

◆ 农药分析 ◆

25%甲霜·霜脲氰水分散粒剂液相色谱分析

胥亚云, 仲苏林, 吴建兰, 胥娟, 陈玲玲

(联合国南通农药剂型开发中心, 江苏南通 226006)

摘要:建立了一种高效液相色谱法同时测定混剂中霜脲氰和甲霜灵。采用高效液相色谱,以甲醇和水为流动相,用二极管阵列检测器,在220 nm波长下,对25%甲霜·霜脲氰水分散粒剂中有效成分进行测定。结果表明,霜脲氰和甲霜灵的线性相关系数分别为0.999 7、0.999 8,标准偏差分别为0.048、0.065,变异系数分别为0.38%、0.52%,平均回收率分别为100.60%、99.85%。

关键词:霜脲氰;甲霜灵;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.1671-5284.2017.01.008

Determination of Metalaxyl + Cymoxanil 25% WG by HPLC

XU Ya-yun, ZHONG Su-lin, WU Jian-lan, XU Juan, CHEN Ling-ling

(UN Nantong Pesticide Formulation Development Center, Jiangsu Nantong 226006, China)

Abstract: A method for the separation and determination of metalaxyl + cymoxanil 25% WG was described by HPLC, using methanol and water as mobile phase, with DAD on Eclipse XDB C₁₈ column at the wavelength of 220 nm. The results showed that the linear correlation coefficients of cymoxanil and metalaxyl were 0.999 7 and 0.999 8, the standard deviations were 0.048 and 0.065, the variation coefficients were 0.38% and 0.52%, the average recoveries were 100.60% and 99.85%, respectively.

Key words: cymoxanil; metalaxyl; HPLC; analysis

霜脲氰(cymoxanil)化学名称为1-(2-氰基-2-甲氧基亚胺基乙酰基)-3-乙基脲,是杜邦公司于20世纪70年代中期上市的酰胺类杀菌剂。其具有保护和治疗活性,对霜霉目真菌,如疫霉属、霜霉属、单轴霉属等有效,通常与保护性杀菌剂组合使用以延长持效期^[1]。甲霜灵(metalaxyl)化学名称为*N*-(2,6-二甲基苯基)-*N*-(2-甲氧基乙酰基)-*D,L*-丙氨酸甲酯,为内吸性杀菌剂,具有保护和治疗活性^[1]。25%甲霜·霜脲氰水分散粒剂是一种新型复配制剂,具有分散性好,悬浮率高,使用方便等优点。霜脲氰、甲霜灵单剂及与其他品种复配制剂的分析方法已有报道^[2-5]。两者复配制剂的分析方法未见报道。本文采用高效液相色谱法对25%甲霜·霜脲氰水分散粒剂进行同柱分离测定,经过色谱条件的优化选择,方法达到了分析要求。

1 实验部分

1.1 仪器

1200型安捷伦高效液相色谱仪、在线脱气机、四元梯度泵、自动进样器、二极管阵列检测器(DAD)及色谱工作站。Agilent Eclipse XDB C₁₈不锈钢色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),超声波清洗器,过滤器。

1.2 试剂

水(新蒸2次蒸馏水);甲醇(色谱纯);霜脲氰标样(98.9%)、甲霜灵标样(98.2%),上海市农药研究所;25%甲霜·霜脲氰水分散粒剂,联合国南通农药剂型开发中心实验室制。

1.3 色谱条件

流动相:V_{甲醇}:V_水=50:50;柱温:室温;检测波长:220 nm;流速:1.0 mL/min;进样量:5 μL。

收稿日期:2016-08-02

作者简介:胥亚云(1983—),女,河南省商水县人,工程师,主要从事农药分析工作。E-mail: nantongxyy@163.com

霜脲氰保留时间约为3.4 min,甲霜灵约为14.0 min。典型高效液相色谱图如图1、图2。

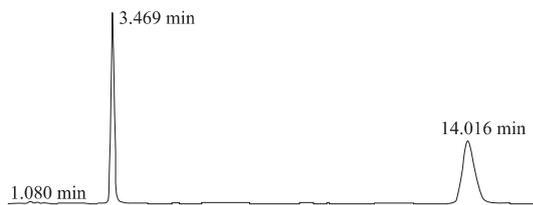


图1 霜脲氰和甲霜灵标样色谱图

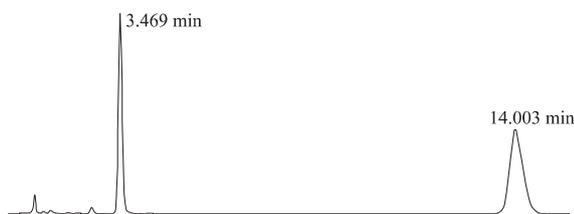


图2 25%甲霜·霜脲氰水分散剂剂色谱图

1.4 测定步骤

分别称取霜脲氰和甲霜灵标样0.05 g(精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,用流动相溶解,定容至刻度,即制得霜脲氰和甲霜灵混合标样溶液。取一定量25%甲霜·霜脲氰水分散剂颗粒样品于研钵中研碎,称取约0.4 g(精确至0.000 2 g)粉末状试样于50 mL容量瓶中,流动相溶解、定容,制得试样溶液。

在1.3中色谱条件下,进样检测,并根据有效成分的峰面积计算试样中霜脲氰和甲霜灵的质量分数。计算公式如下。

$$w/\% = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2}$$

式中: A_1 —标样溶液中霜脲氰(或甲霜灵)峰面积的平均值; A_2 —试样溶液中霜脲氰(或甲霜灵)峰面积的平均值; m_1 —霜脲氰(或甲霜灵)标样的质量,g; m_2 —试样的质量,g; P —霜脲氰(或甲霜灵)标样的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

经Agilent 1200高效液相色谱仪二极管阵列检测器紫外光谱扫描,得到霜脲氰和甲霜灵的紫外吸收光谱图(图3)。由图可见,霜脲氰在240 nm处有较大吸收,甲霜灵在210~225 nm处有较好吸收。考虑到2种有效成分的色谱响应值及紫外吸收,选择220 nm作为检测波长。

以甲醇+水体系为流动相,按不同体积比在Eclipse XDB C₁₈色谱柱进行等度洗脱的研究。甲醇+水体积比为50:50时,2种有效成分分离度良好,峰形对称,且保留时间适中。

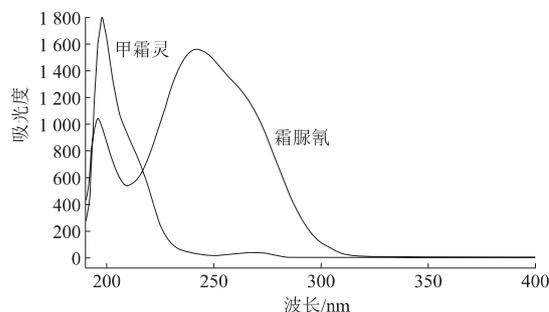


图3 紫外吸收光谱图

2.2 方法的线性相关性

称取霜脲氰和甲霜灵标样各0.5 g(均精确至0.000 2 g)于50 mL容量瓶中,用甲醇溶解定容,超声波振荡5 min。分别用移液管吸取1.0、2.0、5.0、8.0、10.0 mL于5个50 mL容量瓶中,用流动相定容,配成不同质量浓度的系列标样溶液。在1.3液相色谱条件下,测其相应的峰面积。以霜脲氰、甲霜灵的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,分别绘制线性关系曲线(图4、图5)。霜脲氰、甲霜灵线性回归方程分别为 $y_{霜脲氰} = 6923.7x - 79.657$ 、 $y_{甲霜灵} = 9583.9x + 206.53$,相关系数分别为0.999 7和0.999 8。

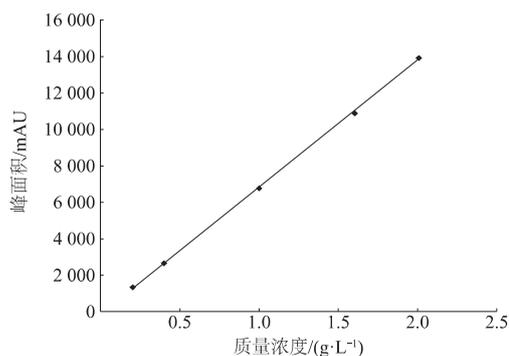


图4 霜脲氰线性关系图

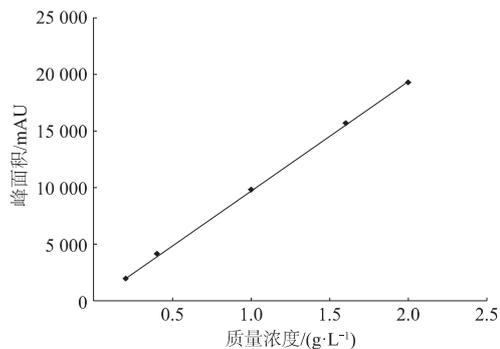


图5 甲霜灵线性关系图

2.3 方法精密度实验

准确称取5个平行样品,在1.3色谱条件下进行精密度测定。霜脲氰、甲霜灵的标准偏差分别为0.048和0.065,变异系数分别为0.38%和0.52%(表1)。

表1 方法精密度实验结果

有效成分	质量分数/%					平均值/%	标准偏差	变异系数/%
	1	2	3	4	5			
霜脲氰	12.58	12.60	12.55	12.49	12.61	12.57	0.048	0.38
甲霜灵	12.68	12.62	12.61	12.59	12.75	12.65	0.065	0.52

2.4 方法准确度实验

称取5个已知含量的样品(霜脲氰质量分数12.57%,甲霜灵质量分数12.65%),分别加入1.4中配制的混合标样溶液1,2,3,4,5 mL配成5个加标样品,在1.3色谱条件下进行加标回收测定(表2)。

表2 方法准确度实验结果

有效成分	序号	加入量/mg	实测量/mg	回收率/%	平均回收率/%
霜脲氰	1	1.04	1.10	105.77	100.60
	2	2.08	2.02	97.12	
	3	3.13	3.18	101.60	
	4	4.17	4.14	99.28	
	5	5.21	5.17	99.23	
甲霜灵	1	0.99	1.02	103.03	99.85
	2	1.98	2.05	103.54	
	3	2.97	2.93	98.65	
	4	3.95	3.81	96.46	
	5	4.94	4.82	97.57	

(上接第22页)

参考文献

- [1] Hawthorne D G, Moad G, Rizzardo E, et al. Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals [J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (16): 5457-5459.
- [2] Barner-Kowollik C, Quinn J F, Vyten Nguyen T L, et al. Kinetic Investigations of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumyl Phenylthioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate [J]. *Macromolecules*, 2001, 34 (22): 7849-7857.
- [3] Chong Y K, Le T P, Moad G, et al. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process [J]. *Macromolecules*, 1999, 32 (6): 2071-2074.
- [4] Mayadunne R, Rizzardo E, Chiefari J, et al. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps [J]. *Macromolecules*, 2000, 33 (2): 243-245.
- [5] Quinn J F, Chaplin R P, Davis T P. Facile Synthesis of Comb, Star, and Graft Polymers via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2002, 40 (17): 2956-2966.
- [6] Li F, Schellekens M, Bont J, et al. Self-Assembled Structures of

霜脲氰的加标回收率为97.12%~105.77%,平均回收率为100.60%;甲霜灵的加标回收率为96.46%~103.54%,平均回收率为99.85%。

3 结论

采用该高效液相色谱法可以同时测定25%甲霜·霜脲氰水分散粒剂中2种有效成分的质量分数,且方法的精密度和准确度较高,线性关系良好,较为实用。

参考文献

- [1] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 273-275.
- [2] 董鹏, 王学先, 刘自友, 等. 复配剂中霜脲氰的高压液相色谱分析 [J]. *山东化工*, 2001, 30 (1): 39-40.
- [3] 李二虎, 胡敏, 吴兵兵, 等. 高效液相色谱法测定黄瓜中霜脲氰和吡虫啉农药残留 [J]. *现代农药*, 2008, 7 (2): 42-43; 50.
- [4] 靳万贵. 25%甲霜灵可湿性粉剂的气相色谱分析 [J]. *农药*, 1998, 37 (1): 24-25.
- [5] 谭维. 烯酰·甲霜灵30%可湿性粉剂的高效液相色谱分析方法 [J]. *农药科学与管理*, 2010, 31 (1): 41-44.

(责任编辑:顾林玲)

PMAA-PMMA Block Copolymers: Synthesis, Characterization, and Self-Consistent Field Computations [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (4): 1194-1203.

- [7] Loiseau J, Doerr N, Suau J M, et al. Synthesis and Characterization of Poly(Acrylic Acid) Produced by RAFT Polymerization. Application as a Very Efficient Dispersant of CaCO₃, Kaolin, and TiO₂ [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (9): 3066-3077.
- [8] Bouhamed H, Boufi S, Magnin A, et al. Dispersion of Alumina Suspension Using Comb-Like and Diblock Copolymers Produced by RAFT Polymerization of AMPS and MPEG [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 312 (2): 279-291.
- [9] 张连兵, 房宽峻, 付少海, 等. 可聚合型高分子分散剂的合成及应用 [J]. *印染*, 2010 (11): 1-4; 13.
- [10] 华乃震. 农药水分散粒剂的开发和进展 [J]. *现代农药*, 2006, 5 (2): 32-37.
- [11] 田月宏. 聚羧酸分散剂的合成与性能研究 [D]. 辽宁大连: 大连理工大学, 2007.
- [12] 庄占兴. 氟铃脲悬浮剂加工原理及其性能研究 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2009.
- [13] 金向红, 张登科, 黄松其, 等. 50%苯醚菌酯干悬浮剂配方研制 [J]. *农药*, 2014, 53 (1): 23-25.
- [14] 郝汉, 马超, 冯建国, 等. 聚羧酸盐分散剂在吡虫啉颗粒表面的吸附特性 [J]. *化工学报*, 2013, 64 (8): 2898-2906.
- [15] 吴刚. 材料结构表征及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 356-357.

(责任编辑:柏亚罗)