

T/WHHLW

武汉互联网产业商会团体标准

T/WHHLW 176—2025

喹硫磷分析方法

Analysis method of quinalphos

2025 - 06 - 27 发布

2025 - 06 - 27 实施

武汉互联网产业商会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由湖北锐赛达生物科技有限公司提出。

本文件由武汉互联网产业商会归口。

本文件起草单位：湖北锐赛达生物科技有限公司、定远县嘉禾植物保护剂有限责任公司、浙江翔邦化工有限公司

本文件主要起草人：木庆国、詹富康、林洁

引 言

本文件的发布机构提请注意，声明符合本文件时，可能涉及到本文件相关的专利的使用。

本文件的发布机构对于该专利的真实性、有效性和范围无任何立场。

该专利持有人已向本文件的发布机构承诺，他愿意同任何申请人在合理且无歧视的条款和条件下，就专利授权许可进行谈判。该专利持有人的声明已在本文件的发布机构备案。

请注意除上述专利外，本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

啶硫磷分析方法

1 范围

本文件规定了啶硫磷的分析方法，包括原药、制剂中啶硫磷含量的测定以及相关杂质的检测等。
本文件适用于由 0,0 - 二乙基硫逐磷酰氯与 2 - 羟基喹啉合成的啶硫磷产品的质量控制分析。

注：啶硫磷分子式 $C_{12}H_{15}N_2O_3PS$ ，相对分子量298.198（根据2022年国际相对原子质量），CAS号为13593-03-8，常温下为无色结晶性粉末，主要用于水稻、棉花、果树、蔬菜上多种害虫的防治。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 通用要求

本文件所用溶液、制剂及制品，按GB/T 603的规定制备，试验用水应符合GB/T 6682中二级水规格要求。样品称量如无特殊要求，均按精确至0.1 g称量或按精确至0.1 mL量取。

5 薄层-磷钼酸喹啉重量法（仲裁法）

5.1 方法提要

啶硫磷原药在石油醚+丙酮=5+1为展开剂时，经过薄层分离后的啶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，磷酸与磷钼酸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，即可得出啶硫磷的含量。其化学反应式为：



5.2 试剂

5.2.1 硅胶 HF₂₅₄₊₃₆₆ 或 GF₂₅₄：薄层层析用。

5.2.2 硫酸：分析纯。

5.2.3 高氯酸：分析纯。

5.2.4 硝酸：分析纯。

5.2.5 石油醚：分析纯。

5.2.6 丙酮：分析纯。

5.2.7 钼酸钠：分析纯。

5.2.8 柠檬酸：分析纯。

5.2.9 喹啉：分析纯。

5.3 溶液

5.3.1 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。

5.3.2 喹钼柠酮溶液配制

5.3.2.1 溶液 I

称取70 g钼酸钠溶于150 mL蒸馏水中。

5.3.2.2 溶液 II

称取60 g柠檬酸溶于85 mL浓硝酸和150 mL蒸馏水中。

5.3.2.3 溶液 III

在不断搅拌下缓缓将溶液 I 加到溶液 II 中。

5.3.2.4 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。

5.3.2.5 溶液 V

缓缓将溶液 IV 加到溶液 III 中, 混合搅拌均匀后放置过夜, 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。

5.3.2.6 展开剂

石油醚+丙酮=5+1 (使用前现制备)。

5.4 仪器

5.4.1 层析缸。

5.4.2 干燥器。

5.4.3 烘箱。

5.4.4 层析玻璃板: 200 mm×200 mm。

5.4.5 1 mL 注射器 (配 4 号针头)。

5.4.6 刮刀。

5.4.7 500 mL 抽滤瓶。

5.4.8 30 mL 4 号玻璃砂芯漏斗。

5.4.9 30 mL 4 号玻璃砂坩埚。

5.4.10 254 nm 紫外灯。

5.4.11 红外灯。

5.5 分析步骤

5.5.1 薄层板的制备

称取5 g硅胶 (5.2.1) 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 °C烘箱中活化1 h稍冷后取出, 贮存于干燥器中备用。

5.5.2 薄层分离与测定

5.5.2.1 取一块已活化好的薄层板 (5.5.1), 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 °C), 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，把滤纸放入玻砂漏斗中。将玻砂漏斗连接克氏烧瓶及减压装置，用丙酮洗涤，抽滤 5 次~6 次，每次 5 mL~6 mL，然后把克氏烧瓶浸入热水中，把丙酮蒸发干。

5.5.2.2 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 号玻砂坩埚减压过滤，用水洗涤沉淀 8 次~10 次，将玻砂坩埚置于 180 °C 烘箱中烘 45 min，取出放入干燥器中，冷却至室温称至恒重。

5.5.3 结果计算

按公式（1）计算样品中喹硫磷的百分含量 X_1 （重量比）。

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

式中：

m_1 —称取磷钼酸喹啉沉淀质量，g；

m_2 —称取喹硫磷原药质量，g；

0.1349—磷钼酸喹啉换算为喹硫磷的系数。

5.5.4 方法偏差

平行偏差不应大于1.0%。

6 气相色谱法

6.1 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。

6.2 试剂

6.2.1 丙酮：分析纯。

6.2.2 三氯甲烷：分析纯。

6.2.3 色谱固定液：QF-1 和 DC-200。

6.2.4 担体：Gas chrom Q（60 目~80 目）。

6.2.5 内标物：正二十一烷（没有与喹硫磷分离不开的杂质）。

6.2.6 喹硫磷标准品：含量大于 98.0 %。

6.3 仪器

6.3.1 气相色谱仪：具备氢火焰离子化检测器，配备玻璃柱。

6.3.2 记录仪或积分仪。

6.3.3 色谱柱：长 80 cm、内径 2 mm~3 mm，聚四氟乙烯管或玻璃柱。

6.3.4 微量注射器：10 μ L。

6.4 色谱柱制备

6.4.1 固定液的涂渍

称取约20.0 g Gas chrom Q 担体放入100 °C烘箱中，烘2 h。称取QF-11.00 g和DC-2000.60 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 目~80 目。

6.4.2 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。

6.4.3 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 °C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。

6.5 色谱操作条件

6.5.1 温度：柱室 190 °C ± 2 °C；汽化室 230 °C；检测室 230 °C。

6.5.2 气体流速：载气 (N₂) 140 mL/min；氢气 60 mL/min；空气 630 mL/min。

6.5.3 灵敏度：1×10⁴。

6.5.4 纸速：5 mm/min。

6.5.5 喹硫磷保留时间约 457 s。

6.5.6 内标物保留时间约 370 s。

注：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。

6.6 测定步骤

6.6.1 标准样品溶液的配制

6.6.1.1 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。

6.6.1.2 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 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL，分别放入已装入内标稀释液的四个样品瓶中，摇匀。

6.6.2 样品溶液的配制

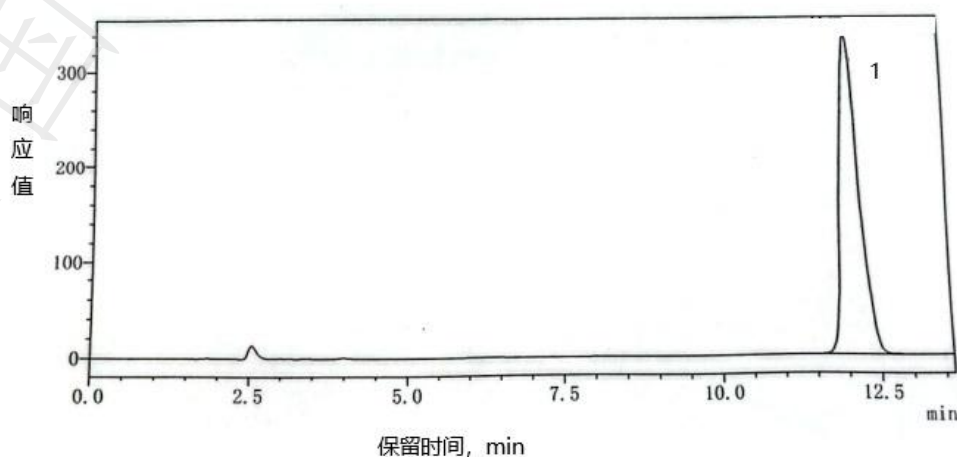
称取含喹硫磷约 0.5 g (准确至 0.2 mg) 原药样品置于 25 mL 容量瓶中，用丙酮稀释至刻度，摇匀，并用吸液管吸取 2.5 mL 置于样品瓶中，再用吸液管从 6.6.1 内标稀释液中取 2 mL 于该样品瓶中，摇匀。

6.6.3 气相色谱标准曲线的绘制

在 6.5 条件下，待仪器稳定后，进标准样品溶液各 1 μL，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。

6.6.4 样品的测定

在 6.5 条件下，待仪器稳定后，按照确定的样品分析条件进样分析并记录色谱图，见图 1。进样品溶液 1 μL，测定试样中喹硫磷对内标物质的峰面积。



标引序号说明：
1——喹硫磷。

图 1 喹硫磷分离谱图

6.6.5 计算

样品中喹硫磷百分含量 X_2 （质量比）按公式（2）计算：

$$X_2 = \frac{m_s \times r}{m_3} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：
 r ——在标准曲线上查得喹硫磷对内标的质量比；
 m_3 ——喹硫磷样品量，g；
 m_s ——称取内标（正二十一烷）质量，g。

6.7 方法偏差

平行偏差不大于2.0 %。
