

离子对色谱测定百草枯水剂中的有效成分

吕 建 军

(辽宁省农药检定站, 辽宁 沈阳 110034)

摘 要: 采用离子对色谱、UV 检测器研究了百草枯水剂中有效成分的测定方法。该法的回收率和变异系数分别为 99.7% ~ 100.8% 和 0.12%。

关 键 词: 离子对色谱; 百草枯; 辛烷磺酸钠; 二乙胺

中图分类号: O 657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0935 (2011) 02-0188-03

百草枯, 又名克芜踪, 用于清茬、牧场更新、蔬菜行间除草、用于干燥多种作物、用于植物园除草等。近年来, 国内外文献对百草枯分析有大量报导。有用 HPLC、TLC、毛细管电泳、氰亚铁酸锌和氰亚铁酸铜凝胶膜(隔膜)电极测定、荧光光谱测定的有关报导^[1], 也有用液-质联用测定的报导, 本文就离子对色谱测定百草枯有效成分的分析方法进行了研究, 建立了离子对色谱测定百草枯高效液相色谱方法。该法的分离度、准确度和精密度均满足定量分析要求。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

百草枯标样(使用前在 120 °C 干燥 4 h 以上): 已知质量分数 ≥ 99.0%;
辛烷磺酸钠: 优级纯;
二乙胺: 分析纯;
乙腈: 色谱纯;
磷酸: 分析纯。

1.2 仪器

高效液相色谱仪: Agilen 1100, 具可变波长检测器;
Agilen 1100 色谱工作站;
Millipore 超纯水制备系统;
色谱柱: 250 mm × 4.6 mm(id) 不锈钢柱, 内装 C18、5 μm 填充物;
过滤器: 滤膜孔径约 0.45 μm。

1.3 液相色谱操作条件

流动相: 乙腈 + 水 (含 0.1M 二乙胺和 0.01M

辛烷磺酸钠, 并用磷酸调 pH=2.5) = 10 + 90 (V/V);

流量: 1.2 mL/min;

柱温: 30 °C;

检测波长: 225 nm;

进样体积: 20 μL;

保留时间: 16.1 min。

上述液相色谱操作条件, 系典型操作参数, 可根据不同仪器特点, 对给定的操作参数作适当调整, 以期获得最佳效果。百草枯标样液相色谱图见图 1, 典型的百草枯水剂液相色谱图见图 2。

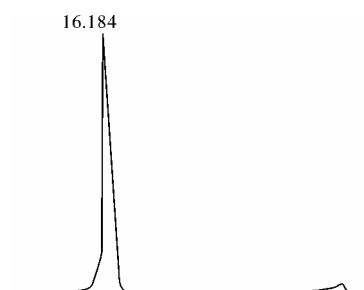


图 1 百草枯标样液相色谱图

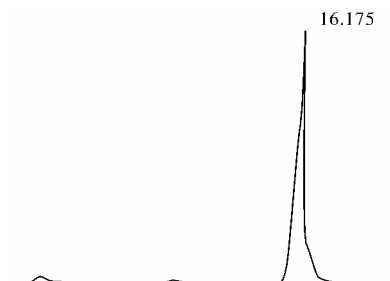


图 2 典型的百草枯水剂液相色谱图。

1.4 测定步骤

1.4.1 标准溶液的配制

收稿日期: 2010-11-26

作者简介: 吕建军 (1967-), 男, 教授级推广研究员, 辽宁沈阳人, 1992 年毕业于中国农业大学应用化学专业, 研究方向: 从事农药管理工作。E-mail: jianjun-888@163.com, 电话: 024-86121773。

准确称取百草枯标准品 0.05 g (准确至 0.2 mg) 于 50 mL 容量瓶中, 流动相定容, 摇匀, 备用。准确吸取上述溶液 0.5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 流动相定容, 摇匀, 备用。

1.4.2 样品溶液的配制

准确称取 0.25 g (准确至 0.2 mg) 百草枯水剂试样于 50 mL 容量瓶中, 流动相定容, 摇匀, 备用。准确吸取上述溶液 0.5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 流动相定容, 摇匀, 备用。

1.4.3 测定

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 直至相邻两针标样溶液的响应值相对变化小于 1.5% 后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.4.4 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中百草枯峰面积分别进行平均。试样中百草枯的质量分数 X (%), 按式 (1) 计算:

$$X\% = \frac{W_s \times P \times A_i}{W_i \times A_s} \times \frac{M_1}{M_2} \quad (1)$$

式中: P — 百草枯二氯化物标样的纯度, %;

W_s — 标样的质量, g;

A_i — 试样溶液中百草枯峰面积的平均值;

A_s — 标样溶液中百草枯峰面积的平均值;

W_i — 试样的质量, g;

M_1 — 百草枯的摩尔质量, g/mol ($M_1 = 186.3$);

M_2 — 百草枯二氯化物的摩尔质量, g/mol ($M_2 = 257.2$)。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

百草枯在 194 nm、257 nm 处有较大吸收, 为便于操作, 本实验选择了溶剂吸收小、基线噪音小和有效成分响应值较好的 255 nm 作为检测波长; 根据离子对试剂的选择规律, 对亲水性百草枯的分离, 选择了疏水性辛烷磺酸钠作为离子对试剂、二乙胺作为修改剂、乙腈作为有机改进剂; 考虑到百草枯盐类在中性和酸性介质中稳定, 在碱性条件下氧化的理化性质, 将流动相用磷酸调节至 pH=2.5。根据被测组分和离子对试剂的疏水性越强, 所需有机改进剂的浓度越高, 对流动相中的离子对试剂、修改剂和有机改进剂按不同比例组成不同流动相, 在色谱柱 ODS-3 上进行选择比较。经测定, 选择 0.1 M 二乙胺和 0.01 M 辛烷磺酸钠的 10% 乙腈水溶液, 并用磷酸将其 pH 调至 2.5 作为理想的流动相,

当流速控制在 1.2 mL/min 时, 有效成分与杂质能完全分离, 峰形对称、基线平稳。

2.2 方法的线性关系

分别准确吸取前述 50 mL 容量瓶中的标准溶液 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 mL 于 6 个 25 mL 容量瓶中, 流动相定容, 摇匀, 备用。在上述色谱条件下进样, 以百草枯质量 (W) 为横坐标, 以其对应的峰面积 (A) 为纵坐标作图 (见图 3)。其线性方程及线性相关系数分别为: $Y = 0.4252 X - 0.3048$, $r = 0.9998$ 。

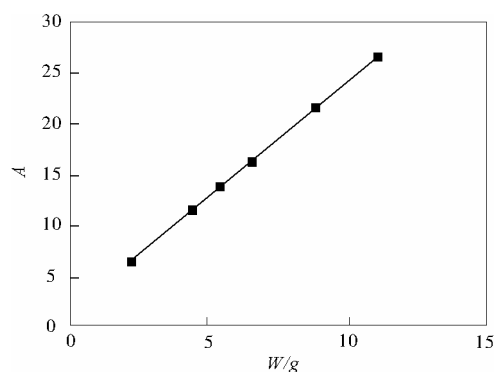


图 3 方法的线性曲线

2.3 分析方法的精密度和准确度

平行称取 5 个百草枯水剂样品 (准确至 0.2 mg), 按上述条件检测, 测得的有效成分变异系数为 0.12%。在百草枯样品中加入一定量的百草枯标准品, 按上述方法测得回收率为 99.7%~100.8%。(见表 1, 表 2)

表 1 方法精密度测量数据表

序号	称样量/g	含量, %	平均含量, %	标准偏差	变异系数
1	0.154 6	20.34			
2	0.144 3	20.33			
3	0.163 3	20.30	20.32	0.025	0.12
4	0.089 5	20.33			
5	0.086 8	20.28			

表 2 方法准确度测量数据表

序号	称样量/g	添加量/ μ g	实测值/ μ g	回收率, %
1	0.108 9	554.4	555.0	100.1
2	0.164 0	554.4	555.0	100.1
3	0.106 0	554.4	556.0	100.3
4	0.108 3	554.4	559.1	100.8
5	0.107 1	554.4	552.6	99.7

实验结果表明, 用本方法测定百草枯有效成分灵敏度高 (添加微量百草枯标准品测回收率)、分离效果好。

(下转第 204 页)

究异常低压出现的规律,找出含油气盆地中异常低压分布的有利位置,更好的指导油气勘探,节约开采成本。

(2)引起异常低压的机理多种多样,但是他们对于油气的作用是不同的,有的影响区域比较大,具有普遍分布性;有的只是适合特定的环境条件下。

随着时间的推移,综合学科的不断前进,科技的发展,勘探水平的不断进步,研究的不断深入,新的形成机理会不断出现。

(3)准确的预测和确定异常低压可以有效地控制泥浆,避免过重泥浆引起的对低压油气藏的损坏,提高低压油气藏的开采效率。异常低压可以造成流体的局部回流,促使低压封隔窗的形成,可以改造油气的分布,促进油气的二次运移,形成相关的次生异常低压气藏。

(4)异常低压是一个暂时的或者时期性的现象,

随以后构造运动或者封闭压力系统的变化,这种异常低压现象可能被打破,形成新的压力封闭系统。

参考文献:

- [1] 李延钧,陈义才,黄键全,等.吐哈盆地红南—红西地区油气负压系统的成因[J].西南石油学院学报,1999,21(1):6-9.
- [2] 华保钦,林锡祥,杨小梅,等.鄂尔多斯盆地古生界负压气藏及运移[J].沉积学报,1994,11(2):105-113.
- [3] 楼章华,高瑞祺,蔡希源,等.流体动力场演化与地层流体低压成因[J].石油学报,1999,20(6):27-31.
- [4] 曾治平,蔡勋育,邹华耀.负压地层形成机制及其对油气藏的影响[J].地球学报,2002,23(3):255-258.
- [5] 杜 栩,郑洪印.异常压力与油气分布[J].地学前缘,1995,4(2):137-147.
- [6] 夏新宇,宋岩.沉降及抬升过程中温度对流体压力的影响[J].石油勘探与开发,2001,28(3):9-10.
- [7] Belitz K, Bredehoeft J D. Hydrodynamics of Denver Basin: Explanation of subnormal fluid pressures [J]. AAPG Bull., 1988, 72 (3): 416- 424.
- [8] Bradley J S. Abnormal formation pressure [J]. AAPG Bulletin, 1975, 59 (6):957-973.
- [9] Gies R M. Case history for a major Alberta deep basin gas trap: the cadomin formation[A]. AAPG Memoir 38[C], 1984.

Anomalous Low Pressure and Distribution Law of Oil and Gas Field

YANG Xin, ZHANG Zhong-xin

(College of Oil Resources, Xi'an Shiyou University, Shanxi Xi'an 710065, China)

Abstract: Under the high quality pressure systems, anomalous low pressure can arise from two aspects: one is the increase of pore volume; another is the reduction of pore fluid. Rift basin is the important anomalous low pressure oil and gas-bearing basin in the eastern China. Low-permeability sandstone Su Lige and Wu Shenqi gas fields of Edors basin are anomalous low pressure control system. Deep basin gas reservoirs are widely distributed in the United States.

Key words: Anomalous low pressure; Pore volume; Fluid pressure

(上接第 189 页)具有精密度和准确度好的特点,可以作为企业生产过程中产品的质量控制分析方法。

4 结 论

实验结果表明,用本方法测定百草枯水剂中有效成分质量分数具有灵敏度高、分离效果好、精密度和准确度高的特点,特别是本方法与传统方法

HPLC、TLC、毛细管电泳、荧光光谱测定相比,具有方便、快速的特点,提高了分析工作的效率,尤其适合于农药监管部门开展市场抽检,进行大批量样品分析。

参考文献:

- [1] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2000.

Analysis of Effective Components in Paraquat by Ion-pair Chromatography

LV Jian-jun

(Station of the Control of Agrochemical of Liaoning Province, Liaoning Shenyang 201103, China)

Abstract: Effective components in paraquat were determined by ion-pair chromatography with UV detector. The results show that recovery rate and variation coefficient were 99.7%~100.8% and 0.12% respectively.

Key words: Ion-pair chromatography; Paraquat; Sodium 1-octanesulfonate; Diethylamine