气谱法测定 50%倍硫磷乳油含量

单国民 钱传范

(北京农业大学农业应用化学系)

倍硫磷 (fenthion) 是一种广谐性有机 磷杀虫剂,用于防治水稻、棉花、果树、蔬菜、大豆的多种害虫,对鳞类也有效。结构 式为:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ O} \\ \text{CH}_3 \text{ O} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{P} - \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{SCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

化学名称: O,O-二甲基-O-(4-甲硫基-3-甲苯基)硫代磷酸酯。

倍硫磷乳油的分析,目前都采用薄层-比色法。此法操作繁琐,分析周期长,且重 复性差。文献报道,气相色谱法测定倍硫磷 制剂时,由于杂质的影响,很难选择一理想 的内标物,因而至今未有较好的气相色谱 法。

本文对倍硫磷的气相色谱法进行了探讨,以3%OV-101+1.5%阿皮松(Apiczon)为固定液,δ-666 纯品为内标,对 50%倍硫磷乳油进行分析,方法的精密度和准确度均达到要求,对杂质的分离亦获得满意的效果.

一、仪器与操作条件

仪器: 日本岛津 RIA 气相色谱仪 色谱柱: 0.5m×3mm 玻璃柱, 3%OV -101+1.5%阿皮松, Gas Chrom Q (60─80 □)

检测器: 氢火焰离子化检测器

柱温: 165℃

汽化室、检测室温度: 195℃ 载气(N₂)流速: 50ml/min H,流速: 45ml/min

纸速: 1mm/min 进样量: 2~4µl

内标物相对保留时间: 1.00(8.02min) 倍硫磷相对保留时间: 1.55(12.50min)

助燃气(空气)流速: 450ml/min

二、试剂

二氯甲烷, 分析纯;

十六碳烷、十八碳烷、二十碳烷、二十 二碳烷,分析纯;

666 异构体和 P,P´-DDT 纯品由农业部 农药检定所提供。

倍硫磷标准品:含量 99.0%

倍硫磷乳油: 50%,均由北京农业大学试验药厂提供。

三、操作步骤

- 1. 标准曲线的制作
- ①称取 0.5g (准确至 0.2mg) 倍硫磷标准品于 50m! 容量瓶中,用二氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。
- ②称取 0.5g (准确至 0.2mg) δ -666 纯品于 50ml 容量瓶中,用二氯甲烷溶解并稀释至刻度,据匀。
- ③分别移取 1.0、 1.5、 2.0、 3.0、 4.0ml 倍硫磷标准液于 5 个 10ml 容量瓶中,顺次准确移取 2ml δ -666 内标溶液于各容量瓶中,用二氯甲烷稀释至刻度,摇匀。

按上述操作条件,在仪器稳定后,每次进样 2μ1,重复三次,取平均值,以纯品对内标的峰面积比为纵座标,以各容量瓶中倍硫磷含量为横座标作图 (图 1).从图 1可看出,在一定的质量范围内,倍硫磷与内标的峰面积比和倍硫磷含量成线性关系。

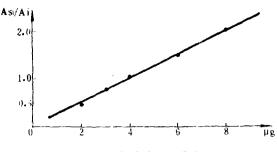


图1 倍硫磷标准曲线

2. 相对校正因子的测定

根据实际需要,按上述"标准曲线制作" 的三个步骤配制样品溶液,测定倍硫磷和内 标物的峰面积 As 和 Ai, 根据下列公式计 算:

$$f = \frac{Ws \cdot Ai}{Wi \cdot As} \cdot P \quad \text{其中:}$$

$$f = \frac{W}{Wi} \cdot As} \cdot P \quad \text{其中:}$$

Ws、Wi——为倍硫磷标准品和内标物的重量(g);

As、Ai——分别为倍硫磷标准品和内标物峰面积:

3. 样品的测定

称取含有效成分约 20mg(准确至0.2mg)的倍硫磷乳油于10ml 容量瓶中,用移液管准确加入内标溶液2ml,用二氯甲烷定容、摇匀。按上述操作条件进行分析,测量倍硫磷和内标物的峰面积,根据以下公式计算倍硫磷的含量。

倍硫磷含量(%)= $f \cdot \frac{Wi \cdot As}{Ws \cdot Ai} \times 100$ 式中:

Wi、Ws——分别为内标和样品的重量(g); Ai、As——分别为内标和样品的峰面积; f——相对校正因子。

三、结果与讨论

1. 色谱柱与内标物

倍硫磷制剂的主要杂质有: S-甲基倍硫磷、氧化倍硫磷、倍硫磷亚砜、倍硫磷

砜、双倍硫磷、S-甲基-双倍硫磷、苯甲醚等七种化合物,其中有些杂质与倍硫磷的性质、结构十分相近,不易很好地分离,它们在气谱和液谱中的出峰位置在溶剂峰和倍硫磷峰之间,这对于选择内标物带来了许多困难,作者为了找到理想的气谱条件和方法,从两个方面进行了研究:

(1)选择不同的色谱柱和色谱条件,使倍硫磷与杂质能尽可能分离开 根据极性的不同,共选用了OV-101、OV-17、SE-52、OV-101+Apiczon、OV-17+QF-1 等五类柱子,从其最终分离效果、响应值、保留时间、柱温等几个方面进行综合评估,以选用3%OV-101+1.5%Apiczon 柱为最理想。

(2)选择内标物 在 (1) 的基础上,对碳烷系列 (16~22 碳烷)、666 异构体系列及 P,P'-DDT 等化合物进行了筛选。发现用 δ-666 作内标,既能与杂质分开,又能很好地与样本峰分离,故最后选用 δ-666 为内标物。色谱峰见图 2。

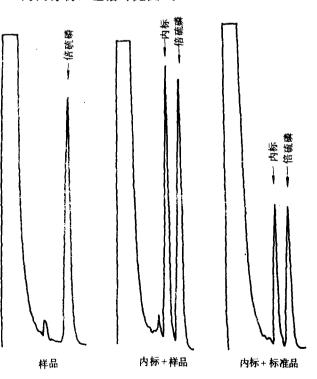


图 2 气相色谱图

表 1 倍硫磷含量分析准确度测定结果

	加入量 (g)	獲得量 (g)	误 差 (g)	相对误差 (%)	平均相 对误差(%)	回收率 (%)	平 均 回收率(%)
1	0.0819	0.0827	0.0008	0.98	1.1	100.9	100.1
2	0.0805	0.0793	0.0012	1.49		98.5	
3	0.0956	0.0972	0.0016	1.67		101.6	
4	0.0950	0.0937	0.0013	1.37		98.8	
5	0.1092	0.1101	0.0009	0.82		100.8	
6	0.1227	0.1231	0.0004	0.33		100.3	

2. 方法的精密度和准确度

准确度试验:在 50% 倍硫磷乳油样品中,分别加入不同量的倍硫磷标准品,配成已知含量的试样,测定其回收率,结果见表1.测得平均回收率为 100.1%,平均相对误差为 1.1%.

精密度试验:用北京农业大学试验药厂提供的 50% 倍硫磷试样,分别称取 10 次,用本法测定其含量,结果见表 2.

综上所述,在检测室温度 195℃,柱温 165℃条件下,以 3%OV-101 和 1.5%Api-ezon 为固定液,用 δ-666 作为内标,测定

表 2 50%倍硫磺乳油精密度试验结果

编号	倍硫磷 含量(%)	平均值 (%)	标准编差	变异 系数(%)	
1 2 3 4 5 6 7	51.72 50.62 50.37 50.55 51.27 50.74 49.82	50.67	0.55	1.08	
8 9 10	51.07 50.36 50.15	•			

倍硫磷,无论是精密度或准确度均符合常量分析的要求。

参考文献 (略)

(上接第 22 页)"

3.9mm(i.d.); 流动相: 乙酸乙酯-已烷(用 5Å, 8—12 目分子筛干燥)=10+90(v/v); 流速: 1.0ml/min; 保留时间: 内标 (对硝基苯基对硝基苯甲酸酯) 9.6min, 双硫磷 11.5min,

52. 硫酸亚铊(thallous sulfate)

重量法。有机物样品(毒铒 RB)被浓硫酸和浓硝酸破坏,用焦亚硫酸钠还原铊盐,加碘化钾沉淀出碘化铊,将沉淀物过滤,干燥并称重。

53. 三唑酮(triadimefon)

高 效 液 相 色 谱 法 , 紫 外 检 测 器 (HPLC-UV-276nm)。 色 谱 柱 : Spherisorb ODS, 5μ m, 125×4 mm(i.d.); 流动相: 乙腈-水=49+51(v/v); 流速: 2ml/min; 保留时间: 三唑酮 2.7min.

王以燕 插译 钱传范 校