

草铵膦的正辛醇/水分配系数的测定

汪列敏, 谭头云, 孙剑英, 许来威, 王高升

(浙江省化工研究院, 杭州 310023)

摘要: [方法]采用摇瓶法测定草铵膦的正辛醇/水分配系数,并用萃取法对有机相中的草铵膦进行浓缩、反相液相色谱法分别对两相中的草铵膦进行测定。[结果]萃取法的回收率为95.2%~99.3%,方法的变异系数为1.69%。[结论]方法的精密度较高,具有简便、快速的优点,适用于草铵膦的正辛醇/水分配系数测定。

关键词: 草铵膦;摇瓶法;萃取;高效液相色谱

中图分类号:TQ450.2 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2011)10-0718-02

Determination of the *n*-Octanol/Water Partition Coefficient of Glufosinate-ammonium

WANG Lie-min, TAN Tou-yun, SUN Jian-ying, XU Lai-wei, WANG Gao-sheng

(Zhejiang Research Institute of Chemical Industry, Hangzhou 310023, China)

Abstract: [Methods] Shake flask method was used to determinate the *n*-octanol/water partition coefficient of glufosinate-ammonium, the glufosinate-ammonium in organic phase was extracted and concentrated, and the glufosinate-ammonium in two phases were determined by HPLC respectively. [Results] The recovery of the extraction was between 95.2-99.3%, and the RSD of $\lg P_{ow}$ was 1.69%. [Conclusions] The method was easily and quickly performed with higher precision, which was suitable for determination of the *n*-octanol/water partition coefficient of glufosinate-ammonium.

Key words: glufosinate-ammonium; shake flask method; extraction; HPLC

草铵膦(glufosinate-ammonium)属磷酸类除草剂,是谷氨酰胺合成抑制剂,具有部分内吸作用的非选择性触杀除草剂^[1],应用于果园、葡萄园、非耕地、马铃薯田等防治一年生和多年生双子叶及禾本科杂草。有机化合物的正辛醇/水分配系数反映化学物质在水相和有机体间的迁移能力,是描述有机化合物在环境中行为的重要物理化学特性参数^[2]。有关草铵膦的正辛醇/水分配系数的测定,目前尚未见公开的报道。根据文献记载^[3],草铵膦在水中溶解度较大(1370 g/L, 22 °C),在有机溶剂中溶解度较低;本文基于此特点,对草铵膦的正辛醇/水分配系数采用摇瓶法进行^[4],并采取水萃取法对正辛醇中的微量草铵膦进行浓缩,再使用液相色谱法测定两相中的草铵膦^[5]。该方法简便、快速,线性关系、精密度和准确度均达到定量分析的要求,适用于草铵膦的正辛醇/水分配系数的测定。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 1260高效液相色谱仪,紫外检测器,Agilent 色谱工作站;甲醇:色谱级;正辛醇、磷酸二氢钾、磷酸,分析纯;新制超纯水;草铵膦标样:质量分数99.5%,德国Dr. Ehrenstorfer生产;草铵膦试样:质量分数98.0%,江苏皇马农化有限公司生产。

1.2 液相色谱操作条件

色谱柱:内装Partisil SAX(强阴离子交换柱),4.6 mm(i.d.)×250 mm;流动相:称取0.27 g磷酸二氢钾,用970 mL水溶

解,加入30 mL甲醇,用磷酸溶液调pH值1.9;流动相流量:1.0 mL/min;柱温:30 °C;检测波长:195 nm;进样量:10 μL。草铵膦的保留时间约为4.0 min(见图1~3)。

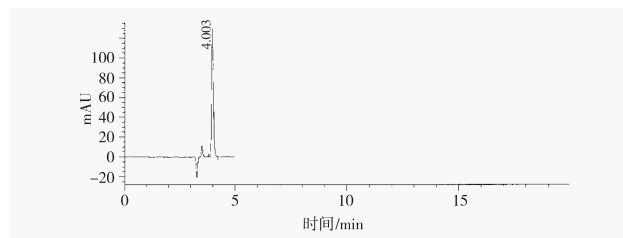


图1 草铵膦标样的液相色谱图

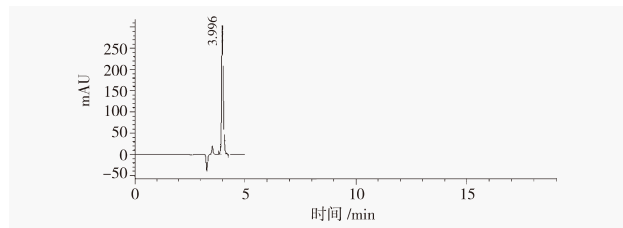


图2 试样溶液(水相)液相色谱图

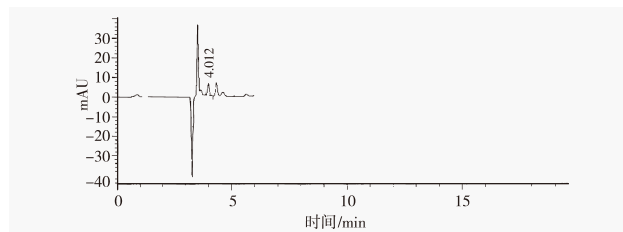


图3 试样溶液(正辛醇相的萃取液)液相色谱图

收稿日期:2011-08-12,修返日期:2011-08-26

作者简介:汪列敏(1965—),男,浙江余姚人,工程师,主要从事化工产品检测及分析方法研究。Tel:0571-85226855-3703, E-mail:wlm90@163.com。

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的配制

称取标样0.15 g(精确至0.0002 g),置于100 mL的容量瓶中,用超纯水溶解并稀释至刻度,摇匀待用。

1.3.2 试样的处理及测定

分别称取约0.10 g试样置于500 mL的磨口锥形瓶中,加入20 mL经正辛醇饱和的水充分溶解后,选择正辛醇与水的不同体积比(12:1、6:1、3:1)进行试样的分配系数试验,每组设置2个平行。

将上述试样的锥形瓶置于恒温振荡器上,在20~25 ℃下振荡不超过24 h,使试样在两相中充分溶解并达到平衡后转入分流漏斗中静置分层,分离两相^[4]。水相直接按液相色谱条件进行草铵膦质量浓度的测定;将分离的有机相取250 mL置于分流漏斗中,加入3 mL水,剧烈振荡20 min,静置分层后分离出水相,再重复萃取2次,将3次萃取液收集合并至10 mL容量瓶中,用超纯水定容摇匀后,按液相色谱条件进行草铵膦质量浓度的测定,并根据浓缩倍数(25倍)折算至正辛醇中的质量浓度。

1.3.3 计算

根据测得的草铵膦在正辛醇和水相中质量浓度,草铵膦在正辛醇/水中的分配系数 $\lg P_{ow}$ 按下式进行计算:

$$\lg P_{ow} = \lg(C_{\text{正辛醇}}/C_{\text{水}})$$

式中: $C_{\text{正辛醇}}$ 为草铵膦在正辛醇中的质量浓度
 $C_{\text{水}}$ 为草铵膦在水中的质量浓度

2 结果与讨论

2.1 萃取回收率测定

分别称取一定量的草铵膦标准品(质量分数99.5%)于500 mL的磨口锥形瓶中,加入250 mL正辛醇,按1.3.2进行振荡、萃取并测定,计算回收率。测得草铵膦的回收率为95.2%~99.3%,变异系数为0.50%(见表1)。

表1 草铵膦萃取回收率测定结果

编号	标样加入值/mg	草铵膦加入值/mg	草铵膦实测值/mg	回收率/%
1	3.04	3.02	3.00	99.3
2	2.55	2.54	2.51	98.8
3	2.08	2.07	2.00	96.6
4	1.51	1.50	1.44	96.0
5	1.06	1.05	1.00	95.2

2.2 液相色谱法的线性关系测定

在一定质量范围内,称取数个草铵膦标样(质量分数99.5%),分别置于100 mL容量瓶中,用超纯水溶解并定容、摇匀。按上述色谱操作条件进样分析,得出相应的响应值,再绘制标准曲线,见表2。其线性关系良好,回归方程为 $y=145.7x-0.8039$,线性相关系数为0.9999。

表2 草铵膦HPLC法线性关系测定结果

编号	标样称样量/g	草铵膦质量浓度/(g·L ⁻¹)	峰面积平均值
1	0.0629	0.63	91.8
2	0.1081	1.08	155.6
3	0.1524	1.52	217.6
4	0.2201	2.19	319.6
5	0.4210	4.19	609.6

2.3 分析方法的精密度测定

选择3种不同正辛醇与水的体积比进行草铵膦的正辛醇/水分配系数测定,分别平行测定5次,测得草铵膦的正辛醇/水分配系数的结果见表3。

表3 草铵膦的正辛醇/水分配系数精密度测定结果

正辛醇-水 (体积比)	分配系数 $\lg P_{ow}$					标准 偏差	变异 系数/%
	1	2	3	4	5 平均		
12:1	-3.43	-3.54	-3.46	-3.38	-3.49	-3.49	0.059 1.69
6:1	-3.46	-3.48	-3.51	-3.56	-3.50		
3:1	-3.57	-3.46	-3.60	-3.43	-3.51		

3 结论

实验结果表明本方法对草铵膦的正辛醇/水分配系数测定的精密度较高,具有简便、快速的优点,是草铵膦的正辛醇/水分配系数测定的一种可行分析方法。

参考文献:

[1] 苏少泉. 草铵膦述评[J]. 农药, 2005, 44(12): 529-532.
[2] 何艺兵, 赵元慧, 王连生, 等. 有机化合物正辛醇/水分配系数的测定[J]. 环境化学, 1994, 13(3): 195-197.
[3] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
[4] 李国平. NY/T 1860.8—2010. 农药理化性质测定试验导则第8部分: 正辛醇/水分配系数[S]. 北京: 中国农业出版社, 2010.
[5] 李维宏, 罗静, 王高升. 草铵膦原药的高效液相色谱分析[J]. 浙江化工, 2009, 40(11): 24-26.

责任编辑: 李新

欢迎订阅2012年《长江蔬菜》

《长江蔬菜》报道全国蔬菜种植新技术、新成果、新经验,科学实用;发布全国蔬菜名优种子信息,精品荟萃。
服务全国蔬菜科技人员、种植专业户和种子经销商,专业必备
全国各地邮政局均可订阅,邮发代号:38-129
月刊,每册定价4.80元,全年57.60元
地址:湖北省武汉市江岸区二七路170号润禾大厦 邮编:430012 征订电话:(027)85776183
Http:www.cjveg.com E-mail:cjsczs@263.net