

式中: C 标为标准液的浓度 (微克/毫升)

H 标为标准液的峰高 (毫米)

H 样为样品液的峰高 (毫米)

4(0.2): 分别为取土样 2.5 克, 水样 50 毫升时的系数。

#### 四、样品测定

应用本法测定了用药土壤中不同时期的含量 (见表 1)。

用药土壤中不同时期的含量 表 1

采样地点	测 得 量 (ppm)							
	1	2	3	4	6	7	10	14(周)
A	3.2	1.35	0.63	1.03	0.18	0.10	0.09	0.05
B	6.7	2.0	1.55	0.49	0.80	0.44	0.24	0.06
C	10.8	3.15	1.97	0.89	0.21	0.21	0.18	0.01
D	20.8	3.92	2.56	2.95	2.83	0.94	0.74	0.06

另外还测定了采自使用现场的 18 份水样 (井水 14 份, 河水 4 份), 除 1 份井水样检出 0.006 ppm 外, 其余均未检出, 此份样品可能是用药时污染所致。

#### 参 考 文 献

- [1] Johnson D.E. et al., J. Chromatog. Sci. 384(1969)
- [2] Newsome W.H. et al., J. Agri. Food Chem. №25, 684(1977)
- [3] 《环境污染分析方法》编辑组, 环境污染分析方法 第一版 313页 科学出版社 (1980)

收稿日期: 1982.7.16

责任编辑: 沙家骏

## 双甲脒和单甲脒的气相色谱分析

严 巍\*

(西北大学化学系)

### 前 言

双甲脒和单甲脒是高效、低毒的新型有机氮杀虫、杀螨剂。双甲脒通用名为 Amitraz, 化学名为 1,5-双(2,4-二甲苯基)-3-甲基-1,3,5-三氮杂戊二烯-1,4。单甲脒化学名为 N-(2,4-二甲苯基)-N'-甲基甲脒。

我们采用氢火焰离子化检测器, 在 1% 聚乙二醇二万/1% 氢氧化钾为固定液的柱子上, 以 1-甲基-3,5-二苯基吡唑为内标, 在选定的色谱操作条件下, 对它的原粉、乳油进行了定性、定量测定, 取得了满意的结果。

### 实验部分

#### 一、双甲脒的定性、定量分析

##### 1. 色谱测定条件

仪器: 102G 气相色谱仪 (上海分析仪器

厂), 氢火焰离子检测器。

色谱柱: 1 米不锈钢螺旋柱, 内径 3 毫米  
固定相: 1% 聚乙二醇二万 (进口)/1% 氢氧化钾涂于 301 釉化担体, 80-100 目。

载气: 高纯氮气, 柱前压力 1.4 公斤/厘米<sup>2</sup>。

气体流量: 氢气 75 毫升/分, 载气 32 毫升/分。

操作温度: 柱温 190°C, 气化室 240°C, 检测室 230°C。

灵敏度、衰减: 1000 × 1/16

纸速: 300 毫米/小时

内标物: 5% 1-甲基-3,5-二苯基吡唑 (农药合成组合成)

进样量: 0.4 微升

\*胡西芳同志参加了实验工作。

## 2. 色谱定性数据

保留时间:

单甲脒 0'35"

N-(2,4-二甲苯基)亚氨基甲酸乙酯 1'50"

N,N'-双(2,4-二甲苯基)甲脒 5'42"

双甲脒 11'13"

内标物 3'10"

## 3. 薄层层析定性对照

薄层层析条件:

(1) 吸附剂: 硅胶HF254 (西德进口)

(2) 展开剂: 正乙烷: 乙醚 = 1:1 (体积)

积)

(3) 展开距离: 10厘米

(4) 薄层厚度: 0.25~0.30毫米

(5) 显色方式: 紫外线(254)照射

(6) 薄板活化条件: 110°C恒温1小时, 冷后放于干燥器内。

在上述薄层层析条件下, 将双甲脒乳油和原粉样品进行展开, Rf 值分别为,

双甲脒 0.89

N,N'-双(2,4-二甲苯基)甲脒 0.59

N-(2,4-二甲苯基)亚氨基甲酸乙酯 0.10

单甲脒 0.00

双甲脒和所含中间体、杂质组份彼此分离良好, 斑点集中。双甲脒原粉展开斑点数与色谱流出峰数一致, 说明双甲脒原粉确含四个组分。

## 4. 色谱定量操作步骤

(1) 标准曲线的制作

准确称双甲脒标准样品0.1000、0.1700、0.2000克分别依次放入三个10毫升容量瓶中, 各加4毫升二甲苯使之溶解, 在每份样中逐个加入浓度为0.05克/毫升的内标剂1毫升, 摇匀。在上述色谱条件下进样, 每份进2~3次重复, 记录色谱图。以标样和内标的峰高比为纵坐标, 以两者的重量比为横坐标, 绘制三个点。实验证明, 此三点线性关系良好。

(2) 校正因子K的求取

双甲脒和内标剂在一定的浓度范围内, 两者的重量比(W<sub>双</sub>/W<sub>内</sub>)与相应讯号响应值峰高

之比(h<sub>双</sub>/h<sub>内</sub>)应为一个常数K。即:

$$\frac{W_{\text{双}}}{W_{\text{内}}} = K \cdot \frac{h_{\text{双}}}{h_{\text{内}}} \quad \frac{W_{\text{双}}}{W_{\text{内}}} \times \frac{h_{\text{内}}}{h_{\text{双}}} = K$$

由此求得的K值为4.063。实验结果列于表1。

表 1

序号	W <sub>双</sub> (克)	W <sub>内</sub> (克)	W <sub>双</sub> / W <sub>内</sub>	h <sub>双</sub> / h <sub>内</sub> 测定值	K值	平均 K值
1	0.1000	0.05	2.00	0.4978	4.017	4.363
				0.4930	4.057	
2	0.1700	0.05	3.40	0.8400	4.048	
				0.8361	4.066	
3	0.2000	0.05	4.00	0.9763	4.097	
				0.9770	4.094	

(3) 样品的测定

准确称取试样0.2000克于10毫升容量瓶中, 用4毫升二甲苯溶解, 加1毫升内标, 摇匀。在上述色谱条件下进样, 测定相应的峰高比, 借助校正因子K计算含量。

$$\text{双甲脒百分含量} = \frac{K_{\text{双}} \times h_{\text{双}}/h_{\text{内}} \times W_{\text{内}}}{W_{\text{样}}} \times 100\%$$

样品实测结果列于表2。

西大双甲脒原粉及进口乳油分析结果 表 2

序号	W <sub>双</sub> (克)	W <sub>内标</sub> (克)	h <sub>双</sub> /h <sub>内</sub>	双甲脒 含量% (W/V)	备注
1	2.000	0.05	0.920	93.3	西大原粉
2	0.1999	0.05	0.915	92.9	西大原粉
3	0.9302	0.05	0.963	22.3	西大乳油 (22%)
4	0.9475	0.05	0.909	20.6	日本乳油 (20%)
5	1.0087	0.05	0.594	12.7	英国乳油 (12.5%)

(4) 方法误差

a. 西大双甲脒原粉测定的精密度

表 3

测定次数	测定值 A	平均值 X (%)	A-X	A-X  <sup>2</sup>	标准偏差 (%)	变动系数 (%)
1	82.58	82.45	0.1300	0.0169	0.33	0.4
2	82.58		0.1300	0.0169		
3	82.68		0.2300	0.0529		
4	81.97		0.4800	0.2304		

b. 西大双甲脒乳油测定的精密度

表 4

测定次数	测定值 A (%)	平均值 $\bar{X}$ (%)	$ A-\bar{X} $	$ A-\bar{X} ^2$	标准偏差 (%)	变动系数 (%)
1	22.12	22.26	0.1400	0.0196	0.23	1.0
2	22.12		0.1400	0.0196		
3	22.56		0.3000	0.0900		
4	22.05		0.2100	0.0441		
5	22.47		0.2100	0.0441		

c. 西大双甲脒纯品测定准确度

表 5

平行	实测值 (%)	平均值 (%)	实测值 (%)	绝对误差 (%)	相对误差 (%)
1	101.1	100.6	99.94	0.66	0.66
	100.1				
2	100.3	100.1	99.94	0.16	0.16
	99.48				
3	99.09	99.13	99.94	0.81	0.81
	99.17				

二、单甲脒的定性、定量分析

将测定双甲脒的色谱条件稍加改变，在同一根色谱柱上对单甲脒也可进行分析，同样得到较为满意的结果。

1. 仪器：同双甲脒

2. 实验条件：

柱前压力：1.3公斤/厘米<sup>2</sup>，柱温 172°C，汽化室温度：230°C，进样量：0.6 微升，衰减：1/8，其它条件均同双甲脒。

3. 定性数据（保留时间）

单甲脒 1'13"

内标 7'57"

4. 单甲脒标准曲线的绘制

准确称取单甲脒标样 0.0102、0.0130、0.0151克，其它操作方法同双甲脒。实验证明，它的线性关系良好。

5. 求校正因子K：原理同双甲脒，求得的K值为0.182。

6. 样品测定

$$\text{单甲脒百分含量} = \frac{K_{\text{单}} \times h_{\text{单}} / h_{\text{内标}} \times W_{\text{内标}}}{W_{\text{单}}} \times 100\%$$

样品实测结果列于表 6

表 6

序号	W单甲脒(克)	W内标(克)	h单甲脒/h内标	单甲脒含量 (%)	备注
1	0.0203	0.0500	2.21	98.1	正交设计样品
2	0.0212	0.0500	1.97	83.6	
3	0.0199	0.0500	2.15	97.2	

7. 方法误差

a. 单甲脒测定的精密度

表 7

测定次数	测定值 A (%)	平均值 $\bar{X}$ (%)	$ A-\bar{X} $	$ A-\bar{X} ^2$	标准偏差 (%)	变动系数 (%)
1	93.71	94.21	0.500	0.250	1.1	1.0
2	95.40		1.190	1.416		
3	93.60		0.610	0.372		
4	92.96		1.250	1.562		
5	95.40		1.190	1.416		

b. 单甲脒测定的准确度

表 8

平行	测定值 (%)	平均值 (%)	真实值 (%)	绝对误差 (%)	相对误差 (%)
1	100.2	100.75	100.9	0.1500	0.15
	101.3				
2	100.7	99.75		0.9500	0.94
	99.2				
3	101.3	102.00		1.1000	1.09
	102.7				

结果与讨论

1. 本法采用 1% 聚乙二醇二万（进口）/1% 氢氧化钾柱，在选定的色谱条件下，在同一根柱上可进行双甲脒（原粉、乳油）和单甲脒的定性、定量测定。方法精密度均在 1% 左右，测定结果稳定、可靠，可满足双甲脒合成研究和生产的要求。（下转第 37 页）

重视的。

### 三、有机氯杀虫剂在环境中的残留动态

从调查分析结果看出,六六六、滴滴涕施于作物或环境后,各异构体及代谢物的比值发生了一定变化。工业六六六原药中或者说施用于农业环境中,六六六各异构体所占比例分别为:甲体67%,乙体5%,丙体14%,丁体6%。而各样品中异构体的残留比的总趋势是:甲体减少,乙体增多。从残留指数(A为残留指数,H为各异构体残留百分含量,B为各异构体在原药中百分含量, $A = \frac{H}{B}$ )分析农田耕作层土壤中乙体六六六,残留指数高达75.0,而甲体、丙体、丁体为0.21~0.58;小麦中乙体残留指数为8.3,丙体为2.12;果、菜中乙体残留指数5.0~8.84,禽蛋中乙体残留指数高达15.31~16.63。从各种异构体的慢性毒性比较,其顺序应为:乙体>丙体>丁体。特别是乙体六六六,不仅易为动物体所摄取,而且在体内也很难分解代谢,这和乙体六六六溶解度低有直接关系。乙体毒性约为丙体六六六的5~25倍。因而工业六六六的残留毒性问题就更大,应引起重视。滴滴涕的代谢产物主要是脱氯后还原成滴滴滴,再脱去盐酸后变成滴滴伊。由于代谢产物一般比原化合物极性较高,因而水溶性也较强。由于均具有慢性毒性,所以分

解后的滴滴伊、滴滴滴并不意味着都很安全。因此滴滴涕不仅能直接污染自然环境,而且其代谢物还能长时间残留于作物体内,进而通过食物链扩大污染范围。

### 四、防治对策及解决途径

1. 根据我国目前的具体情况,近几年内应限制或控制使用六六六、滴滴涕是完全可行的。必须以立法的形式严格执行国务院1974年关于限用滴滴涕、六六六等农药的规定以及国务院农林部1980年颁布的“农药安全使用标准。”

2. 加强宣传、普及农药基本知识,提倡科学用药。

3. 加速研制、生产、销售、推广取代有机氯农药的新品种、新剂型。

4. 进一步加强农药残留对我国农业环境影响的全面普查及监测工作,在目前全国重点调查的基础上,各省、区应相继开展此项工作,统一方法,协调进行,在取得大量调查数据的基础上,澄清全国农业环境中农药残留的分布情况,进行区域性农业环境质量评价,进而对不同地区有针对性地提出防污对策,制定切实可行的防污措施。

收稿日期:1982.3.11

责任编辑:张瑞亭

(上接第44页)

2. 双、单甲脒色谱分析试样均不需任何处理,提高了分析速度。

3. 薄层分离展开剂配方简单,诸成份分离良好,分析快速,准确。

4. 选用内标物1-甲基-3,5-二苯基吡嗪是西大合成除草剂野燕枯的中间体,纯度高,较稳定,与双甲脒各组份分离良好,是较理想内标剂。

5. 实验证明,1%聚乙二醇二万(进口)/1%氢氧化钾涂于301釉化担体所得柱子,在本色谱条件下,柱寿命长、柱效高。

6. 双、单脒分析方法还有待于实践检验和进一步改进。

### 参 考 文 献

[1] USP 3,729,565; CA 75 76431

[2] 四川省农科院农药研究所编《农药分析》(1974)

[3] 中国科学院兰州化学物理研究所《填充气相色谱》燃料化学工业出版社(1973)

[4] Josephc Touchstone, et al., Practice of Thin Layer Chromatography

收稿日期:1982.5.30

责任编辑:张瑞亭