

三乙磷酸铝及其与代森锰锌混剂的顶空气相色谱分析方法

范志先 宋述尧 马凡如 龙自强

(吉林农业大学, 长春, 130118)

三乙磷酸铝(phosethyl-Al)是一种防治果蔬作物疫病和霜霉病的内吸性杀菌剂。它与代森锰锌混合后具有增效作用。关于混剂中三乙磷酸铝的分析方法, 仅见消化-比色定磷法的报道^[1]。本文参考乙醇顶空气相色谱分析方法^[2,3], 对三乙磷酸铝及其混剂(ND-901)中三乙磷酸铝的顶空气相色谱法进行了系统研究。本方法在国内外尚未见报道。

实验部分

(一) 试剂与溶液

三乙磷酸铝: 原粉, 98%标准品; 代森锰锌原粉: 88.62%; 无水乙醇、亚磷酸氢二钠、氢氧化铝、叔丁醇(用前重蒸馏两次), 分析纯; 氢氧化钠溶液: 分析纯(NaOH=2mol/L)。

(二) 仪器

气相色谱仪 SP-501, FID, C-R3A, 配顶空进样器; 色谱条件: 3m×4mm 不锈钢柱, 内装10%PEG-20M+上试101白色硅烷化担体(60—80目); 汽化室、检测室120℃, 柱室95℃; 氮气25ml/min, 氢气70ml/min, 空气450ml/min; 保留时间: 叔丁醇(内标物)4.90min, 乙醇5.75min; 分离度: $R=1.2$ (图1)。

(三) 方法原理

三乙磷酸铝在密闭的反应瓶中完全碱解, 生成定量的乙醇。乙醇在反应瓶内建立气液平衡, 利用内标法, 测定汽相中乙醇的浓度, 从而计算出样品中三

乙磷酸铝的含量。三乙磷酸铝纯品碱解生成乙醇的理论值为39.03%。

(四) 实验步骤

1. 内标溶液的制备 称取0.150g 叔丁醇于1000ml 容量瓶中, 用氢氧化钠溶液稀释至刻度, 摇匀。

2. 标样和试样溶液的制备 称取0.1g(精确至0.2mg)三乙磷酸铝标准品和约含0.1g(精确至0.2mg)三乙磷酸铝的试样于各自的反应瓶中, 用移液管准确加入40ml 内标液, 密封摇匀。

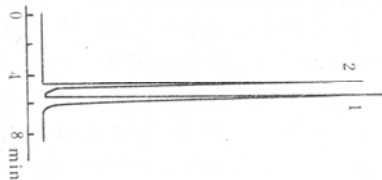


图1 气相色谱分离图

1. 乙醇, 2. 叔丁醇。

3. 碱解和测定 将标样、试样反应瓶放入80±1℃超级恒温水浴中, 碱解1.5小时。在选定的色谱条件下, 超压采样按常规分析测定, 并计算结果。

(五) 实验方法建立的依据

1. 盐析效应的测定 反应瓶内混合液体积为40ml, 气液比为15:1。混合液中乙醇、叔丁醇的浓度分别为 1000×10^{-6} 和 150×10^{-6} (V/V)。分别考察氢氧化钠溶液、三乙磷酸铝碱解产物的盐析效应。

2. 三乙磷酸铝碱解率及代森锰锌影响的测定
按实验步骤,称取已知准确含量的三乙磷酸铝,乙醇实测量和理论量之比为三乙磷酸铝碱解率;另称取三乙磷酸铝试样各加入0.1g代森锰锌,评价代森锰锌对三乙磷酸铝碱解率的影响。利用上述试验结果,计算顶空气相色谱法测定三乙磷酸铝及其混剂的准确度和精密度。

结果与讨论

(一) 盐析效应对乙醇定量的影响

1. 氢氧化钠溶液 水为对照(100),碱液对乙醇的盐析效应为184.48,叔丁醇为240.99,可见盐析效应十分明显。因此,制备三乙磷酸铝标准溶液和试样溶液一定要用同一次配制的碱液。由于叔丁醇盐析效应大于乙醇,因此使氢氧化钠溶液中乙醇峰高与叔丁醇峰高之比相对下降了23.44%。

2. 亚磷酸氢二钠的盐析效应 无论在水中还是在碱液中,随着亚磷酸氢二钠浓度的提高,盐析效应也增大(表1)。同在氢氧化钠溶液中一样,叔丁醇的盐析效应略大于乙醇,因此,它们峰高比值也随着亚磷酸氢二钠浓度的升高而下降。碱液的盐析效应大于亚磷酸氢二钠的盐析效应,它们之间不是掩盖而是一种叠加关系。用顶空法测定三乙磷酸铝,应当考虑碱解产物的盐析效应。标准样品溶液中必须用三乙磷酸铝标准品,而不能用乙醇。只有这样,碱解产物的盐析效应才能得到校正。

表1 亚磷酸二钠的盐析效应

处理	Na ₂ HPO ₃ (%)	乙醇峰		叔丁醇峰		S _x	CV%
		高(mm)	高(mm)	高(mm)	高(mm)		
水	0	76.7	84.4	0.9088	0.03	2.83	
	0.25	77.0	86.3	0.8920	0.03	3.66	
	2.5	78.04	96.2	0.8112	0.03	3.38	
	10	113.8	149.2	0.7627	0.03	3.52	
	25	209.5	287.3	0.7292	0.03	4.22	
氢氧化钠溶液	0	88.4	124.5	0.7100	0.01	2.07	
	0.25	93.2	135.0	0.6904	0.03	3.82	
	2.5	95.4	139.4	0.6844	0.03	3.99	
	10	136.8	205.3	0.6663	0.02	3.00	

(二) 三乙磷酸铝的测定

三乙磷酸铝碱解以后,乙醇的释放量平均为100.38%。顶空法测定的准确度:回收率为99.53—101.56%,精密度:S_x为0.65, CV为0.73%;平均含

量为89.84%(表2)。该样品用国标法^[4]测定时含量为89.50%, S_x为0.50, CV为0.56%。

表2 三乙磷酸铝碱解率及定量的测定结果

No.	称样量(g)	乙醇实测值(mg)	乙醇理论值(mg)	碱解释放率(%)	三乙磷酸铝(顶空法)(%)
1	0.0907	31.68	31.53	99.53	89.08
2	0.0922	32.21	32.21	100.00	89.50
3	0.0927	32.38	32.52	100.43	89.88
4	0.0902	31.51	32.00	101.56	90.90
5	0.0969	33.85	34.10	100.74	90.16
6	0.0940	32.84	32.88	100.12	89.61
7	0.0922	32.21	32.06	99.53	89.10
8	0.0907	31.68	32.04	101.14	90.51

(三) 三乙磷酸铝混剂的测定

1. 代森锰锌的校正因子 因为代森锰锌不易溶于碱液中,所以表现出微弱的盐析效应。三种添加水平(0.1g、0.2g、0.4g),三次重复试验结果均在1.12%以内。基于混剂的实际分析情况,该校正因子可忽略不计。

2. 混入代森锰锌后三乙磷酸铝的测定 加入代森锰锌并不影响三乙磷酸铝的碱解,释放率平均为100.79%(表3),平均含量为90.21%,方法回收率为99.79—102.35%, S_x为0.92, CV为1.02%。

表3 三乙磷酸铝的碱解释放率和定量测定结果

No	称样量(g)	碱解释放率(%)	三乙磷酸铝含量(%)
1	0.0971	102.31	91.57
2	0.0979	100.93	90.33
3	0.0957	99.97	89.47
4	0.0965	100.36	89.82
5	0.0909	99.89	89.40
6	0.0938	99.79	89.31
7	0.0916	100.78	90.20
8	0.0954	102.35	91.60

(四) 线性关系及物合程度

乙醇和叔丁醇质量比在1.3—12之间与相对应的峰高比呈线性关系。三乙磷酸铝和乙醇的直线方程分别为 $Y = -0.0400 + 0.1084X$, $r = 0.9997$ 和 $Y = -0.0188 + 0.0986X$, $r = 0.9996$ 。三乙磷酸铝直线方程的斜率大于乙醇的,这是三乙磷酸铝碱解产物亚磷酸氢二钠的盐析效应所致,与上述各自盐析效应测定结果相符。

(五) 注意事项

顶空气谱法的定量基础要求标样和试样混合液中的溶质、介质必须一致^[3],因此,为分析三乙膦酸铝及其混剂做了各种测定和校正。分析误差主要来源于采样,既要防止液化又要保持反应瓶内压力的恒定。同一温度下,压力降低,乙醇和叔丁醇的汽化率提高,峰高明显增加,从而影响定量的准确性。

(六)小结

本法简便、快速、经济可靠、灵敏度高、线性范围宽,除用于原药、制剂分析外,还可用于三乙膦酸铝的残留分析和作用机制、输导代谢等研究工作。

致谢 本文由刘伊玲教授审阅,在此深表谢意。

参 考 文 献

- (1) 王 仪等,农药,30(6),22(1991).
- (2) T. A. Hollingworth et al., J. Food Sci., 48, 290 (1983).
- (3) 李世社等译,《液上气相色谱分析》,上海科学技术出版社,上海,P. 1,1981.

- (4) 化工部化工产品标准审查委员会编,《农药标准汇编(1990年)》,中国标准出版社,北京,P. 473,1991.

(收稿日期:1992年4月17日,修回日期:8月18日)

Quantitative Analysis of Phosethyl-Al and ND-901 (Phosethyl-Al + Mancozeb) by a Headspace Chromatography Fan Zhixian, Song Shuyao, Ma Fanru and Long Ziqiang, Jilin Agricultural University, Changchun, 130118

A new, simple, accurate and sensitive method for the determination of phosethyl-Al and ND-901 by headspace chromatography has been developed. The calibration factor of mancozeb in the mixture is close to 100. The internal standard (*tert*-butanol) is different from ethanol in salt effects. The recoveries of phosethyl-Al and ND-901 were 99.53—101.56% and 99.79—102.35%, respectively. The coefficients of variation were 0.56% and 1.02%, respectively.