

气相色谱法测定 25%三唑酮·铜可湿性粉剂

钱晓晓¹,廖永¹,张培志²,张雪聪²,吴军³

(1. 浙江禾益农化有限公司,浙江温州 325101;2. 浙江科技学院 生物与化学工程学院,杭州 310023;
3. 浙江大学 理学院,杭州 310027)

摘要: 提出测定杀菌剂三唑酮·铜的气相色谱分析方法。采用 SE-54(0.53 mm×15 m) 色谱柱,以癸二酸二丁酯为内标物,在 190℃柱温下测定了三唑酮·铜可湿性粉剂的含量。结果表明,该方法的变异系数为 0.30%,平均回收率为 99.32%,线性相关系数为 0.999 8。

关键词: 三唑酮·铜;气相色谱法;杀菌剂;可湿性粉剂

中图分类号: S482.2;O657.71

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2007)04-0262-03

Determination of Triadimefon-Copper 25% WP by GC

QIAN Xiao-xiao¹, LIAO Yong¹, ZHANG Pei-zhi², ZHANG Xue-cong², WU Jun³

(1. Zhejiang Heyi Pesticide & Chemical Co., Ltd., Zhejiang Wenzhou 325101, China; 2. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China;
3. College of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The gas chromatography method was applied to quantitative analysis of Triadimefon-Copper 25% WP using SE-54(0.53 mm×15 m) as analytical column. The internal standard was dibutyl sebacate and the column temperature was at 190℃. The results showed that the coefficient of variation is 0.30%, the average recovery is 99.32% and the correlative coefficient is 0.999 8.

Key words: triadimefon-copper; gas chromatograph; fungicide; wettable powders

农药是一种生理活性物质,进行农药金属配合物的研究意义重大^[1-3]。金属配合物在抗性治理上效果显著,如福美类、代森类的金属配合物杀菌剂在国内外大量使用近 60 年,仍无抗性产生;加之其低毒、对人畜植物安全以及防治植物病害广谱等特点,

因而发展迅速且销量大增^[4]。农药的金属配合物具有降低对哺乳动物毒性,扩大杀虫、杀菌谱以及减轻植物药害等优点。

三唑酮(Triadimefon)是德国 Bayer 公司 20 世纪 70 年代初研制的一种高效、低毒、低残留、持效期

收稿日期: 2007-10-07

基金项目: 浙江省重点科技计划项目(2005C21058);教育部重点科研项目(205064)

作者简介: 钱晓晓(1971-),女,浙江温州人,工程师,从事农药质检工作。

通讯作者: 张培志(1962-),女,浙江杭州人,教授,主要从事配位化学和应用化学研究。

长、内吸性强的广谱性杀菌剂,在农业中有着非常广泛的应用^[5]。三唑酮的分析方法已成熟^[6],而目前对三唑酮·铜的研究甚少,笔者在研究新型杀菌剂三唑酮·铜的基础上^[7],采用气相色谱法,对其剂型25%三唑酮·铜可湿性粉剂进行分析测定,操作简单、准确,有效成分得到很好的分离,适合于实际生产中的产品分析需要。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:福立9790气相色谱仪,带氢火焰离子化检测器;SE-54毛细管色谱柱0.53 mm×15 m(兰

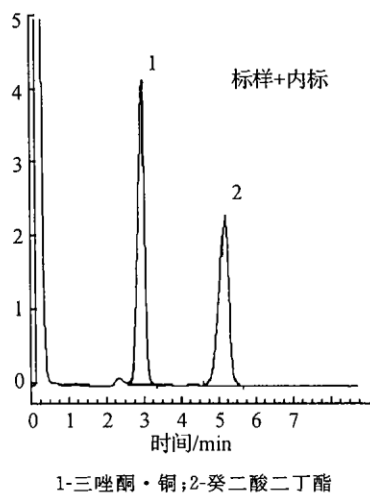


图1 三唑酮·铜标样色谱图

1.3 溶液配制

1.3.1 内标溶液的配制 称取癸二酸二丁酯2.0 g(精确至0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,用三氯甲烷溶解,充分摇匀后,定容,备用。

1.3.2 标样溶液的配制 称取三唑酮·铜标样0.15 g(精确至0.000 1 g)于10 mL容量瓶中,准确移取5 mL内标溶液,用三氯甲烷定容,备用。

1.3.3 试样溶液的配制 称取25%三唑酮·铜可湿性粉剂0.8 g(精确至0.000 1 g)于10 mL离心管中,准确移取5 mL内标溶液,用三氯甲烷定容,摇匀,离心,备用。

1.4 分析测定

在上述色谱条件下,用移液管各移取5 mL试样溶液和标样溶液到具塞离心管中,在离心管中加入5 mL水,盖上塞子剧烈摇动试管,静置5 min。待仪器稳定后,连续进数针标样溶液。直至相邻二针溶液相对响应值变化小于等于1.0%。按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液顺序依次进样。

州物理化学研究所);N2000色谱工作站;离心机。

试剂:三氯甲烷(分析纯);内标物:癸二酸二丁酯(色谱纯);三唑酮·铜标样,质量分数≥98.5%(由浙江科技学院提供);试样:25%三唑酮·铜可湿性粉剂(由浙江禾益农化有限公司提供)。

1.2 色谱分析条件

载气(氮气)流量:15 mL/min,氢气流量:30 mL/min,空气流量:300 mL/min;柱温:190℃,进样器温度:250℃,检测器温度:260℃,进样量:0.6 μL;三唑酮·铜保留时间3.0 min,内标物癸二酸二丁酯的保留时间5.2 min。图1和图2分别是三唑酮·铜标样和试样色谱图。

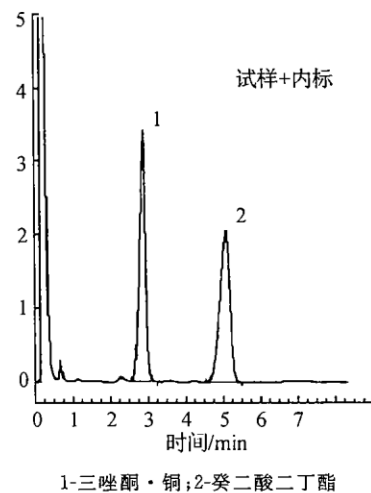


图2 25%三唑酮·铜可湿性粉剂样品色谱图

1.5 计算

试样中三唑酮·铜的质量分数 $X_1(\%)$ 可按下列式计算:

$$X_1(\%) = \frac{r_2 m_1 p}{r_1 m_2} \times 100$$

式中: r_1 为标样溶液中三唑酮·铜与内标物峰面积比的平均值; r_2 为试样溶液中,三唑酮·铜与内标物峰面积比的平均值; m_1 为标样的质量,g; m_2 为试样的质量,g; p 为标样三唑酮·铜的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱及柱温的选择

分别试用不同极性、不同柱长的毛细管柱SE-30,OV-1701,SE-54在不同柱温下对三唑酮·铜进行分离检测,结果发现,用SE-54毛细管柱(0.53 mm×15 m)及190℃柱温分离比较满意,整个样品的分析时间较短,适合实际生产分析的需要。

2.2 内标物的选择

分别选用理化性质稳定的邻苯二甲酸二丁酯、

癸二酸二丁酯做对比实验,癸二酸二丁酯的保留时间为 5.2 min,出峰在三唑酮·铜的后面,保留时间合适,无杂质干扰分析。

2.3 线性相关性测定

准确称取内标物癸二酸二丁酯约 1.0 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 容量瓶中,用氯仿溶解并定容至刻度线。准确称取三唑酮·铜标准品约 2.0 g(精确至 0.000 1 g)于 25 mL 容量瓶中,用氯仿溶解并定容至刻度线。分别准确移取 1, 2, 3, 4, 5 mL 标准品溶液至 10 mL 容量瓶中,各准确加入 1 mL 内标溶液,混合均匀,用氯仿定容至刻度,配制成系列

标准溶液。按照 1.2、1.4 操作分别进样,测定其峰面积,以标准品质量浓度/内标质量浓度(C)为横坐标,标准品峰面积/内标峰面积(A)为纵坐标进行线性回归,其回归方程为 $A=0.504\ 3C+0.015\ 4$,相关系数为 0.999 8。结果表明,在标准品质量浓度/内标质量浓度(C)为 0.8~4.0 范围内呈良好的线性关系。

2.4 方法的精密度测定

按上述色谱条件,对同一 25%三唑酮·铜可湿性粉剂样品进行重复测定 5 次,测得标准偏差是 0.077,变异系数是 0.30%(表 1)。

表 1 方法的精密度试验

编号	1	2	3	4	5	平均值	标准偏差	变异系数/%
三唑酮·铜含量/%	25.52	25.34	25.42	25.50	25.38	25.43	0.077	0.30

2.5 方法的准确度测定

采用标准品加入法,在 5 份已知含量的试样中,分别加入一定量的标准样品,测得平均回收率为 99.32%(表 2)。

表 2 方法的准确度试验

编号	已知量/ mg	添加量/ mg	实测值/ mg	回收率/ %	平均 回收率/%
1	50.4	81.7	131.6	99.39	99.32
2	51.0	81.7	132.5	99.76	
3	50.2	81.7	131.7	99.76	
4	51.2	81.7	132.4	99.39	
5	50.9	81.7	131.2	98.29	

2.6 与化学滴定法测定的比较

在用气相色谱法测定的同时,对同一批次样品用化学滴定法(碘量法)进行分析。由表 3 可见,两种分析方法结果吻合得较好。

表 3 样品的含量测定结果 %

样品编号	气相色谱法	化学滴定法
1	25.52	25.74
2	25.34	25.52
3	25.42	25.83
4	25.50	25.34
5	25.38	25.65

3 结 语

综上所述,采用气相色谱法对 25%的三唑酮·铜

可湿性粉剂进行定量分析,与化学滴定法相比,不需要经过烦琐的预处理,具有方法简便,准确,精密度和准确度高,线性相关性好等优点,是一种较理想的分析方法。

参考文献:

- [1] 山本出,深见顺一. 农药的分子设计与开发指南[M]. 尚尔才,沙家骏,许泳峰,等译. 北京:化学工业出版社,1991:1.
- [2] DENDRINOUSAMARA C, ALEVIZOPOULOU L, IORDANIDIS L, et al. 15-MC-5 Manganese metal-lacrowns hosting herbicide complexes. Structure and bioactivity[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002,89:89-96.
- [3] UUDABEVITIA T, MORILLO E, MAQUEDA C. FTIR study of Glyphosate-Copper complexes[J]. J Agric Food Chem, 2002,50:1918-1921.
- [4] 晓岚. 杀虫剂抗性机制[J]. 农药译丛, 1999,21(2): 21-25.
- [5] 张培志,何田,吴瑛. 杀菌剂三唑酮在我国农业中的应用研究进展[J]. 浙江科技学院学报, 2004,16(1):28-34.
- [6] 张百臻. 农药分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 353.
- [7] 张培志,傅群英,池仁霞,等. 三唑酮金属配合物的缓释作用[J]. 浙江科技学院学报,2003,15(3):143-145.