

高效液相色谱法定量测定新型杀虫剂——甲氰菊酯

张颖梅 陈惠麟 于振远 郭和夫

(中国科学院大连化学物理研究所, 116021)

甲氰菊酯(Fenpropathrin)是一种人工合成的广谱和高效的拟除虫菊酯类杀虫剂^(1,2)。它的化学名称为 α -氰基-3-苯氧基苯甲基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯。由于它对螨类高活性,对温血动物低毒等特点,自1976年以来,作为第三代杀虫剂正日益引起世界各国的重视。有关甲氰菊酯的高效液相色谱(HPLC)分析国外文献已有报道⁽³⁾。本文报道我们研究成功的甲氰菊酯反相高效液相色谱测定法。采用国产 YWG-CH 色谱柱,用甲醇和水的混合溶液为移动相,以紫外响应值测定甲氰菊酯及其制剂中有效成份含量。采用外标、内标法分别对甲氰菊酯纯样、合成产物及其乳油制剂中甲氰菊酯含量进行分析测定,结果表明两种定量方法都十分有效。其标准偏差在 0.9 以内,变异系数不大于 1.5%。

实 验 部 分

(一) 仪器: 西德 BIOTRONIK3020 型液相色谱仪,包括 UV-3030 型波长可调紫外检测器; Rheodyne7125 型六通定量进样阀; C-R1B 型色谱数据处理机。

(二) 样品与试剂: 实验室合成的甲氰菊酯系棕黄色粘稠液体、用甲醇经四次重结晶得到纯度为 99.0% 的甲氰菊酯白色结晶,熔点 49.0~50.0℃。其它试剂均为分析纯。水为二次蒸馏水,移动相在使用前均经超声脱气。

(三) 色谱条件: 色谱柱 YWG-CH Φ 5 \times 200mm 不锈钢色谱柱,移动相为甲醇:水=85.15(v/v),流速:1ml/min,柱温为 20—25℃,检测波长为 276nm。

实 验 结 果

(一) 外标定量方法

用分析天平称取甲氰菊酯纯样并用甲醇配制成标准溶液,在选定色谱条件下进行测量,结果表明,当甲氰菊酯进样量为 0.16—1.60 μ g 时,峰面积与进样量线性相关。直线回归方程为 $y=4.3352x+0.1325$,相关系数为 0.9997。最低检出限为 0.02 μ g。

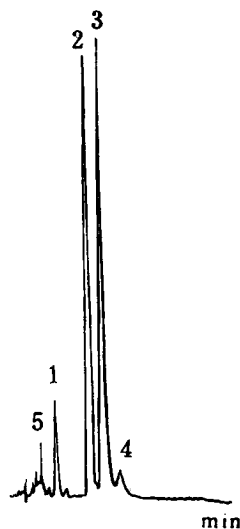


图 1 合成甲氰菊酯产品典型的 HPLC 谱图

峰号: 1. 苯氧基苯甲醛; 2. 三苯基膦; 3. 甲氰菊酯; 4.5. 未知产物。

(二) 内标定量方法

用上述标准溶液加入一定量的三苯基膦内标,在上述色谱条件下进行测定,求得定量校正因子 f 值。再在相同条件下注射待测样品,按下

式计算待测样品中甲氰菊酯的百分含量:

$$\text{甲氰菊酯}\% = f \times (A_i / A_s) \times (W_s / W) \times 100\%$$

式中 A_i 和 A_s 分别为甲氰菊酯和内标的峰面积, W_s 和 W 为内标和样品的重量。

(三) 合成甲氰菊酯产品的定量测定

合成甲氰菊酯产品典型的 HPLC 谱图如图 1 所示。内标和外标法测定合成甲氰菊酯产品的结果列于表 1。

表 1 合成甲氰菊酯产品的 HPLC 定量测定结果

合成甲氰菊酯产品含量 (%)							
样 品	S_1	S_2	S_3		S_1	S_2	S_3
外 标 法	58.0	67.0	78.8	内 标 法	57.3	66.9	78.5
	57.5	67.2	77.3		59.2	67.9	77.5
	57.3	65.6	79.3		58.0	65.8	79.4
	58.0	66.3	79.0		58.6	66.4	79.0
	59.2	65.5	79.4		59.4	66.3	79.5
平均值 \bar{x}	58.0	66.3	78.8	\bar{x}	58.5	66.7	78.8
标准偏差 S、D	0.74	0.78	0.85	S、D	0.87	0.80	0.82
变异系数 CV%	1.3	1.2	1.1	CV%	1.5	1.2	1.0

表 1 表明无论外标或内标法, 在选定色谱条件下, 合成甲氰菊酯产品定量测定的标准偏差均小于 0.9, 变异系数小于 1.5%, 二种定量分析方法的结果是十分一致的。

(四) 乳油制剂中甲氰菊酯含量的测定

甲氰菊酯农药作为商品出厂时, 需要配制成甲氰菊酯乳油。甲氰菊酯乳油制剂典型的 HPLC 谱图如图 2 所示。

在选定的 HPLC 条件下, 对甲氰菊酯乳油制剂的定量分析表明, 乳化剂的存在并不影响本方法对甲氰菊酯有效成份的测定 (见表 2)。

讨 论

(一) 在甲氰菊酯的化学结构中, 含有一个不对称碳原子, 因而存在一组对映异构体。本法选定的色谱柱虽不能分离对映异构体, 但能把有效成份和杂质分离, 通常实验室合成的甲氰菊酯为外消旋体混合物, 因此, 测定的是甲氰菊酯总含量。

(二) 当用外标法进行定量测定时, 要求液相色谱操作条件稳定、样品进样量应控制在线性范围内。

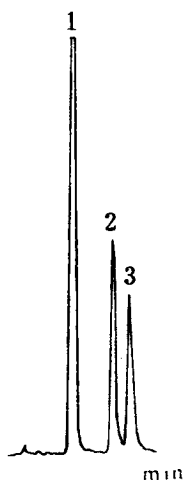


图 2 甲氰菊酯乳油制剂典型的 HPLC 谱图

1. 乳油溶剂; 2. 三苯基膦; 3. 甲氰菊酯

表 2 乳油制剂中甲氰菊酯含量的测定

配制量 (%)	测定量 (%)					\bar{x}	S、D	CV%
5.42	5.41	5.43	5.42	5.47	5.40	5.43	0.03	0.5
19.67	19.83	19.90	19.81	19.90	19.60	19.80	0.12	0.6

(三) 采用内标法测定甲氰菊酯及其它产物的定量校正因子, 应随时加以校正, 否则方法误差将会增加。

(四) 谱图中其它未知付产物, 有待进一步定性确定, 但实验结果表明, 这些合成付产物的存在并不影响定量分析结果。

参 考 文 献

(1) T. Matsuo, N. Itaya, Y. Okuno, T. Mizutani and N. Ohno, Japan Patent, 51-5450 (1976). C.A., 78, 84072w (1973).
 (2) M. Matsui, Nippon Nogeikagaku Kaishi, 52, 51 (1978).
 (3) S. Sakaue, T. Nara, M. Horiba and S. Yamamoto, Agric. Biol. Chem., 46(8), 2165 (1982).

(收稿日期: 1989 年 6 月 28 日)

Quantitative Determination of the Content of Fenprothrin in Synthetic Product by High Per-

formance Liquid Chromatography Zhang Yingmei, Chen Hulin, Yu Zhenyuan and Guo Hefu Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica

Fenprothrin is a new synthetic pyrethroidal insecticide which possesses high activity against various species of insect pests. A high performance liquid chromatographic method for quantitative determination of the content of fenprothrin in synthetic product was developed in this paper. Using a home-made column of YWG-CH and a mixture of methanol and water (85:15 v/v) as the mobile phase and monitoring at 276 nm, it was found that both calibration curve and internal standard (taking triphenyl phosphine as an internal standard) methods are very effective. In both cases the standard deviation is less than 0.9 and the coefficient of variation is less than 1.5%. Also it is demonstrated that the method is effective for quantitative determination of the content of fenprothrin in the emulsified form.

高 效 液 相 色 谱 法
应用于 D-葡萄糖酸- δ -内酯的水解研究

刘允毅 苏克曼 朱明华 郑其庚

(华东化工学院分析测试中心, 上海, 201107) (上海市化工局)

D-葡萄糖酸- δ -内酯能水解生成 D-葡萄糖酸及少量 D-葡萄糖酸- γ -内酯, 其水解反应式为: