

## 病毒星表观油水分配系数的测定

周万维,胡德禹,张钰萍,宋宝安

(贵州大学 精细化工研究开发中心,绿色农药与农业生物工程国家重点实验室培育基地/教育部重点实验室,贵阳 550025)

**摘要:**[目的]在建立水中病毒星的残留分析方法的基础上,测定病毒星在正辛醇-水中的表观油水分配系数。**[方法]**采用HPLC法测定病毒星的质量浓度,用摇瓶法测定病毒星在正辛醇-水中的表观油水分配系数。**[结果]**病毒星在0.05、0.11、1.13 mg/kg质量分数下的平均添加回收率为98.3%、98.4%、91.5%,变异系数为2.2%~3.9%。**[结论]**摇瓶法测得病毒星在二次蒸馏水中的平均lgK<sub>ow</sub>为3.08。

**关键词:**病毒星;残留分析;表观油水分配系数;高效液相色谱

中图分类号:TQ450 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2011)12-0876-02

## Determination of Bingduxing Apparent Oil/Water Partition Coefficient

ZHOU Wan-wei, HU De-yu, ZHANG Yu-ping, SONG Bao-an

(Center for Research and Development of Fine Chemicals, State Key Laboratory Breeding Base of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Bioengineering, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** [Aims] In this research the apparent oil-water partition coefficient of bingduxing in *n*-octanol/water system was determined, based on the established analysis method of bingduxing residue in water. [Methods] The concentration of bingduxing was determined by HPLC and the apparent oil-water partition coefficient was determined by shaking flask method. [Results] Under the fortified level 0.05, 0.11, 1.13 mg/kg, the average recovery was 98.3, 98.4 and 91.5%, respectively, with the coefficient of variation ranged from 2.2 to 3.9%. [Conclusions] The average lgK<sub>ow</sub> of bingduxing in di-distilled water determined by shake-flask method was 3.08.

**Key words:** bingduxing; residue analysis; apparent oil/water partition coefficient; HPLC

有机化合物的正辛醇-水分配系数反映化学物质在水相和有机体间的迁移能力,是描述有机化合物在环境中行为的重要物理化学特性参数,它与化合物的水溶性、土壤吸附常数和生物浓缩因子密切相关<sup>[1-2]</sup>。病毒星是由贵州大学精细化工研究开发中心开发的含氟氨基膦酸酯类新型高效病毒抑制剂,结构式见图1。

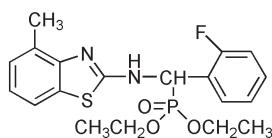


图1 病毒星结构式

病毒星对烟草、黄瓜、番茄病毒病具有良好的防治效果,对烟草花叶病毒防治效果与宁南霉素药剂相当,具有良好的应用前景<sup>[3]</sup>。本文在建立水中病毒星的残留分析方法的基础上,采用摇瓶法测定该药在正辛醇-水中的表观油水分配系数,实验结果可为该药的环境行为和安全性评价提供基本的必备的理化参数。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

Agilent1100系列高效液相色谱仪(美国Agilent公司),

收稿日期:2011-02-22,修返日期:2011-04-13

作者简介:周万维(1985—),女,贵州遵义人,硕士研究生,从事有机分析、农药残留分析研究。E-mail:zww.zww2004@163.com。

通讯作者:胡德禹,女,研究员,硕士生导师,主要研究方向:有机分析、农药残留分析。Tel:0851-3620521, E-mail:fcc.dyhu@gzu.edu.cn。

800B台式离心机(上海安亭科学仪器厂),Sartorius PB-10型pH计(德国赛多斯厂),HY-4型调速多用振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司),SZ-93自动双重水过滤器(上海亚荣生化仪器厂),Sartorius电子天平(德国赛多斯天平厂),旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

### 1.2 试剂

无水甲醇、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯;二次蒸馏水;病毒星标准样品(纯度99.5%,贵州大学精细化工研究开发中心)。

### 1.3 色谱分析条件

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub>柱(150 mm×4.6 mm,5 μm);流动相:甲醇-水(体积比85:15),流速1.0 mL/min,紫外检测波长230 nm;柱温:22 °C;进样量20 μL。

### 1.4 方法

#### 1.4.1 水中病毒星的残留分析方法

将病毒星标样配制成一定质量浓度的甲醇母液,取母液稀释成质量浓度为0.45、1.13、11.3 mg/L的病毒星甲醇溶液,分别向20.0 mL二次蒸馏水中添加上述的3个质量浓度

的病毒星甲醇溶液各2.0 mL。加入1.0 mL饱和的氯化钠溶液,分别用20.0 mL二氯甲烷萃取3次,二氯甲烷相经无水硫酸钠干燥后,在小于40 ℃条件下旋转蒸发至近干,氮气吹干后用2.0 mL甲醇定容,待HPLC测定,计算添加回收率。

#### 1.4.2 溶剂的预饱和

取一定体积的正辛醇和二次蒸馏水在振荡器上于25 ℃恒温振荡24.0 h令其相互饱和,在分液漏斗中静置分层后,分离两相,将两相界面附近的溶剂弃去,分别保存备用。

#### 1.4.3 被水饱和的正辛醇的病毒星标样的配制

精确称取0.147 0 g(精确到0.000 1 g)病毒星标样于100 mL容量瓶,用甲醇定容,得到质量浓度为1470.0 mg/L的病毒星储备液,分别吸取该储备液1.0、10.0 mL于100 mL容量瓶中,加入适量被水饱和的正辛醇,振荡、超声、溶解、再用被水饱和的正辛醇定容得质量浓度为14.7、147.0 mg/L标样溶液,置于25 ℃的恒温室备用。

#### 1.4.4 表观油水分配系数的测定

分别精密移取用水饱和的正辛醇配制的14.7、147.0 mg/L病毒星溶液30.0 mL于100 mL具塞磨口三角瓶中,加入正辛醇饱和的水30.0 mL,在振荡器上于25 ℃恒温振荡24.0 h,静置12.0 h后,弃去正辛醇相,取下层水相20.0 mL加入到250 mL分液漏斗中,再加入1.0 mL饱和氯化钠溶液,分别用20.0 mL二氯甲烷萃取3次,合并二氯甲烷相,经无水硫酸钠干燥后,在小于40 ℃条件下旋转蒸发至近干,氮气吹干后用2.0 mL甲醇定容,用HPLC测定,记录峰面积,按外标法以峰面积计算病毒星的质量浓度,按照公式计算表观油水分配系数<sup>[4]</sup>。计算公式如下:

$$K_{ow} = \frac{C}{C_w} = \frac{C_0 V_0 - C_w V_w}{C_w V_0}$$

式中:  $K_{ow}$  为正辛醇-水中的表观油水分配系数

$C$  为平衡时病毒星在正辛醇相中的质量浓度(mg/L)

$C_w$  为平衡时病毒星在水相中的质量浓度(mg/L)

$C_0$  为病毒星在正辛醇相中的初始质量浓度(mg/L)

$V_0$  为正辛醇相的体积(mL)

$V_w$  为水相的体积(mL)

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法的线性关系

精密称取病毒星10.0 mg(精确到0.000 1 g),置于50 mL容量瓶中,加无水甲醇至刻度,摇匀,得质量浓度为200 mg/L的病毒星贮备液。精密量取贮备液,用无水甲醇稀释,配制成0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、40.0 mg/L的标准溶液,分别进样20.0 μL,病毒星标样见图2,记录峰面积。以进样质

量浓度(mg/L)为横坐标,以峰面积积分值为纵坐标进行线性回归,得回归方程 $y=44.324 83x+2.137 08$ ( $x$ 为病毒星的质量浓度,  $y$ 为色谱峰峰面积),相关系数 $r=0.9999$ 。

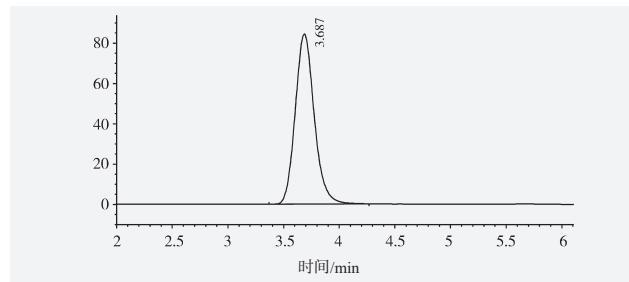


图2 病毒星标样图

### 2.2 水中病毒星的残留测定方法

不同添加质量分数的病毒星水溶液经二氯甲烷萃取,用无水硫酸钠干燥,甲醇定容后,进行HPLC测定,每个添加质量分数做5个平行实验,分析结果见表1。

表1 水中病毒星回收率与相对标准偏差实验结果

添加质量分数/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%					RSD/ %
	1	2	3	4	5	
0.05	95.9	96.7	101.4	97.8	99.5	98.3
0.11	94.3	96.8	99.8	104.3	97.0	98.4
1.13	90.1	88.9	94.3	92.5	91.7	91.5
平均						2.3
3.9						2.2

按前述色谱条件及检测步骤,进行添加回收率试验,在水中添加0.05、0.11、1.13 mg/kg质量分数,测得病毒星在水中的平均回收率分别为98.3%、98.4%、91.5%,变异系数为2.2%~3.9%,方法的精密度和准确度较好,符合残留分析的要求。

### 2.3 表观油水分配系数的测定

在正辛醇-水的二元平衡体系中,有机相内含水2.3 mol/L,水相中含有 $4.5 \times 10^{-3}$  mol/L的正辛醇,而且 $K_{ow}$ 只有在溶液浓度<0.01 mol/L时才是溶质浓度的函数,因而 $K_{ow}$ 测定需要在小于0.01 mol/L的条件下进行,并至少要做2种不同质量浓度的实验,通常第1种质量浓度为第2种质量浓度的10倍<sup>[5]</sup>。由于病毒星在正辛醇中的溶解度远大于在水中的溶解度,因此,在做病毒星表观油水分配系数实验时,采用从20 mL水溶液中提取出病毒星。实验测得病毒星在水饱和的正辛醇中质量浓度为14.7 mg/L时,  $\lg K_{ow}=3.05$ ;质量浓度为147.0 mg/L时,  $\lg K_{ow}=3.12$ 。测定病毒星2个质量浓度在二次蒸馏水中得到的 $\lg K_{ow}$ 取平均值为3.08(见表2)。

表2 病毒星表观油水分配系数结果

质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	$\lg K_{ow}(n=3)$			平均 $\lg K_{ow}$
14.7	2.98	3.04	3.12	3.05
147.0	3.03	3.11	3.21	3.12

(下转第900页)

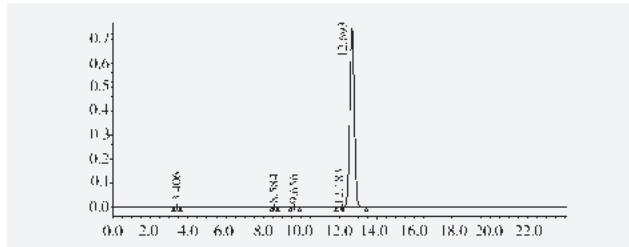


图2 噻螨胺样品高效液相色谱图

## 2.2 标准曲线的绘制

采用外标法定量,在1.2操作条件下对噻螨胺标准溶液进行测定,取得噻螨胺峰面积y对进样质量浓度x的线性回归方程: $y=175.63x+53.208(r^2=1)$ 。

## 2.3 方法的精密度与准确度

### 2.3.1 精密度的测定

准确称取已知样品按选定的方法进行测定5次,噻螨胺的平均含量96.00%,标准偏差为0.13,重现性比较好(见表1)。

表1 噻螨胺精密度的测定结果

序号	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
1	96.14	96.00	0.13	0.14
2	96.00			
3	96.07			
4	96.00			
5	95.80			

(上接第877页)

## 3 结论

确立了以二氯甲烷为萃取剂,用液液萃取进行净化,高效液相色谱进行分离,紫外检测器检测病毒星在水体中的残留分析方法。该方法准确可靠,回收率在91.5%~98.4%之间,变异系数为2.2%~3.9%,该方法适用于水体中病毒星的残留检测。实验测得病毒星在二次蒸馏水中的平均 $\lg K_{ow}$ 为3.08。本研究结果为该药的环境行为和安全评价提供了基本必备的理论参数。

### 2.3.2 准确度的测定

采用加标回收法,在一个已知含量的样品中加入一定的噻螨胺标准品,配成一定质量浓度的样品,按选定的方法测定,计算回收率,结果见表2,该方法的加标回收率平均高于99.0%。

表2 噻螨胺准确度的测定结果

批号	加入量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
1	54.2	54.09	99.7	99.9
2	41.6	41.73	100.3	
3	29.36	26.09	99.0	
4	41.55	41.75	100.4	
5	34.80	34.84	100.1	

## 3 结论

实验结果表明:本方法具有较高的准确度和精密度,并且操作简便、快捷,是一种可行的分析方法。

### 参考文献:

- [1] 孙学涛,刘君丽,宋玉泉,等.新化合物SYP-11277杀螨活性及作用特性[J].农药,2011,50(3): 175.
- [2] 孙学涛,刘君丽,宋玉泉,等.甲氧基丙烯酸酯类杀螨剂的研究进展[C]//中国化工学会农药专业委员会第十四届年会论文集.沈阳,2010: 26-31.
- [3] 雉丽丽,薄海波,毕阳,等.超高效液相色谱法测定水果和饮料中残留的氟嘧啶酯和嘧螨酯[J].色谱,2009,27(2): 201-205.
- [4] 张庆合.高效液相色谱实用手册[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [5] 刘长令,李慧超,张弘,等.含取代苯胺基嘧啶基团的E-型苯基丙烯酸酯类化合物及其应用:CN, 101906075A[P]. 2010-12-08.

责任编辑:李新

### 参考文献:

- [1] MAILHOT H. Prediction of Algal Bioaccumulation and Uptake Rate of Nine Organic Compounds by Ten Physicochemical Properties[J]. Environ Sci Technol, 1987, 21: 1009-1013.
- [2] 王琪全,刘维屏,李克斌.农药正辛醇/水分配系数的测定与其他环境参数的相关性[J].环境污染与防治,1997,19(6): 23-39.
- [3] 陈卓,杨松.自主创制抗植物病毒新农药:毒氟磷[J].世界农药,2009,31(20): 52-53.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局等起草. GB/T 21853—2008. 分配系数(正辛醇-水)摇瓶法实验[S].中华人民共和国国家标准,2008.
- [5] 何艺兵,赵元慧,王连生,等.有机化合物正辛醇/水分配系数的测定[J].环境化学,1994,13(3): 195-197.

责任编辑:李新

## 安徽华星并购江阴凯江农化

2011年11月4日,中华人民共和国工业和信息化部公布了2011年第2批中国农药企业合并名单。原药生产企业安徽华星化工股份有限公司(注册资本2.939亿人民币)合并了同为原药生产企业的江阴凯江农化有限公司(注册资本240万人民币)。合并后企业名称仍为安徽华星化工股份有限公司。

根据华星化工2011年半年度报告显示,今年4月,双方协商以500万元转让江阴凯江农化公司部分固定资产包括一些设备、备件等,无形资产包括24个农药品种制剂加工工艺,多菌灵等原药的生产工艺规程、农药登记证书及其他技术资料。而3月,公司就已支付上述资产的首期价款。

另外,上月,安徽华星获得当地政府补助,包括科技创新研究费用补助4000万元、三废治理费用补助2000万元及产品出口补贴资金1500万元,合计7500万元。(ZP)