

UDC 632.95 : 543.062

G 25



中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB 8204—87

喹 硫 磷 原 药 分 析 方 法

**Analytical methods of content for
quinalphos technical**

1987-09-17 发布

1988-05-01 实施

国 家 标 准 局 发 布

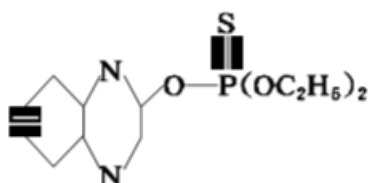
喹硫磷原药分析方法

Analytical methods of content for quinalphos technical

本标准适用于由 O,O-二乙基硫逐磷酰氯与 2-羟基喹噁啉合成的喹硫磷原药含量的测定。

有效成分:O,O-二乙基-O-[喹噁啉 2-基]硫逐磷酸酯。

结构式:



分子式: $C_{12}H_{16}N_2O_3PS$

分子量: 298.30 (1983 年国际原子量)

1 薄层-磷钼酸喹啉重量法(仲裁法)

1.1 方法提要

喹硫磷原药在石油醚+丙酮=5+1 为展开剂时,经过薄层分离后的喹硫磷在氧化剂作用下,有机磷被氧化成无机磷酸,在酸性条件下,磷酸与喹钼柠酮试剂作用生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀,此沉淀用重量进行测定,乘以换算系数,即可得出喹硫磷的含量。



1.2 试剂和溶液

硅胶 HF₂₅₄₊₃₆₆ 或 GF₂₅₄: 薄层层析用;

硫酸(GB 625—77): 分析纯;

高氯酸(GB 623—77): 分析纯;

硝酸(GB 626—78): 分析纯;

石油醚(HG 3—1003—76): 分析纯;

丙酮(GB 686—78): 分析纯;

钼酸钠(HG 3—1087—77): 分析纯;

柠檬酸(HG 3—1108—81): 分析纯;

喹啉(沪 Q/HG 2—212—65): 分析纯;

钼酸钠-高氯酸-硫酸溶液: 称取 35 g 钼酸钠溶于 150 ml 水中,缓缓加入 250 ml 浓硫酸,冷却后加入 70%~72%高氯酸 200 ml,摇匀备用。

喹钼柠酮溶液配制:

溶液 I: 称取 70 g 钼酸钠溶于 150 ml 蒸馏水中。

溶液 II: 称取 60 g 柠檬酸溶于 85 ml 浓硝酸和 150 ml 蒸馏水中。

溶液Ⅲ：在不断搅拌下缓缓将溶液Ⅰ加到溶液Ⅱ中。

溶液Ⅳ：量取 5 ml 喹啉溶于 35 ml 浓硝酸和 100 ml 蒸馏水的混合液中。

缓缓将溶液Ⅳ加入溶液Ⅲ中，混合搅匀放置过夜，过滤，收集滤液，加入 280 ml 丙酮，用蒸馏水稀释至 1 L，摇匀备用。

展开剂：石油醚+丙酮=5+1(使用前现制备)。

1.3 仪器

层析缸；

干燥器；

层析玻璃板：200 mm×200 mm；

1 ml 注射器(配 4 号针头)；

刮刀；

500 ml 抽滤瓶；

30 ml 4 号玻璃砂芯漏斗；

30 ml 4 号玻璃砂坩埚；

254 nm 紫外灯。

1.4 测定步骤

1.4.1 薄层板的制备

称取 5 g 硅胶 HF₂₆₄₊₃₆₆(或 GF₂₆₄)于 50 ml 小烧杯中，加入 14 ml 蒸馏水(视每批硅胶质量可适当增减)均匀地搅拌成糊状，立刻倒在清洁、干燥的层析玻璃板上，并轻轻地振动，使硅胶在板上分布均匀无气泡，置板于水平处(在红外灯下或室温下固化)晾干，放于 100℃烘箱中活化 1 h 稍冷后取出，贮存于干燥器中备用。

1.4.2 薄层分离与测定

取一块已活化好的薄层板，用 1 ml 注射器吸取适量喹硫磷原药，用差减法称取约 0.1 g(精确至 0.2 mg)在离薄层板底边 2.5 cm 处成直线状点样(点样线两端离两边各 1.5 cm)，风干除去溶剂后，置于盛有展开剂的层析缸中展开(薄层板浸入溶剂约 1 cm)，当溶剂前沿上升到距点样线约 12 cm 时，把板取出，放入通风橱中，在红外灯下(不超过 40℃)，使溶剂挥发，在紫外灯下，用针尖划出喹硫磷的谱带的轮廓($R_f \approx 0.72$)，用刮刀将喹硫磷谱带的硅胶刮入 30 ml 玻璃砂漏斗中，并用少量丙酮湿润过的滤纸擦洗玻璃板，把滤纸放入玻璃砂漏斗中。将玻璃砂漏斗连接克氏烧瓶及减压装置，用丙酮洗涤，抽滤 5~6 次，每次 5~6 ml，然后把克氏烧瓶浸入热水中，把丙酮蒸发干。

取下克氏烧瓶，置于通风橱内，加入 10 ml 浓硝酸，10 ml 钼酸钠、高氯酸、硫酸混和液，加热待大量冒出白烟后，取下冷却至室温，将溶液转入 40 ml 烧杯中，加 1+1 硝酸 10 ml，加热至沸再加入 50 ml 喹钼柠酮溶液，加热至微沸取下，用恒重的 30 ml 4 号玻璃砂坩埚减压过滤，用水洗涤沉淀 8~10 次，将玻璃砂坩埚置于 180℃烘箱中烘 45 min，取出放入干燥器中，冷却至室温称至恒重。

按式(1)计算样品中喹硫磷的百分含量 X_1 (重量比)：

$$X_1 = \frac{m_1 \times 0.1349}{m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： m_2 ——称取喹硫磷原药重量，g；

m_1 ——称得磷钼酸喹啉沉淀量，g；

0.1349——磷钼酸喹啉换算为喹硫磷的系数。

1.5 方法偏差

本方法的平行偏差不应大于 1.0%。

2 气相色谱法

2.1 方法提要

样品用丙酮溶解,以正二十一烷为内标,5%QF-1+3%DC-200 混合固定液涂于 Chrom Q 上为柱填充物,采用氢火焰离子化检测器,对喹硫磷进行分离和测定。

2.2 试剂

丙酮(GB 686—78):分析纯;
三氯甲烷(GB 682—78):分析纯;
色谱固定液:QF-1 和 DC-200;
担体:Gas chrom Q(60~80 目);
内标物:正二十一烷(没有与喹硫磷分离不开的杂质);
喹硫磷标准品:含量大于 98.0%。

2.3 仪器

气相色谱仪:氢火焰离子化检测器,并能配备玻璃柱。
记录仪或积分仪。
色谱柱:长 80 cm、内径 2~3 mm,聚四氟乙烯管或玻璃柱。
微量注射器:10 μ l。

2.4 色谱柱制备

2.4.1 固定液的涂渍

称取约 20.0 g Gas chrom Q 担体放入 100℃烘箱中,烘 2h。称取 QF-1 1.00 g;和 DC-200 0.60 g,置于小烧杯中,在通风橱中用适量 1+1 丙酮和三氯甲烷混合溶剂(正好浸没要涂的全部担体)在水浴上完全溶解,将烘好的 10 g 担体一次倒入上述溶液中,轻轻搅拌,混合均匀,然后转入培养皿中,在红外灯下烘烤,使溶剂完全挥发,过筛,取 60~80 目。

2.4.2 色谱柱的填充

将色谱柱入口一端接玻璃小漏斗,另一端塞玻璃棉并用干净纱布包裹与真空泵连接,开启真空泵,从漏斗处徐徐加入已涂好的填充物,不断轻轻振动色谱柱,待填充物均匀紧密地填满后,取下漏斗,关闭真空泵,在入口端亦塞以玻璃棉。

2.4.3 色谱柱的老化

将色谱柱的入口端与色谱仪的汽化室相接,出口端先不接检测器,以 40 ml/min 的流速通载气,在柱温 250℃老化 24 h,然后降温,将柱出口端与检测器相接,待仪器基线平稳后,进行测定。

2.5 色谱操作条件

温度:柱室 190 \pm 2℃;汽化室 230℃;检测室 230℃。
气体流速:载气(N₂)140 ml/min;氢气 60 ml/min;空气 630 ml/min。
灵敏度:1 \times 10⁴。
纸速:5 mm/min。
喹硫磷保留时间约 457 s。
内标物保留时间约 370 s。

上述操作条件系典型操作参数。分析者可根据仪器的特点,对操作参数作适当调整,以获得最佳效果。

2.6 测定步骤

2.6.1 标准样品溶液的配制

称取 0.5 g(准确至 0.2 mg)标准样品置于 25 ml 容量瓶中用丙酮稀释至刻度,摇匀,再称取 0.32 g(准确至 0.2 mg)内标物置于另一个 25 ml 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,摇匀。

用吸液管从上述内标稀释液中吸取 2 ml,分别放入四个清洁的样品瓶中,再用吸液管从上述标准样品稀释液中吸取 1.5、2、2.5、3 ml,分别放入已装入内标稀释液的四个样品瓶中,摇匀。

2.6.2 样品溶液的配制

称取含喹硫磷约 0.5 g(准确至 0.2 mg)原药样品置于 25 ml 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度,摇匀,并用吸液管吸取 2.5 ml 置于样品瓶中,再用吸液管从 2.6.1 内标稀释液中取 2 ml 于该样品瓶中,摇匀。

2.6.3 气相色谱标准曲线的绘制

在 2.5 条件下,待仪器稳定后,进标准样品溶液各 1 μ l,测得标准品和内标的峰面积。以标准品与相应内标的质量比为横坐标,标准品与相应内标的峰面积比为纵坐标,绘出定量标准工作曲线(此工作曲线应经常进行校正)。

2.6.4 样品的测定

在 2.5 条件下,待仪器稳定后,进样品溶液 1 μ l,测定试样中喹硫磷对内标物质的峰面积。

2.6.5 计算

样品中喹硫磷百分含量 X_2 (质量比)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_s \cdot r}{m_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: r ——在标准曲线上查得喹硫磷对内标的质量比;

m_i ——称取喹硫磷样品量,g;

m_s ——称取内标(正二十一烷)量,g。

2.7 方法偏差

本方法平行偏差不大于 2.0%。

附加说明:

本标准由化学工业部沈阳化工研究院农药标准化技术归口单位归口。

本标准由四川省化工研究所负责起草。

本标准主要起草人余长清、吴邦弟、钟志清、赵正宏。