

气相色谱直接测定萘乙酸及苯氧乙酸类农药

林润国

(广西化工研究所, 南宁, 530001)

萘乙酸是一种植物生长调节剂,用于谷类作物增产显著,对果树、棉花、茄类蔬菜等多种作物都有一定的使用效果。苯氧乙酸类农药用途也很广,不但可作植物生长调节剂,还可用作除草剂。对酸类农药的含量分析,以往多采用酸碱滴定法^[1],该法既不能排除杂质的干扰,也不能区别产品的真伪。使用气相色谱法可避免上述缺点,但有关方法离不开衍生处理步骤^[2,3]。不少衍生试剂有毒;衍生操作较复杂,易给测定结果带来较大误差。如能不用衍生处理就直接作气谱测定,将会使这类农药的含量分析更为实用方便。笔者在这方面作了探讨,在萘乙酸及对-氯苯氧乙酸(简称PCPA)、2,4-二氯苯氧乙酸(简称2,4-D)、2-甲基-4-氯苯氧乙酸(简称2甲4氯)的气相色谱直接测定上获得了成功。本法已应用于有关农药单组分或混合(PCPA与2,4-D)制剂的定量分析。

实验部分

(一)仪器 SP3400型气相色谱仪,氢焰检测器。SP4290M色谱数据处理机。

(二)色谱柱 长1m内径2mm玻璃或不锈钢柱,内充5%新戊二醇己二酸聚酯+1%磷酸/Chromosorb GAW DMCS(粒径0.18~0.25mm)。

(三)色谱操作条件 柱温230℃,汽化检测260℃;载气氢气流量35ml/min,尾吹氮气40ml/min,氧气120ml/min;进样量1~2μl。

(四)试剂 丙酮(用作溶剂)、乙醚,分析纯;内标(邻苯二甲酸二壬酯)溶液:40.00mg/ml。农药标准贮备溶液:50.00mg/ml;标准工作溶液:四个10ml容量瓶中分别加入农药标准贮备溶液0.50、1.00、2.00及4.00ml,各加内标溶液2.00ml,加丙酮至刻度,配成浓度各为2.50、5.00、10.00及20.00mg/ml的标准工作溶液系列。

(五)样品测定 酸类样品直接称样0.1~0.2g置于10ml容量瓶中,加2.00ml内标溶液,加丙酮至刻度,摇匀后取上层清液作气相色谱分析。如果是有关酸的盐类,称样1~2g溶于适量蒸馏水中,加1:

1盐酸1~2ml酸化后用乙醚萃取二至三次,合并萃取液定容至25ml后,移取2.00ml至10ml容量瓶中,加入内标溶液2.00ml,加丙酮至刻度摇匀后作气相色谱分析。在同一色谱条件下分析样品溶液及标准工作溶液后,分别测出各溶液相应色谱图中农药峰面积(A_i)与内标峰面积(A_s)的比值,用内标工作曲线法测定样品含量。

结果与讨论

(一)萘乙酸及苯氧乙酸类农药的气相色谱直接测定法未见报道。而用作食品防腐剂的山梨酸及苯甲酸的气相色谱分析,近年已多采用非衍生法^[4,5]。萘乙酸、苯氧乙酸与苯甲酸同为芳族一元羧酸,理化性质相近,应能在类似条件下进行气相色谱直接测定。

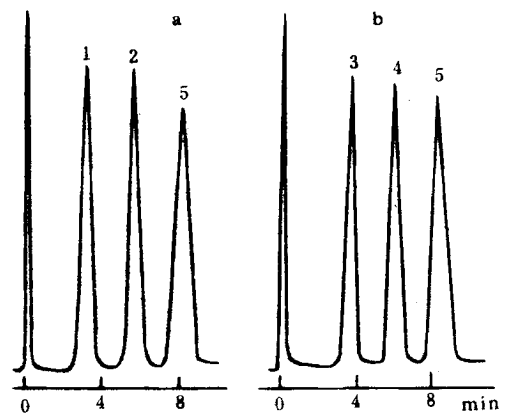


图1 试验农药的气相色谱图

1. PCPA, 2. 2,4-D, 3. 2甲4氯,

4. 萘乙酸, 5. 邻苯二甲酸二壬酯。

如用常规色谱柱作有关酸类的气相色谱分析也能出峰,但因拖尾严重而无法定量。解决这个问题的重要途径是在固定相中加入适量磷酸或其他适宜的高沸点有机酸类。笔者曾试用5%SE-30+1%磷酸作固定液分析有关物质,虽然拖尾现象大大减轻,但这些强极性的酸类在此非极性柱上保留时间很短,

因而相互之间难以分离。改用极性固定液则分离效果较好,但试验的几种酸要在较高柱温下才能出峰,故在常用于有机酸分析的聚酯类固定液中,选取最高使用温度达 240℃ 的新戊二醇二酸聚酯作固定液,并加磷酸作减尾剂。为减少固定液的流失,宜选用 1m 以下的短柱,以便降低柱温,并使用氢作载气,以减少气相传质阻力实现快速分析。在本文测定条件下,所试验的四种酸均能得到较尖锐对称的色谱峰,而且各组分及内标物的保留时间均低于十分钟。

(二)表 1 给出了四种酸性农药用峰面积比或峰高比测定的内标工作曲线的回归方程,它们的相关系数都很接近 1.0,表明各工作曲线都有良好线性。但用峰高比测定的回归方程的截距值较大,如用单点校正法测定样品含量就会带来较大误差。使用峰面积比工作曲线法进行有关样品定量分析的结果见表 2。样品平行测定数次其变异系数 ≤ 1.9%。可见

本法能满足酸性农药含量测定的要求,是一种简便可行的方法。

表 1 四种酸性农药内标工作曲线的回归方程

测定方式	农药名称	内标工作曲线的回归方程	相关系数
峰面积比	PCPA	$A_i/A_s = 0.1020C - 0.0467$	1.0000
	2,4-D	$A_i/A_s = 0.08987C - 0.0284$	1.0000
	2甲4氯	$A_i/A_s = 0.07265C + 0.0641$	0.9996
	萘乙酸	$A_i/A_s = 0.1544C - 0.0444$	0.9989
峰高比	PCPA	$h_i/h_s = 0.2191C + 0.2248$	0.9994
	2,4-D	$h_i/h_s = 0.1570C - 0.1510$	0.9994
	2甲4氯	$h_i/h_s = 0.2341C - 0.1181$	0.9996
	萘乙酸	$h_i/h_s = 0.3459C - 0.4780$	1.0000

注:表中 A_i/A_s 为农药峰面积与内标峰面积的比值, h_i/h_s 为农药峰高与内标峰高的比值, C 为农药含量(mg/ml)。

表 2 有关农药制剂含量分析结果

样品编号	测定项目	测定值(%)	平均值(%)	标准偏差(%)	变异系数(%)
1	PCPA	32.72, 33.05, 31.50, 32.89	32.54	0.61	1.9
	2,4-D	42.468, 42.43, 42.37, 42.56	42.51	0.12	0.28
2	2,4-D	53.96, 53.87, 54.30, 54.73	54.22	0.34	0.62
3	2甲4氯	11.53, 11.40, 11.33, 11.44	11.42	0.072	0.63
4	2甲4氯	55.23, 56.38, 54.23, 55.83	55.42	0.80	1.4
5	萘乙酸	78.92, 78.77, 79.25	78.98	0.20	0.25

参考文献

[1] 中国农科院植保研究所等编,《农药分析》,化学工业出版社,北京, P. 479, P. 539, 1988.
 [2] 化学工业部标准, HG2-1460-82, 2甲4氯钠.
 [3] 司宗兴等, 农药, (1), 12(1986).
 [4] B. K. Larsson, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 66(3), 775 (1983).
 [5] 陈贻文等, 色谱, 5(4), 238(1987).
 (收稿日期: 1991年7月28日, 修回日期: 11月23日)

Study on the Direct Determination of Naphthylacetic Acid and Phenoxyacetic Acids Pesticides by Gas Chromatography (GC) Lin Runguo, Guangxi

Institute of Chemical Industry, Nanning, 530001

This paper describes a method of the direct analysis of naphthylacetic acid and three phenoxyacetic acids (PCPA, 2,4-D, MCPA) by GC. This procedure was performed with a column packed with 5% neopentyl glycol adipate + 1% H₃PO₄/Chromosorb G AW DMCS, hydrogen carrier gas and FID. In the range of 2.5 to 20.0mg/ml pesticide concentrations, calibration curves were linear. It has been applied for the quantitative analysis of related pesticide formulation samples.

本刊《研究报告》栏征稿

本刊《研究报告》栏征稿, 欢迎大家投稿。《研究报告》栏刊载有利于国民经济发展的应用研究报告和基础理论论文, 要求文稿学术水平较高, 对促进色谱学科发展有重要意义, 文稿限五千字以内(包括图表等)。文稿录用后, 争取于八个月内发表。