

乙代混剂中三乙磷酸铝对 代森锰锌稳定性的影响

范志先 张 浩¹ 许允成 王建军**
 (吉林农业大学 长春 130118)

摘 要 本文采用黄原酸盐法,测定了热贮前后乙代混剂中代森锰锌含量的变化;同时还测定了乙代混剂水溶液中代森锰锌的相对分解率,并探讨了温度(20℃、30℃)和放置时间(1h、6h、12h)对其稳定性的影响。试验结果表明,代森锰锌单剂热稳定性较差,相对分解率达14.3%,与其它样品相比差异显著,代森锰锌在水中和0.10%三乙磷酸铝水溶液中的相对分解率(20℃、12h)分别为31.5%和18.5%。合理配比混剂中的三乙磷酸铝是代森锰锌的稳定剂。

关键词 代森锰锌 三乙磷酸铝 相对分解率 黄原酸盐法

中图分类号 S482.1

稳定性, 一代混剂

The Stability of Mancozeb in the Mixture (phosethyl-Al+mancozeb) by Xanthated Method Fan Zhixian et al.

(Center of Test, Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

Abstract The xanthated method was used for determination of mancozeb in the mixture (phosethyl-Al+mancozeb) by heating storage and in aqueous solution of the mixture, respectively. The relative rate of resolution of mancozeb was 14.3% after accelerated storage by heating. It was different significantly from the others. It was evaluated in aqueous solutions of phosethyl-Al(0%, 0.05%, 0.10%, 0.20%). The effects of temperature (20℃, 30℃) and time (1h, 6h, 12h) of water bath on it at same time was studied. The relative rate of mancozeb in water (20℃, 12h) and in an aqueous solution of phosethyl-Al(0.10%, 20℃, 12h) were 31.5% and 18.5%, respectively. Phosethyl-Al in correct mixture (phosethyl-Al+mancozeb) is a stabilizer of mancozeb.

* 吉林省科委资助项目
 ** 天津农药总厂
 收稿日期:1995-02-27

Key Words: Mancozeb; phosethyl-Al solution; relative rate of resolution; xanthated

农药混剂的开发是农药科学合理使用的一种趋势。混剂具有增效、延缓抗性产生、扩大防治谱等优点^[1,2]。为了更有效的防治大棚黄瓜病害,对三乙磷酸铝(phosethyl-Al)和代森锰锌(mancozeb)的混剂(简称乙代混剂)进行了研究。由于三乙磷酸铝的稀水溶液呈弱酸性,而代森锰锌在酸性介质中又不稳定,因此代森锰锌的稳定性是开发乙代混剂遇到的首要问题。在明确混剂中代森锰锌热贮稳定性的基础上,又测定了代森锰锌在三乙磷酸铝水溶液中的稳定性,即模拟生产实际应用情况,从化学稳定性角度考虑确定最佳配比,为该混剂的进一步开发、使用提供可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

超级恒温水浴,代森锰锌分解吸收装置,旋片式真空泵,磁力搅拌器。

70%代森锰锌 WP,乙代混剂(三乙磷酸铝:代森锰锌=1:2.1:1.2:1),90%三乙磷酸铝原粉及0.05%、0.10%、0.20%水溶液,黄原酸盐法所需试剂和溶液^[3~7]。

1.2 试验原理

在规定条件下,磁力搅拌减压抽出代森锰锌在各种三乙磷酸铝水溶液中自然降解的CS₂,再采用黄原酸盐法测定该溶液中剩余的代森锰锌^[3~7],另一主要降解产物乙撑硫脲对测定没有干扰。

1.3 试验方法

1.3.1 乙代混剂热贮后代森锰锌含量的测定 采用CIPAC MT46^[8]的方法,对三种乙代混剂和70%代森锰锌 WP 进行热贮藏试验。同时对试验结果进行多重比较。

1.3.2 CS₂抽出率的测定 在反应瓶中分别加入125mL各种浓度三乙磷酸铝水溶液,10mL浓硫酸和0.01mL或0.10mL CS₂。装好代森锰锌分解吸收装置,待液体加热沸腾20min,采用黄原酸盐法进行定量;取样量和方法同前,水浴20℃,减压(90kPa)磁力搅拌10min,再进行测定,记录耗碘量。并在相同条件下不加CS₂做空白校正。CS₂抽出百分率等于未减压处理添加的CS₂耗碘量的差值,再除上未减压处理的相应CS₂耗碘量。

1.3.3 代森锰锌在三乙磷酸铝水溶液中的含量测定 称取70%代森锰锌 WP0.1250g于反应瓶中,加入125mL水或相应浓度的三乙磷酸铝水溶液后摇匀,溶液放置时间为1h、6h、12h,温度为20℃、30℃。各种样品经减压磁力搅拌后定量。

2 结果与讨论

2.1 乙代混剂热贮后代森锰锌含量测定结果

不同混配比率样品中代森锰锌含量变化结果见表1,70%代森锰锌 WP 热稳定性较差,与其余样品相比差异显著或极显著,相对分解率高达14.3%。从试验结果还可以看出,三乙磷酸铝在混剂中所占比例越高,代森锰锌的相对分解率就越低。1:1混剂和1:2混剂的相对分解率均低于10%。另外,代森锰锌分解吸收装置气密性符合要求^[5]。

表1 乙代混剂中代森锰锌热贮前后含量测定结果

Table 1. Mancozeb content data in the mixtures (Phosethyl-Al+mancozeb) by heating storage

药剂 samples	热贮前 Before heating storage			热贮后 After heating storage			相对分解率% Relative rate of resolution		
	含量% Percent content	Sx	C·V (%)	含量% Percent content	Sx	C·V (%)			
80%代森锰锌 WP Mancozeb 80% WP	60.27	0.62	1.03	51.66	1.11	2.12	14.3	a	A
1:2混剂 Mixture(1:2)	38.22	0.51	1.33	33.80	0.82	2.41	11.6	b	AB
1:1混剂 Mixture(1:1)	28.54	0.12	0.42	25.92	0.17	0.67	9.2	bc	B
2:1混剂 Mixture(2:1)	18.48	0.41	2.21	16.90	0.22	1.28	8.6	c	B

2.2 CS₂ 的抽出率

利用减压处理方法可除去代森锰锌在水中的降解产物 CS₂, 在反应瓶中分别添加 0.01mL、0.10mL CS₂, 抽出率为 97.5%、98.4%。应用此法测定溶液中的代森锰锌是完全可行的, 按照代森锰锌称样量计算, 最低检出分解率为 1%。

2.3 代森锰锌在三乙磷酸铝水溶液中的相对分解率

各处理结果经反正弦转换, 多重比较后明确了代森锰锌相对分解率与时间、温度和三乙磷酸铝水溶液浓度之间的关系。

2.3.1 代森锰锌相对分解率与放置时间的关系 代森锰锌不论在水中还是在各种浓度三乙磷酸铝水溶液中, 其相对分解率与放置时间呈正相关, 即放置时间愈长, 分解率愈高。随着放置时间延长, 各处理间测定结果差异极显著, 说明长时间存在溶液中的代森锰锌容易分解。4个浓度处理, 放置 12h, 30℃条件下, 相对分解率为 32.5%~51.0%, 见表 2。

2.3.2 代森锰锌相对分解率与水温的关系 短时间(1h)存在于三乙磷酸铝水溶液中的代森锰锌, 升高温度后, 相对分解率差异极显著。造成这种情况的主要原因是三乙磷酸铝中含有少量游离酸(ZBG25008-89 规定合格品酸度以 H₂SO₄ 计 ≤0.40%) 促进分解。这表明要选择优质三乙磷酸铝原药来配制乙代混剂, 其游离酸含量越低越好。其它处理样品, 对温度的变化也比较敏感。

2.3.3 代森锰锌相对分解率与三乙磷酸铝浓度的关系 代森锰锌在三乙磷酸铝水溶液中的稳定性不但没有下降, 反而显著提高。其中以 0.10% 为最佳, 0.05% 次之。除 1h、20℃ 和 30℃ 的处理样品外其余的相对分解率结果与对照相比差异都显著或极显著, 主要也是游离酸在起作用。从整个试验来看, 由于游离酸的影响, 三乙磷酸铝对代森锰锌的稳定作用短时间(1h)内不很明显, 但随着放置时间的延长, 这种稳定作用就明显地表现出来。

表2 代森锰锌相对分解率测定结果

Table 2. The results of relative rate of resolution in the samples

药 剂 Samples		20℃			30℃		
		1h	6h	12h	1h	6h	12h
ck (水) Water	添加量 a.i.g Amount	0.0744	0.0768	0.0800	0.0795	0.0809	0.0822
	剩余量 a.i.g Residual amount	0.0685	0.0623	0.0518	0.0719	0.0544	0.0403
	相对分解率% Relative rate of resolution	7.9	18.9	31.5	9.6	32.8	51.0
0.05% (三乙磷酸铝) Phosethyl-Al	添加量 a.i.g Amount	0.0722	0.0710	0.0724	0.0703	0.0732	0.0729
	剩余量 a.i.g Residual amount	0.0691	0.0623	0.0583	0.0637	0.0558	0.0433
	相对分解率% Relative rate of resolution	4.3	12.3	19.5	9.4	23.8	40.6
0.10% (三乙磷酸铝) Phosethyl-Al	添加量 a.i.g Amount	0.0818	0.0808	0.0804	0.0794	0.0791	0.0795
	剩余量 a.i.g Residual amount	0.0796	0.0714	0.0655	0.0717	0.0617	0.0537
	相对分解率% Relative rate of resolution	2.7	11.6	18.5	9.7	22.0	32.5
0.20% (三乙磷酸铝) Phosethyl-Al	添加量 a.i.g Amount	0.0725	0.0731	0.0721	0.0719	0.0732	0.0713
	剩余量 a.i.g Residual amount	0.0662	0.0633	0.0533	0.0612	0.0499	0.0413
	相对分解率% Relative rate of resolution	8.7	13.4	26.1	14.9	31.8	42.1

3 小结与讨论

1) 通过热贮试验发现,三乙磷酸铝和代森锰锌混合后,前者对后者不但没有促进分解,反而还提高了代森锰锌在热贮藏过程中的稳定性,本试验结果支持这两种单剂可以混配。

2) 代森锰锌在三乙磷酸铝水溶液中的相对分解率受水中自身降解、游离酸促进分解和三乙磷酸铝稳定作用三个主要因素制约,因此表现出一个最佳浓度(0.1%)。合理配比乙代混剂中的三乙磷酸铝是代森锰锌的稳定剂。代森锰锌在三乙磷酸铝水溶液中的稳定程度比在水中高。本研究结果对于乙代混剂的开发、使用具有重要的指导意义。

(下转第73页)

- 1) 在内燃机修理时,进行严格清洗,保持油道、瓦座清洁。
- 2) 装配新轴承时,保证最佳配合间隙。
- 3) 轴承工作面要光洁,轴与轴承的几何精度和装配精度要高。
- 4) 轴承钢背与座孔间要有足够的贴紧度。
- 5) 轴承不超载,不过热,保持足够的优质润滑油。

以上为笔者十余年生产实践和试验研究得出的结论,与国外三大公司(美国弗德勒尔莫古尔公司,英国格拉西尔公司和日本大同金属公司)的调查统计结果是一致的^[4]。

参 考 文 献

- 1 辜宜鸿主编. 机器维修工程学. 北京:农业出版社,1990,72
- 2 张庆荣,李太杰主编. 工程机械修理学. 北京:人民交通出版社,1982,41
- 3 顾尚忠编. 国产新型汽车维修. 合肥:安徽科学技术出版社,1992,18
- 4 贾锡印编. 内燃机的润滑与磨损. 北京:国防工业出版社,1988,174

(上接第64页)

参 考 文 献

- 1 华南农业大学主编. 植物化学保护(第二版). 北京:农业出版社,1990,58~64
- 2 Cohen Y et al. Joint action of fungicides in mixtures: theory and practice. *Phytoparasitica*. 1990, 18(2): 159~169
- 3 中国农科院植保所等编. 农药分析(第三版). 北京:化学工业出版社,1988,362~371
- 4 中华人民共和国化工行业标准. HG2315-92 代森锰锌可湿性粉剂
- 5 范志先等. 黄原酸盐法操作条件的控制及ND-901混剂中代森锰锌的测定. *吉林农业大学学报*, 1993, 15(1): 58~61
- 6 CIPAC HANDBOOK. 1980, Vol. 1A: 1288~1295
- 7 CIPAC HANDBOOK. 1988, Vol. D: 95~97
- 8 CIPAC HANDBOOK. 1977, Vol. 1: 951~954