

◆ 农药分析 ◆

离子色谱法测定灭多威中的盐酸羟胺

徐 晨^{1,2}

(1. 苏州出入境检验检疫局 检验检疫综合技术中心, 江苏苏州 215104 2. 苏州华博日化品检测服务有限公司, 江苏苏州 215104)

摘要:建立了离子色谱-柱后衍生测定灭多威中痕量盐酸羟胺的新方法。样品经净化后,采用IonPac CS16离子交换色谱柱、安培检测器检测,外标法定量。结果表明:盐酸羟胺在0.02~1.0 mg/L质量浓度范围内,线性关系良好,线性相关系数为0.999 8。方法回收率为95.3%~98.1%,相对标准偏差均小于3%。检出限(信噪比3)为2.5 $\mu\text{g/L}$ 。该方法简便,灵敏度高,无杂质干扰,前处理简便,可用于灭多威中痕量盐酸羟胺的测定。

关键词:离子色谱;安培检测器;盐酸羟胺;灭多威

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2017.01.009

Determination of Hydroxylamine Hydrochloride in Methomyl by Ion Chromatography

XU Chen^{1,2}

(1. Comprehensive Technology Center of Suzhou Entry and Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangsu Suzhou 215104, China; 2. Suzhou Huabo Daily Chemicals Testing & Service Co., Ltd., Jiangsu Suzhou 215104, China)

Abstract: An ion chromatographic method for determining of hydroxylamine hydrochloride in methomyl was developed with post-column derivation and ampere detector. The sample was cleaned up, separated on an analytical column IonPac CS16, then analysed by external standard method. The results showed that at the concentration of 0.02-1.0 mg/L, the calibration curves were linear with the correlation coefficient of 0.999 8. The recoveries of the method were 95.3%-98.1% with the related standard deviations less than 3%. The detection limit was 2.5 $\mu\text{g/L}$ for hydroxylamine hydrochloride. The method was simple, effective, sensitive and selective. It was suitable for the determination of hydroxylamine hydrochloride in methomyl.

Key words: ion chromatography; ampere detector; hydroxylamine hydrochloride; methomyl

盐酸羟胺是一种重要的有机合成中间体,在医药、农药等领域有着广泛的用途。灭多威属于氨基甲酸酯类农药,其杀虫效果好,杀虫谱广,但毒性高,对生态环境产生不小的影响^[1-2]。盐酸羟胺具有遗传毒性,对多种生物体均具有致突变性^[3]。而盐酸羟胺是合成灭多威的常用原料,其含量的测定对于保证农药质量,减小对生物的危害等具有重要意义。目前,测定盐酸羟胺的方法主要有酸碱滴定法^[4]、光谱法^[5]、共振光散射法^[6]、分光光度法^[7-9]等。上述测定方法操作繁琐,特异性不够,共存离子容易对测定产生干扰,且灵敏度低,难以满足农药中微量盐酸

羟胺测定的实际需要。

本文建立了离子色谱-柱后衍生安培检测器测定灭多威中盐酸羟胺的方法,利用经阳离子交换色谱柱分离,碱性条件下盐酸羟胺在电极表面发生氧化还原反应引起的电流变化,进而测定盐酸羟胺的含量。该方法样品处理简单,灵敏度高,重现性好,特异性强,适用于药物中痕量盐酸羟胺的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS3000离子色谱仪(配安培检测器)、

收稿日期:2016-08-08;修回日期:2016-08-21

作者简介:徐晨(1988—),女,江苏省苏州市人,硕士。研究方向:农药产品分析方法。E-mail: xuchen_198808@163.com

RP-C₁₈预处理柱、IonPac CS阳离子交换色谱柱(250 mm × 5 mm),美国戴安公司;Chromeleon色谱工作站;Direct Q超纯水仪,美国Millipore公司;KQ3200E型超声仪,昆山市超声仪器有限公司。

盐酸羟胺(99.99%),阿拉丁试剂;灭多威(methomyl, 100 mg/L),AccuStand公司。其它试剂均为优级纯。

1.2 实验步骤

1.2.1 标样溶液的配制

准确称取盐酸羟胺适量,用40%甲醇水溶液稀释成10 mg/L的溶液作为标样储备液。

分别移取上述储备液0.2, 2, 4, 6, 8, 10 mL,置于100 mL容量瓶中,用40%甲醇水溶液定容至刻度,配成质量浓度为0.02, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mg/L的标样溶液。

1.2.2 试样溶液的制备

称取灭多威0.1 g至10 mL容量瓶中,加4 mL甲醇超声溶解后,用水定容至刻度,混匀。溶液过活化的RP-C₁₈预处理柱(活化方法:先注入15 mL甲醇,再注入10 mL水),取接收液进样分析。

1.2.3 色谱条件

色谱柱:Dionex IonPac CS16分离柱(250 mm × 5 mm);柱温:30℃;淋洗条件:等度洗脱,采用30 mmol/L甲基磺酸水溶液,流速为1.0 mL/min;柱后补液用300 mmol/L氢氧化钠水溶液,流速为0.3 mL/min;安培检测器采用Au为工作电极,Ag/AgCl为参比电极,波形为Carbohydrates,进样量为25 μL。外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 实验条件考察

2.1.1 安培检测器测定条件的考察

安培检测器是一种专属性检测器,常用于测定那些在外加电压下能够在工作电极上发生氧化还原或者还原反应的物质^[10]。在特定的电位下,盐酸羟胺在金电极上发生氧化还原反应,记录电流变化,可以达到含量测定的目的。

安培检测器需要在碱性环境下分析活性羟基,因此本实验在经分离柱分离后,采用柱后补液碱化的方法,使淋洗液呈碱性。

2.1.2 淋洗液浓度和柱后补液浓度的优化

实验分别采用20 mmol/L、30 mmol/L、40 mmol/L甲基磺酸水溶液为淋洗液,柱后补液统一采用300 mmol/L氢氧化钠,调节柱后补液的流速以中和淋洗

液使其呈碱性(pH值>10)。结果显示,甲基磺酸浓度越高,盐酸羟胺的保留时间越短,检测限降低。综合检测限和保留时间这两种因素,最终选择以30 mmol/L甲基磺酸水溶液为淋洗液,流速为1.0 mL/min,柱后补液为300 mmol/L氢氧化钠,流速为0.3 mL/min。色谱图见图1~图2。

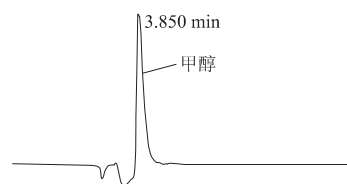


图1 试样色谱图

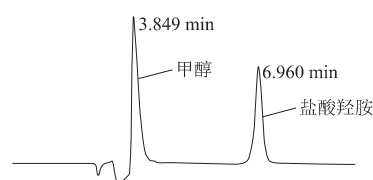


图2 试样中加入盐酸羟胺的色谱图

2.2 方法的线性关系及检测限

按1.2.3色谱条件测定盐酸羟胺标样工作液,以峰面积(y)对质量浓度(x)进行线性回归。得线性方程为 $y=7.457x+0.4966$,线性相关系数为0.9998。盐酸羟胺在0.02~1.0 mg/L质量浓度范围内,线性良好。以信噪比为3计,盐酸羟胺的检出限为2.5 μg/L。

2.3 方法的精密度

对0.6 mg/L的标样溶液连续测定7次。根据保留时间计算得相对标准偏差为0.1%,峰面积的相对标准偏差为1.4%(n=7)。说明方法的重现性较好,符合微量分析的要求。

2.4 加标回收率

在试样溶液中分别加入低、中、高3种不同浓度的盐酸羟胺溶液,按1.2.3中色谱条件测定,计算回收率,结果见表1。样品中盐酸羟胺的回收率为95.3%~98.1%,RSD均小于3%。方法满足药物中痕量盐酸羟胺的测定。

表1 盐酸羟胺的加标回收率(n=9)

浓度水平	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
低	0.2	95.3	2.9
中	0.6	98.1	1.8
高	1.0	97.8	2.4

2.5 实际样品测定

按1.2.2中方法对3批灭多威样品进行处理,在(下转第40页)

2.3 分析方法的精密度

在上述色谱操作条件下对同一个样品进行5次平行测定。测得噻虫嗪的标准偏差为0.056,变异系数为2.68%,噻唑磷的标准偏差为0.14,变异系数为1.35%(见表1)。可见该方法的精密度能满足定量分析要求。

表 1 12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂精密度测定

有效成分	质量分数/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
噻虫嗪	2.17	2.09	0.056	2.68
	2.02			
	2.11			
	2.09			
	2.06			
噻唑磷	10.57	10.38	0.140	1.35
	10.39			
	10.28			
	10.45			
	10.21			

2.4 分析方法的准确度

为了考察分析方法的准确度,测定了产品的回收率。在已知含量的12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂中加入一定量的噻虫嗪、噻唑磷标样,按上述色谱操作条件进行测定,计算回收率。测得噻虫嗪平均回收率为100.05%,噻唑磷平均回收率为99.74%(见表2)。

3 结论

综上所述,本文提出的12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂中有效成分质量分数的测定方法,具有较高的准

确度和精密度,并且操作简便、快速,是进行产品检测的理想方法。

表 2 12%噻虫嗪·噻唑磷颗粒剂准确度测定

有效成分	理论值/mg	测定值/mg	回收率/%	平均回收率/%
噻虫嗪	8.96	9.03	100.78	100.05
	9.03	8.96	99.22	
	9.05	9.21	101.77	
	9.01	8.97	99.56	
	9.08	8.98	98.90	
噻唑磷	44.28	44.26	99.95	99.74
	44.68	44.16	98.84	
	44.82	44.58	99.46	
	44.57	44.53	99.91	
	44.91	45.16	100.56	

参考文献

- [1] 程霞, 亦冰. 第二代新烟碱类杀虫剂噻虫嗪的开发 [J]. 世界农药, 2001, 23 (4): 17-25.
- [2] 陶贤鉴, 黄超群, 罗亮明. 新一代烟碱类杀虫剂——噻虫嗪的合成研究 [J]. 现代农药, 2006, 5 (1): 11-13.
- [3] 刘长令. 世界农药大全: 杀虫剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 813-814.
- [4] 孙宁宁, 孙克, 张敏恒. 噻虫嗪分析方法评述 [J]. 农药, 2012, 51 (11): 855-857.
- [5] 蔡翠玉, 马丽娟, 石立红, 等. HPLC法测定10%噻唑磷颗粒剂含量 [J]. 煤炭与化工, 2013, 36 (2): 140-141.
- [6] 刘秀明, 刘玉法, 刘自友, 等. 气相色谱法测定噻唑磷的含量 [J]. 农药, 2009, 48 (11): 39-40. (责任编辑: 柏亚罗)

(上接第 37 页)

1.2.3 色谱条件下进行测定, 外标法定量。结果显示, 3批灭多威样品中均未检测到盐酸羟胺。本方法盐酸羟胺的最低检测浓度为0.2 mg/kg。

3 结论

通过实验, 建立了离子色谱-柱后衍生安培检测器测定灭多威中盐酸羟胺的方法。本方法快速、准确, 选择性好, 样品处理简单, 灵敏度高, 可用于灭多威中痕量盐酸羟胺的测定。

参考文献

- [1] 陈燕玲. 2014年世界杀虫剂市场概况 [J]. 现代农药, 2016, 15 (2): 1-7.
- [2] Kuster E, Altenburger R. Suborganismic and Organismic Effects of Aldicarb and Its Metabolite Aldicarb-sulfoxide to the Zebrafish Embryo (*Danio rerio*) [J]. Chemosphere, 2007, 68 (4): 751-760.

- [3] 马华智, 廖明阳, 王治乔. 羟胺及盐酸羟胺的遗传毒性 [J]. 中国公共卫生学报, 1996, 15 (2): 126-128.
- [4] 俞元龙, 聂善文. 盐酸羟胺含量测定法 [J]. 医药工业, 1987, 18 (8): 360-361.
- [5] 黄薇. 光谱法测定盐酸羟胺含量的研究 [J]. 内蒙古师范大学学报: 自然科学 (汉文) 版, 2004, 33 (2): 184-185.
- [6] 表明华. 共振光散射法测定盐酸羟胺 [J]. 光谱实验室, 2012, 29 (4): 2099-2101.
- [7] 马卫兴, 刘文明. 盐酸羟胺的分光光度测定法 [J]. 中国医药工业杂志, 1993, 24 (7): 315-316.
- [8] 杨明, 杨丰科. 盐酸羟胺的间接分光光度法测定 [J]. 分析测试学报, 1999, 18 (3): 64-66.
- [9] 李京雄, 温欣荣, 吴秀萍. 磷钼酸铵分光光度法测定盐酸羟胺 [J]. 分析试验室, 2013, 32 (3): 86-87.
- [10] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 76-154. (责任编辑: 顾林玲)