

科技与开发

二甲戊灵的GC和HPLC分析方法研究

吴兵兵, 胡敏, 张强, 李二虎, 李立斌

(农业部农药质量监督检验测试中心(天津), 天津 300061)

摘要: 采用气相色谱法和高效液相色谱法两种方法分别对二甲戊灵原药进行定量分析, 气相色谱法以邻苯二甲酸二戊酯为内标物, 采用 HP-5 石英毛细管色谱柱 (30.0m×320 μm×0.25 μm) 和 FID 检测器, 色谱条件为柱箱采用程序升温, 200 保持 0.5min, 以 10 /min 速率升至 240 , 保持 2.5min; 进样口温度 260 , 检测器温度 250 , 气体流速为载气 (N₂) 1ml/min, 燃气 (H₂) 30ml/min, 助燃气 (Air) 350ml/min, 分流比 1:40. 本方法的变异系数、平均回收率、线性相关系数分别为 0.0779%、100.06%、0.9999. 高效液相色谱法中使用 ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ 150mm×4.6mm(i.d) 不锈钢柱色谱柱, DAD 检测器, 以甲醇+水=80+20 (V/V) 为流动相, 检测波长为 236nm, 二甲戊灵的平均回收率为 99.08% 方法变异系数为 0.112% 线性相关系数为 0.9999.

关键词: GC; HPLC; 分析; 二甲戊灵

中图分类号: TQ457.29

文献标识码: A

文章编号: 1006-253x(2008)07-007-3

Study on the Quantitative Analysis of Pendimethalin by GC and HPLC

WU Bing-bing, HU Min, ZHANG Qiang, LI Er-hu, LI Li-bin

(Supervise and Test Center for Pesticide of Ministry of Agriculture (Tianjin), Tianjin 300061, China)

Abstract: The quantitative analysis of Pendimethalin by GC and HPLC were studied. The operation conditions of gas chromatographic method were: capillary gas chromatography with fused silica chromatographic column HP-5, length 30m, 0.32mm i.d. film thickness 0.25 μm, temperature program: 200 for 0.5min, programmed to rise at 10 to 240, then isothermal for 2.5min, FID detector was used with temperature 250, hydrogen 30ml/min, air 350ml/min, injector temperature was 260, carrier gas(N₂) 1ml/min, injection volume 1 μl, split ratio 1:40. the result showed that the coefficient of variation, average recovery and linear correlation were 0.0779%、100.06% and 0.9999 respectively. The operation conditions of HPLC were: C₁₈ column (150mm×4.6mm), methanol +water=80+20 (V/V) as mobile phase, DAD detector at 236 nm. The recoveries of this method were 99.08%, The coefficients of variation were 0.112%, and linear correlation were 0.9999.

Key words: GC; HPLC; analysis; pendimethalin

二甲戊灵(Pendimethalin)属于二硝基苯胺类除草剂,通过抑制分生组织细胞分裂控制杂草生长,主要适用于玉米、大豆、蔬菜及果园除草。用于蔬菜田,在播种后,杂草未出土前施药,能有效防除麦蒿、

荠菜、牛繁缕、藜、小藜、马齿苋、反枝苋、马唐、稗草、狗尾草等一年生禾本科及阔叶杂草,持效期长,是目前应用最广泛的蔬菜田除草剂之一,在我国已有多家企业获得登记,但此化合物液相色谱分析方法目前在

收稿日期: 2008-2-20

作者简介: 吴兵兵,男,1969年出生,工作单位为农业部农药质量监督检验测试中心(天津),农艺师,中心副主任,主要从事农药分析和农药生物测定等相关领域的技术和管理工作。

国内尚未见报道。作者根据其理化性质,分别进行了毛细管气相色谱和高效液相色谱分析方法的可行性探索,建立了二甲戊灵含量测定的液相色谱分析方法,并与气相色谱分析方法进行了比较。该方法具有简便、快速、准确、实用性强等特点。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪为美国 Agilent6890N 型,带有 FID 检测器,配自动进样器;液相色谱仪为美国 Agilent1100 型,带有二极管阵列检测器(DAD),配有自动进样器。内标物:邻苯二甲酸二戊酯(A.R.级)的丙酮溶液(4.00mg/ml);溶剂:丙酮(GB686)A.R.级;甲醇(色谱纯);水(二次重蒸馏);二甲戊灵标准品(含量>99.5%,中化天津进出口公司提供)和二甲戊灵原药(中化天津进出口公司提供)。

1.2 色谱条件

1.2.1 GC 法

HP-5 石英毛细管色谱柱(30.0m × 320 μm × 0.25 μm),采用程序升温 200 保持 0.5min,以 10 /min 速率升至 240 ,保持 2.5min,进样口温度 260 ,检测器温度 250 ;流速:载气(N₂ 99.999%) 1ml/min,尾吹气(N₂ 99.999%)35ml/min,燃气(H₂) 30ml/min,助燃气(Air)350ml/min,分流比 40:1,进样量为 1 μl。上述色谱条件下二甲戊灵保留时间为 5.55min;内标邻苯二甲酸二戊酯保留时间为 6.20min。

1.2.2 HPLC 法

ZORBAX Eclipse XDB—C₁₈ 150mm × 4.6mm (i.d) 不锈钢柱,5 μm 填料;流动相为甲醇 + 水 = 80+20 (V+V),二甲戊灵检测波长为 236nm,流速为 1.5mL/min,柱温为室温,进样量为 2 μl。上述色谱条件下二甲戊灵保留时间为 7.20min。

1.3 实验方法

1.3.1 GC 法溶液的配制

准确称取二甲戊灵标准品和样品 0.05g (精确至 0.0002g) 于 25mL 容量瓶中,分别定量准确加入 10.0mL 内标液 摇匀。

1.3.2 HPLC 法溶液的配制

准确称取二甲戊灵标准品和样品 0.03g (精确至 0.0002g) 于 25mL 容量瓶中,分别用甲醇稀释定容并摇匀。

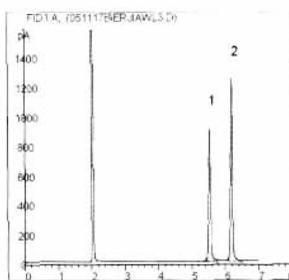
1.3.3 测定步骤

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,按照标样溶液 - 试样溶液 - 试样溶液 - 标样溶液的顺序进样。

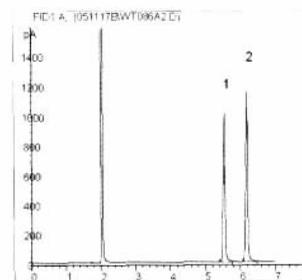
2 结果与分析

2.1 气相色谱条件的筛选

作者选用了 DB-35:30.0m × 530 μm × 0.32 μm 柱、HP-5:30m × 320mm × 0.25 μm 柱、DB-1:30.0m × 320 μm × 0.25 μm 柱进行二甲戊灵的分析,发现二甲戊灵在 HP-5:30.0m × 320 μm × 0.25 μm 柱上峰形对称,分离相对彻底。分别以邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、磷酸三苯酯等作内标,发现以邻苯二甲酸二戊酯做内标,在二甲戊灵后出峰,与样品中有效成分分离清晰,峰形对称,无杂质干扰(图 1~2)。



1-二甲戊灵 2-邻苯二甲酸二戊酯
图 1 GC 法标样色谱图



1-二甲戊灵 2-邻苯二甲酸二戊酯
图 2 GC 法样品色谱图

2.2 液相色谱条件的筛选

使用 Agilent1100 高效液相色谱仪的 3D 采集数据功能,获得二甲戊灵的吸收波长扫描图。从图中选择最佳吸收波长为 236nm,在此波长下,二甲戊灵色谱峰峰型对称,回基线好。

色谱柱选用常用的烷基覆盖度高的反相填料 C₁₈ 柱,根据该化合物特点及摸索测定,对甲醇、水按不同比例,在色谱柱上进行选择比较。经测定,选择甲醇 + 水 = 80+20 (V+V) 为理想流动相,当流速控制在 1.5ml/min 时,有效成分与杂质能得到很好的分离,峰型对称,基线平稳,保留时间较短(图 3~4)。

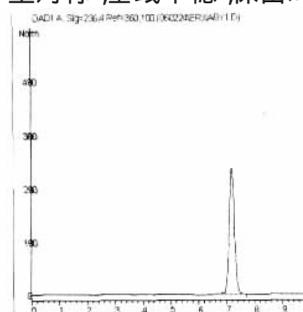


图 3 二甲戊灵标样色谱图

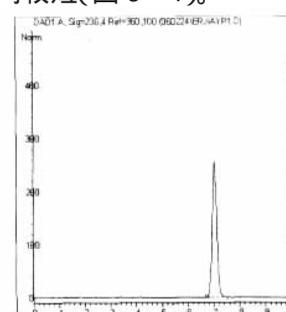


图 4 二甲戊灵原药样品色谱图

2.3 线性关系的测定

2.3.1 GC法线性关系的测定

分别以二甲戊灵与内标物邻苯二甲酸二戊酯的质量比计算,在0~2的范围内配制溶液,在上述色谱条件下进样。分别以二甲戊灵与内标物峰面积之比(A_s/A_i)为纵坐标,以它们对应的质量比(W_s/W_i)为横坐标作图,线性方程为 $Y=0.7374X+0.0198$,线性相关系数 $r=0.9999$ 。

2.3.2 HPLC法线性关系的测定

用5个不同浓度的溶液,在上述色谱条件下分别

测定。分别以不同浓度下二甲戊灵的峰面积为纵坐标,以它们对应的二甲戊灵的不同进样质量为横坐标作图。二甲戊灵线性方程为 $Y=922826X+48.19$,线性相关系数 $r=0.9999$ 。

2.4 精密度测定

2.4.1 GC法中,分别称取二甲戊灵原药五份,在上述色谱条件下分析,测得精密度结果,实验数据如表1。测得二甲戊灵含量平均值为95.03%,标准偏差为0.074%,变异系数为0.0779%。

3.4.2 HPLC法中,对同一个二甲戊灵原药样品五个

表1 二甲戊灵精密度测量数据

序号	1	2	3	4	5	6	平均值 (%)	标准偏差 (s)	变异系数 (RSD)
二甲戊灵含量	95.11%	94.90%	95.02%	95.00%	95.08%	95.06%	95.03	0.00074	0.0779%

平行样,在上述色谱条件下进行平行测定,计算其标准偏差和变异系数。测得二甲戊灵含量平均值为

95.01%,标准偏差为0.106%,变异系数为0.112%,结果见表2。

表2 二甲戊灵精密度测量数据

序号	1	2	3	4	5	6	平均值 (%)	标准偏差 (s)	变异系数 (RSD)
二甲戊灵含量	95.00%	94.91%	95.12%	95.10%	95.07%	94.86%	95.01%	0.106%	0.112%

2.5 准确度测定

2.5.1 GC法中,称取二甲戊灵原药五份,分别定量加入二甲戊灵标准品,在相同色谱条件下测定,二甲戊灵的平均回收率为100.06%,测定数据如表3。

表3 二甲戊灵准确度测量数据

序号	标准物质添加量 (g)	测定值 (g)	回收率 (%)
1	0.02108	0.02089	99.10
2	0.01118	0.01124	100.54
3	0.01123	0.01127	100.36
4	0.01467	0.01478	100.75
5	0.01315	0.01309	99.54

2.5.2 HPLC法中,称取5个已知含量的二甲戊灵样品,分别定量加入二甲戊灵标准品,在上述色谱条件下测定,测得二甲戊灵的平均回收率为99.80%,测定数据见表4。

表4 二甲戊灵准确度测量数据

序号	标准物质添加量 (g)	测定值 (g)	回收率 (%)
1	0.02307	0.02289	99.22
2	0.01972	0.01987	100.76
3	0.02049	0.02052	100.15
4	0.02615	0.02598	99.35
5	0.02331	0.02320	99.53

3 结论

试验结果表明,高效液相色谱分析方法的准确度和精密度不低于毛细管气相色谱法,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好等优点,可作为农药质量分析和企业质量控制的优先备选方法。

(上接第3页)

下,合成了MDC。在 $n(\text{MPC}/\text{甲醛})=6:1$ 、15%盐酸15mL、反应温度90、反应5h的条件下MDC收率为63%。

(2)该法实验了MDC的非光气法生产,可充分利用现有光气法工艺及设备,经过改造即可节约资金,实现资源的有效合理利用,达到绿色合成目的。

参考文献:

- [1] 李明,伍小明.MDI的生产技术及市场分析[J].化工科技市场,2006,29(6):12-16.
- [2] 马德强,丁建生,宋锦宏.有机异氰酸酯生产技术进展[J].化工进展,2007,26(5):668-673.
- [3] 朱正德,项曙光,韩方煜.二苯基甲烷二异氰酸酯生产技术及发展[J].化工进展,2007,26(11):660-665.

(下转第12页)