

杀虫单铵的高效液相色谱分析方法

赵云和¹, 曲明清², 张瑞明³, 赵伟⁴

(¹ 沈阳农业大学, 沈阳110161; ² 吉林农业大学, 长春130118; ³ 中国石化江汉油田分公司盐化工总厂, 湖北潜江433121; ⁴ 沈阳新纪化学有限公司, 沈阳110021)

摘要 采用高效液相色谱法分析杀虫单铵。使用ODS反相柱和可变波长紫外检测器, 以1.0 mol/L磷酸二氢钾水溶液为流动相, 外标法对杀虫单铵的有效成分进行定量分析。其标准偏差为1.35, 变异系数为2.13%, 平均回收率为99.9%。该方法操作简单, 定量准确, 与其它方法比较易于推广应用, 适用于产品的常规分析和质控研究。

关键词 杀虫单铵, 分析, 高效液相色谱

中图分类号: TQ450.7 文献标识码: A 文章编号: 1006-0413(2005)08-368-02

HPLC Analysis of Monosultap Ammonium

ZHAO Yun-He¹, QU Ming-Qing², ZHANG Rui-Ming³, ZHAO Wei⁴

(¹Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China; ²Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; ³Sinopec Jiangnan Salt & Chemical Complex, Qianjiang 433121, China; ⁴Shenyang Cenkey Chemical Co., Ltd. Shenyang 110021, China)

Abstract: An HPLC method was used to analyze monosultap ammonium. Quantitative analysis of the active ingredient was conducted using an ODS reversed-phase column, a variable wavelength UV detector, potassium dihydrogen phosphate solution as the mobile phase, and an external standard. Standard deviation, coefficient of variation, and average recovery rate were 1.35, 2.13%, and 99.9%, respectively. The method is simple to conduct, quantitatively accurate, and should be relatively easy to recommend and implement on a large scale when compared with other methods. The method is suitable for both routine conventional analysis as well as for quality control.

Key words: monosultap ammonium, analysis, HPLC

杀虫单铵(monosultap ammonium)是上世纪90年代末和本世纪初国内开发的一种高效、低毒、低残留,无致畸、致癌、致突变的沙蚕毒素系仿生性的杀虫剂。最早研究沙蚕毒素类杀虫剂是日本科学家,他们从生活在海滩上的环节软体动物体内分离出沙蚕毒素之后,确定其化学结构,以此为先导化合物,模拟合成的一类仿生农药^[1]。这类药剂进入昆虫体内迅速转化为沙蚕毒素或二氢沙蚕毒素,竞争性地抑制乙酰胆碱,具有较强的触杀、胃毒和内吸传导作用,对鳞翅目幼虫有较好的防治效果,主要用于防治甘蔗、水稻等作物上的害虫^[2]。由于这类农药杀虫效果好,杀虫谱广,对环境友好,因而有广阔的开发前景。1965年,日本组合化学工业株式会社合成第一个沙蚕毒素类品种——巴丹^[2]。随后,由我国贵州省化工研究所开发出杀虫双水剂^[3]。此外,国内的一些专家在杀虫双中间体中加入碱性物质如氨水等合成出沙蚕毒素系最新衍生物——杀虫单铵,并获得副产品氯化铵,实现药肥联产,进一步提高社会、经济和生态效益。国内企业投入生产,开发出药肥两效农药—60%杀虫单铵可溶粉剂。目前,对沙蚕毒素类杀虫剂分析方法的报道很少。国内曾报道用反相离子对高效液相色谱分析巴丹,准确度很高^[4]。国外报道用热喷雾高

效液相色谱(TSP/HPLC)、液-质连用(LC/MS)以及薄层液谱(TLC)分析巴丹,精确度很高^[5-7]。杀虫单铵是最新开发的沙蚕毒素类杀虫剂,对其有效成分含量的分析方法还未建立。曾用化学方法将杀虫单铵转化为沙蚕毒素,然后用盐酸标准溶液滴定,根据盐酸标准溶液用量来确定杀虫单铵有效成分含量。但该操作繁琐,准确度低,精密度差,不适于定量分析。该药剂的高效液相色谱分析方法,国内外均未见报道。并且此方法操作简单,定量分析准确,易于推广。

1 试验部分

1.1 仪器

高效液相色谱仪(Waters 490,带紫外检测器); 色谱数据处理机; 色谱柱:250mm×4.6mm(id)不锈钢柱,内装Hyper(ODS2)C18填充物,粒径5μm;超声波清洗器;微量进样器:50μl。

1.2 试剂

杀虫单铵标准品99.0%;磷酸二氢钾(分析纯)。

1.3 色谱条件

流动相:1.0 mol/L磷酸二氢钾水溶液;流量:1.0 ml/min;柱温:25;检测波长:242 nm;进样体

收稿日期:2005-05-08,修返日期:2005-06-24

作者简介:赵云和(1973-),男,硕士,主要从事植物病理和农药残留分析及标准品的制备研究。E-mail:cczhaoyunhe@sina.com

积:20 μ l;检测器灵敏度(AUFS):0.5;保留时间:杀虫单铵3.6min。

1.4 操作步骤

1.4.1 标样溶液的配制

称取杀虫单铵标样0.1g(精确至0.0002g),置于100ml容量瓶中。加入75ml水溶解,置此容量瓶于超声波中超声振荡5min,使其完全溶解。取出降至室温后,用水定容,摇匀。

1.4.2 试样溶液的配制

称取约含杀虫单铵0.1g的试样(精确至0.0002g),置于100ml容量瓶中,加入75ml水溶解。置此容量瓶于超声波中超声振荡5min,使其有效成分溶解。取出降至室温后,用水定容,摇匀。用0.45 μ m孔径滤膜过滤。

1.5 测定

在上述操作条件下,待仪器基本稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针的峰面积变化小于1.5%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液顺序进行测定。杀虫单铵标样图和试样图见图1。

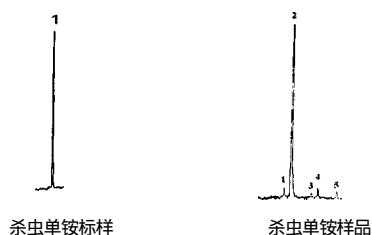


图1 杀虫单铵液相色谱图

1.6 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中杀虫单铵的峰面积分别进行平均。杀虫单铵质量百分含量 X ,按下式计算:

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

式中: r_1 为标样溶液中杀虫单铵峰面积的平均值

r_2 为试样溶液中杀虫单铵峰面积的平均值

m_1 为杀虫单铵标样的质量(g)

m_2 为试样的质量(g)

P 为标样溶液中杀虫单铵的质量百分含量

1.7 允许差

两次平行测定结果之差,应不大于1.5%。取其算术平均值作为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

由于该药在有机溶剂中溶解度低,故选择水为流动相,但水作为流动相后,色谱峰严重拖尾,改用1.0mol/L磷酸二氢钾水溶液为流动相,具有分离效果

好、色谱峰尖锐、分离时间短等优点。

2.2 线性关系试验

按照1.3色谱条件,配制了5个不同浓度的标准溶液,进行分析测定。试验结果表明,在0.2~1.6mg/ml范围内,得到线性方程 $Y=42799X-16118$,相关系数为0.988。

2.3 方法精密度

按照1.3色谱条件,平行测定5次已知样品,得到数据求出其标准偏差为1.35,变异系数为2.13%。

2.4 方法准确度

在样品中添加5个已知量的标准样品进行回收率测定,测得回收率范围为99.0%~101.5%。

3 结论

本文研究用高效液相色谱分析杀虫单铵有效成分含量,具有简便、快速、准确的特点,可应用于该产品质量检测与质量控制研究。

参考文献

- [1] 周学良,朱良天.精细化学品大全《农药卷》[M].杭州:浙江科学技术出版社,2000.117-121
- [2] 刘乃炽,张子明.新编农药手册续集[M].北京:中国农业出版社,1997.342-343
- [3] 刘伊玲.农药实用技术手册[M].长春:吉林科学技术出版社,1991.433-434
- [4] 牟兰,曾唏.反相离子对高效液相色谱法测定巴丹[J].农药,2001,40(9):15-16
- [5] Kamiura T, Nakadoi T. Analysis of cartap and thiophanate-methyl in air[J]. Kankyo Kagaku, 1992, 787-790
- [6] Volmer D, Levsen K, Wuensch G. Thermospray liquid chromatographic-mass spectrometric multi-residue determination of 128 polar pesticides in aqueous environmental samples[J]. Chromatography, 1994, 231-248
- [7] Mori H, Sachiko K, Iwata Y, et al. Rapid screening method for pesticides as the cause substances of toxicosis by TLC JPN[J]. Toxicol Environ Hlth, 1994, 101-110

责任编辑:夏彩云

(上接第360页)

- 江化工,1995,26(4):6-9
- [4] Morrison G C, Fugate W O. Thermal cracking of α,β -dichloropropionitrile[P]. US3069458, 1962-12-18
 - [5] Moore L O, Clark J W. Process for producing 2-chloroacrylonitrile[P]. US3312729, 1967-4-4
 - [6] Nagai S, Kato T, Iguchi C H, et al. Process for producing 2,3-dihalopropionitrile[P]. US4350643, 1982-09-21
 - [7] Kuroda K, Ikematsu R, Nitta K. Process for the production of 2,3-dichloropropionitrile[P]. US4418018, 1983-11-29
 - [8] Lorette N. The addition of chlorine to acrylonitrile[J]. J Amer Chem Soc, 1961, 26: 324-327
 - [9] 徐尚成,王晓军,万琴,等.2-氯丙烯腈的制备及其主要杂质的化学成因[J].现代农药,2003,2(2):10-11

责任编辑:陈启辉