

范小振, 林建楠, 张翠华. 25%丙溴磷·灭多威乳油的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2016, 55(8): 572-574.

25%丙溴磷·灭多威乳油的高效液相色谱分析

范小振, 林建楠, 张翠华

(沧州师范学院 化学与化工学院, 河北 沧州 061000)

摘要 [目的]采用反相高效液相色谱内标法测定25%丙溴磷·灭多威乳油中丙溴磷、灭多威的含量。[方法]使用Diamonsil C₈色谱柱,以甲醇-水(体积比为70:30)为流动相,232 nm为紫外检测器检测波长,对羟基苯甲酸丙酯为内标物进行测定。[结果]丙溴磷、对羟基苯甲酸丙酯和灭多威的保留时间分别为10.0、6.5、3.2 min,丙溴磷和灭多威的线性相关系数分别为0.9997和0.9990,变异系数分别为0.63%和1.19%,平均回收率分别为98.87%和98.23%。[结论]方法简便、结果准确、重现性好。

关键词 丙溴磷; 灭多威; 高效液相色谱; 分析; 内标法

中图分类号 :TQ450.2 **文献标志码** :A **文章编号** :1006-0413(2016)08-0572-03

Analysis of Profenofos·Methomyl 25% EC by HPLC

FAN Xiao-zhen, LIN Jian-nan, ZHANG Cui-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou 061000, Hebei, China)

Abstract: [Aims] The separation and determination of profenofos and methomyl in profenofos·methomyl 25% EC were conducted by RP-HPLC. [Methods] With Diamonsil C₈ column was used as fix phase, the mixture of methanol and water (70:30, by vol) was used as the mobile phase, propyl 4-hydroxybenzoate as internal standard, profenofos and methomyl were determined by UV detector at 232 nm. [Results] The results showed that the retention times of profenofos, propyl 4-hydroxybenzoate and methomyl were 10.0, 6.5 and 3.2 min, respectively. The linear correlation coefficients for profenofos and methomyl were 0.9997 and 0.9989, the variation coefficients were 0.63 and 1.19%, the average recovery rates were 98.87 and 98.23%, respectively. [Conclusions] This method is simple, accurate and stable.

Key words: profenofos; methomyl; HPLC; analysis; internal standard

DOI:10.16820/j.cnki.1006-0413.2016.08.007

丙溴磷(profenofos)是一种广谱、高效、中等毒性、低残留的有机磷杀虫剂,主要用于防治棉花、蔬菜和粮食作物上的有害昆虫和螨。灭多威(methomyl)是一种兼有触杀、胃毒和内吸作用的氨基甲酸酯类杀虫剂,主要用于防治谷类作物、柑橘、棉花、葡萄、玉米、蔬菜等的跳甲亚科、蚜科和鳞翅目害虫,还可防治丽蝇科害虫。25%丙溴磷·灭多威乳油是由丙溴磷和灭多威按一定比例加工而成的复配制剂,具有触杀、胃毒、熏蒸的三重杀虫作用,渗透杀虫能力强,持效期强。比单一制剂广谱、高效,杀虫杀卵,对抗性棉铃虫、稻纵卷叶螟具有较好的效果。在国家行业标准中,丙溴磷用气相色谱法进行有效成分检测^[1],而灭多威通常用反相高效液相色谱法检测^[2]。虽然有利用高效液相色谱法测定丙溴磷的报道^[3-4],丙溴磷或灭多威与其他杀虫剂复配制剂有效成分分析方法也有研究^[5-7],但25%丙溴磷·灭多威乳油复配制剂有效成分的同时检测方法未见报道。本文对复配制剂中丙溴磷和灭多威的含量测定进行了研究(流动相种类、配比、内标物

选择及检测波长),在同一条件下能快速、准确测定2种有效成分的含量。

1 实验部分

1.1 试剂

甲醇(色谱纯),水(自制超纯水),丙溴磷标样、灭多威标样(已知质量分数 $\geq 98\%$,北京国家农药质量监督检验中心),内标物:对羟基苯甲酸丙酯(不含干扰主峰的杂质),试样:25%丙溴磷·灭多威乳油(河北盛世基农生物科技股份有限公司)。

1.2 仪器

Agilent 1260高效液相色谱仪,岛津UV-2600紫外可见分光光度计,Diamonsil C₈(5 μm 250 mm \times 4.6 mm)色谱柱,超声波清洗器,溶剂过滤器。

1.3 色谱条件

流动相流量1.0 mL/min;流动相为甲醇-水(体积比70:30);柱温为室温;检测波长232 nm;进样体积10 μL ;

收稿日期 2016-05-10 修返日期 2016-06-29

作者简介 范小振(1966—),男,河北肃宁人,教授,硕士研究生,从事环境监测和农药检测工作。Tel 0317-2125793 E-mail fxz0315@126.com。

保留时间:丙溴磷10.0 min,对羟基苯甲酸丙酯6.5 min, 计算:
灭多威3.2 min。

1.4 分析步骤

1.4.1 标准混合液的配制

准确称取丙溴磷0.15 g (准确至0.0002 g) 和灭多威0.10 g(精确至0.0002 g)用少量甲醇溶解并转入50 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,配成丙溴磷和灭多威混合标样储备液。

1.4.2 内标溶液的配制

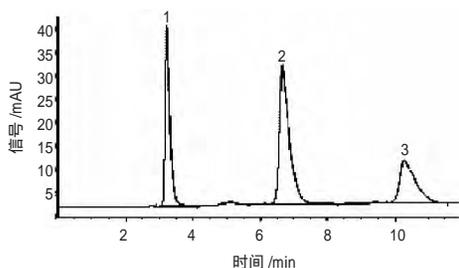
准确称取对羟基苯甲酸丙酯0.40 g(准确至0.0002 g)用少量甲醇溶解并转入50 mL容量瓶中,再用甲醇定容至刻度,摇匀,配成内标物储备液。

1.4.3 试样溶液的配制

准确称取25%丙溴磷·灭多威乳油1.0 g (精确至0.0002 g),用少量甲醇溶解并转入50 mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,配成试样储备液。

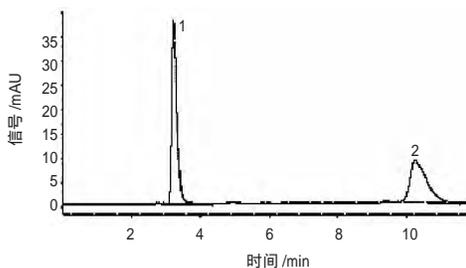
1.4.4 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,计算各针相对响应值变化小于2%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定,25%丙溴磷·灭多威乳油高效液相色谱图(加内标和未加内标)见图1、2。



1.灭多威 2.内标物 3.丙溴磷

图1 25%丙溴磷·灭多威乳油高效液相色谱图(加内标)



1.灭多威 2.丙溴磷

图2 25%丙溴磷·灭多威乳油高效液相色谱图(未加内标)

1.5 计算

将测得的2针试样溶液以及试样溶液前后2针标样溶液中丙溴磷或灭多威与内标物峰面积的比值分别进行平均。试样中丙溴磷或灭多威质量分数 $X(\%)$,按下式

$$X(\%) = \frac{r_2 \times m_1 \times P}{r_1 \times m_2} \times 100$$

式中: X 为试样中丙溴磷或灭多威的质量分数($\%$) r_1 为标样溶液中丙溴磷或灭多威与内标物峰面积之比的平均值 r_2 为试样溶液中丙溴磷或灭多威与内标物峰面积之比的平均值 m_1 为丙溴磷或灭多威标样的质量(g) m_2 为试样的质量(g) P 为标样中丙溴磷或灭多威标样的质量分数($\%$)。

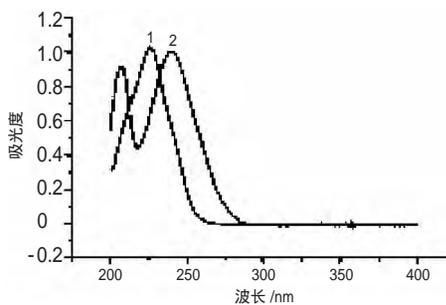
1.6 允许误差

2次平行测定结果所得 X 绝对误差不大于0.3%。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

将丙溴磷标准储备液、灭多威储备液进行相应的稀释,利用紫外可见分光光度计进行波长扫描,获得丙溴磷、灭多威紫外谱图(见图3)。从图中得出两者各自的最大吸收波长,但两者最大吸收波长有差别,为使丙溴磷和灭多威都有较强吸收,具有较高灵敏度,故最终选择232 nm为检测波长。



1.灭多威 2.丙溴磷

图3 丙溴磷、灭多威紫外波长扫描图

2.2 流动相选择

通过选用不同比例的甲醇-水、乙腈-水作为流动相进行实验,发现用体积比70:30的甲醇和水的比例时,峰形和分离效果较好,因此选择体积比70:30的甲醇和水作为流动相。

2.3 内标物的选择

为了要选择一种合适的内标物,对多种常用内标物进行了试验。结果表明,在上述色谱条件下,对羟基苯甲酸丙酯峰在丙溴磷和灭多威之间,与二者都有很好的分离度,且不受杂质峰干扰,因此本试验选择对羟基苯甲酸丙酯作为内标物。

2.4 丙溴磷、灭多威分析方法的线性相关性测定

准确量取5份200 μ L内标物储备液分别置于5个10 mL容量瓶中,依次加入丙溴磷和灭多威混合标准储备液

0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 mL,用甲醇定容至刻度,摇匀,制成标准系列。按上述确定的操作条件分别进行分析,分别测量丙溴磷、对羟基苯甲酸丙酯和灭多威的峰面积,计算丙溴磷与对羟基苯甲酸丙酯峰面积的比值 $A_{丙}/A_s$ 、灭多威峰与对羟基苯甲酸丙酯峰面积的比值 $A_{灭}/A_s$,取3次测定的平均结果。分别以丙溴磷和灭多威标样溶液质量浓度 $C(\text{mg/L})$ 为横坐标、 $A_{丙}/A_s$ 和 $A_{灭}/A_s$ 为纵坐标绘制标准曲线。丙溴磷线性关系方程 $A_{丙}/A_s=0.087C+0.0077$,线性相关系数 $r=0.9997$;灭多威线性关系方程 $A_{灭}/A_s=0.0178C+0.021$,线性相关系数 $r=0.9990$ 。测定结果表明,丙溴磷和灭多威的含量与其相应的峰面积与内标物峰面积的比值之间呈现良好的线性关系。

2.5 分析方法精密度测定

选用一个待测的25%丙溴磷·灭多威乳油样品,加入一定量的内标物,在上述的色谱操作条件下平行测定6次,根据 $A_{丙}/A_s$ 、 $A_{灭}/A_s$ 各自峰面积比值计算出对应质量浓度(mg/L)、质量浓度平均值、标准偏差和变异系数,结果经统计,变异系数分别为0.63%和1.19%,表1表明该分析方法精密度良好。

表1 丙溴磷、灭多威分析方法精密度测定结果

有效成分	质量浓度/(mg·L ⁻¹)						标准偏差	变异系数/%	
	1	2	3	4	5	6			
丙溴磷	88.79	88.91	88.64	88.02	88.29	88.43	88.34	0.56	0.63
灭多威	51.97	52.99	53.58	52.01	52.88	52.96	52.73	0.63	1.19

2.6 分析方法的准确度测定

准确量取4份已知质量分数的25%丙溴磷·灭多威乳油,分别加入相同质量的内标物,不同质量的丙溴磷和灭多威标样,在同样的色谱操作条件下,进行回收率测定,经结果统计得出,丙溴磷、灭多威的平均回收率分别为98.87%和98.23%,见表2。

表2 丙溴磷、灭多威添加回收测定结果

有效成分	序号	样品纯 量/ μg	标样加 入量/ μg	实测量/回收量/ μg		回收率/平均回收率/%	
				μg	μg	%	%
丙溴磷	1	0.8834	0.6240	1.5161	0.6327	101.39	98.87
	2		0.9360	1.8257	0.9432	100.67	
	3		1.2480	2.0978	1.2144	97.31	
	4		1.5600	2.3822	1.4988	96.08	
灭多威	1	0.5273	0.4148	0.9469	0.4196	101.16	98.23
	2		0.6222	1.1468	0.6195	99.56	
	3		0.8296	1.3305	0.8032	96.81	
	4		1.037	1.5165	0.9892	98.92	

3 结论

试验采用反相高效液相色谱内标法测定25%丙溴磷·灭多威乳油中有效成分的含量,此方法简单、快速、分离效果好、准确度高、精密度好,且经济、低毒,能客观准确地反映产品质量,可作为25%丙溴磷·灭多威乳油制剂中有效成分含量的测定方法,应用于生产控制过程的质量检测。

参考文献:

- [1] 中化化工标准化研究所. HG 3626—1999. 40%丙溴磷乳油[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2006.
- [2] 中化化工标准化研究所. HG 2612—1994. 20%灭多威乳油[S]. 北京: 中国标准化出版社, 2006.
- [3] 沈英, 孙福生, 董杰. 分散液相微萃取-高效液相色谱法测定水中丙溴磷农药[J]. 分析化学, 2010, 38(4): 551-554.
- [4] 王永昌. 丙溴磷液相色谱分析的研究[J]. 山东化工, 2003, 32(5): 36-37.
- [5] 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, 138.
- [6] 武珺. 30%灭·辛乳油中灭多威和辛硫磷含量的测定[J]. 河北化工, 2005, 28(2): 60, 62.
- [7] 周小毛, 柏连阳, 夏阳. 30%毒·灭乳油(顽虫净)高效液相色谱分析[J]. 农药, 2002, 41(7): 22, 25.

责任编辑 李新

中国化工集团 14 亿美元收购 Adama 剩余 40%股权 Adama 将于明年上半年完成整合沙隆达

以色列 Discount 投资公司近期已经同意将其持有的 Adama 剩余的 40%股权出售给中国化工集团, 售价为 14 亿美元。中国化工集团将全资控股 Adama 公司。Discount 母公司为 Nochi Dankner, 2011 年已经将 Adama(当时公司名马克西姆·阿甘)60%的股权以 24 亿美元的价格出售给中国化工集团。

此外, Adama 上周末表示, 该公司与沙隆达的合并将在 2017 年上半年完成。此项举措是为了加速 Adama 整合进入中国市场, 并有机会再深圳证券交易所上市交易。

Adama 在一份声明中表示, 与沙隆达合并后的公司总部将继续设在以色列, 并保持以色列和全球业务的商业文化, 以及确保以色列的业务增长。

自去年 8 月 Adama 开始着手进行合并以来, 沙隆达股票一直处于停牌状态, 预计 Adama 将于 8 月完成合并的框架工作, 沙隆达将于 8 月 4 日复盘。Adama 表示, 与沙隆达的反向并购将使其进入人民币和港币资本市场。

去年, Adama 首次公布与沙隆达的合并, 此时正值全球农药企业的整合阶段, 部分原因是大宗商品价格的下跌已经触及农民的收入底限。除了中国化工集团和先正达已经达成的收购协议, 德国拜耳上周上调了收购美国孟山都的邀约价格至 650 亿美元。Discount 称, 将 Adama 剩余的 40%股权出售给中国化工集团可解除中国化工集团在收购先正达过程中, 可能面临的违反非竞争协议的诉讼风险。