18填充物, 5 μm; 过滤器: 滤膜孔径 0.45 μm。

1.2 色谱操作条件

流动相: 甲醇-水(体积比 55:45), 使用前过滤(滤膜孔径 0.45 μm); 流量: 1.0 mL/min; 柱温: 室温; 检测波长: 254 nm; 进样体积: 10 μL; 保留时间: 福美双 4.6 min, 顺式烯酰吗啉 5.3 min, 反式烯酰吗啉 5.7 min。

1.3 分析步骤

(1) 标样溶液的配制

准确称取福美双标样0.05 g(准确至0.0002 g)和烯酰吗啉标样0.02 g(准确至0.0002 g)于100 mL容量瓶中, 用甲醇溶解稀释至刻度, 摇匀。用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 备用。

(2) 试样溶液的配制

准确称取0.1 g(准确至0.0002 g) 55%福·烯酰WP试样于100 mL容量瓶中, 用甲醇溶解稀释至刻度, 摇匀。超声、离心各 10 min, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 备用。

(3) 测定

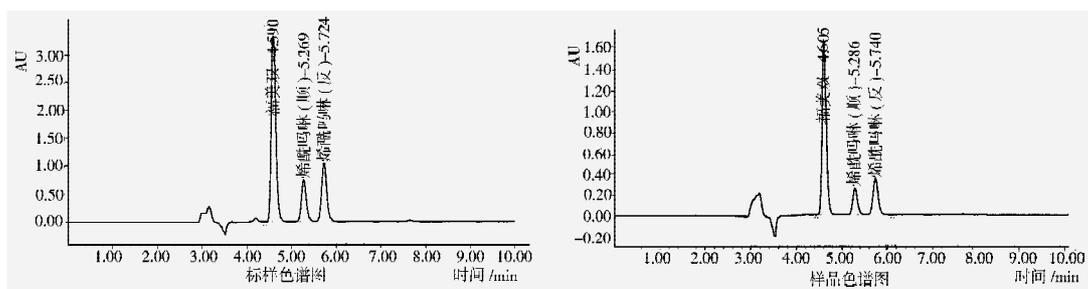


图1 55%福·烯酰WP液相色谱图

收稿日期: 2006-09-14, 修返日期: 2006-10-12

作者简介: 夏雨(1971-), 男, 山东鱼台人, 在读硕士, 主要从事农药分析和农药实验室管理工作。Tel: 0531-82355232, E-mail: summerain6790197@sina.com.

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标样溶液。计算相邻两针相对响应值的重复性,若计算相邻两针相对响应值的变动不超过1.5%,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定,用外标法分别计算福美双、烯酰吗啉的含量(见图1)。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

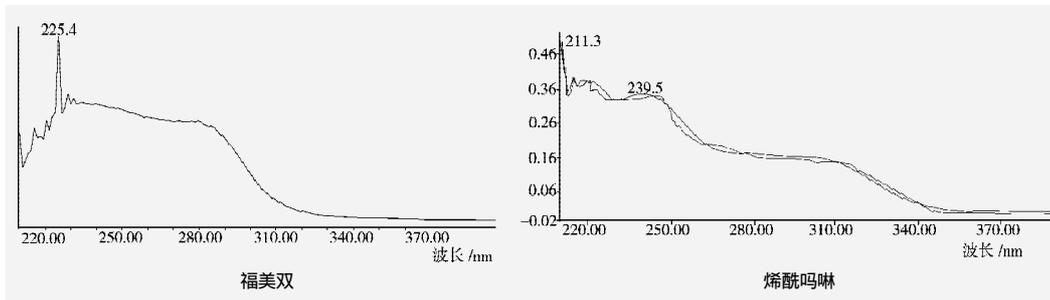


图2 两种物质光谱扫描图

(2) 色谱柱和流动相的选择

分离柱采用常用的C18柱,从分离时间和效果考虑,选定250 mm × 4.6 mm(i.d.) C18不锈钢柱。分别选用甲醇和水配成不同的流动相,反复筛选进样,得到不

(1) 检测波长的选择

分别称取福美双标样、烯酰吗啉标样各0.02 g(准确至0.0002 g)于100 mL容量瓶中,甲醇溶解定容,摇匀,进样。提取福美双和烯酰吗啉的光谱图(见图2),选择吸收波长,通过两种物质吸收波长对比,甲醇在190~350 nm范围内又无紫外吸收,因此确定检测波长为254 nm。

同的分离效果图。经过多种分离情况对比,选定流动相为甲醇-水(体积比55:45)。在此条件下分别将福美双和烯酰吗啉标样溶液进样分析(见图3),发现福美双和烯酰吗啉两种异构体互不干扰分离,且分离彻底。

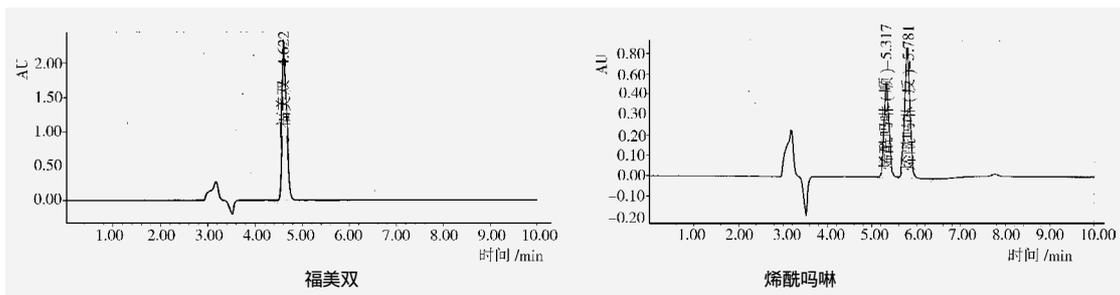


图3 福美双和烯酰吗啉分离图

2.2 方法的线性相关性

分别移取福美双和烯酰吗啉标样2、4、6、8、10 mL于100 mL容量瓶中,用甲醇定容,摇匀,各自配成5个不同浓度的标准溶液,在选定的操作条件^[3]下进样,得出5个相应的峰面积。当福美双标准溶液的浓度分别是0.1756、0.3512、0.5268、0.7024、0.8780 mg/mL时,峰面积的响应值分别为4063984、8129988、12209962、16550036、20661126;当烯酰吗啉标准溶液的浓度分别是0.0532、0.1064、0.1596、0.2128、0.2660 mg/mL时,峰面积的响应值分别为1361357、2722383、4084116、5445446、6806974。以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标作标准曲线。得出线性回归方程为 $y_{\text{福}}=23698367x-161280$, $y_{\text{烯}}=25590784x-234$;线性相关系数分别为 $r_{\text{福}}=0.9999$, $r_{\text{烯}}=0.9999$ 。因此本

方法有良好的相关性。

2.3 方法的精密度、准确度

从同一个55%福·烯酰WP产品中称取5个试样,按分析条件和操作方法进行测定。测得福美双的平均含量47.51%,标准偏差0.088,变异系数为0.19%;烯酰吗啉的平均含量8.29%,标准偏差0.021,变异系数为0.25%。

2.4 方法的准确度

称取已知含量的55%福·烯酰WP样品和已知量标准品配成5个已知样品,按分析条件和操作方法进行定量回收率测定。测得福美双的回收率分别为99.23%、100.32%、98.90%、99.73%、100.48%,平均回收率为99.7%;测得烯酰吗啉的回收率分别为99.61%、100.22%、100.35%、98.81%、99.07%,平均回收率为99.6%。

(下转第39页)

瓶中, 加入乙腈 40 mL, 在超声波清洗器上脱气 10 min, 使标样全部溶解, 冷却至室温后, 稀释至刻度, 摇匀。

1.4.2 试样溶液的配制

称取 10% 啶草烯水乳剂 0.7 g (精确至 0.0002 g) 置于 50 mL 容量瓶中, 加入乙腈 40 mL, 在超声波清洗器上脱气 10 min, 冷却至室温后, 稀释至刻度, 摇匀。

1.4.3 测定

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针响应值, 待相邻两针的响应值变化小于 1.5%, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.4.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液的峰面积, 分别进行平均。

试样中啶草烯的质量分数 $X(\%)$ 按下式计算:

$$X(\%) = \frac{A_2 - m_1 \cdot P}{A_1 \cdot m_2} \times 100$$

式中: A_1 为标样溶液中啶草烯峰面积的平均值

A_2 为试样溶液中啶草烯峰面积的平均值

m_1 为标样的质量(g)

m_2 为试样的质量(g)

P 为标样中啶草烯的质量分数(%)

1.4.5 允许差

两次平行结果之差, 应不大于 0.5%, 取其算术平均值作为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

分别选用不同比例的乙腈、水作为流动相对试样进行分离检测, 发现当体积比为 80 : 20 时比较适合, 有

效成分与杂质完全分开。

2.2 检测波长的选择

在 210~290 nm 波长范围内进行选择, 发现选择 236 nm 作为检测波长时, 啶草烯具有较强吸收, 最终选定 236 nm 作为检测波长。

2.3 方法的线性相关性测定

在上述色谱操作条件下, 称取不同量的标样进样分析, 得到响应值, 以浓度为横坐标, 响应值为纵坐标, 作一直线, 得到线性关系图。啶草烯的线性方程为 $y = 0.2211x - 0.0368$, 相关系数为 0.9996。

2.4 方法精密度试验

选取有代表性的 10% 啶草烯水乳剂样品 5 个, 从称样开始, 按上述色谱操作条件平行测定每个样品, 考察方法的精密度, 结果表明, 啶草烯的标准偏差为 0.07, 变异系数为 0.68%。

2.5 方法准确度试验

为了考察分析方法的准确度, 做产品的回收率试验。方法是在定量的 10% 啶草烯水乳剂中加入已知质量分数的啶草烯标样, 按上述色谱操作条件分析其质量分数, 测得啶草烯的平均回收率为 98.90%。

3 结论

本文提出的 10% 啶草烯水乳剂中有效成分质量分数的分析方法, 具有较高的准确度和精密度, 并且操作简便、快速, 是进行产品质量检测较理想的分析方法。

参考文献:

- [1] 李斌, 相东, 崔东亮, 等. 具有除草活性的 a, b 和 b, g 不饱和羧酸类化合物: CN, 1626526[P]. 2003-12-12.
- [2] 马宏娟, 林长福, 高爽, 等. 创制除草剂 SYP-1924 室内生物活性初报[C] // 第六届全国新农药创制学术交流会论文集. 天津: 2005: 322-324.

责任编辑: 夏彩云

(上接第 37 页)

2.5 结论

试验结果表明, 采用本方法分析福美双和烯酰吗啉的混合物, 其福美双、烯酰吗啉两种异构体与杂质能有效分离, 线性范围宽, 精密度和准确度好。同柱同条件且操作稳定易行, 节省时间, 适于质量控制检测。

参考文献:

- [1] 于世林编著. 高效液相色谱分析方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 张百臻主编. 农药分析[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [3] 荣维广, 武中平, 高巍, 等. 氟虫腈的色谱分析方法[J]. 农药, 2006, 45(8): 547-549.

责任编辑: 夏彩云

自主研发发展的典范—扬农化工

公司拥有国内规模最大、配套最全的菊酯产业链, 在国内卫生杀虫剂市场的占有率达到 70%, 全球销量排名第二。预测扬农化工 2006-2008 年 EPS 分别为 0.45、0.68、0.82 元, 2005-2008 年 3 年的平均复合增长率为 23%。扬农化工是农药行业和化工行业上市公司中少有的具备自主创新能力的企业, 可以给予高于行业平均水平的估值。公司当前所得税率为 33%, 未来统一所得税率或获得自主创新型企业税率优惠将对公司有利。(Z P)