

75-78

第25卷 第6期
1997年12月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 25 No. 6
Dec. 1997①
乳油制剂中烟碱快速分析方法研究

王惠 高蓉 陈安良 张兴

(西北农业大学无公害农药研究服务中心, 陕西杨凌 712100)

摘要 在室温条件下,用 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液提取乳油制剂中的烟碱,提取液经分离、稀释后,直接用紫外分光光度法测定。结果发现,该方法对烟碱溶液进行测定的准确度与水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法基本一致,而对乳油样品测定的准确度和精密度均高于水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法,回收率在 95.0%~98.3% 之间。硫酸溶液的浓度以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜,硫酸溶液用量为烟碱摩尔数的 1.0~1.2 倍,提取液的分层时间及澄清程度与硫酸溶液加入量有关。

关键词 烟碱,乳油制剂,紫外分光光度计,硫酸提取,快速分析 杀虫剂
中图分类号 TQ453.307

继川楝素杀虫剂等植物性农药广泛应用之后,以烟碱为主要成分的杀虫剂又孕育着更大的应用潜力。烟碱源于烟草,有关烟草中烟碱的分析方法已有报道^[1~4]。但烟碱杀虫剂是乳油形式的液体,直接应用烟草样品的分析方法测定乳油中的烟碱含量时,因乳化剂等干扰致使测定结果有一定偏差,且操作复杂,费工费时。目前有关乳油制剂中烟碱的分析方法尚未见报道。本研究以硫酸溶液分离出乳油中的烟碱,直接稀释后进行紫外分光光度法测定,得到了较好的分析效果。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂

753B 型紫外分光光度计,上海分析仪器厂生产;60 mL 分液漏斗;含量 $\geq 98\%$ 的烟碱标准品,浓硫酸(分析纯)。

烟碱标准溶液:含烟碱标准品为 $96.46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的二甲苯溶液。

标准乳油制剂:以烟碱标准品配制成含烟碱 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的标准乳油制剂,其中含氯氰菊酯 $15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、油酸 $150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、乳化剂 $120 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,二甲苯作溶剂。

供试样品:烟碱含量 $\geq 10\%$ (相当于 $100 \text{ g}/\text{kg}$),西北农业大学无公害农药研究服务中心提供。

1.2 方法

取适量乳油制剂(含烟碱约 0.16 g)于 60 mL 分液漏斗中,加入浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸 1 mL,剧烈振荡后,静置分层。取下层液 $10 \mu\text{L}$ 放于 100 mL 容量瓶中,用 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液定容后,用紫外分光光度计分别在 259、236 和 282 nm 处测吸光值 A ,以下式计算百分含量:

收稿日期 1997-05-09
作者简介 王惠,女,1959年生,讲师

$$\text{烟碱}(\%) = \frac{1.059 \times \left(A_{259} - \frac{A_{236} + A_{282}}{2} \right) \times V_1}{343 \times W \times V_2} \times V_3$$

式中, A_{259} , A_{236} 和 A_{282} 分别为 259、236 和 282 nm 处的吸光值; V_1 为加入硫酸提取液的体积(mL); V_2 为用于比色的提取液体积(mL); V_3 为比色液体积(mL); W 为乳油制剂质量(g); 1.059 为校正系数, 343 为烟碱的比消光系数, 即 100 mL 溶液中含 1 g 烟碱时的吸光值。

2 结果与分析

2.1 方法准确度与精密度

用硫酸溶液提取-紫外分光光度法和水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法同时对标准烟碱溶液和标准乳油制剂中的烟碱含量、同一乳油制剂进行多次重复测定, 用本方法测定乳油样品中烟碱的回收率, 测定结果见表 1~3。

表 1 标准烟碱溶液和标准乳油制剂中烟碱的测定结果

样品名称	已知含量 (g · kg ⁻¹)	测定方法	实测含量 (g · kg ⁻¹)	测定次数 (次)	相对误差
标准溶液	96.46	(1)	95.1	3	1.4
		(2)	94.7	3	1.8
标准乳油	100.0	(1)	97.3	4	2.7
		(2)	104.1	4	3.9

注: 测定方法栏中(1)为硫酸提取-紫外分光光度法, (2)为水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法, 下同。

表 2 同一乳油样品 4 次测定的结果

测定方法	4 次重复测定结果(g · kg ⁻¹)				平均值 (g · kg ⁻¹)	标准差	变异系数 (%)
	1	2	3	4			
(1)	106.1	105.5	108.7	105.3	106.4	1.57	1.48
(2)	102.3	104.0	107.0	107.3	105.2	2.10	2.30

表 3 乳油样品中烟碱的回收率测定结果

添加量 (mg · g ⁻¹)	实测量 (mg · g ⁻¹)	回收率 (%)
54.1	51.7	95.6
75.0	72.4	96.5
89.0	85.5	96.1
100.0	98.3	98.3
112.0	106.4	95.0

由表 3 可见, 以硫酸溶液提取法对添加量为 54.1 g · kg⁻¹~112.0 g · kg⁻¹ 的乳油样品进行测定时, 回收率均在 95% 以上。对乳油制剂进行测定时, 本方法比水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法测定结果更接近真值(表 1), 且精密度高(表 2)。测定烟碱溶液中的烟碱含量时, 两种方法准确度基本一致(见表 1)。因此对于乳油样品中烟碱含量的测定, 选用硫酸溶液提取-紫外分光光度法比水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法更准确。

2.2 硫酸提取液浓度及加入量选择

取15份烟碱含量为 $100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准烟碱乳油各 1.6 g (准确至 0.001 g),分别选3种不同浓度的 H_2SO_4 溶液和5个不同加入量进行两因素全面试验,试验结果见表4及表5。可见在本实验条件下,加入硫酸浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,测定结果更接近于真值,分层时间最短,且下层液澄清程度最高。即 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度为最佳加入浓度。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下,加入量为 1 mmol 时,测定结果较准确。因此本实验选浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液 $1\text{ mL}(=1\text{ mmol}$ 加入量)为提取液。

表4 硫酸浓度及加入量对测定结果的影响

g/kg

加入量 (mmol)	浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	0.25	0.5	1.0
0.5	62.2	—	83.9
0.8	62.4	65.5	90.1
1.0	55.9	—	98.1
1.2	52.4	62.5	96.5
1.4	51.9	62.7	86.7

注:“—”表示分层不好,未测得数据。

表5 硫酸浓度与分层时间及澄清度的关系

硫酸浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	分层时间 (min)	下层液澄清程度
0.25	20	+
0.50	30	++
1.00	10	+++

注:“+”号增加表示澄清程度增加。

3 讨论

以烟碱为主要成分的乳油制剂是近年来出现的新产品,由于烟碱具高效杀虫和低残毒特性,应用前景广阔,但乳油中烟碱的分析方法尚未见报道。虽然烟草及香烟制品中烟碱的分析方法以水蒸汽蒸馏-紫外分光光度法准确度较高^[5],但此方法测定乳油样品时,由于部分乳化剂被蒸出使馏出液混浊,测定结果准确度降低,且此法需要水蒸汽蒸馏装置和在高温下操作等缺点。用硫酸溶液提取法测定乳油制剂中烟碱含量时准确度更高,且只需紫外分光光度计和常规玻璃仪器,设备简单,操作可在室温下进行,速度快,更适于工厂产品质量的检测。

在烟碱含量较高、氯氰菊酯含量较低的复配乳油中,由于两种有效成分的极性和挥发性差异较大,难于用统一色谱条件进行测定,用各自的测定方法时,需要两份试样分别处理,且高含量烟碱的存在往往影响小成分的薄层分离。本方法以硫酸溶液提取烟碱,对提取烟碱后的乳油相进行了氯氰菊酯的分离,无干扰,分离时间短,因此选硫酸溶液提取烟碱,达到了一举两得的效果。

本方法中用 $100\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的标准烟碱乳油 1.6 g ,恰好含 1 mmol 的烟碱,提取液浓度和加入量选择的结果是 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液 1 mL 为最佳量,这恰好是 1 mmol 的硫酸。由此可知,只要加入的提取液量与样品中的烟碱等量(摩尔数)时,回收率可达98%。

加入 1.2 倍的提取液时,回收率也达 96% (表 2)。因此只要控制好浓度 c 为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸提取液的加入量,可获得理想的分析结果。

本研究还表明,加入硫酸溶液的浓度不合适或加入量不等于 1 mmol 时,回收率低,甚至不易分层(或下层液不透明)。其原因为烟碱显碱性,与硫酸可形成硫酸烟碱盐而溶于水,使大量的烟碱从乳油相转入水相。由于在水相中存在烟碱盐与烟碱的平衡^[6],而在水相与油相间又存在烟碱的分配平衡,若加入的硫酸与样品中烟碱的量不相等时,酸碱反应不完全,于是水相的 pH 值不同,对两个平衡均产生影响,本方法是测定水相中烟碱的含量,因此测定结果会受影响。至于溶液中的 pH 值是否起主导作用,有待进一步研究。

致谢:植保系 97 届毕业生吕军民同学曾参与部分研究工作,特此致谢!

参 考 文 献

- 1 ISO/TC126, ISO2681:1992(E) 3rd ed. Tobacco and tobacco products-determination of alkaloid content spectrometric method. Switzerland; International Organization for Standardization (case postale 56, CH-1211 Geneve 20, Switzerland), 1992-09-01
- 2 魏国勤,杨 森. 烟碱的快速测定. 烟草科技, 1992(2):29
- 3 韩富根,焦桂珍,刘学芝等. 提取脱色法快速测定烟叶中烟碱的探讨. 烟草科技, 1993(3):19
- 4 白 鸽,杨国华. 对《提取脱色法快速测定烟叶中烟碱的探讨》提一点改进意见. 烟草科技, 1994(4):25
- 5 刘惠民,穆怀静,王 芳等. 烟草中烟碱的测定. 烟草科技, 1995(2):21
- 6 樊西惊,雷周印著. 无公害植物性杀虫剂. 西安:西北大学出版社, 1994

A Method to Determine Nicotine Content in Emulsion Concentrat

Wang Hui Gao Rong Chen Anliang Zhang Xing

(Research and Service Centre of Biorational Pesticide, Northwestern
Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract This paper reports an easy method to determine nicotine content in emulsion concentrate (E. C.) in room temperature. After the nicotine of E. C. is extracted using water solution of sulphuric acid (H_2SO_4 , $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), the extraction is diluted and determined with ultra-violet spectrophotometry. The method can get a recovery ratio of 95.0%~98.3%. This is a method with more accuracy and rapidity than the method of vapour distillation-UV spectrophotometry. Optimum concentration of sulphuric acid is $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the amount (mole number) of it used to extract nicotine is 1.0~1.2 times as much as that of nicotine in sample. The distribution speed and clarification degree of extraction phase are related to the amount of solution of sulphuric acid added.

Key words nicotine, UV spectrophotometer, sulphuric acid extraction, rapid analysis method