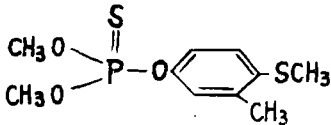


气谱法测定 50%倍硫磷乳油含量

单国民 钱传范

(北京农业大学农业应用化学系)

倍硫磷 (fenthion) 是一种广谱性有机磷杀虫剂, 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:



化学名称: O,O-二甲基-O-(4-甲硫基-3-甲基苯基)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 μ m)

检测器: 氢火焰离子化检测器

柱温: 165 $^{\circ}$ C

汽化室、检测室温度: 195 $^{\circ}$ C

载气(N₂)流速: 50ml/min

H₂ 流速: 45ml/min

助燃气(空气)流速: 450ml/min

纸速: 1mm/min

进样量: 2~4 μ l

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)

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 50ml 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, 摇匀。

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 2 μ l, 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。

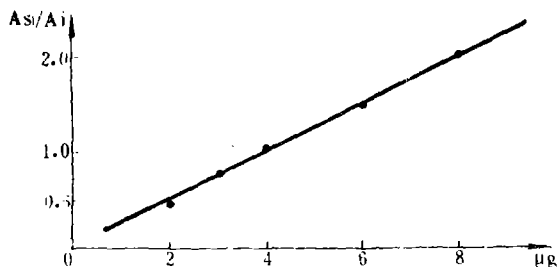


图1 倍硫磷标准曲线

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 A_s 和 A_i ,根据下列公式计算:

$$f = \frac{W_s \cdot A_i}{W_i \cdot A_s} \cdot P \quad \text{其中:}$$

f ——校正因子;

W_s 、 W_i ——为倍硫磷标准品和内标物的重量(g);

A_s 、 A_i ——分别为倍硫磷标准品和内标物峰面积;

P ——倍硫磷标准样品纯度。

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。

$$\text{倍硫磷含量(\%)} = f \cdot \frac{W_i \cdot A_s}{W_s \cdot A_i} \times 100$$

式中:

W_i 、 W_s ——分别为内标和样品的重量(g);

A_i 、 A_s ——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、倍硫磷亚砷、倍硫磷

砷、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+Apiezon、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% Apiezon 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。

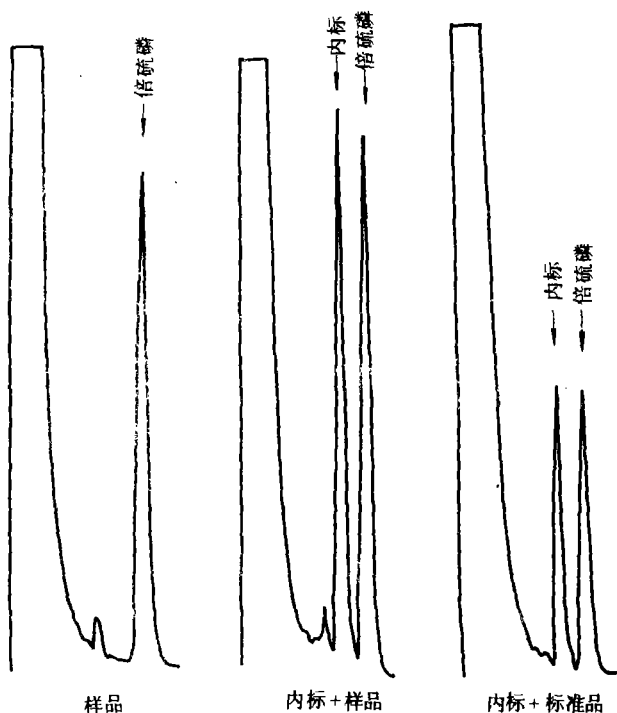


图2 气相色谱图

