

分析测试

硫磷酯高效液相色谱分析

廖丽萍, 宋强勇

(湖南化工研究院 国家农药创制工程技术研究中心, 湖南 长沙 410007)

摘要: 采用 Kromasil C18 反相柱为色谱柱, 乙腈:水=65:35 (v/v) 为流动相, 紫外检测器在 210 nm 对农药乐果中间体-硫磷酯进行高效液相色谱分离和测定。其线性相关系数为 0.999 9, 变异系数为 0.1%, 回收率为 99.4%~100.4%。

关键词: 高效液相色谱; 硫磷酯; 测定

中图分类号: O657.7+2 文献标识码: A 文章编号: 1009-9212 (2009) 05-0070-03

Determination O,O-Dimethyl-S-(methoxy-carbonylmethyl) dithiophosphate by HPLC

LIAO Li-ping, SON Qiang-yong

(National Engineering Research Centre for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China)

Abstract: A method for the determination of O,O-dimethyl-S-(methoxy-carbonylmethyl) dithiophosphate by HPLC was described, with Kromasil C18 column (4.6 mm×250 mm, 5 μm), acetonitrile-water (65:35, v/v) as mobile phase and UV detection at wavelength 210 nm. The results showed linear relationship of 0.999 9, the variation coefficient of 0.1%, and the recovery of 99.4%~100.4%.

Key words: HPLC; O,O-dimethyl-S-(methoxy-carbonylmethyl); dithiophosphate

1 前 言

O,O-二甲基-S-(甲氧基羰基甲基)二硫代磷酸酯简称硫磷酯, 是有机磷杀虫剂乐果的重要中间体, 它的品质直接影响乐果的质量和收率^[1]。为此, 笔者配合硫磷酯工艺条件研究, 以期达到降低成本、提高产品质量和收率的目的, 对中间体硫磷酯进行了高效液相色谱分析。硫磷酯通常采用化学法^[2]测定, 但化学法操作复杂, 耗时较长, 测定结果难以平行。笔者采用反相高效液相色谱法^[3]对硫磷酯进行分析测定, 该方法简单快速、分离效果好、精密度好、准确度高。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: Agilent1100 高效液相色谱仪 (带紫外检测器和 1100 色谱工作站, 美国安捷伦公司)。

色谱柱 (250 mm×4.6 mm.id) 内装 Kromasil C18 填充物, 粒径 5 μm; 微量进样器 100 μL; 尼龙滤膜 (0.45 μm)。

试剂: 硫磷酯标准品 (99%)、乙腈 (色谱纯)、水 (二次蒸馏)。

2.2 色谱条件

流动相: v (乙腈): v (水)=65:35, 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 210 nm; 进样量: 20 μL。

2.3 操作步骤

2.3.1 标准溶液的配制

准确称取约 0.1 g (精确至 0.000 2 g) 硫磷酯标准品于 25 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻

作者简介: 廖丽萍 (1979-), 女, 衡阳常宁人, 助理工程师, 从事化工农药行业质量监督管理。 (E-mail: liaolp.hn.39@163.com)

收稿日期: 2009-10-05

度, 摆匀, 准确吸取此试样溶液 1.0 mL 置于 25 mL 容量瓶中, 用流动相定容, 摆匀后以孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤入 10 mL 容量瓶中, 备用。

2.3.2 样品溶液的配制

准确称取约相当于 0.1 g (精确至 0.000 2 g) 硫磷酯标准品的试样于 25 mL 容量瓶中, 其余步骤同标准溶液的配制。

2.3.3 测定

在上述液相色谱条件下, 待仪器稳定后, 连续注入数针标准溶液, 计算各针相对响应值, 待相邻两针的相对响应值变化小于 1.5% 时, 按照标准溶液, 试样溶液, 试样溶液, 标准溶液的顺序进行液相色谱分析。

2.3.4 结果计算

试样中硫磷酯的含量(m/m , %)按式(1)计算:

$$X = \frac{A_2 \cdot M_1 \cdot P}{A_1 \cdot M_2} \quad (1)$$

式中: A_1 , 标样中硫磷酯峰面积; A_2 , 试样中硫磷酯峰面积; M_1 , 硫磷酯标样质量(g); M_2 , 试样质量(g); P , 磷酯标准品的百分含量(%)。

3 结果与讨论

3.1 分析条件的确定

紫外全波长扫描硫磷酯在 210 nm 处有最大的吸收峰, 因此选择检测波长为 210 nm。实验中选择的流动相以乙腈为主, 通过改变水的体积比例分离硫磷酯样品, 经过试验确定乙腈-水 (65:35, v/v) 为流动相, 流速为 1.0 mL/min 时分离良好, 出峰时间适中, 优惠分析条件下的典型色谱图见图 1。

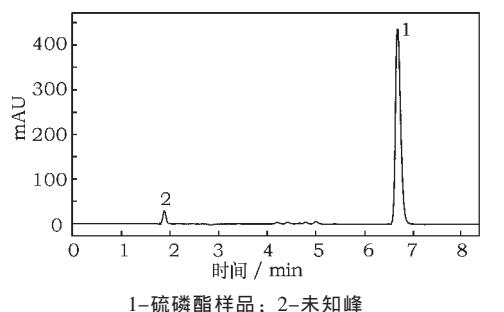


图 1 硫磷酯的典型色谱图

Fig.1 The representative analytical chromatogram of O,O -dimethyl- S -(methoxy-carbonylmethyl) dithiophosphate

3.2 线性关系的测定

配制了一系列浓度分别为 0.036 mg/mL,

0.072 mg/mL, 0.178 mg/mL, 0.267 mg/mL, 0.356 mg/mL 的硫磷酯标准溶液进行线性关系试验, 分别进样 20 μL 进行测定。以浓度(mg/mL)为横坐标, 峰面积 A (mV/s)为纵坐标绘制标准曲线(如图 2)。从图中可以看出在 0.036~0.356 mg/mL 的浓度范围内硫磷酯的线性关系良好, 其线性回归方程为 $Y = 13.514X + 20.895$ ($n=5$), 相关系数为 $r=0.999 9$ 。

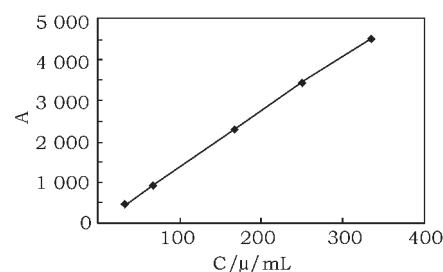


图 2 硫磷酯的线性关系图

Fig.2 The linear relationship of O,O -dimethyl- S -(methoxy-carbonylmethyl) dithiophosphate

3.3 精密度实验

在上述优惠分析条件对样品进行 6 次平行测定, 结果见表 1。

表 1 方法的精密度实验

Table 1 The precision experiment of the method

测定结果/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
92.31	92.15	92.46	92.28
92.20	92.24	92.30	0.108

由表 1 可知, 该方法的标准偏差, 变异系数符合分析要求。

3.4 方法准确度的测定

在一硫磷酯样品中加入一定量的硫磷酯标准品, 按 2.3 操作步骤进行测定, 结果见表 2。

表 2 回收率实验结果 ($n=5$)

Table 2 The results of recoveries ($n=5$)

本底值 / $\mu\text{g/mL}$	加入量 / $\mu\text{g/mL}$	总量 / $\mu\text{g/mL}$	测得量 / $\mu\text{g/mL}$	回收率 /%
73.97	31.20	105.17	105.38	100.2
73.97	62.40	136.37	135.69	99.5
73.97	93.60	167.57	166.56	99.4
73.97	124.80	198.77	199.57	100.4
73.97	187.20	261.17	260.65	99.8

从表中可以看出,硫磷酯的回收率良好,说明该方法的准确性较好。

4 结 论

笔者建立的HPLC法测定样品中的硫磷酯含量的方法,具有良好的线性关系、操作简便、测定准确、重现性好,是一种较实用的产品控制分析方法。

参考文献:

- [1] 吴小峰.乐果中间体O,O-二甲基-二硫代(乙酸甲酯)磷酸酯提纯新工艺[J].农药,2001,40(11):18-19.
- [2] 陈万义,主编.农药生产与合成[M].北京:化学工业出版社,2000.37.
- [3] 梁贵平,刘志娟.高效液相色谱法测定乳油中联苯菊酯的含量[J].精细化工中间体,2005,35(5):61-62.

2010年《安徽化工》征订启事

《安徽化工》1975年创刊,全国公开发行,国内刊号CN34-1114/TQ,国际刊号ISSN1008-553X,大16开,双月刊,邮发代号26-211,全年订费60元(含邮费)。主要刊登化工及相关领域的专论与综述、科研与开发、技术进步等,同时刊登农药与植保、环保与循环经济、化工设备与自动化、分析测试等行业的新产品、新技术、新设备等的研究成果以及行业市场动态等。

本刊由《中国学术期刊光盘版》、《万方数据-数字化期刊群》、《科技部西南信息中心(维普资讯)》、《中国化学化工文摘》、《中国精细化工文摘》等数据库全文收录。全国各地邮局均可订阅,订户也可直接汇款至本刊编辑部或电汇至安徽省化工研究院,帐号:341301000010149034738,开户行:交通银行安徽省分行营业部,户名:安徽省化工研究院。汇款请注明订刊费。

编辑部地址:合肥市阜阳北路363号

《安徽化工》编辑部 邮编:230041

电话:(0551)5531910 5852078 传真:(0551)5524269

E-mail:ariced@mail.hf.ah.cn

http://www.AHHG.chinajournal.net.cn

2010年《辽宁化工》征订启事

辽宁省是我国的石油化工大省,在全国名列前茅,石油化工是辽宁省的四大支柱产业之首。为辽宁省和全国石化行业服务的《辽宁化工》杂志是由辽宁省化工学会主办,辽宁省石油化工技术经济信息中心编辑出版的综合性化工科技刊物,是美国《化学文摘》(CA)、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》收集期刊,历年被评为辽宁省一级期刊。

《辽宁化工》集学术研究、经营管理、技术信息、市场商情为一体,融科学性、实用性、新颖性为一体,坚持以综合性、信息性、专业性和实用性相结合为特色,根据辽宁石化工业面向21世纪发展的需要,全面报道石油化工领域国内外最新科技和市场动态,反映重点行业现状和发展趋势,介绍重点课题技术进展、环保与资源利用、跟踪热点产品开发应用、产需状况和市场行情。是石化行业从业人员了解新技术新产品开发动态、应用推广、市场动向的窗口,是信息时

代企业决胜市场的战略资源。

《辽宁化工》设有专题论述、科学研究、技术开发、化学工程、分析检测、三废治理、节能技术、技经分析、石化动态、消息报道等专栏。

《辽宁化工》为月刊,每月20日出版,大16开本,10元/本,全年120元。国内外公开发行,邮发代号8-148。全国各地邮局均可订阅,边远地区订户和漏订者可随时与本刊编辑部联系订阅或函购。

地址:沈阳市和平区同泽北街三巷二号 邮编:110001

联系人:赵秋林 电话:(024)23917475

传真:(024)23917475 E-mail:lnhg@sohu.com

2010年《化工科技》征订启事

《化工科技》是由国家科委和新闻出版署批准、中国石油天然气集团公司主管、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司主办、国内外公开发行的化工领域技术类期刊,是国家级火炬计划项目《中国期刊网》全文收录期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,中国科技论文统计源期刊,已被国际学术界公认的权威检索性期刊CA、SCI所收录。

《化工科技》主要报道全国化工领域重大科研成果和技术改造成果,重点报道化工企业急需的易于工业化的科研成果和对生产具有普遍指导意义的技术改造成果,对国家、省、市级的自然科学基金资助项目、国家教委博士后基金资助项目和各种科技攻关项目以及各种获奖项目优先报道。《化工科技》还以较大篇幅发布化工产品、化工设备、化工仪表和技术转让广告。

《化工科技》是以化工企业、科研院所、大专院校的科技人员、管理人员、生产人员及销售人员为读者群。订阅《化工科技》可以一览全国化工领域重大科技成果,纵观化工行业产、供、销之动向。《化工科技》为双月刊,大16开本,国内外公开发行。国际标准刊号ISSN1008-0511,国内统一刊号CN22-1268/TQ,邮发代号12-113,每期定价16.50元,全年99.00元。本刊邮发与自办发行相结合,欢迎订阅。订刊款直接汇至编辑部即可。

联系地址:132021 吉林市遵义东路27号

电话兼传真:(0432)3973377

编辑 E-mail:hgkjcn@sina.com

广告 E-mail:gg4008@sina.com