

◆ 分析与残留 ◆

多菌灵和菌核净二元混配制剂的分析方法研究

胡存中, 杨淑娴

(江苏省农科院植物保护研究所, 南京 210014)

摘要: 采用反相高效液相色谱外标法对多菌灵、菌核净分别进行定量。方法的标准偏差多菌灵为0.089, 菌核净为0.066; 变异系数多菌灵为0.45%, 菌核净为0.93%; 回收率多菌灵为99.63%~100.44%, 菌核净为99.17%~100.98%。

关键词: 高效液相色谱; 多菌灵; 菌核净; 分析

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A 文章编号: 1671-5284(2006)04-0030-02

Analytical Method for Determination of Carbendazim and N-3,5-dichlorophenylsuccinimide in Their Mixture by HPLC

HU Cun-zhong, YANG Shu-xian

(Institute of Plant Protection, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: This paper introduced a method for separation and determination of carbendazim and N-3,5-dichlorophenylsuccinimide in their mixture by HPLC. The result showed, for carbendazim and N-3,5-dichlorophenylsuccinimide, the standard deviation were 0.089 and 0.066, the variation coefficient were 0.45% and 0.93%, the average recoveries were 99.63% to 100.44% and 99.17% to 100.98%.

Key words: HPLC; carbendazim; N-3,5-dichlorophenylsuccinimide; analysis

多菌灵和菌核净二元混配可湿性粉剂是用于防治油菜菌核病的杀菌剂。关于单剂的分析方法, 多菌灵采用液相色谱法^[1], 菌核净采用气相色谱法^[2]。为了严格控制产品质量, 简化操作手续, 提高方法的准确度, 经反复研究, 建立了高效液相色谱定量分析方法, 在同一色谱条件下, 实现了二元有效成分与杂质的理想分离和定量分析。方法具有快捷、准确度好和精确度高的特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

HP1100 液相色谱仪; 可变波长紫外检测器; 色谱工作站; 自动进样器; 超声波振荡器。

1.1.2 试剂

甲醇: 色谱纯; 水: 二次重蒸水; 冰乙酸: 化学纯; 菌核净标样 (已知含量 $\geq 98\%$); 多菌灵标样

(已知含量 $\geq 98\%$); 27%多菌灵·菌核净可湿性粉剂由江苏省苏科农化有限责任公司实验室提供 (其中多菌灵 20%, 菌核净 7%)。

1.2 色谱操作条件

色谱柱: ZORBAX XDB-C8 5 μm 4.6 mm \times 150 mm;

柱温: 室温;

流动相: $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 50 : 50$;

流速: 1.0 mL/min;

检测波长: 0~5 min: 280 nm; 5~10 min: 210 nm;

进样量: 2 μL 。

1.3 溶液的配制

1.3.1 标样溶液的配制

准确称取多菌灵约 40 mg、菌核净约 14 mg 的标准品 (精确至 0.000 2 g) 于 100 mL 容量瓶中, 用胶头滴管滴入 5~6 滴冰乙酸溶解后, 再用甲醇溶

收稿日期: 2006-02-27

作者简介: 胡存中 (1972—), 男, 江苏建湖人, 助理研究员, 主要从事农药分析测试工作。

解并稀释至刻度,摇匀待用。

1.3.2 试样溶液的配制

准确称取约含多菌灵 40 mg 的试样(精确至 0.0002 g)于 100 mL 容量瓶中,用胶头滴管滴入 5~6 滴冰乙酸溶解后,再用甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀待用。

1.4 测定

在上述操作条件下,待仪器稳定后,连续注入数针标准溶液,直到相邻两针的相对响应值变化小于 1.5% 后,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样测定。

1.5 计算

分别计算两针标样溶液和两针试样溶液中各有效成分峰面积的平均值,试样中多菌灵、菌核净的质量百分含量(X)按下式计算:

$$X = \frac{A_2 \times M_1 \times P_1}{A_1 \times M_2} \times 100$$

式中:

A_1 — 前后两针标样溶液中多菌灵(菌核净)峰面积的平均值;

A_2 — 前后两针试样溶液中多菌灵(菌核净)峰面积的平均值;

M_1 — 多菌灵(菌核净)标样的质量(mg);

M_2 — 试样的质量(mg);

P_1 — 标准品中多菌灵(菌核净)质量分数(%)。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

根据多菌灵和菌核净两种组分的性质,我们选用甲醇作溶剂,为确保两种组分能有效分离,分别对甲醇+水的体积比做了多种配比试验,试验结果证明, $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=50:50$ 作为流动相时,两种组分能有效分离,且基线平稳,峰形对称,因此 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=50:50$ 作为本方法最佳流动相的选择。

2.2 色谱分离条件的选择

在同一波长下测定,不能同时满足多菌灵和菌核净两种组分的定量分析,因此采用在不同的时间范围内,多菌灵和菌核净分别在 280nm 和 210nm 波长下进行分析测定,来满足各组分的测定要求。分离检测色谱图见图 1。(图中保留时间 3.378 min 为多菌灵峰,8.342 min 为菌核净峰)。

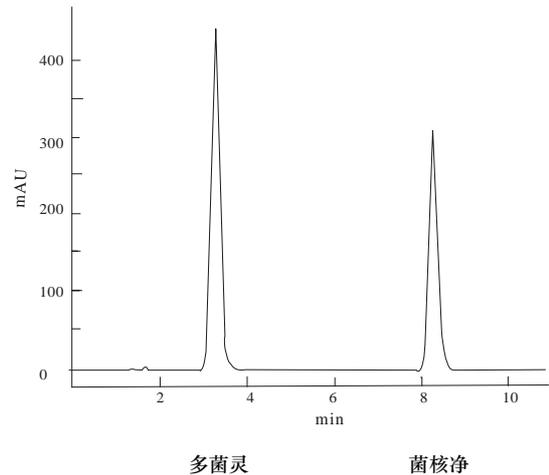


图 1 多菌灵和菌核净复配制剂液相色谱图

2.3 分析方法的线性关系测定

称取多菌灵约 60 mg、菌核净约 21 mg 的标准品(均精确至 0.0002 g)于 100 mL 容量瓶中,用胶头滴管滴入 5~6 滴冰乙酸溶解后,再用甲醇溶解并稀释至刻度。用移液管分别移取 3 mL、6 mL、12 mL 于 3 个 25 mL 容量瓶中,再用甲醇稀释至刻度。共配制 4 种不同浓度的标样溶液,待仪器按要求条件稳定后,分别进同样体积的标样,以质量做横坐标,以峰面积作纵坐标作图,得一通过原点的直线,线性关系良好。相关系数多菌灵为 0.999 99(见图 2),菌核净为 1.000 0(见图 3)。

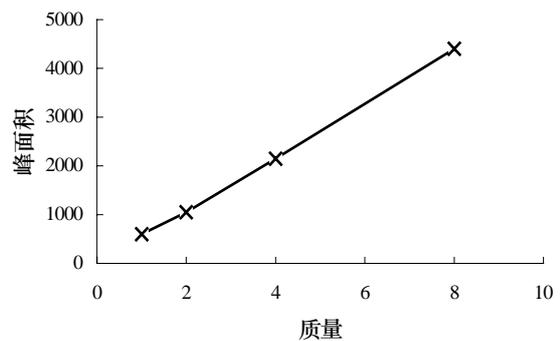


图 2 多菌灵线性关系图

2.4 方法准确度试验

采用添加回收法,在已知含量的样品中加入一定量的标样,测定其回收率。试验结果,多菌灵为 99.63%~100.44%,菌核净为 99.17%~100.98%。结果见表 1。

(下转第 36 页)

取已配好的上述氧化苦参碱标准液0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 mL分别置于20 mL的具塞试管中,水浴加热挥尽乙醇,加溴麝香草酚蓝pH=7.6缓冲液5.00 mL,氯仿6.00 mL,密塞,剧烈振摇1 min提取,静置30 min,分取氯仿层,以未加氧化苦参碱液管为空白,于420 nm处测定提取液的吸收度。以氯仿提取液浓度对吸收度A回归,方程为: $y = 9.8661 - 0.0008x$, $R = 0.9981$ 。经过计算,苦豆子总生物碱以氧化苦参碱计,含量为67.6%。

3 讨论

KDZ 部位 100 倍液对蔬菜花斑虫的防效接近锐劲特 1500 倍液,但是锐劲特施用后,对蔬菜生长有一定的抑制作用,落花严重,而 KDZ 部位对瓢虫、草蛉虫等昆虫较为安全,适用于无公害蔬菜的种植。

马铃薯田喷施 2~3 次后,茎叶长势增强,可使马铃薯产量增加,说明 KDZ 部位在植物生长调节活性方面可能具有一定的促进作用,其作用机理有待进一步研究。

随着昆虫抗药性现象的出现,以及有机农药的

高毒、高残留及对环境的污染,植物农药逐渐引起了人们的重视。植物源杀虫剂是利用植物提取物作为毒杀害虫、抑制害虫生长发育、控制害虫繁殖的一类制品,植物提取物的化学结构是自然界本身存在的,由于自然界原有物质一般都有相应分解它们的微生物群,因而这类农药易被分解,不易造成残留污染。同时,植物农药化学成分较为复杂,昆虫产生抗药性周期较长,还有一些植物农药具有类似植物生长调节剂的作用,可以增加作物产量。可以预见,植物农药必将越来越得到广泛的应用,具有广阔的开发应用前景。

参考文献

- [1] 周立华. 苦豆子生物学特性的研究 [J]. 植物学报, 1979, 21 (4): 380 - 382.
- [2] 李燕, 何立人. 苦参类生物碱的心血管系统药理作用 [J]. 中草药, 2000, 31 (3): 227.
- [3] 李丹, 王平权, 张楠森. 苦参碱类生物碱的研究进展及临床应用 [J]. 中草药, 1996, 27 (5): 308 - 310.
- [4] 张述禹, 李淑玉. 苦豆子的研究近况及利用 [J]. 中国药杂志, 1993, 28 (6): 328.

(上接第 31 页)

表 1 准确度的测定 (%)

项目	1	2	3	4	5	
多菌灵	加入量	20.34	20.32	20.19	20.12	20.34
	测出量	20.28	20.41	20.12	20.06	20.25
	回收率	99.70	100.44	99.65	99.70	99.56
菌核净	加入量	7.11	7.21	7.32	7.22	7.29
	测出量	7.18	7.15	7.39	7.21	7.23
	回收率	100.98	99.17	100.96	99.86	99.18

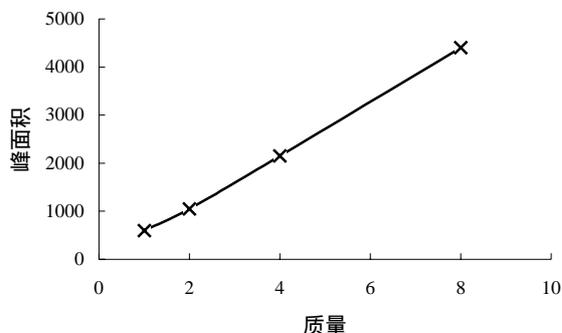


图 3 菌核净线性关系图

2.5 方法精密度试验

在仪器要求操作条件下,对同一样品重复测定 6 次,样品的标准偏差多菌灵为 0.089,菌核净为 0.066;变异系数多菌灵为 0.45%,菌核净为 0.93%。结果见表 2。

表 2 精密度的测定

项目	测定值/%					平均值/ %	标准 偏差	变异系 数/%	
多菌灵	20.1	20.24	20.06	19.97	20.05	20.12	20.09	0.0898	0.45
菌核净	7.18	7.15	7.02	7.14	7.19	7.2	7.15	0.0662	0.93

2.6 结论

本试验的各项结果指标表明,本分析方法简单、可靠、快速,即能作两种组分复配剂的分析测定,同时又能作各单剂的分析测定,满足工厂生产质量的分析控制要求。

参考文献

- [1] HG 3290-2000. 多菌灵可湿性粉剂 [S].
- [2] 陈万义, 赵忠华, 薛振祥, 等. 农药生产与合成 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 373 - 378.