

实验室与分析

农药混剂中三乙磷酸铝含量测定方法的探讨

赖丰英, 周 微

(广西区化工产品质量监督检验站, 广西 南宁 530001)

摘 要: 对农药混剂样品先进行处理, 用特定溶剂把三乙磷酸铝与干扰组分进行分离, 把混剂中的三乙磷酸铝分离出来, 再采用行业标准进行测定, 完成了混剂中三乙磷酸铝的测定。着重对分离过程中溶剂的选用、溶解时间、过滤的要求等条件进行试验, 确定最佳实验条件, 并对该法的精密度和准确度进行了评估, 精密度较高, 变异系数小于0.5%, 回收率在99.1%~100.1%之间。本法简便, 经济实用, 重现性好, 值得推广。

关键词: 三乙磷酸铝; 杀菌剂; 混剂

中图分类号: O 655.23

文献标识码: A

文章编号: 1671-9905(2007)01-0039-03

三乙磷酸铝(Fosetyl-Al)是一种防治果蔬作物疫病和霜霉病的内吸性杀菌剂, 通过阻止孢子萌发或抑制菌丝体和孢子的形成而起到杀菌作用, 是广谱型低毒杀菌剂。由于三乙磷酸铝单剂使用易使病菌产生抗药性, 因此多采用混剂形式。常与三乙磷酸铝混合复配的有代森锰锌、甲霜灵、氟吗啉、福美双、丁戊己酸铜等杀菌剂^[1]。

混剂中三乙磷酸铝含量的测定, 因受到与其混合的组分如代森锰锌、福美双、丁戊己酸铜等的影响, 不能直接按行业标准来进行分析。本文就资料中混剂的三乙磷酸铝含量的测定方法进行探讨, 并通过实验和总结, 得出既准确又方便实用的新的分析方法。

资料[3]中三乙磷酸铝含量测定方法与行业标准的方法相似, 但它仅适用于单剂, 或一些不干扰测定的混剂。

在资料[4]中用分光光度法测样品中磷的总含量, 即把样品用丙酮去除杂质后, 经过消化处理, 把磷转化成无机磷, 进行比色, 通过标准曲线得到磷的含量, 再换算成三乙磷酸铝的含量。该法虽简单, 但在操作中, 因使用离心管除杂, 在离心后, 下层固体会紧紧粘在管的下部, 用15 mL水很难冲洗干净, 而用水太多又直接影响后面的消化过程。另外, 用丙酮除杂时, 因为三乙磷酸铝20℃时在丙酮中的溶解度^[8]为13 g·L⁻¹, 仍会使三乙磷酸铝因溶解而有所损失, 造成结果偏低的误差。

资料[5]是以络合滴定法来测定混剂中铝的含量, 再换算成三乙磷酸铝的含量。该法虽然用络合滴定法取代了行业标准中的氧化还原法, 解决了代森锰锌、福美双、丁戊己酸铜的干扰问题, 无需使用仪器, 简便、实用, 但结果测出的铝含量是样品的总铝量, 而不一定是(CH₃CH₂OPOOH)₃Al中络合的铝, 因此, 若混剂中掺有其它铝杂质, 就会给测定结果带来误差, 在混剂中无其它铝源干扰存在时可采用EDTA络合滴定法, 但在复配农药中填料、稳定剂等配方组成复杂, 则不宜用EDTA络合滴定法。

资料[6]是采用顶空气相色谱分析方法来测定三乙磷酸铝和代森锰锌的复配农药中三乙磷酸铝的含量, 该法需要有特殊配置的仪器。其原理是三乙磷酸铝和碱液在密闭的反应瓶中, 碱解后生成定量的乙醇, 利用内标法, 测定密闭反应瓶中汽相的乙醇的浓度, 从而计算出三乙磷酸铝的含量。该法在操作过程中条件较苛刻, 反应器要密闭, 反应温度须在(80±1)℃下进行。由于溶液的盐析效应十分明显, 要求标样、试样要使用同一次配置的碱液, 标样不能使用乙醇而必须使用三乙磷酸铝标样, 每次测定都要标样、试样同时进行, 使盐析效应得到校正。在进样分析时, 温度、压力的变化都会引起反应瓶内汽相中乙醇的变化, 汽化率升高, 测出峰高会明显增大, 要超压采样。该法在操作中需要有一定的经验, 稍操作不当或条件控制不好都会给测量结果造成较大的误差。

鉴于资料中多种方法的局限,根据混剂情况的不同,对常见的代森锰锌、福美双、福美锌等混剂进行的大量实验,对混剂中三乙膦酸铝的测定,本法采用了先分离去除干扰组分,再测定三乙膦酸铝含量的分析方法,取得较好的结果,既能排除混剂中其它物质的干扰,又能按行业标准来测定三乙膦酸铝含量,简便、快捷,重现性好,准确度高。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂、溶液

超声波水浴。

甲醇(AR)、碘化钾(AR)、乙酸(AR)、三乙膦酸铝原粉(98%);

酚酞指示剂: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 按 GB/T 603 配制;

淀粉指示剂: $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 按 GB/T 603 配制;

氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

缓冲溶液: $\text{pH} = 7.3 \pm 0.2$, 按 HG 3297-2001 配制;

硫酸溶液: $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

碘标准溶液: $c(1/2 \text{ I}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按 GB/T 601 配制;

硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按 GB/T 601 配制。

1.2 测定原理

本方法是根据混剂中三乙膦酸铝和与之混合的组分在某种溶剂中的溶解性不同,经过过滤使可溶部分和不可溶部分分开而达到分离的目的,再把分离出来的含三乙膦酸铝的溶液按行业标准,使三乙膦酸铝在 NaOH 强碱溶液中完全水解,生成亚磷酸盐,反应完全后,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中和,加入一定量过量的碘标准溶液,发生氧化还原反应,加乙酸 3 mL 酸化,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液来回滴过量的碘,同时做空白试验,根据 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的消耗量,计算出三乙膦酸铝的含量。

1.3 样品分析

1.3.1 分离

称取约 2.0~3.0 g (准确到 0.0002 g) 三乙膦酸铝与代森锰锌或福美双复配的样品于 250 mL 容量瓶中,加入 150 mL 溶剂(水或甲醇),于超声波水浴中振荡 10 min,取出冷却至室温,加水定容至刻度,摇匀,然后干过滤,弃去初始滤液 10 mL,滤液供测定三乙膦酸铝用。

1.3.2 测定

移取上滤液 25~50 mL (约三乙膦酸铝 60 mg) 于 250 mL 碘量瓶中,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液 40 mL,接冷凝管,加热至沸回流 1 h,取下冷却后,加 2~3 滴酚酞指示剂,用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中和至酚酞刚刚褪色,冷却至室温,加入缓冲溶液 25 mL,碘液 25 mL,盖紧,水封,暗处放置 30 min,取出,加乙酸 3 mL,然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色,加淀粉指示液 3 mL,继续滴定至蓝色消失为终点。

同时做空白试验,空白试验为相同的条件下用 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液替换试样溶液,其他操作同试样测定。

1.3.3 结果计算

三乙膦酸铝的质量百分数按下式计算:

$$\frac{c(v_0 - v) \times 0.05902}{m \times v_1 / 250} \times 100$$

式中: v_0 —滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

v —滴定样品消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

c —硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

m —试样的质量, g;

v_1 —分取试样的体积, mL;

0.05902—与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当的以 g 表示的三乙膦酸铝的质量。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

溶剂选择的根据是三乙膦酸铝和干扰组分在溶剂中的溶解度不同。可以选一种溶解三乙膦酸铝不溶解干扰组分的溶剂,也可以选择一种溶解干扰组分不溶解三乙膦酸铝的溶剂,通过过滤把三乙膦酸铝和干扰组分分离,达到排除干扰的目的。

通过查阅资料^[7~9],三乙膦酸铝、代森锰锌、福美双、福美锌在不同溶剂中的溶解情况如表 1 所示。

由表 1 可知,可以选择水、甲醇、二氯甲烷作分离溶剂,为了操作的方便,本法选择溶解三乙膦酸铝而不溶解干扰组分的溶剂即水和甲醇为分离溶剂。

表 1 20 ℃时几种成分在不同溶剂中的溶解性

成分	溶剂				
	氯仿 / g°L ⁻¹	水	甲醇 / g°L ⁻¹	丙酮 / g°L ⁻¹	二氯甲烷 / g°L ⁻¹
三乙磷酸铝	120 g°L ⁻¹	920	13	< 0. 005	/
代森锰锌	6. 2 mg°L ⁻¹	不溶	不溶	不溶	不溶
福美双	3. 6 μg°L ⁻¹	/	4	170	94
福美锌	65 mg°L ⁻¹	微溶	/	/	溶解

甲醇作溶剂分离时, 可于空白试验加入同样体积的甲醇, 或者在吸取滤液后, 加入 25 mL 水, 水浴加热后甲醇很容易挥发, 便可消除甲醇的影响。

2. 2 振荡时间的确定

本法的分离步骤中使用了超声波振荡, 其目的是使可溶部分充分溶解于溶剂中。实验得出振荡时间与三乙磷酸铝含量测量值的关系如图 1 所示。

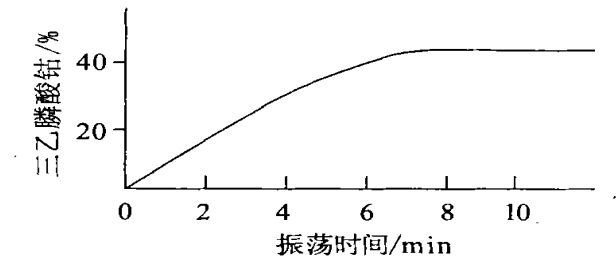


图 1 振荡时间与三乙磷酸铝测量值关系

根据实验结果, 振荡时间为 8 min 时, 三乙磷酸铝含量测量值已达最高值, 所以把振荡时间确定为 10 min 较合适, 既保证三乙磷酸铝在溶剂中完全溶解, 也避免了振荡时间不足造成结果偏低的误差或振荡时间太长浪费时间。

2. 3 过滤问题的解决

农药混剂一般为可湿性粉剂, 其细度通常确定为大于 90%通过 45 μm 孔径筛。在操作中由于使用超声波水浴振荡, 会使不可溶的固体颗粒被振得更细, 故在溶解后待分离的试样溶液过滤时, 对使用的滤纸的致密性或砂芯玻璃滤器的孔径大小有要求。由资料[10] 可知, 中速滤纸的孔径为 30 ~ 50 μm, 慢速滤纸的孔径小于 30 μm, 3 号砂芯玻璃滤器的孔径为 30 ~ 40 μm, 4 号砂芯玻璃滤器的孔径为 5 ~ 15 μm, 所以过滤试样溶液要选用慢速滤纸过滤或 3 号、4 号砂芯玻璃滤器抽滤, 可得到清澈滤液供下步测定使用。

使用慢速滤纸过滤速度较慢, 本法使用砂芯玻璃滤器抽滤则较快, 减少操作时间, 加快测定速度。

2. 4 分析方法的精密度

用本法测定混剂中三乙磷酸铝的质量百分含量, 某结果如表 2 所示。

样品 编号	本法测得三乙膦酸铝含量/ %					平均值 / %	变异系 数/ %
06011	21. 55	21. 67	21. 59	21. 60	21. 70	21. 62	0. 28
06012	18. 70	18. 77	18. 56	18. 60	18. 65	18. 66	0. 44
06013	30. 81	30. 77	30. 70	30. 76	30. 68	30. 74	0. 17
06014	31. 05	31. 11	31. 17	31. 09	31. 15	31. 11	0. 15
06015	31. 33	31. 49	31. 35	31. 41	31. 39	31. 39	0. 20

实验结果表明, 本法变异系数在 0. 15% ~ 0. 44% 之间, 具有较高的精密度, 重现性好。

2. 5 分析方法的准确度

在混剂中加入三乙磷酸铝原粉作标样, 做回收试验, 测其回收率, 结果如表 3 所示。

编号	测定值/ g	标准加入量/ g	测得总量/ g	回收率/ %
1	0. 4116	0. 0980	0. 5101	100. 1
2	0. 4324	0. 1470	0. 5782	99. 8
3	0. 3732	0. 1960	0. 5675	99. 7
4	0. 6148	0. 2450	0. 8546	99. 4
5	0. 6222	0. 2940	0. 9080	99. 1

实验结果表明, 回收率在 99. 1% ~ 100. 1% 之间, 准确度较高。

3 小结

综上所述, 采用先分离去除干扰组分后测定的方法, 能准确测定三乙磷酸铝与代森锰锌、福美双、福美锌、丁戊己酸铜等混剂中三乙磷酸铝的含量, 解决了代森锰锌等杂质严重干扰测定的问题。该法具有较高的精密度和准确度, 而且简便、快捷, 无需使用仪器, 经济实用, 是值得推广的一种好方法。

参考文献:

[1] 魏岑. 农药混剂研制及混剂品种[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
[2] HG 3297-2001, 三乙磷酸铝可湿性粉剂[S].
[3] 张百臻. 农药分析(第 4 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[4] 王仪, 郑斐能. 代森锰锌或福美双与三乙磷酸铝混合可湿性粉剂中三乙磷酸铝的测定[J]. 农药, 1991, 30 (6): 22
[5] 巩莹, 等. 络合滴定测定三乙°锰中三乙磷酸铝含量[J]. 河南化工, 1998, (4): 25.

- (45): 1265-1270.
- [14] Kei Sekiguchi, Mahito Atobe, Toshio Fuchigami. Electrochem Commun, 2002, (4): 881-885.
- [15] Dongxue Han, Xuepeng Qiu, Yanfei Shen et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, (596): 33-37.
- [16] 石家华, 杨春和, 高青雨, 等. 聚噻吩在离子液体中的电化学合成研究[J]. 化学物理学报, 2004, 17(4): 503-507.
- [17] Paul S. Murray, Stephen F. Ralph, Chee O. Too et al. Electrochimica Acta., 2006 (5) 1: 2471-2476.
- [18] Du Yan-fang, Qi Xi-min, Zhao Peng et al. Chinese Chem Leters., 2004, (15): 1098-1100.
- [19] 元西敏, 杜艳芳, 张贵荣, 等. 聚苯胺在离子液体中的电合成及其电催化性质[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2005 (3): 53-58.
- [20] Mei Chao Li, Chun An Ma, Bao You Liu et al. Electrochemistry Communications 2005 (7): 209-212.
- [21] Di Wei, Ari Ivaska. Electrochemistry Communications 2006 (8): 1563-1566.
- [22] Masaru Hasegawa, Toshio Fuchigami. Electrochimica Acta, 2004 (49): 3367-3372.
- [23] Toshio Fuchigami, Toshiki Tajima. J. Fluorine Chemistry, 2005, (126): 181-187.
- [24] Yi Cao, Toshio Fuchigami. Electrochimica Acta, 2006 (51): 2477-2482.
- [25] A. P. Doherty, C. A. Brooks. Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., 2002, 224: 158-IEC part 1.

Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Synthesis

WEI Feng-yun, XUE Hong, WU Qing-hai

(College of Chemistry and Chemical Engineering Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Completely ionic composition was a significant feature of ionic liquids that surely possess excellent conductivity, and was considered as potential “green” electrochemical materials. Many advantages of ionic liquids, such as high thermostability, nonvolatility, nonflammability, high ionic conductivity, a wide potential window, made them especially suitable for the application of electrochemistry systems. The applications of ionic liquids in electrochemical synthesis were reviewed, such as electrochemical organic redox reaction, electropolymerization, electrochemical fluorination. In electrochemical synthesis, ionic liquid could avoid the interference of electrolyte in electrochemical reaction for their high ionic conductivity. However, few electrochemical synthesis works had been done in ionic liquids, their use as reaction media for organic electrosynthesis remained unexplored apart from a number of preliminary reports.

Key words: ionic liquids; electrochemical synthesis; application

(上接第 41 页)

- [6] 范志先, 等. 三乙磷酸铝及其与代森锰锌混剂的顶空气相色谱分析方法[J]. 色谱, 1993, 11(5): 285.
- [7] 刘长令. 世界农药大全(杀菌剂卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] 化工部农药信息总站. 国外农药品种手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [9] HG/T 2467. 3—2003 农药可湿性粉剂产品标准编写规范[S].
- [10] 夏玉宇. 化验员手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

Determination of Phosethyl-Al in Pesticide Mixture

LAI Feng-ying, ZHOU Wei

(Guangxi Quality Supervision and Inspection Station of Chemical Product, Nanning 530001, China)

Abstract: The phosethyl-Al was separated from interfere component with solvent and determined by industry standard. The selection of solvent, dissolving time and the filtration demand were studied and the optimum conditions were obtained. This method had good precision and accuracy, the coefficient of variation was less than 0.5% and the recovery was between 99.1%~100.1%.

Key words: phosethyl-Al; bactericide; mixture