

文章编号: 1000-5471(2008)01-0121-05

杀虫剂硝虫硫磷的高效液相色谱分析^①

吴春先, 王广成, 聂果, 高立明, 陈丙坤, 张忠明

四川省农药检定所, 成都 610041

摘要: 采用正相和反相高效液相色谱法对硝虫硫磷进行定性分析, 并确定用反相高效液相色谱法对硝虫硫磷进行定量分析. 反相高效液相色谱条件: 使用 C18 反相柱和二极阵列检测器, 以乙腈+水=65+35 (V/V) 为流动相, 柱温 30 ℃, 流速: 1.2 mL/min; 检测波长 220 nm, 外标法对硝虫硫磷的有效成分进行定量分析. 结果表明硝虫硫磷的线性关系系数为 0.999 6, 测定 30% 硝虫硫磷乳油时, 标准偏差为 0.19, 变异系数为 0.62%, 平均回收率为 99.84%; 测定硝虫硫磷原药时, 标准偏差为 0.08, 变异系数为 0.09%, 平均回收率为 100.16%.

关键词: 硝虫硫磷; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: Q482.3

文献标识码: A

硝虫硫磷(Xiaochongthion)是四川省化工研究设计院创制开发的、拥有自主知识产权的有机磷杀虫杀螨剂, 代号为川化 89-1, 其化学名称为 O,O-二乙基-O-(2,4-二氯-6-硝基苯基)硫代磷酸酯, 分子结构式见图 1. 硝虫硫磷具有良好的杀虫杀螨活性, 对水稻、棉花、柑桔、蔬菜等作物的主要害虫防效突出, 尤其对柑桔矢尖蚧防效更佳, 且对作物安全^[1,2]. 目前国内有硝虫硫磷气相色谱定量分析方法^[3]和柑桔中硝虫硫磷残留的气相色谱分析方法^[4,5], 国内外尚未见有关其液相色谱定量分析的报道. 作者采用反相高效液相色谱, 用外标法测定了硝虫硫磷原药及其乳油中有效成分的含量. 方法简便快捷且精密度高, 适用于硝虫硫磷的定量分析.

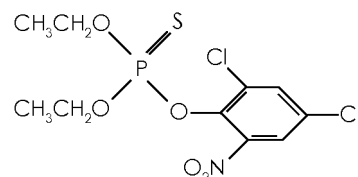


图 1 硝虫硫磷的化学结构式

1 试验部分

1.1 仪器设备

1.1.1 反相高效液谱法所需仪器

仪器: Waters2695 高效液相色谱仪, 具有二极阵列检测器(DAD)和自动进样器, Empower 化学工作站; 色谱柱: Waters Symmetry ShieldTM RP₁₈ 5 μm, 3.9 mm×150 mm 不锈钢柱.

1.1.2 正相高效液谱法所需仪器

仪器: Agilent1100 高效液相色谱仪, 可变波长紫外监测器, 25 μL 手动进样器, 5 μL 定量环和 Agilent 化学工作站; 色谱柱: Waters NOVA PAK Silica 5 μm, 3.9mm×150mm 不锈钢柱.

① 收稿日期: 2007-03-01

作者简介: 吴春先(1974-), 男, 四川简阳人, 硕士, 主要从事农药残留检测和农药质量分析.

1.2 试剂

硝虫硫磷标准品: 纯度不小于 98.0%, 由农业部农药检定所提供; 硝虫硫磷原药: 四川省化工研究设计院提供; 30% 硝虫硫磷乳油: 市售, 四川省化工研究设计院生产; 甲醇、正己烷乙腈: 色谱纯; 水: 2 次蒸馏水.

1.3 高效液相色谱条件

1.3.1 反相高效液相色谱条件

流动相: 乙腈 + 水 = 65 + 35 (V/V); 柱温: 30 °C; 流速: 1.2 mL/min; 进样量: 2 μ L; 检测波长: 220 nm; 保留时间: 7.96 min.

1.3.2 正相高效液相色谱条件

流动相: 正己烷 + 甲醇 = 100 + 0.5 (V/V); 柱温: 室温; 流速: 0.4 mL/min; 进样量: 5 μ L; 检测波长: 220 nm; 保留时间: 4.22 min.

上述液相色谱操作条件, 系典型操作参数, 可根据不同仪器特点, 对给定的操作参数作适当调整, 以期获得最佳效果. 典型的硝虫硫磷的高效液相色谱图如图 2、图 3.



图 2 硝虫硫磷的反相高效液相色谱图

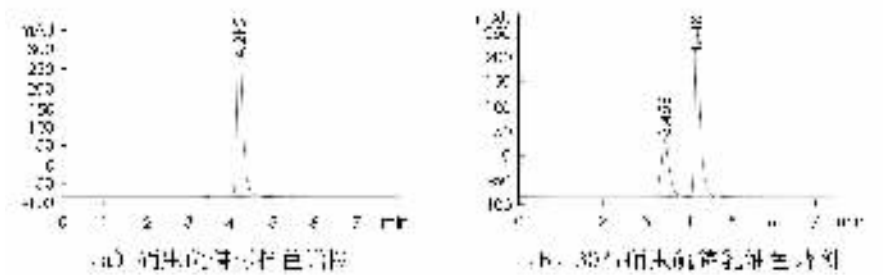


图 3 硝虫硫磷的正相高效液相色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 反相高效液相色谱法的测定步骤

a. 标准溶液的配制: 称取 0.05 g (准确至 0.000 2 g) 硝虫硫磷标准品于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 摇匀备用.

b. 试样溶液的配制: 称取含 0.05 g 硝虫硫磷的样品 (准确至 0.000 2 g) 于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 摇匀备用.

1.4.2 正相高效液相色谱法的测定步骤

a. 标准溶液的配制: 称取 0.05 g (准确至 0.000 2 g) 硝虫硫磷标准品于 50 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容, 摇匀. 准确吸取 2 mL 入 25 mL 容量瓶中, 用正己烷定容待测.

b. 试样溶液的配制: 称取含 0.05 g 硝虫硫磷的样品 (准确至 0.000 2 g) 于 50 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容, 摇匀. 准确吸取 2 mL 入 25 mL 容量瓶中, 用正己烷定容待测.

1.4.3 测定

在上述条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标准溶液, 当相邻两针的峰面积比变化小于 1.5% 时, 按照标准溶液, 试样溶液, 试样溶液, 标准溶液的顺序进样进行分离和测定。

1.4.4 计算

根据标准品和样品溶液中的硝虫硫磷峰面积, 按下面公式采用外标法计算硝虫硫磷的含量, 计算公式如下:

$$X = \frac{r_2 \times m_1 \times p}{r_1 \times m_2} \times 100$$

式中:

r_1 ——标准品溶液中, 硝虫硫磷峰面积的平均值;

r_2 ——试样溶液中, 硝虫硫磷峰面积的平均值;

m_1 ——硝虫硫磷标准品的质量, g;

m_2 ——试样的质量, g;

p ——标准品中硝虫硫磷的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

采用 DAD 检测器, 对硝虫硫磷标准品和试样在 190~400 nm 波长下的吸收进行比较(图 4)。发现硝虫硫磷最大吸收波长为 197.1 nm。次主要吸收波长为 220.9 nm。在 220 nm 时, 杂质吸收较小, 主峰和杂质分离效果较好, 确定 220 nm 为硝虫硫磷分析方法的检测波长。

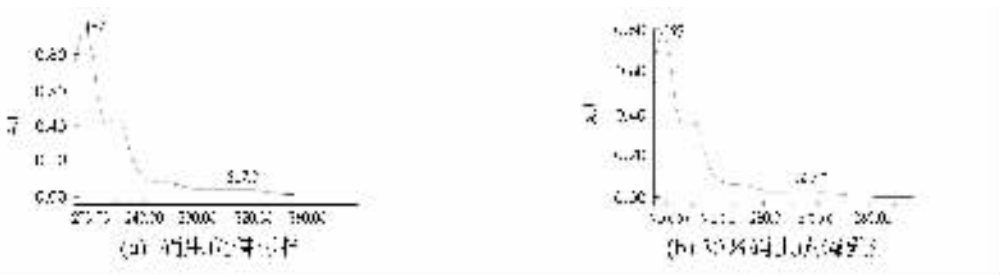


图 4 硝虫硫磷的紫外扫描图

2.2 色谱测定条件

采用反相高效液相法和正相高效液相法测定了硝虫硫磷原药和乳油样品, 为试验结果提供了分析特异性和无干扰性证明, 并综合考虑选择反相高效液相法为分析硝虫硫磷的核心方法。反相高效液相法和正相高效液相法的条件如上述 1.3 所述。

2.3 线性相关性实验

分别配制浓度为 0.400 6、0.801 2、1.201 8、1.602 4、2.003 0、和 2.804 2 mg/mL 的硝虫硫磷标准溶液, 按上述方法测定峰面积, 每个浓度测定 2 次, 取平均值。以硝虫硫磷浓度(mg/mL)为横坐标, 以硝虫硫磷峰面积为纵坐标, 用 spss 软件拟和工作曲线(图 5)。求得线性回归方程式: $y = 5.57e + 006 x - 8.23e + 005$, 其线性相关系数为 $r=0.999 6$ 。

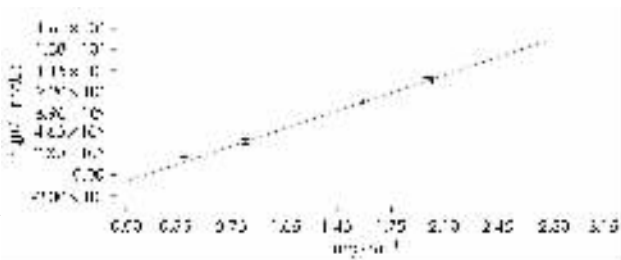


图 5 硝虫硫磷的标准曲线

2.4 方法的精密度和准确度

从同一种 30% 硝虫硫磷乳油和原药中各准确称取 5 个试样,在上述色谱操作条件下进行分析,测定结果见表 1. 从表 1 可以看出测定 30% 硝虫硫磷乳油时,标准偏差为 0.19,变异系数为 0.62%;测定硝虫硫磷原药时标准偏差为 0.08,变异系数为 0.09%. 根据 CIPAC(国际农药分析协作委员会)的要求,当被分析物含量大于等于 20% 时,变异系数应小于 1.71%. 本方法测定结果的变异系数均满足 CIPAC 的要求.

表 1 方法的精密度试验结果

样 品	含量/%					平均值 /%	标准偏差	变异系数 /%
	1	2	3	4	5			
30%硝虫硫磷乳油	30.66	30.28	30.62	30.78	30.58	30.58	0.19	0.62%
硝虫硫磷原药	93.70	93.68	93.76	93.86	93.68	93.74	0.08	0.09%

称取 5 份已知含量的 30% 硝虫硫磷乳油和硝虫硫磷原药试样,分别加入 2 mL 浓度为 0.801 2 mg/mL 硝虫硫磷标准溶液,在上述色谱操作条件下进行分析,测定结果见表 2. 从表 2 可以看出测定 30% 硝虫硫磷乳油时,硝虫硫磷的平均回收率为 99.84%;测定硝虫硫磷原药时,硝虫硫磷的平均回收率为 100.16%. 根据 CIPAC 要求,当有效成分含量大于 10% 时,平均回收率应在 98%~102%. 本方法的回收率范围均符合 CIPAC 的要求.

表 2 方法的准确度试验结果

样 品	重复	添加量	实测量	回收率/%	平均回收率/%
30%硝虫硫磷乳油	1	45.44	45.50	100.13	99.84
	2	46.86	47.18	100.68	
	3	40.23	39.74	98.78	
	4	45.88	46.25	100.81	
	5	57.27	56.59	98.81	
硝虫硫磷原药	1	40.55	40.82	100.67	100.16
	2	52.61	51.98	98.80	
	3	50.28	50.97	101.37	
	4	45.03	44.69	99.24	
	5	56.39	56.80	100.73	

3 结 论

采用正相和反相高效液相色谱法对自主创制农药硝虫硫磷进行了定性分析,为试验结果提供了分析特异性和无干扰性证明. 并采用反相高效液相色谱对硝虫硫磷进行定量分析. 通过对方法线性关系、准确度和精密度的考察,在选定的色谱条件下,采用高效反相液相色谱法分析硝虫硫磷有效组分与杂质分离效果好,方法的重现性好,准确度高,均符合 CIPAC 对农药和制剂常量分析的要求,是一种可行的分析方法,可以用于对硝虫硫磷制剂和原药的质量控制和检测,为能成为 CIPAC 正式颁布施行的国际标准奠定了一定的技术基础.

参考文献:

- [1] 万积秋,李建强,张 雄,等. 硝虫硫磷的合成及对矢尖蚱的药效试验 [J]. 现代农药, 2002, 1(1): 14-15.
 [2] 万积秋. 硝虫硫磷的合成及其毒力作用 [C]. 济南: 第一届农药交流会论文集, 2001: 82-83.

- [3] 刘 哲, 王国联, 姜宜飞, 等. 硝虫硫磷原药气相色谱分析 [J]. 农药科学与管理, 2007, 25(1): 5-7, 12.
- [4] 谭辉华, 李雪生, 林明珍, 等. 硝虫硫磷在柑桔和土壤中的残留分析研究 [J]. 现代农药, 2003, 2(6): 25-27.
- [5] 谭辉华. 硝虫硫磷在柑桔和土壤中的残留分析研究 [D]. 南宁: 广西大学硕士论文, 2003.

Determination of Pesticide Xiaochongthion by High Performance Liquid Chromatograph

WU Chun-xian, WANG Guang-cheng, NIE Guo,
GAO Li-ming, CHEN Bing-kun, ZHANG Zhong-ming

Sichuan Province Institute for the Control of Agrochemicals, Chengdu 610041, China

Abstract: An HPLC method was used to qualitatively and quantitatively analyze the active ingredient of xiaochongthion including PP-HPLC method and RP-HPLC method. RP-HPLC method was used to quantitatively analyze xiaochongthion. The condition of RP-HPLC method: The mobile phase was Acetonitrile + water(65 + 35, by vol). Column temperature was 30 °C, flow rate was 1.0 mL/min, and detection wavelength was 220 nm. The results showed that the linear correlation coefficient was 0.999 6, the standard deviation was 0.19, the variation coefficient was 0.62%, the average recovery was 99.84% when 30% Xiaochongthion EC was detected; the standard deviation was 0.08, the variation coefficient was 0.09%, the average recovery was 100.16% when Xiaochongthion TC was detected.

Key words: xiaochongthion; high performance liquid chromatograph; analysis

责任编辑 夏 娟