

油酸烟碱。氯氰乳油中主要成分的相互作用

王 惠 陈安良 王兴林 冯俊涛 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 以薄层层析法分离、薄层扫描定性、紫外分光光度法和气相色谱法定量相结合的方法探索了油酸烟碱。氯氰乳油中烟碱的主要存在形式和油酸的作用。结果表明,在二甲苯为溶剂的油酸烟碱。氯氰乳油制剂中,90% 以上的烟碱是以游离态形式存在的,油酸的作用主要是调节制剂 pH 值,抑制氯氰菊酯分离。

关键词 烟碱,氯氰菊酯,复配乳油,油酸烟碱

分类号 TQ 453. 307

质量分数为 29% 油酸烟碱。氯氰乳油,是西北农业大学无公害农药研究服务中心研制的一种以植物性物质为主要杀虫成分的复配杀虫剂,已取得国家农药登记并投入批量生产。研制该剂的理论依据是烟碱杀虫效率高、生效快、残毒低,将烟碱与氯氰菊酯适量复配后增效显著。但由于烟碱显碱性 ($\text{pH} = 8.1 \sim 10.1$)^[1],氯氰菊酯在碱性条件下易分解,根据农药混配原则,两者不能直接混配,因此设想加入一种酸来调节 pH 值。试验发现,在油酸存在时,以二甲苯作溶剂,将两者混配,不但药效稳定,而且氯氰菊酯分解率很低。然而油酸加入后,是否与烟碱发生中和反应而变为油酸烟碱,烟碱的主要存在形态和油酸的实际作用如何,是农药混配理论研究的重要问题。为此笔者进行了一些初步探索,现将研究结果报道如下。

1 材料和方法

1.1 试剂和仪器

甲醇、正己烷、油酸和二甲苯均为分析纯;烟碱标准品纯度 $\geq 98\%$;氯氰菊酯原油含量 940 g/kg;薄层板为自制 G₁₂₅₄ 硅胶板 (20 cm $\times$ 20 cm);层析缸 10 cm $\times$ 25 cm $\times$ 25 cm;显色剂为 ρ (磷钼酸) = 3% 的乙醇溶液;质量分数为 29% 油酸烟碱。氯氰乳油由西北农业大学无公害农药研究服务中心提供。所用仪器有:日本 CS-930 型薄层扫描仪;ZG-1 型三用紫外分析仪;岛津 UV-120-02 型紫外可见分光光度计;日立 163 型气相色谱仪。

1.2 试验方法

样品处理 以二甲苯作溶剂,分别配制 $k(\text{氯氰菊酯}) = 1.5\%$, $k(\text{烟碱}) = 10\%$, $k(\text{油酸}) = 15\%$ 的标准溶液,和 $k(\text{烟碱}) = 10\%$, $k(\text{油酸}) = 15\%$ 的混合溶液。将此 4 种溶液和质量分数为 29% 的油酸烟碱。氯氰乳油样品同时置于恒温箱,在 $(54 \pm 1)^\circ\text{C}$ 中热贮 14 d。

薄层分离 取热贮后的试样各 20 μL ,在同一薄层板的同一水平不同位置处点样,重

收稿日期 1998-03-12

课题来源 国家“九五”攻关项目, 96-005-01-12-02

作者简介 王惠,女,1959 年生,讲师

复点板 3 块, 分别在装有正己烷、甲醇和正己烷+ 甲醇 (2: 1) 展开剂的层析缸中展开 (每板用一种展开剂展开)。展开后的薄层板先在三用紫外分析仪上显色, 用铅笔划出紫红色^[2]斑点。再喷磷钼酸显色剂, 于 120℃ 烘箱中保持 5 min 左右, 划出蓝色^[3]斑点。与各标准溶液斑点的比移值 (R_f 值) 对照, 分别定出乳油中的已知和未知成分。

未知物的定性定量方法 用薄层扫描仪对未知物和烟碱的斑点分别进行紫外吸收扫描, 对比两者的吸收曲线, 确定未知物结构中是否含有烟碱的母体结构。若有, 取下两斑点, 用浓度为 0.025 mol/L 的 H_2SO_4 溶液洗脱, 并定容至 10 mL, 用紫外分光光度计在 259, 236 和 282 nm 处测吸光度 A , 计算两者的含量之比 (含量以烟碱计)^[4]。再将两比色液适当浓缩后分别点板, 在正己烷+ 甲醇 (2: 1) 中展开, 以磷钼酸溶液显色, 检验未知物中是否有油酸游离出来。

乳油中游离烟碱含量的分析 乳油样品用二甲苯稀释 10 倍后直接进样, 进行气相色谱分析, 外标法定量。色谱条件下: 2 m× 3 mm 内径玻璃柱, 内装质量浓度为 3% OV-101 / chromosorb Q, 柱温 125℃, 进样口和检测器 (FID) 温度为 180℃, N_2 流量 40 mL/min。

2 结果与分析

2.1 薄层分离

油酸+ 烟碱混合样和乳油样品分别在不同展开剂中展开后的薄层色谱图见图 1。

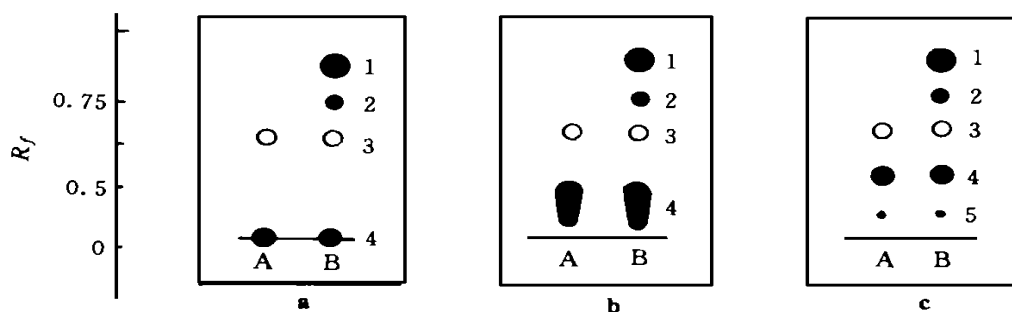


图 1 4 种溶液和乳油样品的薄层色谱图

A. 混合样; B. 乳油样品; 1~ 5. 分别为乳化剂、氯氰菊酯、油酸、烟碱和未知物

a. 正己烷作展开剂; b. 甲醇作展开剂; c. 正己烷+ 甲醇 (2: 1) 作展开剂

● 为紫外显色斑, ○ 为显色剂显色斑, · 为点样位置

由图 1 可见, 在本试验所选的 3 种不同条件下, 乳油样品中除含氯氰菊酯和乳化剂外, 其他斑点均与油酸和烟碱的混合样完全相同。可见乳化剂和氯氰菊酯与未知物的存在无关。因此本文以油酸和烟碱的混合样品讨论油酸和烟碱在乳油中的作用。

在非极性的正己烷展开剂中, 混合物中只有油酸和烟碱 (见图 1a); 而以甲醇作展开剂时, 烟碱严重斑拖尾, 尾上有一重叠物 (紫红色加深, 图 1b); 用正己烷+ 甲醇作展开剂时, 有一未知物分离 (图 1c)。可见在有甲醇存在的展开条件下可分离出一未知物。

2.2 未知物定性

由薄层显色试验发现, 未知物既有紫外吸收 (同烟碱), 遇磷钼酸又显蓝色 (同油酸)。

以浓度为 1.0 mol/L 时的 H_2SO_4 溶液萃取样品中的烟碱后,将油相进行薄层分离,未知物斑和烟碱斑同时消失。由此可初步推测该未知物为油酸烟碱。因为油酸烟碱是烟碱的弱酸盐,遇到强酸后会转化为烟碱的强酸盐,而转入水相。

对该未知物和烟碱斑同时进行薄层扫描,所得吸收曲线十分相似,进一步证明此未知物中含有烟碱的基本结构单元。用硫酸溶液洗脱未知物斑,再进行薄层分离,发现有游离油酸出现。即未知物中也含有油酸的分子单元。

以上推测表明,该未知物为油酸烟碱。

2.3 油酸烟碱的含量

用紫外分光光度法对同一样品中油酸烟碱斑和烟碱斑进行定量测定,发现油酸烟碱斑中所含烟碱与游离烟碱含量的比为 $9.6:100$;气相色谱分析结果表明,乳油中游离烟碱的平均含量为 9.3% (实验误差为 $\pm 1.5\%$),与理论加入量 10% 相比,可以认为,乳油样品中最多只有十分之一的烟碱用于形成油酸烟碱,而大量的烟碱则以游离状态存在。另外,本试验中,油酸烟碱斑是在有甲醇存在时分离得到的,油酸烟碱是否在甲醇存在时才形成尚无法肯定。

2.4 乳油制剂中油酸的主要作用

对加入油酸前后的乳油进行 pH 值测定^[5],结果表明,由于油酸的加入,乳油的 pH 值由 8.2 降至 7.4 ;同时用气相色谱法^[6]测得乳油制剂中氯氰菊酯的分解率由 10% 降至 3% 以下。由此可见,油酸对乳油的酸碱度具明显调节作用。同时由于油酸的加入,乳油的 pH 值降低,氯氰菊酯的分解率自然降低,因为氯氰菊酯遇碱易分解。

3 讨 论

3.1 乳油中烟碱的主要存在形式

试验表明,在油酸存在下,以二甲苯作溶剂,以烟碱和氯氰菊酯进行混配所得的乳油中,烟碱主要是以游离态形式存在。事实上,该乳油本身为一透明的均相液体,至少表明其中油酸烟碱的量很少。因为油酸烟碱是烟碱的弱酸盐,应不溶于有机溶剂。

3.2 油酸烟碱不易形成的原因

油酸烟碱是烟碱的油酸盐。成盐反应一般在水溶液中进行^[7],因为水分子具有极性,可通过范德华力,增加溶质的电离能力,可促进成盐反应的进行。本乳油以二甲苯为溶剂,二甲苯极性小,对溶质(油酸)几乎无极化力,因此成盐的可能性较小。如考虑到 N 原子和 O 原子的电负性,则前者更小一些,因此 $\text{N}-\text{H}$ 键应不如 $\text{O}-\text{H}$ 键牢固^[7]。若没有溶剂化力的帮助,油酸分子中 $\text{O}-\text{H}$ 键断裂而形成油酸烟碱中的 $\text{N}-\text{H}$ 键的可能较小。成盐反应也不易进行。

3.3 油酸在制剂中调节 pH 值从而降低氯氰菊酯分解的机理

在二甲苯中,油酸与烟碱不易成盐,但油酸的加入却降低了体系的 pH 值。这可能是由于油酸分子的羧基氢(具有正电性)与烟碱分子内的氮原子(有孤对电子而显电负性)相互靠近结合成分子缔合体^[7],使烟碱氮接受质子的能力相对减弱,因而不致于发生由于烟碱氮原子进攻氯氰菊酯分子中的正电中心,从而危及氯氰菊酯的稳定性。

缔合体不稳定,在乳油被非极性溶剂稀释(气相色谱分析样品的处理)和溶剂展开(薄

层分离)时,即可分散成游离态的单体——油酸和烟碱,与试验结果相一致

至于本试验分离出的少量油酸烟碱究竟是乳油中早已形成的,还是在极性展开剂(甲醇)作用下新产生的,还有待进一步研究

参 考 文 献

- 1 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. 66
- 2 中国医学科学院药物研究所编著.薄层层离及其在中草药分析中的应用.北京:科学出版社,1978. 113
- 3 龚报森主编.有机化学实验.西安:陕西科学技术出版社,1993. 244
- 4 Tobacco and Tobacco Products-Determination of Alkaloid content-spectromtric Method. ISO /TC 126, ISO 2881. 1992(E) 3rd ed. Switzerland International Organization for Standardization (case postale 56 CH- 1211 Geneve 20 Switzerland), 1992
- 5 中国农业科学院植物保护研究所,农牧渔业部农药检定所,商业部农业生产资料局合编.农药分析.北京:化学工业出版社,1988. 561
- 6 江苏省农药研究所起草,中华人民共和国化学工业部. GB/9565-88 氯氰菊酯含量测定方法, 1988
- 7 邢其毅,徐瑞秋,周政编.基础有机化学.北京:人民教育出版社,1980. 488

The Interaction of Major Components in EC of Nicotineoleate° Cypermethrin

Wang Hui Chen Anliang Wang Xinglin Feng Juntao Zhang Xing

(Research and Development Center of Biorational Pesticide,
Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract The state of nicotine and main function of oleic acid in emulsion concentration (EC) of Nicotineoleate° Cypermethrin are studied with a combination method of layer chromatography, layer scanning, UV-Spectrophotometer and gas chromatography. The results show that, when xylene is used as solvent, more than 90 percent of nicotine in the EC is in free state, and that the nicotine exhausted in nicotine-oleate forming is 10 percent at most. The main function of oleic acid is to adjust the EC pH, and then to control the decomposition ratio of cypermethrin.

Key words nicotine, cypermethrin, oleic acid, emulsion concentration (EC)