

离子色谱法同时测定三(乙基磷酸)铝 原药纯度及各杂质离子的含量

王 雪, 朱 岩, 张嘉捷

(浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310028)

摘 要:建立了离子色谱抑制电导同时检测三(乙基磷酸)铝原药中主要成分及各杂质离子的方法.采用大容量色谱柱 AS9-HC,以 $9\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液为流动相.抑制模式为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 化学抑制.三(乙基磷酸)铝、 Cl^- 、 HPO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的检出限($S/N=3$)分别为 15 、 3 、 12 、 6 、 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.主成分乙基磷酸的保留时间、峰面积、峰高的相对标准偏差分别为 0.30% 、 1.31% 、 0.13% ,其加标回收率为 91% .所得结果令人满意,可以用于三(乙基磷酸)铝产品的检测和质量控制.

关 键 词:离子色谱法;三(乙基磷酸)铝

中图分类号:O657.7

文献标识码:A

文章编号:1008-9497(2009)02-180-03

WANG Xue, ZHU Yan, ZHANG Jia-jie (Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Determination of phosethyl-Al and the impurities by Ion-exchange chromatography. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2009, 36(2): 180~182

Abstract An ion chromatography method with non-suppressed conductivity detection was developed for simultaneous determination of phosethyl-Al and the impurities in it. High capacity column AS9-HC was chosen, and the eluent was $9\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$. $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ was used as suppressing solution. The limit of detection ($S/N=3$) of phosethyl-Al, chloride, phosphite, sodium, phosphate were 15 , 3 , 12 , 6 , $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The relative standard deviations (RSDs) of retention time, peak area and peak height of phosethyl-Al were 0.30% , 1.31% and 0.13% . The recovery of phosethyl-Al was 91% . The result was satisfactory, and the method was proved to be suitable for the determination and quality control of phosethyl-Al product.

Key Words: ion chromatography; phosethyl-Al

0 引 言

三(乙基磷酸)铝(phosethyl-Al),俗名疫霉灵、疫霜灵、乙磷铝、霉疫净、克霉灵、霉菌灵等,其化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlO}_9\text{P}$.结构式如图 1 所示.它是一种高效、低毒内吸杀菌剂,具有双向传导功能兼有保护和治疗作用,对藻菌亚门中的霜霉属、疫霉属病原真菌、单轴病菌引起的病害如蔬菜、果树霜霉病、疫病、菠萝心腐病、柑橘根腐病、茎溃病、草莓茎腐病、红髓病等有效.

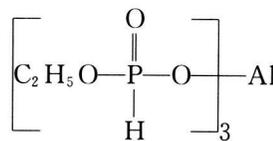


图 1 三乙磷酸铝结构式

Fig. 1 Structure of phosethyl-Al

目前有关三(乙基磷酸)铝的分析方法在国内未见详细的报道,国外有关的报道对三(乙基磷酸)铝在食品中残留的检测上作了较多的工作,主要方法有分光光度法^[1-2]、气相色谱法^[3]、液相色谱与质谱联用^[4-5]、离子色谱法^[6]、毛细管电泳^[7]等,但有关

收稿日期:2008-01-21.

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(No. Z404105).

作者简介:王 雪(1983-),女,硕士研究生,主要从事离子色谱方面的研究.

三(乙基膦酸)铝原药的质量控制即纯度和各种杂质测定方法的报道很少. 化工行业标准中有关主要含量以及其中主要杂质亚磷酸盐的测定仍然采用化学滴定的方法, 步骤比较繁琐^[8]. 本文采用离子色谱法抑制电导检测, 同时测定了三(乙基膦酸)铝原药中主要成分及各杂质离子的含量.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Dionex ICS-90 离子色谱仪, AMMS III-2mm 抑制器, DS5 电导检测器, Chromeleon6.0 色谱数据分析软件.

试剂: 三(乙基膦酸)铝原药(浙江巨化), 三(乙基膦酸)铝标样(Dionex 公司), 实验中其他所用的试剂皆为分析纯. 实验用水为 $18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 二次去离子水, 所有溶液用 $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 配制.

1.2 色谱条件及其选择

由于样品主要成分与杂质含量悬殊, 选用大容量色谱柱 AS9-HC ($2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$) 为分析柱, 加 AG9-HC ($2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) 保护柱. AS9-HC 采用超大孔树脂和新的单体, 可以允许较大的进样体积, 而对样品中的微量组分起到富集作用, 并且能够减少含量高的组分对于微量组分的干扰. 经过优化, 综合考虑分离度、出峰时间、检测限等因素, 最终选定 $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为淋洗液, 这也是该色谱柱的

推荐淋洗液条件之一.

进样量适当增大为 $50 \mu\text{L}$; 淋洗液 $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$; 流速 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 抑制模式 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸化学抑制, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜 进样.

2 结果与讨论

2.1 线性范围、检测限及方法的精密度

三(乙基膦酸)铝的生产以乙醇、三氯化磷、氨水、盐酸、硫酸铝为原料, 在成品中含有少量的亚磷酸和磷酸根, 所以在分析分离实际样品时, 笔者主要考察了三(乙基膦酸)铝和各杂质离子 Cl^- 、 HPO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的含量.

三(乙基膦酸)铝在水中电离为乙基膦酸根和 Al^{3+} , 在 $\text{pH} > 11$ 的 $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 淋洗液中铝以 AlO_2^- 形态存在, 进入抑制器后随着淋洗液 pH 值的降低转化为 Al^{3+} , Al^{3+} 跟抑制液 (H_2SO_4) 中的 H^+ 进行离子交换后进入废液, 而不会进入电导检测器对测定带来影响, 而乙基膦酸根进入电导检测器. 但是为了表达的一致性, 以下均以三(乙基膦酸)铝表示. 在 1.2 所示的色谱条件下, 考察了三(乙基膦酸)铝及 Cl^- 、 HPO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的线性关系, 将以峰面积和以峰高定量所得结果进行比较, 发现以峰面积定量比以峰高定量线性范围宽, 以峰面积定量的结果如表 1 所示.

表 1 各分析物的线性及检测限

Table 1 Linearity and limit of detection of the analytes

| 分析物 | 线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 线性方程 | 相关系数 | 检出限 |
|---------------------|--|--|--------|-------------------------------------|
| | | [$X = \text{浓度}(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}), Y = \text{峰面积}(\mu\text{s} \times \text{min})$] | | $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ |
| 三(乙基膦酸)铝 | 0.1~100 | $Y = 0.1739x - 0.2709$ | 0.9993 | 15 |
| Cl^- | 0.05~10 | $Y = 0.5663x + 0.0107$ | 0.9999 | 3 |
| HPO_3^{2-} | 0.05~10 | $Y = 0.1746x + 0.0126$ | 0.9996 | 12 |
| SO_4^{2-} | 0.05~10 | $Y = 0.3847x + 0.0679$ | 0.9999 | 6 |
| PO_4^{3-} | 0.05~10 | $Y = 0.3125x + 0.0121$ | 0.9995 | 5 |

以三倍于基线噪声为准, 三(乙基膦酸)铝、 Cl^- 、 HPO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 的检出限分别为 15、3、12、6、 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 见表 1.

配制三(乙基膦酸)铝 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 Cl^- $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 HPO_3^{2-} $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 SO_4^{2-} $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 PO_4^{3-} $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 混合标准, 在 1.2 所示色谱条件下连续进样 10 针, 保留时间、峰面积、峰高的相对标准偏差如表 2 所示.

2.2 样品测定及加标回收率

称取 0.1000 g 三(乙基膦酸)铝原药, 以二次去离子水溶解, 定容至 100 mL , 再稀释 10 倍, 在 1.2

所示色谱条件下进样. 所得样品色谱图如图 2 所示.

表 2 各组分保留时间、峰面积、峰高的相对标准偏差(RSD) ($n=10$)

Table 2 RSDs of retention time, peak area and peak height of analytes ($n=10$)

| 分析物 | 相对标准偏差(RSD%) | | |
|---------------------|--------------|------|------|
| | 保留时间 | 峰面积 | 峰高 |
| 三(乙基膦酸)铝 | 0.30 | 1.31 | 0.13 |
| Cl^- | 0.38 | 0.83 | 0.99 |
| HPO_3^{2-} | 0.30 | 0.93 | 0.53 |
| SO_4^{2-} | 0.45 | 0.94 | 0.54 |
| PO_4^{3-} | 0.33 | 0.65 | 0.49 |

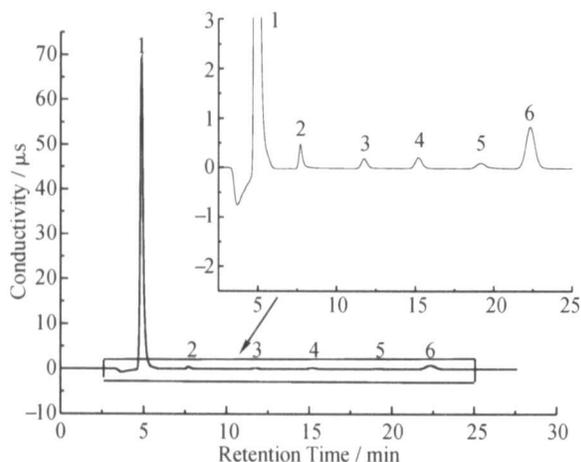


图2 三(乙基膦酸)铝原药样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of phosethyl-Al sample

1: 乙基膦酸根, 2: Cl^- , 3: 未知, 4: HPO_4^{2-} , 5: PO_4^{3-} , 6: SO_4^{2-}

从图2中可以看出, 乙基膦酸根与各杂质离子能够很好的分离, 两相邻色谱峰之间的分离度分别为7.2、7.1、4.6、4.4、2.8, 均大于1.5, 符合分析测试要求. 样品中三(乙基膦酸)铝及各杂质离子的含量如表3所示. 同样的色谱条件下对样品进行加标回收实验, 加标样品连续进样10次, 加标量、加标回收率及峰面积的相对标准偏差见表3.

表3 样品中各组分含量、加标回收率及相对标准偏差(RSD)($n=10$)

Table 3 Concentration of analytes in the sample recovery and RSD($n=10$)

| 分析物 | 测得浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 加标量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 回收率 / % | 相对标准 偏差/ % |
|---------------------|---|--|--|------------|---------------|
| 三(乙基膦酸)铝 | 95.3 | 100 | 186.3 | 91.0 | 1.26 |
| Cl^- | 0.30 | 0.50 | 0.81 | 101.3 | 4.86 |
| HPO_4^{2-} | 0.57 | 0.50 | 0.98 | 91.6 | 3.51 |
| PO_4^{3-} | 1.41 | 1.50 | 2.93 | 100.7 | 3.37 |
| SO_4^{2-} | 1.02 | 1.00 | 1.83 | 90.6 | 2.03 |

3 结论

该方法能够同时测定三(乙基膦酸)铝原药中主要成分及各杂质离子的含量. 方法的检测限低, 精确度高, 样品中各分析物(含一未知成分)的分离度好, 线性范围和加标回收率均在允许范围内, 可用于工

业生产中三(乙基膦酸)铝产品质量的检测和控制.

参考文献(References):

- [1] JELENA M, SVETLANA L. Determination of fosetyl-aluminum in the presence of folpet[J]. **Pesticidii Fitomedicina** 2006, 21(2): 161-165.
- [2] DIMITRIJE S, SVETLANA L, MARIJA T. Determination of fosetyl-aluminium by spectrophotometric method[J]. **Pesticidi**, 2001, 16(2): 103-107.
- [3] ROSA P, MIGUEL G, RAMON C, et al. The metabolism of fosetyl-aluminum and the evolution of residue levels in oranges and tangerines[J]. **Pesticide Science** 1993, 39(4): 319-323.
- [4] FELIX H, CARMEL V, MARIA L, et al. Rapid determination of fosetyl-aluminum residues in lettuce by liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry[J]. **Journal of AOAC International** 2003, 86(4): 832-838.
- [5] JAN P, JANA H, KATERINA H, et al. Potential of liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation tandem mass spectrometry for determination of fosetyl-aluminium residues in dried hops[J]. **Czech Journal of Food Sciences** 2004, 22(1): 24-28.
- [6] GIORDANO R, CIARALLI L, CIPROTTI M, et al. Applicability of high-performance ion chromatography (HPIC) to the determination of fosetyl-aluminum in commercial formulations[J]. **Microchemical Journal** 1995, 52(1): 68-76.
- [7] HOOIJSCHUUR E. Potential of microcolumn liquid chromatography and capillary electrophoresis with flame photometric detection for determination of polar phosphorus-containing pesticides[J]. **Chromatographia** 2001, 54(5/6): 295-301.
- [8] 吴飞燕, 贾之慎, 朱岩. 离子色谱电导检测法测定酒中的有机酸和无机阴离子[J]. **浙江大学学报: 理学版**, 2006, 33(3): 312-315.

WU Fei-yan, JIA Zhi-shen, ZHU Yan. Determination of organic acid and inorganic anion by suppressed electric conductance ion chromatography[J]. **Journal of Zhejiang University: Science Edition** 2006, 33(3): 312-315.

(责任编辑 涂红)