

用 HPLC 法测定五氯硝基苯 和多菌灵的复配制剂

王多加 周向阳

(深圳市农业科学研究中心测试室 深圳 518040)

摘 要 采用 HP Hypersil C₁₈ 色谱柱, 甲醇和水梯度洗脱, 用二极管矩阵检测(254 nm)的 HPLC 法, 12 min 内同时测定了五氯硝基苯—多菌灵可湿性粉剂中 2 种有效成分的含量。该法简便、快速、准确, 标准偏差分别为 0.12% 和 0.15%, 相对标准偏差分别为 0.46% 和 1.44%。

关键词 高效液相色谱, 五氯硝基苯, 多菌灵

40%五氯硝基苯—多菌灵可湿性粉剂是一种复配的杀菌剂, 利用五氯硝基苯的土壤杀菌作用及多菌灵的内吸作用, 进行土传病害的预防和治疗, 可用于防治各种作物的苗期病害及瓜类的枯萎病^[1]。五氯硝基苯通常用气相色谱法测定^[2], 多菌灵的测定一般采用薄层—紫外分光光度法、比色法和非水电位滴定法及色谱法^[3]。本文研究用液相色谱法, 样品溶液过滤后, 直接进样分析, 12 min 即可同时测定五氯硝基苯和多菌灵 2 种有效成分的含量。方法简便、快速、准确, 在农药生产过程的质量监控中取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

惠普 HP 1050 型液相色谱仪, 带二极管矩阵检测器和自动进样器。

试剂: 甲醇(色谱纯), 超纯水。多菌灵标准品, 纯度为 $(99.0 \pm 1.0)\%$, 由国家标准物质研究中心提供; 五氯硝基苯, 纯度为 95.0%, 由山西临汾化工厂提供。

1.2 色谱条件

色谱柱为 HP Hypersil C₁₈ 125 mm $\times$ 4 mm, 5 μ m;

梯度洗脱程序: 0 ~ 2 min, 甲醇和水的体积比为 50 : 50, 2 ~ 8 min 甲醇含量增至 100%, 8 ~ 12 min 甲醇和水的体积比恢复至 50 : 50; 流速: 1 mL/min; 进样量: 10 μ L; 二极管矩阵检测器检测波长: 254 nm。

收稿日期: 1998-05-19 王多加, 女, 34 岁, 化学硕士, 高级农艺师

(上接 62 页)

¹H—NMR Characterization of the Certified Reference Material of Butadiene Nitrile Rubber

Ji Kejian, Zhang Yinsheng, You Yusheng, Liu Yuanjun, Wu Lijun
(Institute 53 of China's Ordnance Industry, Jinan 250031)

Abstract The structure of the certified reference material (CRM) of butadiene nitrile rubber (BNR) was characterized by ¹H - NMR. The relative amounts of *cis* - and *trans* - forms in the 1,4 - polybutadiene segment, and also the relative amounts of 1,2 - and 1,4 - forms in the polybutadiene segment, as well as the amount of polymerized acrylonitrile were measured by NMR. The maximum relative deviation of the measurements is 8.3%.

Keywords NMR, Butadiene nitrile rubber, Certified reference material

1.3 操作步骤

- 1.3.1 标准溶液的配制 分别准确称取 0.020 0 g (精确至 0.2 mg) 多菌灵和五氯硝基苯标准品, 用甲醇定容至 25 mL, 摇匀备用。
- 1.3.2 样品溶液的配制 准确称取样品 0.100 0 g (精确至 0.2 mg), 用甲醇定容至 25 mL, 超声波溶解 10 min, 用 0.45 μm 的微孔膜过滤。
- 1.3.3 样品测定 在上述色谱条件下, 待仪器稳定后, 即相邻两次进样的相对响应值变化小于 1% 时, 按标准溶液→样品溶液→标准溶液→样品溶液的顺序进样, 色谱图见图 1。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

多菌灵是一种咪唑类杀菌剂, 其结构与五氯硝基苯相比, 极性相差较大。若采用恒溶剂洗脱, 当流动相洗脱强度较大时, 多菌灵保留太弱; 当流动相洗脱强度较弱时, 五氯硝基苯保留时间太长, 造成峰形严重拖尾。通过实验筛选, 建立了以甲醇和水为溶剂的二元梯度洗脱方法, 该法在 12 min 内可使 2 组分得到较好的分离。

2.2 检测波长的选择

从多菌灵的紫外扫描光谱可以看出, 在 235 nm 和 275 nm 都有较强的吸收, 而五氯硝基苯在 254 nm 的吸收最强, 考虑到 40% 五氯硝基苯—多菌灵可湿性粉剂中五氯硝基苯含量为多菌灵的 1/4, 故采用 254 nm 作为检测波长, 使复配制剂中两组分均保证有较好的灵敏度。

2.3 分析方法的线性相关性测定

将 800 mg/L 的多菌灵和五氯硝基苯的混合标准液, 分别稀释配制成 400、300、200、100、50 mg/L 的标准系列, 质量浓度与峰面积的线性关系良好, 回归曲线方程分别为: $y_1 = 12.72 x_1 - 10.39$, $r_1 = 0.9985$; $y_2 = 18.21 x_2 + 21.35$, $r_2 = 0.9991$ 。线性范围为 1~20 μg 和 0.5~10 μg。

2.4 方法的精密度测定

同一样品在相同的操作条件下, 进样 6 次, 测得多菌灵的平均质量分数为 32.59%, 五氯硝基苯为 8.33%, 标准偏差分别为 0.12% 和 0.15%, 相对标准偏差分别为 0.46% 和 1.44%, 见表 1。

2.5 方法的精确度测定

分别向 5 个平行的样品中添加 0.05、0.04、0.03、0.02、0.01 g 的多菌灵和五氯硝基苯的标准品, 在同样的色谱条件下进样分析, 测得回收率分别为 97.0%~99.5% 和 98.8%~101.4%, 见表 1, 说明方法的结果是可靠的。

3 结 语

采用反相液相色谱法, 梯度洗脱, 对数批 40% 五氯硝基苯—多菌灵可湿性粉剂中的 2 种有效成分进行了

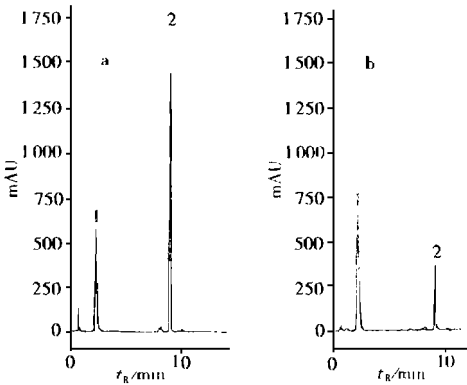


图 1 多菌灵、五氯硝基苯标准品 (a) 和 40% 五氯硝基苯—多菌灵可湿性粉剂色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standards (a) and sample (b)
1. 多菌灵(carbendazim); 2. 五氯硝基苯(guinzoene)

表 1 回收率的测定结果
Table 1 The results of recovery tests (n=5)

Component		Original m/ mg	Added m/ mg	Found m/ mg	Recovery R/ %
Carbendazim (多菌灵)	1	32.45	50.2	81.75	98.2
	2	32.45	40.5	72.75	99.5
	3	32.45	31.7	63.65	98.4
	4	32.45	20.1	51.95	97.0
	5	32.45	10.6	42.85	98.1
Guinzoene (五氯硝基苯)	1	8.48	50.4	58.88	99.0
	2	8.48	41.3	49.78	98.8
	3	8.48	30.6	39.08	99.7
	4	8.48	22.1	30.58	101.4
	5	8.48	10.4	18.88	100.9

同时测定, 结果与该产品的企业标准完全相符。该法克服了薄层—紫外分光光度法、比色法和非水电位滴定法中样品处理的繁琐过程, 样品溶解过滤后, 直接进样分析, 即可在短时间内同时测得 2 种有效成分含量的可靠结果。实验表明该法完全可用于五氯硝基苯—多菌灵可湿性粉剂及其类似产品生产过程的质

参 考 文 献

- 1 张一宾, 张恽主编. 农药. 河北: 中国物资出版社, 1997. 303~304, 315~316
- 2 姜淑秀, 张百臻. 气相色谱分析手册. 北京: 农业部农药检定所, 1997. 95
- 3 中国农科院植保所主编. 农药分析. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1990. 315~318

Simultaneous Determination of Guintozene and Carbendazim in Wettable Powder by HPLC

Wang Duoia, Zhou Xiangyang

(Shenzhen Research Center of Agricultural Science, Shenzhen 518040)

Abstract The separation and determination of guintozene and carbendazim in wettable powder within 12 min by HPLC with HP hypersil C₁₈ column (125 mm×4 mm, 5 μm), gradient elution of methanol—water and DAD detector at 254 nm are described. The method is simple, rapid, sensitive and accurate. The standard deviations and RSD are 0.15%, 1.44% for guintozene and 0.12%, 0.46% for carbendazim, respectively.

Keywords High performance liquid chromatography, Guintozene, Carbendazim

关于举办《第七届国际电分析化学研讨会》的通知

《第七届国际电分析化学研讨会》经国家科委和中科院批准, 并受中国化学会委托, 由中科院长春应化所电分析化学开放研究实验室举办。研讨会将于 1999 年 10 月 21 日(报到)至 10 月 24 日在长春应化所举办。研讨会将特邀 30 多名国际著名电分析化学家参加, 会议主要语言为英语。欲参加研讨会的同志(如提出报告请交中、英文摘要各一份, 每份不超过一页)请速在 1999 年 7 月 15 日前与长春人民大街 159 号中科院长春应化所电分析化学开放研究实验室杨秀荣(邮政编码: 130022, 电话: 0431—5689278, 传真: 0431—5689711, 电子邮件: ekwang@mail.jlu.edu.cn)联系, 随后寄上第二轮通知(注册费 480 元)。国际顾问委员会: M. Aizawa(日), F.C. Anson(美), G. Bidan(法), K. Cammann(德), H. Girault(瑞士), W. Gopel(德), I. Gorton(瑞典), R. Guilard(法), G.G. Guilbault(爱尔兰), W. R. Heineman(美), H. Kim(韩), T. Kuwana(美), S.M. Park(韩), I. Rubinstein(以色列), M. Senda(日), M. Watanabe(日)。