

用高分子多孔小球色谱柱分析乙烯利混配制剂中有害物质1,2-二氯乙烷

毕富春¹, 吴国旭², 翟立红³, 丁敏³

(1.南开大学元素有机化学研究所, 天津 300071;

2.天津渤海职业技术学院 环境工程系, 天津 300402;

3.河北国欣诺农生物技术有限公司, 河北 河间 062450)

Analysis Method of Harmful Substance 1,2-Dichloroethane in Mixed Formulation of Ethephon by a Packed Column with Porous Polymer Beads

Bi Fuchun (Institute of Elemental Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Wu Guoxu (Tianjin Bohai College of Professional Technology, Tianjin 300402, China)

Zhai Lihong, Ding Min (Hebei Guoxinnuonong Biotechnology Co. Ltd., Hebei Hejian 062450, China)

Abstract: A new method of quantitative analysis for the 1,2-dichloroethane in mixed formulation of ethephon by a packed column with porous polymer beads has been studied. The method conditions were as follows: column: 2m×0.3mm GDX-502, 120~150μm, column temperature: 175℃, temperatures of injector and detector: 240℃, and carried gas: H₂ 20mL/min. Methylbenzene was used as internal standard. This analytical method is linear and reproducible over the range 0.005~0.16μg analyte, the correlation coefficient was 0.999 9, and the average recovery was 104.39%.

Key words: 1,2-dichloroethane; porous polymer beads; gas chromatography

摘 要: 研究了用高分子多孔小球色谱柱定量分析乙烯利混配制剂中1,2-二氯乙烷分析的新方法。色谱条件如下: 2m×0.3mm GDX-502, 120~150μm。柱温 175℃, 进样口和检测器温度 240℃, 载气 H₂ 20mL/min。用甲苯作内标物。本方法在0.005~0.16μg质量的进样范围内和峰面积呈线性。相关系数值(R)为0.999 9。1,2-二氯乙烷分析的平均回收率为104.39%。

关键词: 1,2-二氯乙烷; 高分子多孔小球; 气相色谱法

中图分类号: S482.8; O657.7+1 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2015)05-45-04

收稿日期: 2014-12-21

作者简介: 毕富春, 男, 高级工程师, 主要从事农药分析和生物测定工作。联系电话: 18202694120, 022-23503054;

E-mail: bifuchun@nankai.edu.cn。

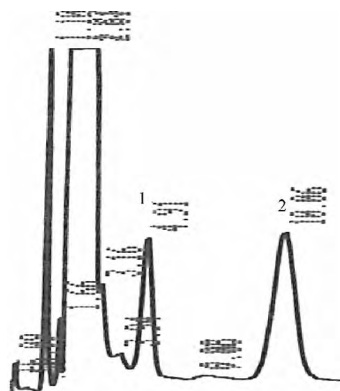
1,2-二氯乙烷是乙烯利原药中的有害物质, GB 23554-2009 乙烯利40%水剂中规定其含量应<0.02%。河北国欣诺农生物技术有限公司准备登记生产乙烯利和噻苯隆混剂的悬浮剂中也含有乙烯利, 因此也需要对1,2-二氯乙烷进行定量分析。1,2-二氯乙烷进行定量分析已有报道^[1-2], GB 23554-2009 国标中也有分析方法, 分析方法用的是毛细管色谱外标法^[3]。经测定试验, 该公司生产的混配制剂是悬浮剂, 除乙烯利外还有其它农药及众多填充物, 较难对有害物质进行定量分析, 为此我们采用高分子多孔小球色谱填充柱对1,2-二氯乙烷进行了内标法的定量分析研究, 结果表明本方法分析的准确度和精密度都较好, 可作为乙烯利等混配制剂中有害物质1,2-二氯乙烷分析的新方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂 仪器: HP5890A 气相色谱仪 FID检测器, 量程 1。温度 (°C): 柱室175, 进样口和检测器 240; 气体 (mL/min): 载气 H₂ 20, 空气 300, 燃气 H₂ 30。进样量: 0.2μL。3392A积分仪 (美国HP公司)。试剂: 1,2-二氯乙烷 99.0%, 二氯甲烷99.0%。甲苯99.5%, 不含有干扰分析的杂质 (天津试剂三厂)。

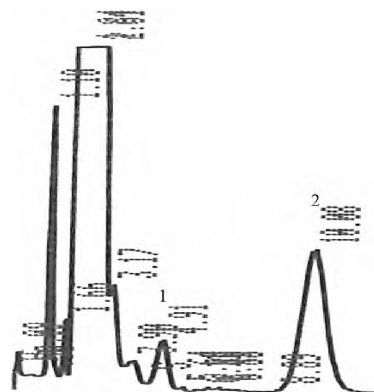
1.2 色谱条件 色谱柱: 2m×3mm GDX-502 120~150μm (天津试剂二厂) 玻璃柱。

在上述色谱条件下, 保留时间, 1,2-二氯乙烷约4.4min, 内标物约为10.1min (色谱图 1、2)。



1,1,2-二氯乙烷; 2.甲苯

图1 1,2-二氯乙烷标样色谱图



1,1,2-二氯乙烷; 2.甲苯

图2 乙烯利混配悬浮剂的色谱图

2 测定步骤

2.1 内标溶液的配制 称含甲苯有效成分0.3g (精确至0.000 2g) 标准品于50mL容量瓶中, 用二氯甲烷稀释至刻度。

2.2 标样溶液的配制 称含1,2-二氯乙烷0.18g (精确至0.000 2g) 的标样于50mL容量瓶中, 用二氯甲烷释至刻度。从该母液中移取5mL溶液于50mL容量瓶中, 加2mL内标液后, 用二氯甲烷释至刻度, 振摇溶解。

2.3 样品溶液的配制 按GB 23354-2009 标准中4.4.5.2的方法处理样品的液体, 收集的于50mL容量瓶中, 用同1根移液管加2mL内标液后, 再用二氯甲烷释至刻度, 振摇溶解, 通过0.45μm膜过滤后进样。

2.4 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, 计算各针相对响应值, 待相邻2针的相对响应值变化<1.5%以后, 按照下列顺序进样分析: 标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

2.5 计算 将测得2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液中1,2-二氯乙烷的峰面积分别进行平均。以质量百分数表示的1,2-二氯乙烷含量% (X) 按以下公式计算:

$$X = \frac{A_2 \times m_1 \times p}{A_1 \times m_2}$$

式中: A₁—标样液溶液中, 1,2-二氯乙烷与内标物的峰面积比的平均值;

A_2 —试样液溶液中, 1,2-二氯乙烷与内标物的峰面积比的平均值;

m_1 —1,2-二氯乙烷标样的质量, 单位为克, g;

m_2 —试样样品的质量, 单位为克, g;

p —标样中1,2-二氯乙烷的质量分数, %。

3 结果

3.1 1,2-二氯乙烷分析的线性

3.1.1 标准曲线内标液的配制 称含甲苯有效成分0.096g (精确至0.000 2g) 标准品于100mL容量瓶中, 用二氯甲烷稀释至刻度。

3.1.2 标准曲线溶液的配制 称含1,2-二氯乙烷有效成分0.16g (精确至0.000 2g) 标准品于

100mL容量瓶中, 用二氯甲烷稀释至刻度。准确移取上述溶液 (mL) 4、2、1、0.5、0.25、0.25于6个20mL玻璃瓶中, 每瓶加内标溶液2mL (第6瓶加4mL), 再依次加二氯甲烷 (mL) 2、4、5、5.5、5.75、11.75。上数所配置全部溶液的1,2-二氯乙烷浓度 (mg/mL) 为 0.8、0.4、0.2、0.1、0.05、0.025。在进样体积为0.2 μ L时, 此系列浓度进样质量 (μ g) 为0.16、0.08、0.04、0.02、0.01、0.005。

表1的数据用最小二乘法算出的标准曲线是: $Y = -0.0016 + 0.2741X$, 相关系数 (R) 0.999 9。说明当1,2-二氯乙烷进样质量0.000 5~0.32 μ g时, 与峰面积呈现较好的线性关系, 6个数据点基本上都在直线上。

表1 1,2-二氯乙烷不同进样质量与内标和其对应的峰面积比

标样质量/内标质量	1	0.5	0.25	0.125	0.062 5	0.031 25
标样峰面积/内标峰面积	0.278 52	0.131 04	0.065 08	0.031 889	0.015 998	0.007 996

3.2 1,2-二氯乙烷分析的准确度 加标溶液的配制 准确称取0.12g (精确至0.000 2g) 1,2-二氯乙烷标样于10mL容量瓶中, 用二氯甲烷释至刻度。

按GB 23354-2009 标准中4.4.5.2的方法称取处理样品, 并在收集的液体时, 加内标液2mL, 再用二氯甲烷释至50mL刻度, 按2的方法测定样品中二氯乙烷的质量。然后在3个50mL容量瓶中, 分别加入0.25、0.5、1mL加标溶液, 充分振

摇后再按2的方法测定加标后二氯乙烷的质量。按朱会云介绍的公式进行计算回收率^[4], 该公式考虑到了加标溶液的体积。

从表2 看出, 1,2-二氯乙烷的分析的回收率在91%~113%之间, 平均回收率104.39%, 一般农药杂质分析的回收率, 在杂质含量<0.1%时, 应在75%~125%之间 (视含量而定)。由表2看出, 1,2-二氯乙烷回收率能够满足定量分析的要求。

表2 1,2-二氯乙烷分析的回收率

加标试样测定值 (mg)	试样测定值 (mg)	标样添加量 (mg)	实测添加量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
8.38	5.69	3.0	2.89	89.67	104.39
11.99	5.31	6.0	6.68	111.33	
19.35	5.89	12.0	13.02	112.17	

3.3 1,2-二氯乙烷分析的精密度 通过对5批悬浮剂样品的5次取样分析测定, 每批1,2-二氯乙烷平均含量均<0.02%。由表3看出, 本分方法的变异系数<20%, 分析的精密度可满足低含量

杂质分析的要求。

4 讨论

4.1 GB 23554-2009中, 1,2-二氯乙烷的定量分析方法是外标法, 本文研究的内标法, 使分

表3 1,2-二氯乙烷工业品分析的精密度

样品	取样序号 (质量分数, %)					平均质量分数 (%)	变异系数 (%)	变异系数允许范围 (%) ^[5]
	1	2	3	4	5			
1,2-二氯乙烷	0.019	0.170	0.017	0.018	0.016	0.017 4	6.55	
1,2-二氯乙烷	0.015	0.016	0.019 4	0.018	0.017	0.017 0	9.30	
1,2-二氯乙烷	0.016 9	0.012	0.014	0.015	0.018	0.015 0	14.91	100
1,2-二氯乙烷	0.014 9	0.013	0.016	0.013	0.017	0.014 0	12.44	
1,2-二氯乙烷	0.015 9	0.011	0.015	0.016	0.018	0.015 0	16.99	

析的定量更加准确，且能把悬浮剂中的杂质完全分离。同时内标法具有进样量的多少不影响分析的准确度，因此可减少进样量至0.2μL，减少了溶剂对1,2-二氯乙烷的影响。

4. 2 GB 23554-2009中，标样称取质量为1.0mg/mL，样品的称量30g，按1,2-二氯乙烷含量为0.02%计算，其质量浓度为0.12 mg/mL；而标样进样质量为1μg，与样品的进样质量（0.12μg）差别较大（约8倍），所以本方法中将标样进样质量减少为0.074μg，使之更接近1,2-二氯乙烷的实际含量，使分析更加准确。

4. 3 在文中的气相色谱条件下，乙烯利和噻苯隆

均不出峰，不会影响1,2-二氯乙烷的定量分析。

参考文献

[1] 孙伟,王跃,王培建. 1,2-二氯乙烷的气相色谱分析, 氯碱工业,2005(7):33-34.
[2] 陈卫,何彩.工作场所空气中二氯乙烷的和三氯甲烷的同时分析,中国工业医学杂志,2009,22(1):17.
[3] 中华人民共和国国家标准. GB 23554-2009, 40%乙烯利水剂. 北京:中国标准出版社,2009.
[4] 朱会云.也谈回收率的计算[J]. 中国环境监测,1996,12(6):53.
[5] 詹益兴. 实用气相色谱法,湖南科学技术出版社,1983,长沙:195.

高峰期来临，中国农药市场稳定

据中国农业部报告，除除草剂价格出现些许较大波动外，中国农药价格和供应总体稳定。今年春季，市场进入高峰期。去年12月，囊括所有主要品种的中国农药平均价格指数同比下降。

在中国南方，除草剂市场“利好”，草甘膦、百草枯、草铵膦走俏。草甘膦供应过度导致主要有效成分价格走跌，草甘膦30%水溶液价格从去年同期的13 500元/吨（按当前汇率折

合2 200美元/吨）跌至今年3月底的约12 000元/吨（1 900美元/吨）。

上月底，除个别产品的销售量有所波动外，中国北方除草剂市场相对稳定。由于中国农业部所称的“除草剂抗药性”问题，苯磺隆的销售量比去年同期下降30%。而炔草酯和唑草酮的销售量同比增长50%。杀虫剂、杀菌剂和植物生长调节剂的价格则相对平稳。

（段丽芳 译自《Agrow》20150413）