

◆ 农药分析 ◆

33.5%喹啉铜悬浮剂的气相色谱分析研究

郭利丰, 肖 鸣, 黄雅俊

(浙江省农药检定管理所, 杭州 310020)

摘要: 叙述了采用气相色谱法以邻苯二甲酸二甲酯为内标, 用 Elite-17 毛细管柱、FID 检测器对喹啉铜的气相色谱分析方法。采用该方法分析喹啉铜的线性相关系数为 0.999 8, 变异系数为 0.49%, 平均回收率 99.3%。该方法操作简便, 适用于产品的常规分析和质量控制。

关键词: 喹啉铜; 气相色谱; 分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2011.05.010

Analysis of Oxine-copper 33.5% SC by GC

GUO Li-feng, XIAO Ming, HUANG Ya-jun

(Institute for the Control of Agrochemicals of Zhejiang Province, Hangzhou 310020, China)

Abstract: A method for the determination of oxine-copper 33.5% SC was developed by GC with Elite-17 capillary column, FID detector and dimethyl phthalate as internal standard. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.9998, the variation coefficient was 0.49%, and the average recovery was 99.3%. The method is simple and suitable for routine analysis and quality control of oxine-copper 33.5% SC.

Key words: oxine-copper; GC; analysis

喹啉铜是内吸性钼合态有机螯合铜杀菌剂, 是一种广谱、高效、低残留的有机铜螯合物, 对真菌、细菌性病毒具有良好预防和治疗作用, 在作物表面形成一层严密的保护膜, 抑制病菌萌发和侵入, 从而达到防病治病的目的, 并对作物安全。本文采用气相色谱法 FID 检测器对 33.5%喹啉铜悬浮剂中有效成分的分析方法进行了研究。

1 实验部分

1.1 方法提要

悬浮剂中的喹啉铜用定量的硫酸水溶液处理, 使完全分解成 8-羟基喹啉和硫酸铜, 用 EDTA 溶液络合 Cu^{2+} , 再用二甲苯萃取 8-羟基喹啉, 以邻苯二甲酸二甲酯为内标, 对试样中的 8-羟基喹啉进行气相色谱分离测定^[1]。

1.2 试剂和溶液

二甲苯: 分析纯; 8-羟基喹啉标样: 已知纯度, $\geq 98\%$; 内标物: 邻苯二甲酸二甲酯, 应不含有干

扰色谱分析的杂质; 丙酮: 分析纯; 浓硫酸: 分析纯; 氢氧化钠: 分析纯; 乙二胺四乙酸 (简称 EDTA): 分析纯; 去离子水 ($\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 经 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜过滤)。

30% (质量浓度) EDTA 溶液: 称取 EDTA 23 g, 加入约 40 mL 去离子水, 再称取氢氧化钠 12 g, 以约 40 mL 去离子水溶解, 混入 EDTA 使其溶解, 倒入 100 mL 定量瓶中, 以去离子水定容至刻度, 置于塑料瓶中备用;

3% (体积分数) 硫酸水溶液: 在 100 mL 定量瓶中装约 10 mL 去离子水, 将 3.0 mL 浓硫酸缓缓加入其中, 以去离子水稀释至刻度。

内标贮备液: 称取 0.5 g 邻苯二甲酸二甲酯 (精确至 0.000 2 g) 于 500 mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并稀释至刻度, 摇匀备用。

1.3 仪器及色谱条件

气相色谱仪: 具 FID 检测器; 色谱工作站: PE Clarus 500 化学工作站; 色谱柱: Elite-17, 30 m

收稿日期: 2011-06-30; 修回日期: 2011-07-04

作者简介: 郭利丰 (1976—), 女, 浙江省诸暨市人, 农艺师, 主要从事农药管理工作。Tel: 13033601347

×0.53 mm×0.5 μm; 柱温: 155℃, 持续 20 min; 气化室温度: 210℃; 检测器温度: 230℃; 载气 (高纯氮气) 流量: 2.8 mL/min; 分流比: 1/10; 氢气流量: 40 mL/min; 空气流量: 400 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 保留时间: 8-羟基喹啉约 5 min, 邻苯二甲酸二甲酯约 8 min。

上述操作参数是典型的, 可根据不同的仪器特点, 对给定的参数作适当调整, 以期获得最佳效果。典型的 8-羟基喹啉与内标物色谱图见图 1。

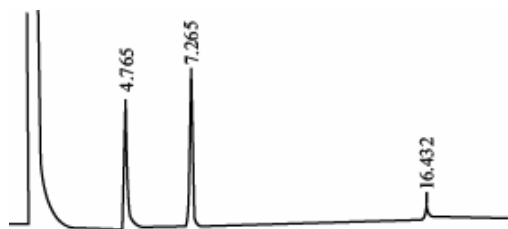


图 1 色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 标准贮备液的配制

称取含 8-羟基喹啉 (50±5) mg (精确至 0.2 mg) 已知纯度分析级对照用标准品, 置于 50 mL 定量瓶中, 加入 45 mL 二甲苯, 以超声波振荡至完全溶解后 (约 5 min), 回至室温, 用二甲苯定容至刻度, 作为标准贮备液。

1.4.2 标样溶液的配制

精密移取 3.0 mL 标准贮备液于 10 mL 容量瓶中, 再加入 3.0 mL 内标贮备液, 以丙酮稀释定容至刻度。

1.4.3 试样溶液的配制

将试样充分混合后, 分别称取约含喹啉铜 0.12 g (精确至 0.000 2 g) 的试样, 置于 250 mL 磨口三角烧瓶中, 以刻度吸管精确量取 50.0 mL 3% 硫酸水溶液加入烧瓶中, 超声波振荡 30 min, 冷却至室温, 转移到 100 mL 离心管中 (转移过程不应加水或其它溶剂冲洗磨口三角瓶), 以 3 000 r/min 离心 5 min。

取上层澄清液 3.0 mL 置于 30 mL 试管中, 加入 3 mL 30% (质量浓度) EDTA 水溶液振荡混合 3 min, 再加入 10.0 mL 二甲苯振荡混合 5 min, 静置至二甲苯层为无色, 分层后自上层吸取二甲苯溶液 5.0 mL 置于 10 mL 定量瓶中, 加入 3.0 mL 贮存内标液, 以丙酮稀释定容至刻度, 作为待检液。

1.4.4 测定

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续

注入数针标样溶液, 直至相邻两针 8-羟基喹啉与内标物的峰面积比变化小于 1.0% 时, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序测定。

1.4.5 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中 8-羟基喹啉与内标物峰面积比分别进行平均。试样中 8-羟基喹啉质量分数 X_1 , 喹啉铜质量分数 X , 按下式计算:

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot P}{r_1 \cdot m_2} \times 2 \quad (1)$$

$$X = \frac{X_1 \times 351.9}{145.16 \times 2} \quad (2)$$

式 (1) 中: r_1 —相邻两针标样溶液中 8-羟基喹啉与内标物峰面积比的平均值; r_2 —相邻两针试样溶液中 8-羟基喹啉与内标物峰面积比的平均值; m_1 —标样的质量, g; m_2 —试样的质量, g; P —标样中 8-羟基喹啉的质量分数, %; 2—标样溶液相对于试样溶液的稀释倍数。

式 (2) 中: 351.9—喹啉铜相对分子质量; 145.16—8-羟基喹啉相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 温度的选择

改变柱温, 测定分离度, 根据柱温与分离度的关系, 确定最佳柱温, 再分别改变检测器、进样器温度, 测定各温度下的峰高响应值。根据温度与峰高响应值的关系, 确定最佳柱温为 155℃, 进样口 (汽化室) 温度 210℃, 检测器温度 230℃。经试验, 在确定的温度下, 喹啉铜样品中的有效成分未见分解现象。

2.2 内标物的选择

为了定量准确, 需要选择一个合适的内标物, 该内标物的相对保留时间和响应值应与 8-羟基喹啉相近。我们选用了邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、癸二酸二丁酯等常用内标物进行了试验。结果表明, 在上述色谱操作条件下, 选用邻苯二甲酸二甲酯作内标物时, 其与各组分及杂质能得到很好的分离。

2.3 分析方法的线性相关性试验

准确称取 0.1 g 8-羟基喹啉标准品至 10 mL 容量瓶中, 准确加入 3 mL 内标溶液, 用丙酮定容至刻度, 配成标准母液。用该标准母液配制质量浓度分别为 252.2, 200.8, 150.5, 100.5, 80 mg/L

(下转第 43 页)

- [3] 郭建辉. 哒螨酮在某用大豆上残留动态及安全使用技术研究 [J]. 中国生态农业学报, 2009, 17 (1): 105 - 109.
- [4] 马辉, 张少军, 张东海, 等. 哒螨灵在苹果和土壤中的残留动态研究 [J]. 河北农业科学, 2007, 11 (1): 108 - 110.
- [5] 郭元娟, 陈子雷, 李明立, 等. 哒螨灵在苹果上的残留量检测与消解动态 [J]. 农药学报, 2007, 9 (4): 419 - 422.
- [6] 郭建辉, 张维德, 杨淑娟, 等. 哒螨酮在豌豆和豇豆上残留动态研究 [J]. 福建农业学报, 2008, 23 (3): 255 - 259.
- [7] 李蓓, 杨仁斌, 余佳荣, 等. 复配剂苯丁·哒乳油中哒螨酮在柑桔和土壤中的残留动态研究 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27 (5): 2043 - 2047.
- [8] Antonio V, Ana A, Mariano R, *et al.* Pesticide Residue Levels in Peppe-Grown in a Greenhouse after Multiple Applications of Pyridaben and Tralomethrin [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50 (25): 7303 - 7307.
- [9] Mourad B, Ana A, Francisco C, *et al.* Effect of Household Processing and Unit-to-Unit Variability of Pyrifeno, Pyridaben, and Tralomethrin Residues in Tomatoes [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53 (10): 4054 - 4058.
- [10] 《主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准》编委会. 主要贸易国家和地区食品中农兽药残留限量标准 (食品卷, 上册) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2006: 447.
- [11] 葛志荣. 日本肯定列表制度食品中农业化学品残留量 (药品卷) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [12] NY/T788 - 2004, 农药残留试验准则 [S].
- [13] NY/T 761 - 2004, 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留检测方法 [S].
- [14] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册 (第三卷) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 201 - 205.
- [15] NY/T750-2003, 绿色食品热带、亚热带水果 [S].

(上接第 39 页)

的标准液, 分别进样分析, 得到响应值。以标准液质量浓度比为横坐标, 面积比响应值为纵坐标, 绘制标准曲线。得到 8-羟基喹啉标准曲线为 $y=0.9758x-0.0341$, 相关系数为 0.9995。表明 8-羟基喹啉与邻苯二甲酸二甲酯在质量浓度比为 0.3~2.5 范围内, 响应值与质量浓度间线性关系良好。

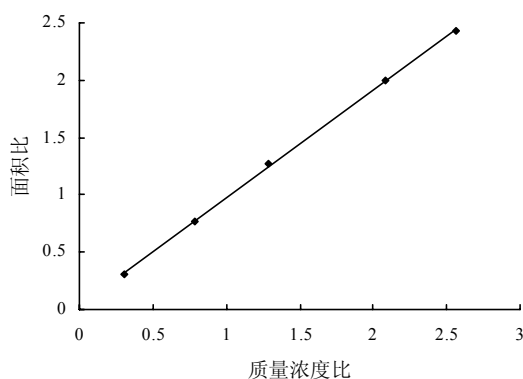


图 2 喹啉铜线性关系图

2.4 方法的准确性

采用标准添加法, 在已知含量的样品中加入不同量的 8-羟基喹啉标准溶液, 按照上述色谱条件测定其含量, 计算回收率, 平均回收率 99.3% (表 1)。

2.5 方法的精密度

分别称取 33.5%喹啉铜悬浮剂样品 5 份, 按上

述方法, 进行 5 次平行测定, 测得喹啉铜标准偏差为 0.1637, 变异系数为 0.49%, 说明该方法精密度较高 (表 2)。

表 1 分析方法准确度测定结果

编号	理论值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	实测值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	平均回收率/%
1	45.5	45.0	98.90	99.30
2	48.6	48.2	99.18	
3	70.0	69.8	99.71	
4	38.5	38.2	99.22	
5	40.2	40.0	99.50	
6	50.2	50.1	99.21	

表 2 分析方法精密度测定结果

编号	喹啉铜含量/%	平均含量/%	标准偏差	变异系数/%
1	33.56	33.65	0.1637	0.49
2	33.78			
3	33.82			
4	33.42			
5	33.67			

3 结论

试验结果表明, 本方法具有准确性与精密度较高、线性关系良好、操作简单快速、分离效果好的优点, 是定量分析喹啉铜悬浮剂较为理想的方法。

参考文献

- [1] Renault J, Giraud JG, Cartron MF. Determination of 8-Hydroxy-quinoline and Its Derivatives of Pharmaceutical Interest in a Non-Aqueous Medium [J]. Ann Pharm Fr, 1965, 23 (5): 335 - 341.