

福美双混剂 HPLC 分析方法的研究

陈丹* 初丽伟 范志先

(吉林农业大学测试中心 长春 130118)

摘要: 采用 ODS₂ C₁₈ 色谱柱, 反相高效液相色谱法, 在只改变检测波长而其它色谱条件不变的情况下, 完成福美双混剂中福美双、稻瘟灵和甲霜灵 3 个农药组分含量的测定。结果表明, 该方法测定 3 个农药组分的准确度分别为 99.8%、99.5%、99.2%, 精密度分别为 0.51%、2.74%、2.69%。

关键词: 福美双 稻瘟灵 甲霜灵 高效液相色谱法

中图分类号: S482.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5684(1999)03-0101-03

Study on Analysis Method of Mixing Thiram Agent by HPLC

CHEN Dan, CHU Li-wei, FAN Zhi-xian

(Test Centre, Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

Abstract: The contents of thiram, metalaxyl and isoprothiolane in mixing thiram agent were determined by HPLC and ODS₂ C₁₈ chromatogram columniation under changing examine wavelength only. The results showed that the accuracy of thiram, metalaxyl and isoprothiolane was 99.8%, 99.5%, and 99.2%, and the precision was 0.51%, 2.74% and 2.69%, respectively.

Key Words: thiram; metalaxyl; isoprothiolane; HPLC

福美双混剂是由福美双(thiram)、甲霜灵(metalaxyl)和稻瘟灵(isoprothiolane)复配而成,是一种高效杀菌混剂^[1]。利用气相色谱法和黄原酸盐法两步法测定福美双混剂有效成分的方法已有文献报道^[2]。为了进一步简化分析步骤,降低成本,我们利用高效液相色谱法,在只改变检测波长而其它色谱条件不变的情况下,完成福美双混剂中福美双、甲霜灵和稻瘟灵 3 个农药组分的分析。

1 材料和方法

1.1 仪器

试验仪器主要有 Waters 高效液相色谱仪, 490 型紫外检测器, TCM 温度控制仪, 510 型定量输液泵, RHEODYNE 7725I 进样器, 680 型梯度控制器, HS 色谱数据工作站, KQ-250 型超声波

发生器, 滤膜孔径为 0.45 μm 的过滤器。

1.2 试剂

甲醇: 光谱纯; 水: 新制二次蒸馏水; 福美双: 质量分数 ≥ 98.0% (吉林农业大学制); 稻瘟灵: 质量分数 ≥ 99.0% (吉林农业大学制); 甲霜灵: 质量分数 ≥ 99.0% (吉林农业大学制)。

1.3 色谱条件

色谱柱: Hyper (ODS₂) C₁₈, 5 μm, (ID) 4.6 mm × 250 mm 不锈钢柱; 流动相: 甲醇: 水 = 65:35; 流速: 0.4 mL/min; 检测波长: 210 nm (甲霜灵或福美双), 307 nm (稻瘟灵); 柱温: 25℃。

保留时间: 福美双 11.47 min, 甲霜灵 16 min, 稻瘟灵 24.56 min。

1.4 福美双有效成分的测定

1.4.1 溶液配制 标准溶液的配制: 称取稻瘟灵标准品 0.05 g, 福美双标准品 0.05 g 和甲霜灵标

* 作者简介: 陈丹, 女, 1960 年出生, 实验师, 主要从事仪器分析和研究工作
收稿日期: 1999-01-29

准品 0.1 g (均精确至 0.0002 g), 置于同一 100 mL 容量瓶中, 加入甲醇 90 mL, 置于超声波发生器中振荡 10 min, 使其完全溶解。取出降至室温后用甲醇定容, 摇匀。此标准溶液直接用于测定稻瘟灵。再用移液管取此标液 5 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 摇匀。此标准溶液用于测定福美双和甲霜灵。

样品溶液配制: 称取福美双混剂样品 1.25 g (精确至 0.0002 g) 于 100 mL 容量瓶中, 加入甲醇 90 mL, 置于超声波发生器中振荡 10 min, 使其有效成分溶解。取出降至室温后用甲醇定容, 摇匀备用。

A 稻瘟灵含量的测定: 吸取上述滤液 10 μ L 直接上机检测, 检测波长为 307 nm。

B 福美双含量的测定: 吸取上述滤液 4 mL 置于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 摇匀。吸取 10 μ L 上机检测, 检测波长为 210 nm。

C 甲霜灵含量的测定: 吸取上述滤液 5 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容, 摇匀。吸取 10 μ L 上机检测, 检测波长为 210 nm。

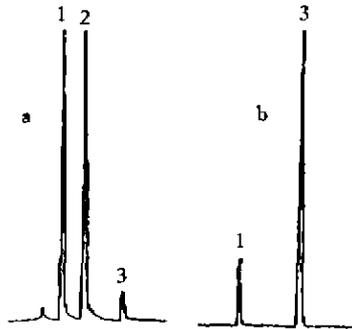


图 1 福美双、甲霜灵(a)和稻瘟灵标准样(b)HPLC谱图
Fig. 1. HPLC standard graph of thiram, metalaxyl and isoprothiolane

1 福美双 Thiram; 2 甲霜灵 Metalaxyl; 3 稻瘟灵 Isoprothiolane

2.2 方法的准确度和精密度

在选定的色谱条件下, 分别对福美双混剂多次重复测试, 测得福美双的标准偏差为 0.29, 变异系数为 0.5%; 甲霜灵的标准偏差为 0.25, 变异系数为 2.69%; 稻瘟灵的标准偏差为 0.11, 变异系数为 2.74%。

1.4.2 测试 在上述色谱条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针相对响应值的重复性, 待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5%, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中福美双或甲霜灵或稻瘟灵的峰面积分别进行平均, 以质量百分数表示福美双(X_1)或甲霜灵(X_2)或稻瘟灵(X_3)。

$$X_1 \text{ 或 } X_2 \text{ 或 } X_3(\%) = \frac{r_2 \times M_1 \times P}{r_1 \times M_2}$$

式中: r_1 为标准溶液中福美双或甲霜灵或稻瘟灵的峰面积; r_2 为样品溶液中福美双或甲霜灵或稻瘟灵的峰面积; M_1 为福美双或甲霜灵或稻瘟灵标准品质量(g); M_2 为试样质量(g); P 为福美双或甲霜灵或稻瘟灵标样的百分含量(%)。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱图

福美双、甲霜灵和稻瘟灵的标准液相色谱图见图 1—a、b。福美双混剂中福美双、稻瘟灵和甲霜灵的液相色谱图见图 2—a、b、c。

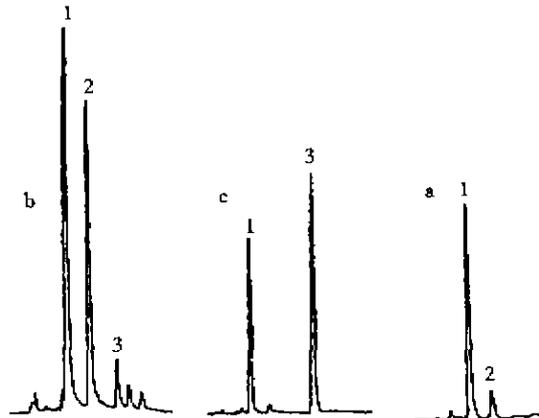


图 2 福美双混剂中福美双(a)、稻瘟灵(b)和甲霜灵(c)HPLC谱图

Fig. 2 HPLC graph of thiram, metalaxyl and Isoprothiolane in mixing thiram agent

1 福美双 Thiram; 2 甲霜灵 Metalaxyl; 3 稻瘟灵 Isoprothiolane

将已知含量的福美双混剂样品中, 分别加入已知量的福美双、甲霜灵和稻瘟灵标准品, 在上述色谱条件下进行分析, 测得福美双、甲霜灵和稻瘟灵的回收率分别为 99.8%、99.2% 和 99.5%。

2.3 福美双混剂中各组分的线性范围

分别配制 5 个不同浓度的福美双、甲霜灵和

稻瘟灵标准溶液,在上述色谱条件下,分别进样测试,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到福美双、甲霜灵和稻瘟灵标准曲线,见图 3。

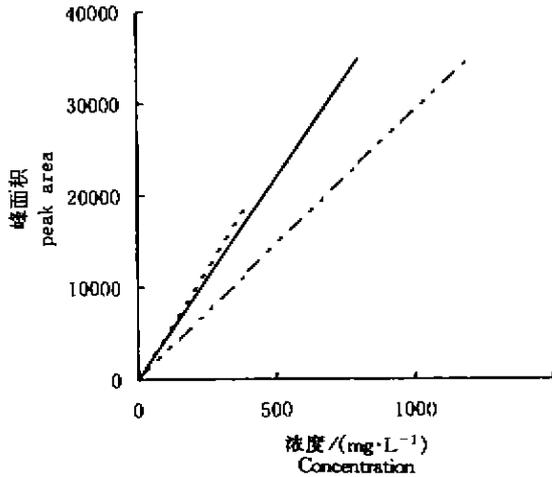


图 3 福美双、甲霜灵和稻瘟灵的标准工作曲线

Fig.3. Standard curve of thiram, metalaxyl and Isoprothiolane

—— 福美双 Thiram; - - - 甲霜灵 Metalaxyl;
 ···· 稻瘟灵 Isoprothiolane

图 3 中福美双、甲霜灵和稻瘟灵的相关系数分别为 0.9998, 0.9999 和 0.9989。

3 小 结

1) 试验表明,用本法测定福美双混剂中有效成分含量重现性好,回收率高,变异系数小,3 种有效成分能得到满意的定量结果,方法可行。

2) 本法改两步法测定福美双混剂有效成分含量为一步法,即在只改变检测波长,不改变其它色谱条件下完成福美双混剂有效成分的测定。简化了分析步骤,降低成本,提高了工作效率。

参 考 文 献

- 1 农业部农药检测所主编. 新编农药手册[M]. 北京:农业出版社,1997. 369~370
- 2 张 浩等. 福美双混剂的定量分析[J]. 农药,1995,10: 26~27
- 3 王 颖,郭兴杰. 福美双的分光光度法[J]. 农药 1994, (5):20
- 4 韩嘉莱. 中国农业百科全书(农药卷)[M]. 北京:农业出版社,1993. 91

(上接第 100 页)

5.2 干燥过程所需风压的计算

干燥过程所需风压 H 由通风机提供,其作用是克服干燥设备中整个热通风系统的阻力。因此风压在数值上等于热通风系统的阻力之和:

$$H = \sum \Delta h_1 + \sum \Delta h_2 + \Delta h_3 + \Delta h_4$$

$\sum \Delta h_1$ —管道的摩擦阻力(kPa); $\sum \Delta h_2$ —局部阻力(kPa); Δh_3 —谷层阻力(kPa); Δh_4 —干燥介质自通风系统排出的动压损失(kPa)。

由于通风机铭牌上标明的风压是在标准空气状态下的风压,则各种阻力计算出来之后,还必须转换成标准空气状态下的阻力。而该烘干装置中沿程各处温度不同,最后进行阻力统一转换成标准空气的阻力。则:

$$H = \sum \Delta h_1 + \sum \Delta h_2 + \Delta h_3 + \Delta h_4 = 0.022 + 0.33 + 0.061 = 0.413 \text{ kPa}$$

5.3 确定选用风机时的风量、风压

$$\text{风量 } V_x = 1.10 V = 1.10 \times 1734.777 = 1908 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\text{风压 } H_x = 1.15 H = 1.15 \times 0.413 = 0.475 \text{ kPa}$$

考虑到热量、风量的损失及实验性能,再确定选择型号为 6-46-1 型中压风机。

以上仅为 5H-1 小型玉米烘干机研制中部分组件的参数选择及结构确定,其余部分将另文阐述。

参 考 文 献

- 1 殷涌光. 深床玉米干燥过程规律的初步探讨[J]. 农业工程学报,1994,10(增刊):156
- 2 王登峰. 影响玉米薄层干燥速率的诸因素研究[J]. 农业工程学报,1993,9(2):102
- 3 曹 伟. 玉米热风干燥中对流换热系数和当量导热系数的确定[J]. 农业工程学报,1996,12(2):182
- 4 朱文学. 玉米应力裂纹的生成和发展过程研究[J]. 农业工程学报,1996,12(2):177
- 5 邵耀坚等. 谷物干燥机的原理与构造[M]. 北京:机械工业出版社,1985. 31. 43. 161