

◆ 农药分析 ◆

农药代森锰锌中杂质 ETU 的高效液相色谱分析

丁夏萍¹, 王万友², 许梅²

(1. 江苏省农产品检验测试中心, 南京 210036; 2. 江苏省利民化工有限责任公司, 江苏新沂 221400)

摘要: 建立高效液相色谱法测定代森锰锌杂质乙撑硫脲 (ETU) 的定量方法, 以甲醇 + 乙腈 + 水作为流动相, 使用 C₁₈ 柱, 成功地测定出代森锰锌杂质乙撑硫脲 (ETU) 的含量。其标准偏差为 0.67, 变异系数为 0.69%, 回收率 100.01%, 相关系数 0.999 6。

关键词: 代森锰锌; 杂质; 乙撑硫脲; 高效液相色谱法; 分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2007)01-0032-02

Determination of Impurity Ethylenethiourea (ETU) in the Pesticide Mancozeb by HPLC

DING Xia-pin¹, WANG Wan-you², XU Mei²

(1. Jiangsu Agro-product Quality Test Center, Nanjing 210036, China; 2. Jiangsu Limin Chemical Co., Ltd., Jiangsu Xinyi 221400, China)

Abstract: A method for determination of ethylenethiourea in the mancozeb by HPLC with ultraviolet detector and C₁₈ column, using methanol and acetonitrile and water (4.5 + 3.5 + 92) as mobile phase was described in this paper. The results show that the standard deviation is 0.67, the variation coefficient is 0.69%, the average recovery is 100.01%, linear correlation is 0.999 6.

Key words: mancozeb; impurity; ethylenethiourea; HPLC; analysis

乙撑硫脲 (ETU) 是代森锰锌 (代森锰、代森锌、代森联) 中的一种微量杂质, 有致癌作用, 利民化工有限责任公司每年代森类产品出口达 10 000 多吨, 占全国的 1/2。由于国家标准没有乙撑硫脲含量的测定, 以前的测定方法既费时又耗人力, 不利生产中分析和最终检验, 检测结果误差较大。为了与国际接轨, 采用更准确的乙撑硫脲含量测定, 作者以此为研究课题, 通过实验寻找出最佳的分析方法来测定乙撑硫脲的含量。该方法快速、准确、有效, 并具有良好的精密度和准确度。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪 (岛津 SPD-10 AVP 高效液相色谱仪), 具紫外检测器; 色谱数据处理机或色谱工作站; 色谱柱: 150 mm × 4.6 mm (i.d), C₁₈ 不锈钢柱; 定量进样器; ETU 标样 99.0%; 甲醇: 色

谱级; 乙腈: 色谱纯; 水: 二次蒸馏。

1.2 色谱条件

流动相: V(甲醇) V(乙腈) V(水) = 4.5 3.5 92 作为流动相, 用 0.45 μm 孔径的滤膜过滤, 并在超声波脱气 10 min, 置于深色瓶中密封。

流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 233 nm; 柱温: 室温; 进样体积: 5 μL; ETU 保留时间约 7 min。

1.3 测定步骤

1.3.1 标准溶液的配制

称取 ETU 标样 0.01 g (精确至 0.000 2 g), 置于 50 mL 容量瓶中, 加入甲醇, 溶解并定容, 摇匀, 然后用移液管吸取 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 加甲醇溶解, 定容、摇匀、备用。

1.3.2 试样溶液的配制

称取含 ETU 0.01 g 试样 (精确至 0.000 2 g), 置于 500 mL 容量瓶中, 加甲醇溶解定容摇匀, 离心, 过滤, 备用。

收稿日期: 2006-06-28; 修回日期: 2006-08-07

作者简介: 丁夏萍 (1955—), 女, 江苏南京人, 推广研究员, 主要从事农药质量检验工作。Tel: 025-86263051

1.3.3 测定

在上述色谱条件下,待仪器稳定后,先注入数针标样溶液,直至相邻两针标样溶液相对应的峰面积变化小于0.5%,按照标样、试样、试样、标样溶液的测定顺序进行测定(标样、试样色谱图参见图1)。ETU 保留时间7 min。

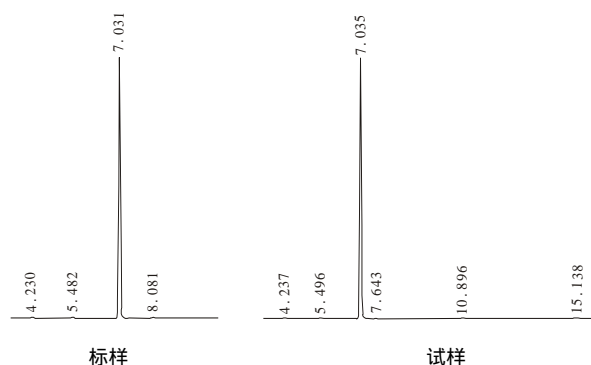


图1 ETU 液相色谱图

1.3.4 计算

试样中代森锰锌的杂质 ETU 质量百分含量 X 按下式计算:

$$X = \frac{A_1 \cdot m_2 \cdot P}{A_2 \cdot m_1}$$

式中: A_1 ——试样溶液中 ETU 峰面积平均值; A_2 ——标样溶液中 ETU 峰面积平均值; m_1 ——试样质量, mg; m_2 ——ETU 标样质量, mg; P ——ETU 标样质量百分含量, %。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

作者通过试验发现,选用甲醇+乙腈+水为流动相时,ETU 峰形都正常,分离良好,在实验中讨论了不同配比甲醇+乙腈+水的流动相对测定结果的影响。结果认为 $V(\text{甲醇}) : V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 4.5$

3.5 : 92 的流动相可以快速准确定量出 ETU 含量。

2.2 波长选择

通过波长扫描发现 ETU 在波长 233 nm 时吸收最大,通过实验,我们选择 233 nm 波长。结果表明,在此波长下,吸收峰面积较大且稳定。

2.3 方法精密度的测定

按上述分析条件,对同一批次的 ETU 进行 5 次测定,其标准偏差为 0.67,变异系数为 0.69%。

2.4 准确度的测定

采用已知含量的 ETU 试样,加入一定量的纯品 ETU,按上述条件分析,测出平均回收率为 100.1%,

可以满足检测的要求。

表1 ETU 测定方法的精密度试验

序号	测定值/(mg/mL)	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
1	97.00			
2	98.10			
3	96.79	97.10	0.67	0.69
4	96.93			
5	96.68			

表2 ETU 测定方法的准确度试验

序号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
1	69.67	69.71	100.05	
2	69.78	69.77	99.98	
3	69.15	69.20	100.07	100.1
4	70.16	70.21	100.12	
5	69.87	69.92	100.07	

2.5 方法的线性测定

按上述条件分别称取不同量 ETU,测定出 ETU 线性曲线,其相关系数为 0.999 6。线性方程为 $Y = 3391.6 X + 3.786 2$ 。以 ETU 质量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

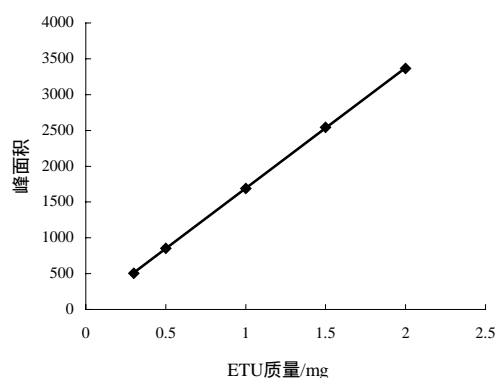


图2 ETU 线性关系图

3 结论

使用液相色谱仪测定代森类产品中杂质 ETU 含量,具有高的精密度和准确度,并且分析速度快,所以,本文建立的分析方法是可行的,适合于代森类产品中所含杂质 ETU 的含量测定。

参考文献

- [1] A. MARTIJN. Anal. Methods Residues Pestic, Part [M]. London: Academic Press Inc.(London) Ltd., 1990: 256-259.
- [2] 李圣子,张志坚,边增录,等. CIPAC Handbook ,IA 卷 [M]. 天津:天津教育出版社,1980: 288.
- [3] 李圣子,张志坚,边增录,等. CIPAC 手册 1C 卷 [M]. 天津:天津教育出版社,1996: 941-946.