

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*

范志先 张 浩 许允成
(农药教研室)

宋述尧
(蔬菜教研室)

摘 要 本文采用黄原酸盐法测定了代森锰锌及 ND—901 混剂中代森锰锌的含量。同时,完善了文献上的方法并对测定过程中存在的问题进行了详细地讨论。

关键词 代森锰锌 黄原酸盐法 混剂

代森锰锌(Mancozeb)是二硫代氨基甲酸盐(EBDC)类杀菌剂的代表性品种。关于其原药和制剂的定量分析,国外采用黄原酸盐法^[1,2],国内正在制定的行业标准中也采用此法。该方法操作环节多,分析周期长,加之文献叙述不尽详细,而且在称样量等方面有误^[3]。因此,在分析过程中,即使具有一定分析经验的工作者也会感到难度较大。针对上述存在的问题和实际工作需要,本文在验证前人工作的基础上,采用完善后的方法测定了代森锰锌及 ND—901 混剂中代森锰锌的含量。

1 材料与方法

1.1 试剂、溶液和仪器

70%代森锰锌 WP;88.62%代森锰锌原粉;80%乙磷铝 WP;2mol/L 硫酸溶液;50ml 球形长颈分液漏斗;真空表;代森锰锌测定器^[3,4],尾端采用水抽气管或真空泵(以下统称减压器)代替 10L 下口瓶;其余参见文献^[1,2,3,4]。

1.2 试验方法

1.2.1 代森锰锌测定器回收率的测定 用碘标准溶液直接测定铜试剂($C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$)的含量^[1,2],再用黄原酸盐法平行测定,两种测定方法平均值之比即代森锰锌测定器回收率。

1.2.2 代森锰锌样品的测定方法

测定器的联接 在两个吸收管中装入相应的溶液,于各联接处夹上弹簧夹,便于检查气密性,在减压器与第二吸收管之间加装真空表,用于随时观察测定器内的压力变化。

样品的分散 称取约含 0.4g(精确至 0.2mg)代森锰锌样品于反应瓶中。打开冷却水,装上反应瓶,球形分液漏斗(每次测定前活塞开关必须重涂凡士林)出口尽可能接近反应

* 收稿日期:1992—08—08

瓶底部。启动减压器调整到合适的负压约 -1.3kPa ,通过分液漏斗加入 20ml EDTA 四钠溶液,分散 1min 后,轻轻地摇动反应瓶保证样品完全分散在溶液中。

加入沸腾的硫酸溶液 待硫酸溶液加热近沸腾时,接通反应瓶的加热器,关闭分液漏斗活塞,此时测定器系统压力逐渐降到 $-6.5\sim-10\text{kPa}$,当 50ml 沸腾的硫酸溶液全部倒入球形分液漏斗内,打开活塞,让酸液进入反应瓶内,这时要特别注意系统内压力的变化,保证足够的负压使酸液不断的被吸入反应瓶,当分液漏斗中酸液全部被吸入反应瓶之前,适当地减小负压。

反应时间 使反应液迅速沸腾($2\sim3\text{min}$),并维持较快的回流速度。调整分液漏斗活塞开关(一定要进气)和减压器(约 -1.3kPa),使系统压力处于每秒钟有3个气泡通过吸收管的平衡状态。沸腾 45min 后,关闭冷却水约 $2\sim3\text{min}$,让蒸气冲洗冷凝器和第一吸收管,以保证完全赶出生成的 CS_2 。然后停止加热。

测定器的拆卸 从冷凝器与第一吸收管处起,依次用弹簧夹夹死乳胶管。首先断开第一吸收管进口与乳胶管的联接,然后迅速打开冷却水和弹簧夹。接着顺序断开第二吸收管进口和出口联接处。拆卸过程不要关闭减压器。

滴定和结果计算 参见文献^[1,2]。由于黄原酸钾在酸介质中不稳定,整个滴定过程要在 2min 内完成。

1.2.3 ND-901混剂中代森锰锌的测定方法

耗碘量的比较 分别称取 0.5g 、 1g (精确至 0.2mg)三乙磷酸铝样品于反应瓶中,测定方法同1.2.2。将其测定结果同空白测定结果进行比较。

代森锰锌回收率的测定 称取已知量的代森锰锌和三乙磷酸铝(精确至 0.2mg)混合物,测定方法同1.2.2。

2 结果与分析

2.1 代森锰锌测定器回收率试验结果

5次测定平均值:直接测定铜试剂的含量为 96.48% ,标准偏差为 0.53 ,变异系数为 0.42% ,则系统回收率为 100.05% 。说明该测定器的气密性、测定条件、操作过程符合要求,试验结果可靠。

2.2 代森锰锌样品测定结果

两种测定结果的偏差均小于 1.00% (表1)。 70% 代森锰锌WP中的有效成分年自然分解率约 5% 。

表1 代森锰锌样品测定结果

样 品	分 析 结 果 (%)			平均值(%)	标准偏差	变异系数(%)
70%代森锰锌 WP	60.56	60.61	59.94	60.22	0.38	0.62
	59.63	60.31	60.27			
88.62%代森锰锌原粉	88.43	88.93	88.98	88.62	0.29	0.33
	88.24	88.62	88.53			

2.3 ND-901混剂中代森锰锌的测定结果

2.3.1 测定不同称样量的三乙磷酸铝耗碘量与空白测定结果相同,6次均为0.05ml。三乙磷酸铝中不存在干扰物质。

2.3.2 在0.5g三乙磷酸铝中添加已知量的代森锰锌回收率平均为99.36%(表2)。

表2 代森锰锌回收率

样品号	添加量(a.i,g)	回收量(a.i,g)	回收率(%)
1	0.3062	0.3015	98.47
2	0.3705	0.3721	100.43
3	0.3860	0.3829	99.19

上述试验结果表明:三乙磷酸铝不干扰代森锰锌含量的测定。应用黄原酸盐法测定ND-901杀菌混剂中的代森锰锌含量是可行的。

3 小结与讨论

3.1 减压器及正负压的选择

采用10L下口瓶减压,通过反复验证,无法将沸腾的硫酸溶液顺利地加入到反应瓶中^[3],而改用现有的减压器则比较方便。另外,不宜在首端采用正压,理由是假如测定器气密性差,气体会从系统内往外漏气;尾端采用负压时,即使气密性差一些,也只有进气无出气,反应生成 CS_2 不能逸出。本方法实质是个空气传质(CS_2)过程,减压力应稍大于空气排除各个导管中溶液的阻力。因此,必须调整好减压器,使产生的负压与分液漏斗活塞开关处空气进入量相匹配。如果关死活塞开关,测定器系统真空度会逐渐升高,当达到36kPa时,反应液沸腾温度为79℃(常压为105℃),从而产生副反应导致测定结果偏低。

3.2 造成分析失败的主要原因

倒吸 即第二吸收管溶液进入第一吸收管;第一吸收管溶液进入反应瓶。倒吸可发生在整个测定过程中,为防止反应瓶和冷凝器内空气收缩及系统内压力太低而引起的倒吸,必须避免下列操作:系统密闭未加热减压时,开启冷却水;在减压不足时,反应液沸腾的情况下,突然接通冷却水;分液漏斗活塞关闭,系统内压力太低(如50kPa);EDTA四钠溶液沸腾后,加入硫酸溶液引起冷却降温。

正吸 即乙酸铅溶液进入第二吸收管。下列情形可引起正吸:当沸腾的硫酸溶液将要吸干净时须及时减小系统负压,否则极易发生正吸;如果采用水抽气管减压,应注意自来水压力的变化,水压突然增大,会发生正吸现象;太低时冷却效率降低,反应瓶中的水蒸气进入第一吸收管凝聚,过量时会造成第一吸收管溶液随着气泡溢出;测定器内压力太低时,旋转分液漏斗活塞角度过大,突然降压也容易使乙酸铅溶液窜入第二吸收管。

3.3 其它问题

分液漏斗出口一定要插入反应液内,负压吸气,空气进入反应瓶底部鼓泡可代替沸石。反应液能起到屏蔽作用,阻止 CS_2 通过漏斗活塞开关处外逃。如果反应液沿着出口上升,说明需要加大负压。

代森锰锌称样量以0.4g为宜。如取样0.1g,即使含量100%,也只能耗碘标准溶液约

7ml,这对于常用的50ml滴定管误差较大;同一代森锰锌原粉样品,采用硫酸溶液测定平均含量为88.62%,50ml 88%甲酸测定为88.58%。两者测定结果差异不显著($P_{0.01}$)。由于甲酸气味较大,不宜采用;原有文献反应时间原药为25min^[1],而混剂和制剂反应时间45min较为合适;由于代森锰锌化学结构还不十分清楚,结果计算系数0.1355不是理论值。代森锰锌纯品的CS₂释放量约57%^[5]。

本方法适用于测定代森锰锌原粉、制剂和ND-901杀菌混剂中代森锰锌的含量。凡采用黄原酸盐法测定EBDC类杀菌剂的含量,本文讨论的问题和完善后的方法都可借鉴。现有的操作方法科学、合理、易于掌握,试验结果更为准确可靠。

参 考 文 献

- 1 CIPAC HANDBOOK. 1970, Vol. 1:463~466
- 2 CIPAC HANDBOOK. 1980, Vol. 1A:1288~1295
- 3 中国农科院植保所等合编. 农药分析(第三版). 北京:化学工业出版社,1988,362~371
- 4 化工部化工产品标准审查委员会编. 农药标准汇编. 北京:中国标准出版社,1991,414~419
- 5 Maini P et al. Gas chromatographic determination of dithiocarbamate fungicides in workroom air. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1986,37:931~937