

Analysis Method of Metribuzin Rimsulfuron Clethodim 28% Suspension Concentrate by HPLC

Seqin Dai*, Ke Ma, Xiuxiu Huang, Yi Dong, Longfei Gu

Zhejiang Maifon Agricultural Chemicals Co., Ltd., Wenzhou Zhejiang
Email: maifondsq@163.com, 417321636@qq.com

Received: June 6th, 2019; accepted: June 21st, 2019; published: June 28th, 2019

Abstract

A method for separation and quantitative analysis of Metribuzin Rimsulfuron Clethodim by HPLC with methanol, acetonitrile and 0.5% acetic acid solution as mobile phase, CAPCELL PAK-C18, 150 mm * 4.6 mm (i,d), 5 μ m column and UV at 254 nm wavelength was described. The result showed that the standard deviations were 0.0472, 0.0296 and 0.0191, the variation coefficients were 0.3903%、0.9575% and 0.1472%, the average recoveries were 100.1%、100.1% and 100.0%, the linear correlation coefficients were 0.9998, 1.0000 and 1.0000.

Keywords

Metribuzin, Rimsulfuron, Clethodim, HPLC, Analysis

噻草酮·砒啞·烯草酮28%悬浮剂高效液相色谱分析方法

戴色琴*, 马克, 黄秀秀, 董祎, 顾龙飞

美丰农化有限公司, 浙江 温州
Email: maifondsq@163.com, 417321636@qq.com

收稿日期: 2019年6月6日; 录用日期: 2019年6月21日; 发布日期: 2019年6月28日

摘要

本文介绍了采用高效液相色谱法, 以甲醇、乙腈和0.5%冰醋酸溶液为流动相, 使用CAPCELL PAK-C18、

*第一作者。

150 mm * 4.6 mm (i,d)、5 μm 为填料的不锈钢柱和紫外阵列检测器,在254 nm波长下测定噻草酮、砒嘧磺隆和烯草酮的含量,本方法标准偏差分别为0.0472、0.0296和0.0191,变异系数分别为0.3903%、0.9575%和0.1472%,平均回收率分别为100.12%、100.10%和100.03%,线性相关系数分别为0.9998、1.0000和1.0000。

关键词

噻草酮, 砒嘧磺隆, 烯草酮, 高效液相色谱, 分析

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

噻草酮,英文名称 Metribuzin,化学名称:4-氨基-6-(1,1-二甲基乙基)-3-甲硫基-1,2,4-三嗪-5-四氢酮,1971年联邦德国拜耳公司首先开发[1]。适用于大豆、马铃薯、甘蔗、番茄、芦笋、咖啡等作物中阔叶杂草和禾本科杂草防治。噻草酮的分析方法包括制剂分析和残留分析,残留分析既有气相色谱也有液相色谱分析,而制剂只有气相色谱分析的报道[2];砒嘧磺隆,英文名称 Rimsulfuron,化学名称:N-(((4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)氨基)羰基)-3-(乙基磺酰基)-2-吡啶磺酰胺;砒嘧磺隆,是美国杜邦公司于20世纪80年代中期发现并开发成功的磺酰脲类除草剂品种,1997年在我国注册作为玉米苗后除草剂开始推广使用,砒嘧磺隆具有高选择性、高效、低毒等优点,是一种重要的玉米田除草剂;烯草酮[3]是美国Chevron化学公司1987年开发的环己烯酮类除草剂产品。烯草酮为茎叶除草剂,是一种高效安全、高选择性的ACCase抑制剂,对于大多数一年生和多年生的禾本科杂草有特效,对双子叶作物安全。三者复配制剂噻草酮·砒嘧磺隆·烯草酮悬浮剂的分析方法未见公开报导,本文建立了在同一液相色谱条件下,同柱分离噻草酮·砒嘧磺隆和烯草酮的方法。该方法操作简单、快速、准确。

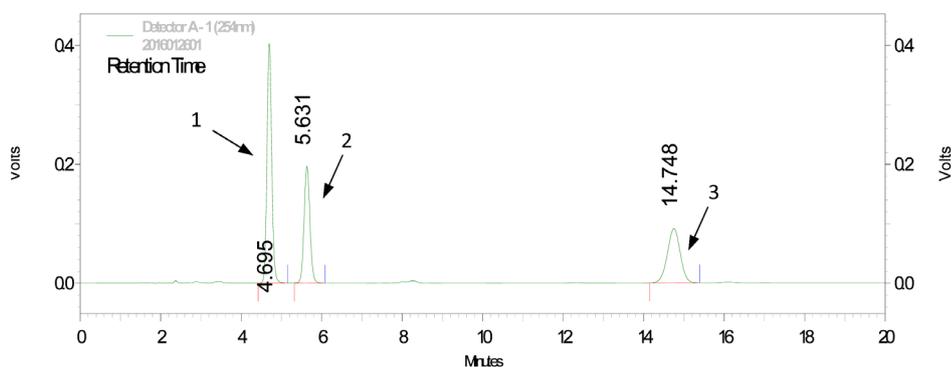
2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

甲醇:色谱纯;乙腈:色谱纯;水:新制二次蒸馏水;冰乙酸($\geq 99.5\%$):分析纯;噻草酮标样:已知质量分数98.8%(国家农药质量监督检验中心);砒嘧磺隆标样:已知质量分数98.5%(国家农药质量监督检验中心);烯草酮锂盐标样:已知质量分数99.1%(国家农药质量监督检验中心);28%噻草酮·砒嘧·烯草酮悬浮剂样品(噻草酮含量12.0%,砒嘧磺隆含量3.0%,烯草酮含量13.0%,由美丰农化有限公司配制);Shimadzu LC-20A高效液相色谱仪,具有紫外可变波长的二极管阵列检测器;Shimadzu LC-Solution色谱工作站;色谱柱:CAPCELL PAK-C18、内装5 μm 填料150 mm * 4.6 mm (i,d)不锈钢柱;过滤器:滤膜孔径0.45 μm ,AE 240电子天平;SK3200LH型超声波振荡器。

2.2. 液相色谱操作条件

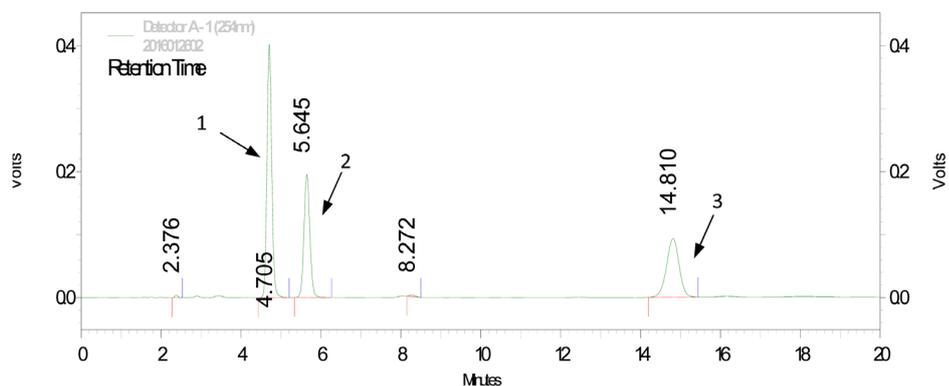
流动相: Ψ (甲醇:乙腈:0.5%冰乙酸溶液 = 30:25:45;流速:1.0 mL/min;柱温:25 $^{\circ}\text{C}$;检测波长:254 nm;进样量:5 μL ;保留时间:噻草酮4.6 min;砒嘧磺隆5.6 min;烯草酮14.7 min(如图1、图2))。



1——噻草酮, 2——砒嘧磺隆, 3——烯草酮。

Figure 1. Metribuzin rimsulfuron clethodim standard sample chromatogram

图 1. 噻草酮·砒嘧·烯草酮标样 HPLC 谱图



1——噻草酮, 2——砒嘧磺隆, 3——烯草酮。

Figure 2. Rimsulfuron metribuzin clethodim 28% suspension concentrates sample chromatogram

图 2. 噻草酮·砒嘧·烯草酮 28% 悬浮剂 HPLC 谱图

2.3. 测定步骤

2.3.1. 标样溶液配制

称取 0.01 g 砒嘧磺隆标样(精确至 0.00002 g)、0.04 g 噻草酮标样(精确至 0.0002 g)和 0.05 g 烯草酮锂盐标样(精确至 0.0002 g), 置于 50 mL 具塞容量瓶中, 加入 1 mL 水(0.5%冰乙酸)使烯草酮锂盐溶解, 用乙腈稀释至刻度, 超声振荡脱气 10 min, 静置降至室温, 用乙腈补加至刻度, 摇匀, 备用。

2.3.2. 试样溶液配制

称取试样 0.35 g 左右(精确至 0.0002 g), 置于 50 mL 具塞容量瓶中, 用乙腈溶解, 超声振荡脱气 10 min, 静置降至室温, 用乙腈补加至刻度, 摇匀后经 0.45 μm 微孔过滤膜过滤, 备用。

2.3.3. 测定

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 进几针标样溶液, 计算各针相对响应值的重复性, 待相邻两针的相对响应值变化小于 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。

2.3.4. 计算

将测得的两针试样溶液以及试样溶液前后两针标样溶液中砒嘧磺隆或噻草酮或烯草酮峰面积进行平均。试样中砒嘧磺隆或噻草酮质量分数 X_1 (%), 按式(1)计算; 烯草酮质量分数 X_2 (%)按(2)计算:

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot \rho}{r_1 \cdot m_2} \quad (1)$$

$$X_2 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot \rho}{r_1 \cdot m_2} \times \frac{359.90}{365.84} \quad (2)$$

式中： r_1 ——标样溶液中，砒嘧磺隆或噁草酮或烯草酮峰面积的平均值；

r_2 ——试样溶液中砒嘧磺隆或噁草酮或烯草酮峰面积的平均值；

m_1 ——砒嘧磺隆或噁草酮或烯草酮锂盐标样的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

ρ ——已知砒嘧磺隆或噁草酮或烯草酮锂盐标样的质量分数，%；

359.90——烯草酮的相对分子质量；

365.84——烯草酮锂盐的相对分子质量。

3. 结果与讨论

3.1. 色谱条件的选择

通过岛津 SPD-M20A 高效液相色谱仪的光谱数据采集功能，获得噁草酮、砒嘧磺隆和烯草酮的紫外波长扫描图(如图 3、图 4、图 5)，从图中可以看到噁草酮最大吸收处波长在 217 nm 附近，在 295 nm 处也有较大的吸收；砒嘧磺隆最大吸收波长在 199 nm 附近，在 229 nm 附近也有较大的吸收；烯草酮最大吸收波长在 196 nm 附近，在 256 nm 附近也有较大的吸收，由于所使用的溶剂在 190 nm~220 nm 会有较大吸收对被测物造成干扰，综合三者吸收波长情况，确定本方法检测波长为 254 nm。色谱柱选择常用的 CAPCELL PAK-C18 反相柱，将噁草酮、砒嘧磺隆和烯草酮样品用甲醇溶解配制好直接进样和放置 4 小时、8 小时再进样，发现烯草酮在甲醇溶液中放置 4 小时、8 小时进后峰面积明显变化，峰面变小存在降解情况；同样的方法用乙腈作为溶剂进行直接进样和放置 4 小时、8 小时，24 小时未发现烯草酮在乙腈中降解情况，最终溶剂选择乙腈；流动相为甲醇、乙腈和 0.5% 冰乙酸水溶液，将流动相按不同比例在色谱条件下进行试验，最终确定流动相 ψ (甲醇: 乙腈: 水) = 30:25:45，在流速 1.0 mL/min 时，各有效成分得到了很好的分离，峰形对称。

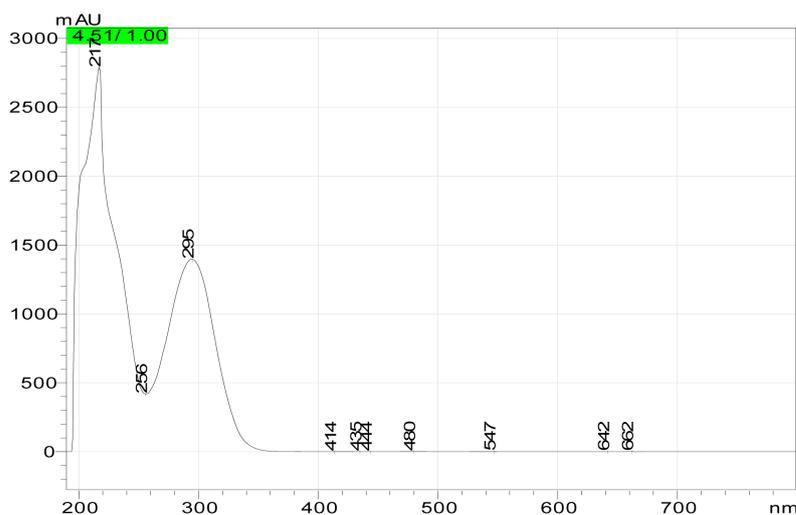


Figure 3. Ultraviolet wavelength scanning chart of metribuzin

图 3. 噁草酮紫外吸收谱图

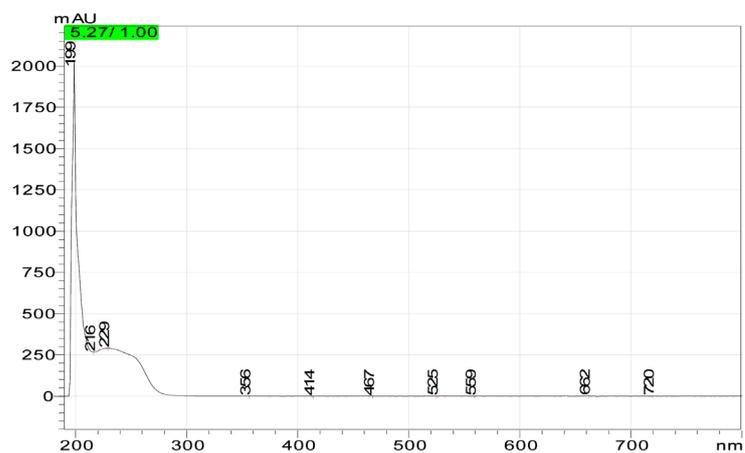


Figure 4. Ultraviolet wavelength scanning chart of rimsulfuron

图 4. 砒啶磺隆紫外吸收谱图

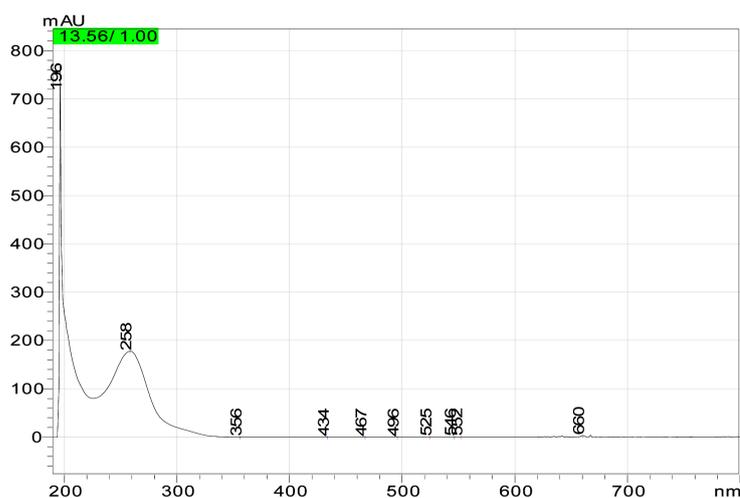


Figure 5. Ultraviolet wavelength scanning chart of clethodim

图 5. 烯草酮紫外吸收谱图

3.2. 分析方法精密度试验

准确从同一 28% 烯草酮·砒啶·烯草酮悬浮剂产品称取 5 个样品, 在上述色谱操作条件下进行分析, 测得烯草酮、砒啶磺隆和烯草酮的标准偏差值分别为 0.0472、0.0296 和 0.0191 (如表 1、表 2、表 3)。

Table 1. Results of precision test of analysis method

表 1. 分析方法精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值(%)	标准偏差	变异系数(%)
烯草酮分数(%)	12.15	12.13	12.07	12.04	12.06	12.09	0.0472	0.39

Table 2. Results of precision test of analysis method

表 2. 分析方法精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值(%)	标准偏差	变异系数(%)
砒啶磺隆分数(%)	3.07	3.12	3.07	3.07	3.13	3.09	0.0296	0.96

Table 3. Results of precision test of analysis method**表 3.** 分析方法精密度试验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值(%)	标准偏差	变异系数(%)
烯草酮分数(%)	12.98	13.01	12.97	12.98	12.96	12.98	0.0191	0.15

3.3. 分析方法的准确度试验

在已知含量的样品中加入一定量的噻草酮、砒啶磺隆和烯草酮锂盐标样溶液,在上述操作条件下进行分析,测定添加回收率,结果如表 4。

Table 4. Test results of accuracy of analysis method**表 4.** 分析方法准确度试验结果

名称	序号	试样称样量(mg)	标样加入量(mg)	理论值(mg)	实测值(mg)	回收率(%)	平均回收率(%)
噻草酮 (试样已知含量 12.1%)	1	346.1		46.39	46.40	100.02	100.1
	2	347.3		46.53	46.62	100.19	
	3	346.8	4.51	46.47	46.52	100.11	
	4	347.1		46.51	46.60	100.19	
	5	346.5		46.44	46.50	100.13	
砒啶磺隆 (试样已知含量 3.1%)	1	346.1		11.90	11.91	100.08	100.1
	2	347.3		11.94	11.96	100.17	
	3	346.8	1.17	11.92	11.90	99.83	
	4	347.1		11.93	11.95	100.17	
	5	346.5		11.91	11.92	100.08	
烯草酮 (试样已知含量 13.0%)	1	346.1		50.16	50.15	99.98	100.0
	2	347.3		50.29	50.30	100.02	
	3	346.8	5.14	50.22	50.23	100.02	
	4	347.1		50.26	50.29	100.06	
	5	346.5		50.18	50.22	100.08	

3.4. 线性关系曲线的测定

将 3.3.1 中配制的标样溶液在上述色谱操作条件下进行分析,待仪器稳定后,直至相邻的两针标样峰面积相对变化<1.2%,再对此标样溶液进样量分别设 1 μL 、3 μL 、5 μL 、7 μL 、9 μL 进行进样,并以每个进样体积各设 2 针平行进样,分析测得峰面积,以峰面积(mAu)为纵坐标,浓度($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)为横坐标,分别得到噻草酮、砒啶磺隆和烯草酮的线性回归方程为 $Y = 752593x - 13716$ (图 6)、 $y = 1768031.6996x + 2393.0750$ (图 7)和 $y = 375537.3557x - 18547.6000$ (图 8)相关系数 R^2 分别为 0.9998、1.0000 和 1.0000。

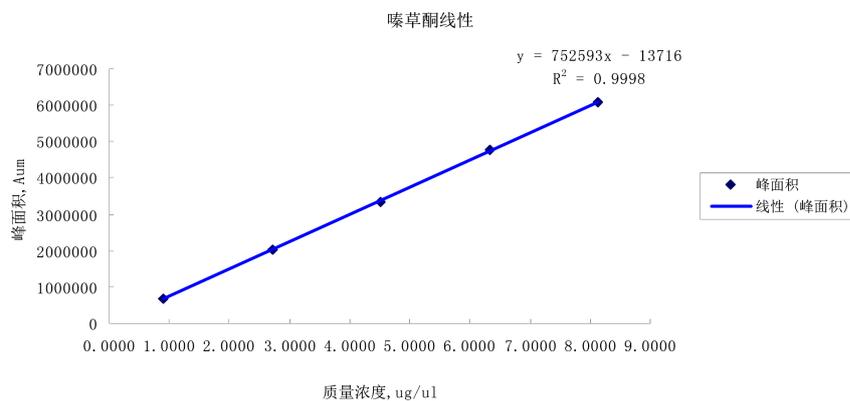


Figure 6. Standard curve of metribuzin

图 6. 嗪草酮标准曲线

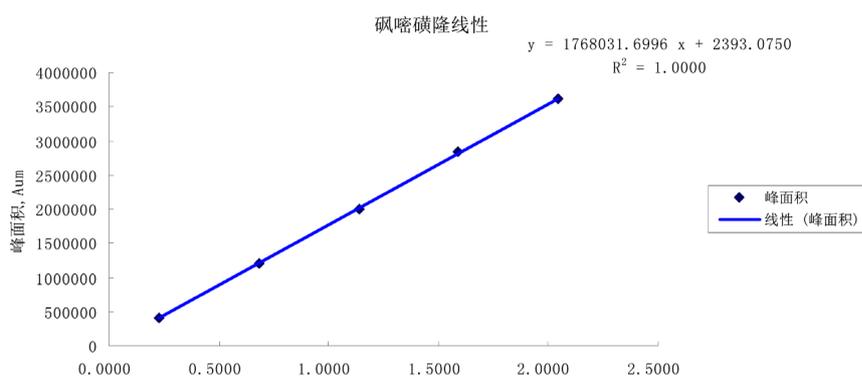


Figure 7. Standard curve of rimsulfuron

图 7. 砒嘧磺隆标准曲线

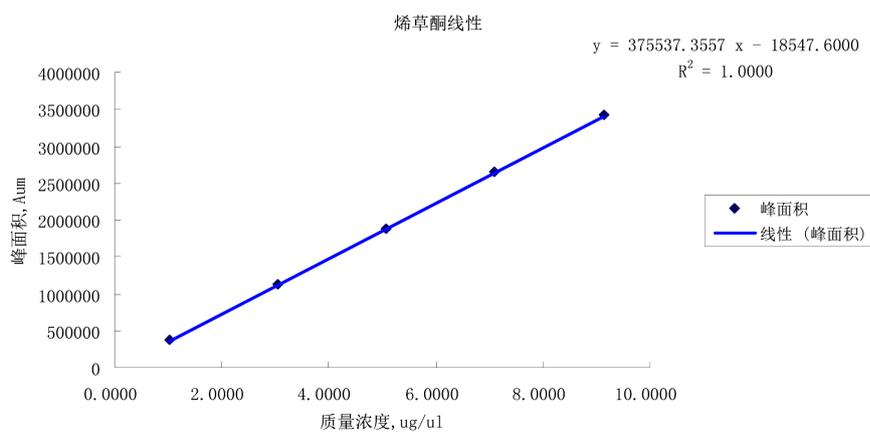


Figure 8. Standard curve of clethodim

图 8. 烯草酮标准曲线

4. 结论

本方法能同时测定嗪草酮、砒嘧磺隆和烯草酮的质量分数,且所有组分在 18 min 内均能完全出峰,无杂峰影响;试验结果表明,本方法对嗪草酮、砒嘧磺隆和烯草酮复配制剂进行同柱分析,具有定量准确,重复性好,分析速度快,线性关系良好,操作简便等特点,是较为理想的分析方法。

参考文献

- [1] 韩熹来. 农业百科全书, 农药卷[M]. 北京: 农业出版社, 1993: 305.
- [2] The Agrochemicals Handbook. Third Edition, 91.
- [3] 钱云. 烯草酮的合成及其工艺优化[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2013.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5507, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjas@hanspub.org