

◆ 农药分析 ◆

## 气相色谱法检测 70%丙森锌水分散粒剂

李红<sup>1</sup>, 张薇<sup>2</sup>, 张现霞<sup>3</sup>, 周秀玲<sup>3</sup>, 慕卫<sup>1,3\*</sup>

(1. 山东农业大学 植物保护学院, 山东泰安 271018 2. 农业农村部农药检定所, 北京 100125 3. 山东农业大学 农药环境毒理研究中心, 山东泰安 271018)

**摘要:**建立了气相色谱检测70%丙森锌水分散粒剂的分析方法。样品先在酸性条件下回流,再与五氟苯甲酰氯进行衍生化,采用GC-ECD进行检测。在质量浓度为0.5~50 mg/L时,丙森锌具有良好的线性关系,线性相关系数为0.998;在1 mg/L、10 mg/L和50 mg/L添加质量浓度下,方法的平均回收率为76.3%~81.5%,相对标准偏差(RSD)为2.35%~7.43%。仪器检测限为 $5 \times 10^{-11}$  g,方法定量限为0.2 mg/L。

**关键词:**气相色谱;丙森锌;回流酸解;五氟苯甲酰氯;衍生化;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.05.008

### Determination of Propineb 70% WG by GC

Li Hong<sup>1</sup>, Zhang Wei<sup>2</sup>, Zhang Xian-xia<sup>3</sup>, Zhou Xiu-ling<sup>3</sup>, Mu Wei<sup>1,3\*</sup>

(1. College of Plant Protection, Shandong Agriculture University, Shandong Tai'an 271018, China; 2. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 3. Center for Pesticide Environmental Toxicology, Shandong Agriculture University, Shandong Tai'an 271018, China)

**Abstract:** A method for determination of propineb 70% WG was developed by GC. The samples were boiled under reflux conditions, derivatized with pentafluorobenzoyl chloride, then detected by GC-ECD. The results showed that a good linearity was obtained at the concentration range of 0.5-50 mg/L, with the linear correlation coefficient of 0.998. At the added levels of 1, 10, 50 mg/L, the average recoveries were 76.3%-81.5%, and the relative standard deviations were 2.35%-7.43%. The detection limit was  $5 \times 10^{-11}$  g, the quantification limit of the method was 0.2 mg/L.

**Key words:** GC; propineb; reflux boiling; pentafluorobenzoyl chloride; derivatization; analysis

丙森锌(propineb)是二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂,在150℃以上分解,不溶于水和大多数有机溶剂。丙森锌低毒、广谱、速效,可广泛应用于水果、蔬菜、烟草以及其他农作物,防治由真菌引起的病害<sup>[1-2]</sup>。

丙森锌已报道的检测方法有滴定法<sup>[3]</sup>、分光光度法<sup>[4]</sup>、吸收光谱法<sup>[5]</sup>、气相色谱法<sup>[6-8]</sup>和液相色谱串联质谱法<sup>[9]</sup>等。丙森锌酸解产生二硫化碳和1,2-丙二胺(PDA)2种物质。文献<sup>[6]</sup>采用顶空气相色谱法,使用FPD检测器,通过测定二硫化碳的量来确定丙森锌质量分数。本文参考文献<sup>[7-8]</sup>将其酸解产物PDA与五氟苯甲酰氯(pentafluorobenzoyl chloride)进行

衍生化反应,反应产物采用ECD检测器检测,反应过程如图1。该方法选择性、稳定性好,准确度高。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

98.0%丙森锌标准品,中国国家标准物质中心;99.0%五氟苯甲酰氯标准品,北京珙默兹医药科技有限公司;70%丙森锌水分散粒剂,华北制药集团爱诺有限公司;盐酸、氯化亚锡(分析纯),上海国药集团化学试剂有限公司;甲苯(色谱纯),天津科密欧化学试剂有限公司;试验用水为超纯水。

收稿日期:2018-04-13

作者简介:李红(1995—)女,山东省枣庄市人,研究方向:植物保护学院制药专业(农药方向)。E-mail:1552749998@qq.com

通讯作者:慕卫(1971—)女,山东省泰安市人,教授,主要从事农药分析与残留分析方向。E-mail:muwei@sdau.edu.cn

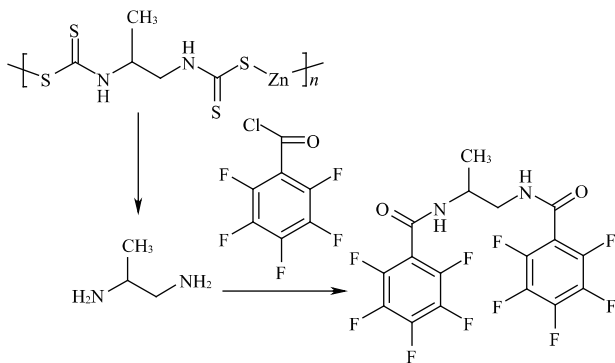


图1 丙森锌衍生化反应过程

GC-2010 Plus气相色谱仪(带ECD检测器)、RTX-5毛细管柱(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm), 岛津仪器设备有限公司; 万分之一电子天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司; EPED-40TF超纯水仪; 回流装置; 数控超声波清洗器; 旋涡混合器等。

### 1.2 溶液配制

准确移取(或称取)一定量浓盐酸和氯化亚锡, 配制成含5%氯化亚锡的盐酸溶液(5 mol/L), 简称溶液A; 称取一定量99.0%五氟苯甲酰氯标准品, 用甲苯配制1 000 mg/L的衍生溶液, 为溶液B。

准确称取一定量98.0%丙森锌标准品, 用溶液A配制1 000 mg/L的丙森锌标样母液, 再稀释成0.5~50 mg/L系列标样溶液。

准确称取一定量70%丙森锌水分散剂, 用超纯水溶解得到1 000 mg/L(溶液C)水样, 最终稀释成质量浓度约为5 mg/L(溶液D)和20 mg/L(溶液E)的丙森锌待测水样。

### 1.3 酸解和衍生化

取20 mL上述标样溶液(或样品溶液)在回流装置中加热回流40 min, 冷却至室温后转入50 mL离心管中, 待衍生化。

向离心管中加入1 mL溶液B和19 mL甲苯, 在旋涡混合器中旋涡振荡10 min, 取上层有机相过0.22 μm有机滤膜, 待测。

### 1.4 检测方法

气化室温度 280℃; 柱温: 150℃(保留2 min) 15℃/min → 280℃(保留3 min); 检测器温度 300℃; 进样体积: 1 μL; 分流比: 1:20; 柱流量: 1.8 mL/min; 线速度: 36.8 cm/s。衍生物保留时间约为9.40 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸解与衍生化条件优化

本试验研究了酸解回流时间分别为20、30、40、

50和60 min时衍生物的生成量, 不同酸解时间衍生物产物结果见图2。结果表明, 当酸解时间为40 min时, 丙森锌酸解完全。故本研究选择酸解时间为40 min。

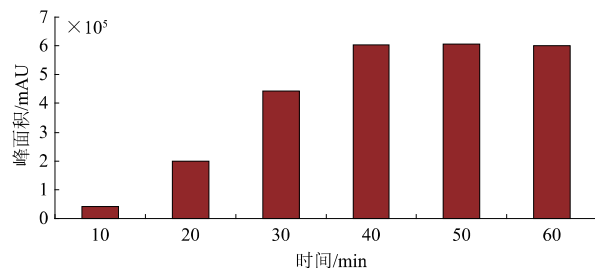


图2 不同酸解时间衍生物的峰面积

本试验同时优化了衍生化试剂的用量。当衍生溶液质量浓度为1 000 mg/L, 添加体积为1 mL时, 丙森锌能完全衍生。

### 2.2 定量限、检测限和标准曲线

以丙森锌标样溶液质量浓度为横坐标(x轴), 对应的峰面积为纵坐标(y轴), 绘制标准曲线。在质量浓度为0.5~50 mg/L时, 方法具有良好的线性关系, 线性方程为 $y=12\,428x-14\,256$ , 相关系数 $R^2$ 为0.998。以信噪比(S/N)为3, 得到仪器检测限为 $5 \times 10^{-11}$  g; 信噪比(S/N)为10, 得到方法定量限为0.2 mg/L。丙森锌标准曲线见图3。

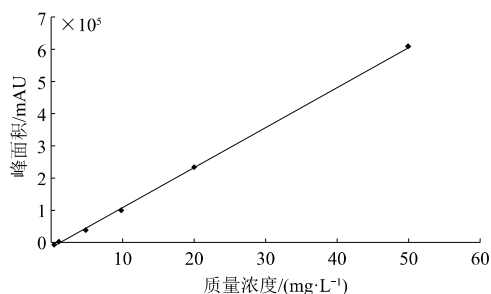


图3 丙森锌标准曲线

### 2.3 准确度和精密度

分别向空白水样中添加丙森锌标准品, 使质量浓度分别为1、10和50 mg/L, 按照上述方法进行酸解和衍生化, 每个浓度重复5次, 计算平均回收率和相对标准偏差(RSD), 结果见表1。丙森锌的平均回收率为76.3%~81.5%, 相对标准偏差为2.35%~7.43%。典型色谱图见图4~图5。

表1 丙森锌添加回收率和相对标准偏差

添加质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均回收率/%	相对标准偏差/%
1	76.3	7.43
10	81.5	3.15
50	80.0	2.35

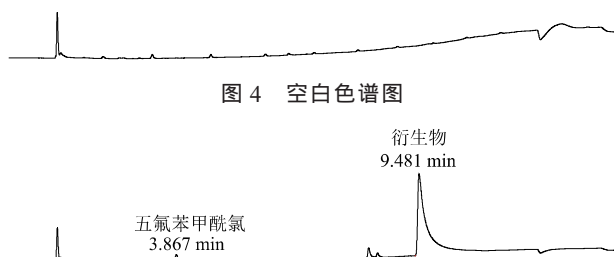


图4 空白色谱图

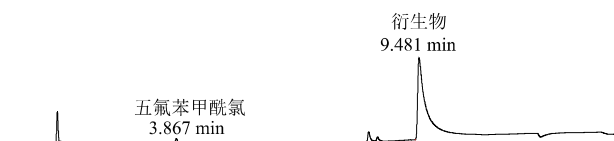


图5 丙森锌添加回收色谱图(1 mg/L)

## 2.4 样品检测

分别准确移取10 mL溶液D和溶液E,再加入10 mL溶液A旋涡混合1 min,按1.3方法进行酸解和衍生化,再采用1.4检测方法进行检测,每个样品重复进样3次,检测结果见表2。70%丙森锌水分散粒剂色谱图见图6。

表2 70%丙森锌水分散粒剂检测结果

样品名称	保留时间/min	峰面积/mAU	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
溶液D	9.563	127 751.5	2.1
	9.549	137 959.1	2.3
	9.565	119 781.7	1.9
	9.575	437 751.5	7.2
溶液E	9.565	466 758.5	7.7
	9.573	489 759.3	8.1

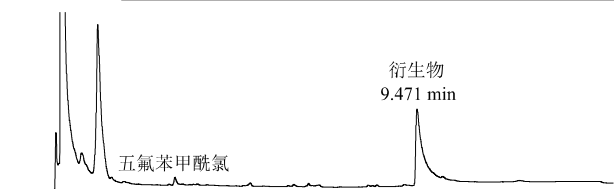


图6 70%丙森锌水分散粒剂色谱图(20 mg/L)

## 3 结论

本文建立了气相色谱(ECD)检测70%丙森锌水分散粒剂的分析方法。该方法精确度与准确度均能满足分析要求,线性关系良好,是此类农药较为理想的分析方法。

### 参考文献

- [1] 周天仓,赵华,黄丽丽,等. 丙森锌对苹果褐斑病的防治效果及其对叶片锌含量的影响 [J]. 植物保护学报, 2008, 35 (6): 519-524.
- [2] 周天仓,赵华,卫军锋,等. 壳寡糖和丙森锌对果树花期冻害的预防效果 [J]. 中国植保导刊, 2012, 32 (10): 47-49; 27.
- [3] 刘森池. 滴定法测定丙森锌的含量 [J]. 河北化工, 2012, 35 (8): 54-55.
- [4] 胡秀卿,李振,吴珉,等. 紫外分光光度法检测黄瓜中丙森锌的残留 [J]. 农药, 2005, 44 (11): 519-520.
- [5] 陈丹萍,王乐新,高天祚. 蔬菜中丙森锌农药残留的吸收光谱检测 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43 (12): 130-131; 138.
- [6] 于传宗,何宝,徐婧. GC法测定苹果中丙森锌的残留 [J]. 现代农药, 2009, 8 (1): 40-41.
- [7] 朱宏,余向阳,王冬兰,等. 常见叶菜类蔬菜中丙森锌的气相色谱检测 [J]. 农药, 2012, 51 (8): 584-586.
- [8] 胡秀卿,李振,吴珉,等. 番茄中丙森锌残留分析方法研究 [J]. 浙江农业学报, 2004, 16 (5): 282-285.
- [9] 陈鹭平,李久兴,吴敏,等. 非衍生化/液相色谱-串联质谱法测定食品中的二硫代氨基甲酸酯类农药残留 [J]. 分析测试学报, 2013, 32 (3): 287-292.

(责任编辑:顾林玲)

(上接第18页)

险系数,减轻了环境污染,符合绿色化工发展方向。

### 参考文献

- [1] McCreary C M, Depuydt D, Vvn R J, et al. Fungicide Efficacy of Dry Bean White Mold [*Sclerotinia sclerotiorum* (Lib.) de Bary, Causal Organism] and Economic Analysis at Moderate to High Disease Pressure [J]. Crop Protection, 2016, 82: 75-81.
- [2] 关爱莹,李林,刘长令. 新型三唑硫酮类杀菌剂丙硫菌唑 [J]. 农药, 2003, 42 (9): 42-43; 41.
- [3] 关云飞,孙克,张敏恒. 丙硫菌唑合成方法述评 [J]. 农药, 2014, 53 (9): 696-698.
- [4] 陆阳,陶京朝,周志莲. 新型高效杀菌剂丙硫菌唑的合成研究 [J]. 化工中间体, 2009, 5 (7): 28-31.
- [5] 余波. 丙硫菌唑的合成工艺优化 [J]. 农药, 2017, 56 (2): 105-107.
- [6] 张洪晓. 丙硫菌唑的合成工艺研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
- [7] Edwards S G, Godley N P. Reduction of Fusarium Head Blight and Deoxynivalenol in Wheat with Early Fungicide Applications of Prothioconazole [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2010, 27 (5): 629-635.

- [8] Ji H F, Niu Y B, Liu D M, et al. Synthesis and Characterization of 1-(1-Chlorocyclopropyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethan-1-one [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2017, 19 (1): 41-47.
- [9] Hanson J J, Mayes D M, Stroech K, et al. Method of Preparing 1-Acetyl-1-chlorocyclopropane: US, 7227042 [P]. 2005-10-06.
- [10] Zhang S H, Qian P C, Zhang M L, et al. Copper-catalyzed Thiolation of the Di- or Trimethoxybenzene Arene C-H Bond with Disulfides [J]. the Journal of Organic Chemistry, 2010, 75 (19): 6732-6735.
- [11] Geyer K, Codee J D C, Seeberger P H. Microreactors as Tools for Synthetic Chemists—the Chemists' Round-Bottomed Flask of the 21st Century? [J]. Chem Eur J, 2006, 12 (33): 8434-8442.
- [12] Wiles C, Watts P. Recent Advances in Micro Reaction Technology [J]. Chem Commun, 2011, 47 (23): 6512-6536.
- [13] Wiles C, Watts P. Continuous Flow Reactors: A Perspective [J]. Green Chem, 2012, 14 (1): 38-55.
- [14] Jautelat M, David E. Method of Producing Triazolintion Derivatives: WO, 9918087 [P]. 1999-04-15.
- [15] 徐萧和,刘李,苏贤斌. 丙硫菌唑的合成新方法 [J]. 农药, 2017, 56 (12): 586-589.

(责任编辑:顾林玲)