



20% 氰戊菊酯·马拉硫磷乳油的气相色谱程序升温法同时分析

吴蕊宁 杨曦伟 翟宇恺 党璐 皇甫慧君 严峰

(陕西省石油化工研究设计院 陕西 西安 710054)

摘要: 建立气相色谱程序升温法同时分析氰戊菊酯和马拉硫磷含量的方法。色谱柱为 Rtx-1 毛细管色谱柱, 癸二酸二正丁酯为内标物, 丙酮为溶剂。实验表明, 氰戊菊酯和马拉硫磷的线性相关系数分别为 0.996 4 和 0.998 4, 变异系数分别为 0.308 6 和 0.240 1, 平均回收率分别为 99.57% 和 99.78%。

关键词: 氰戊菊酯; 马拉硫磷; 气相色谱; 程序升温

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A 文章编号: 1671-3206(2011)07-1275-02

20% EC of malathion and fenvalerate with programmed temperature gas chromatography method for simultaneous determination

WU Rui-ning, YANG Xi-wei, ZHAI Yu-kai, DANG Lu, HUANGFU Hui-jun, YAN Feng

(Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract: A programmed temperature gas chromatography method for simultaneous determination of fenvalerate and malathion content was established. The column was Rtx-1 capillary column *n*-butyl sebacate as internal standard and acetone as the solvent. Experiment showed that: fenvalerate and malathion linear correlation coefficients were 0.996 4 and 0.998 4, the variation coefficients were 0.308 6 and 0.240 1, the average recoveries were 99.57% and 99.78%.

Key words: fenvalerate; malathion; gas chromatography; programmed temperature

20% 氰戊菊酯·马拉硫磷乳油为棕褐色透明油状液体,是氰戊菊酯与马拉硫磷复配而成的高效杀虫剂,可用于防治粮、棉、蔬菜、果树、烟、茶、枣等作物的 60 多种害虫,还可防治蚊、蝇、蟑螂等卫生害虫,杀虫谱广,药效显著。目前,关于氰戊菊酯、马拉硫磷混合制剂的同时分析报道很少,且方法或不能同时采用同一内标物进行同时分析^[1],或分析时间较长^[2]。本文使用毛细管气相色谱柱,采用程序升温法,使用癸二酸二正丁酯为内标物,丙酮为溶剂的分析方法,实现了氰戊菊酯、马拉硫磷的有效分离。该方法操作简单、分离效率高、精密度和回收率均能达到定量分析的要求,在氰戊菊酯、马拉硫磷复配农药质量分数的检验中具有很好的实用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氰戊菊酯标准品(93.0%),马拉硫磷标准品

(99.0%);丙酮、癸二酸二正丁酯均为分析纯。

GC-2010 型气相色谱仪,配备氢火焰离子化(FID)检测器,GC solution 岛津气相色谱工作站,AOC-20i 自动进样器。

1.2 溶液配制

1.2.1 内标溶液的配制 准确称取 0.10 g(精确至 0.000 2 g) 癸二酸二正丁酯于 10 mL 容量瓶中,用丙酮溶解,定容至刻度,摇匀备用。

1.2.2 标准溶液的配制 准确称取 0.10 g 氰戊菊酯、0.30 g 马拉硫磷标准品(均精确至 0.000 2 g)于 10 mL 容量瓶中,用移液管准确加入 2 mL(10 g/L)内标溶液,用丙酮溶解,定容至刻度,摇匀备用。

1.2.3 试样溶液的配制 准确称取 0.50 g(精确至 0.000 2 g)样品于 10 mL 容量瓶中,用移液管准确加入 2 mL(10 g/L)内标溶液,用丙酮溶解,定容至刻度,摇匀备用。

收稿日期:2011-04-16 修改稿日期:2011-06-02

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2009k01-42)

作者简介:吴蕊宁(1985-),女,陕西澄城人,陕西省石油化工研究设计院助理工程师,主要从事分析化学工作。电话:029-85542624, E-mail: wuruining1985@163.com

1.3 气相色谱条件

色谱柱 Rtx-1 (30 m × 0.53 mm i. d × 0.25 μm 石英毛细管柱; 柱室温度 170 °C 保持 2.0 min, 再以 100 °C/min 的速率升温至 220 °C, 保持 3 min。气化室温度 260 °C, 检测器温度 265 °C; 氮气流量 30 mL/min, 氢气流量 60 mL/min, 空气流量 300 mL/min。进样体积 0.2 μL, 马拉硫磷保留时间约为 1.3 min, 氰戊菊酯保留时间约为 4.7 min, 内标物癸二酸二正丁酯保留时间约为 2.7 min。

1.4 实验方法

在上述色谱操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针响应值的重复性, 待相邻两针氰戊菊酯(马拉硫磷)的响应值变化 < 1.0% 时, 按照标准溶液 → 试样溶液 → 标准溶液的顺序进行气相色谱分析, 色谱图见图 1。

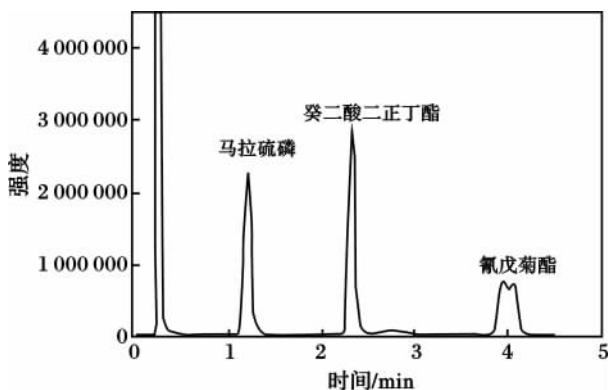


图 1 马拉硫磷、氰戊菊酯色谱图

Fig. 1 The chromatography of fenvalerate and malathion

将测得的两针试样溶液及试样前后两针标样溶液中氰戊菊酯(马拉硫磷)与内标物峰面积之比, 分别进行平均。试样中氰戊菊酯(马拉硫磷)质量百分含量(X)按下式计算:

$$X = \frac{r_1 \cdot m_2 \cdot P}{r_2 \cdot m_1}$$

式中 r_1 ——试样溶液中氰戊菊酯(马拉硫磷)与内标物峰面积比的平均值;

r_2 ——标准溶液中氰戊菊酯(马拉硫磷)与内标物峰面积比的平均值;

m_1 ——试样的质量 g ;

m_2 ——氰戊菊酯(马拉硫磷)标样的质量 g ;

P ——标准品中氰戊菊酯(马拉硫磷)的质量百分含量, %。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择^[3]

选择 Rtx-1 (30 m × 0.53 mm × 0.25 μm)、Rtx-50 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、Rtx-wax (30 m × 0.53 mm × 0.50 μm)、OV-101 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱作为实验柱进行分离条件的探

索。色谱柱 OV-101 和 Rtx-1 选择适当的色谱操作条件均能实现对有效组分的良好分离, 但考虑到分析时间, 确定采用 Rtx-1 (30 m × 0.53 mm × 0.25 μm) 毛细管柱较佳。

2.2 柱室温度的选择

实验表明, 柱室温度在恒温 150 ~ 230 °C 时, 同时分析氰戊菊酯、马拉硫磷色谱峰分离效果不理想。单独分析时马拉硫磷的最佳温度为 170 °C^[4], 氰戊菊酯的最佳分析温度为 220 °C^[5], 二者柱温差别较大, 因此在本实验中采用程序升温。在考虑到保留时间下, 程序升温最后确定为 170 °C 保持 2.0 min, 再以 100 °C/min 的速率升温至 240 °C, 保持 3 min。

2.3 定量方法的选择^[6]

内标法是将一定质量的纯物质作为内标物, 加入到准确称取的试样中, 根据被测物和内部物的质量及其在色谱图上相应的峰面积比, 求出某组分的含量。该方法受操作条件变化影响较小, 准确度高, 是农药标准检测中比较常用的检测方法。

选择内标物时, 在选定的色谱操作条件下, 选用磷酸三苯酯、苯二甲酸二壬酯、癸二酸二正丁酯等多种常用的内标物进行实验, 结果表明, 选用癸二酸二正丁酯作内标物时, 其色谱峰位于氰戊菊酯、马拉硫磷色谱峰中间, 并与其完全分离。

2.4 分析方法线性相关性^[7]

配制 5 份不同比例的已知样溶液, 以质量浓度为横坐标, 响应值为纵坐标作标准曲线, 氰戊菊酯的回归方程为 $y = 7\,381.3x + 745.54$, 线性相关系数 $r^2 = 0.9964$; 马拉硫磷的回归方程为 $y = 7\,668.1x + 1\,638.4$, 线性相关系数 $r^2 = 0.9984$ 。

2.5 方法精密度

对同一样品平行测定 5 次, 氰戊菊酯分别为 5.11%、5.13%、5.12%、5.10%、5.14%, 平均质量分数为 5.12%, 标准偏差为 0.0158, 变异系数为 0.3086; 马拉硫磷分别为 15.27%、15.32%、15.34%、15.25%、15.30%, 平均质量分数为 15.30%, 标准偏差为 0.0367, 变异系数为 0.2401。

2.6 回收率^[7]

在已知含量的样品中加入一定量的标准品, 在上述色谱条件下进行测定, 测得氰戊菊酯的回收率在 99.42% ~ 99.78% 之间, 平均回收率为 99.57%, 马拉硫磷的回收率在 99.67% ~ 99.96%, 平均回收率为 99.78%。

3 结论

使用毛细管气相色谱柱, 采用程序升温法, 对 20% 氰戊菊酯·马拉硫磷乳油质量分数进行定量分

(下转第 1285 页)

- [7] 韩涛,甘孝贤,邢颖,等. 3-叠氮甲基-3-乙氧杂环丁烷及其均聚物的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 72-75.
- [8] Hashemi Javad, Alizadeh Naader, Meghdadi Soraia, et al. 甲醇-水二元混合物中 Co(bpb) 与叠氮离子反应的动力学研究[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1239-1243.
- [9] 扈艳红,刘世领,仝钦宇,等. 1,3-偶极环加成反应合成 1-(取代苄基)-1,2,3-三唑类化合物[J]. 有机化学, 2004, 24(10): 1228-1232.
- [10] 西安北方庆华电器(集团)有限责任. GB14470. 2—2002 兵器工业水污染物排放标准 火工药剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [11] 邵菊香,程新路,杨向东,等. 对一些叠氮化合物的叠氮自由基键离解能的计算[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2007, 35(1): 78-82.
- [12] 贾林,张皋,胡玲,等. ASE-HPLC 检测某型号球形发射药中的叠氮硝胺、硝化甘油、II 号中定剂的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(4): 222-225.
- [13] 赵建宏,李磊,武红旗,等. 高效液相色谱法测定叠氮磷酸二苯酯(DPPA)的含量[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2008, 29(1): 21-23.
- [14] 周武超,王亚兵,曹国平. 分光光度法测定叠氮根含量的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(1): 62-65.
- [15] 张肇平,程玉华,梁禄,等. GBZ/T 160. 29—2004 工作场所空气有毒物质测定无机含氮化合物[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- [16] 姚超英. 离子色谱法测定沙坦类药物中的叠氮酸根[J]. 浙江大学学报: 理学版, 2008, 35(3): 305-307.
- [17] 马桂兰,谈树苹. 后处理工艺中叠氮酸测定的离子色谱法[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(2): 218-221.
- [18] 胡晓敏,宋周虎,陈梅兰,等. 免试剂离子色谱法测定缙沙坦中叠氮化物和无机阴离子[J]. 中国药师, 2007, 10(7): 623-625.

(上接第 1276 页)

析。结果表明,该方法分离效率高、分析速度快、精密度和回收率高,为氰戊菊酯、马拉硫磷复配农药的检测提供了一种实用的方法,具有一定的推广价值。

参考文献:

- [1] 许志辉,贺福生. 21% 增效氰马乳油气谱分析法[J]. 农药, 1992, 31(4): 26-27.
- [2] 朱国念,沈朵朵. 20% 菊·马乳油气相色谱快速分析[J]. 农药, 1992, 31(1): 24-25.
- [3] 吴蕊宁,王燕,李言,等. 复配农药制剂丙溴磷·毒死蜱的气相色谱同时分析方法研究[J]. 应用化工, 2010, 39(1): 122-123.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. HG 3284—2000 45% 马拉硫磷乳油[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. GB 6695—1998 20% 氰戊菊酯乳油[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [6] 钱坤,谭辉华,伍华英,等. 20% 烯啶醇·高效氯氰菊酯水乳剂高效液相色谱分析[J]. 农药, 2008, 47(7): 511-512.
- [7] 任汾香,蔡杵杵. 1.8% 辛菌胺醋酸盐水剂气相色谱分析[J]. 应用化工, 2010, 39(7): 1098-1099.
- [3] Urszuka D, Warren C M. Solubility of sulfolane in selected organic solvents[J]. J Chem Eng Data, 1996, 41(2): 261-265.
- [4] M L Broide, T M Tominc, M D Saxowsky. Using phase transitions to investigate the effect of salts on protein interactions[J]. Phys Rev, 1996, E53: 6325-6335.
- [5] A McPherson. Current approaches to macromolecular crystallization[J]. Eur J Biochem, 1990, 189: 1-23.
- [6] 王静康. 化学工程手册 结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [7] 谈遵,丁绪淮. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [8] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria[M]. 2nd. Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc, 1986: 142-150.
- [9] Walas S M. 化工相平衡[M]. 韩世钧,译. 北京: 石油工业出版社, 1991.
- [10] Apelblat E, A Manzurola E. Solubilities of *o*-acetylsalicylic 3,5-dinitrosalicylic and *p*-toluic acid and magaesium-DL-aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$ [J]. Chem Thermodyn, 1999, 31: 85-91.

(上接第 1281 页)