

◆ 农药分析 ◆

高效液相色谱法测定酰嘧磺隆、乙氧磺隆、 烟嘧磺隆原药的含量

范志先, 张 晖, 李 娇

(青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266042)

摘要: 对以 20 mmol/L 甲酸+10 mmol/L 甲酸铵作为调节剂, 采用乙腈/水为流动相, C₈柱分离, PDA 检测器测定酰嘧磺隆、乙氧磺隆、烟嘧磺隆原药的高效液相色谱分析方法进行了研究。酰嘧磺隆以苯甲酸甲酯为内标, 乙腈比例 40%, 230 nm 检测; 乙氧磺隆以邻苯二甲酸二甲酯为内标, 乙腈比例 55%, 222 nm 检测; 烟嘧磺隆以邻苯二甲酸二甲酯为内标, 乙腈比例 30%, 232 nm 检测。在 25~500 mg/L 范围内, 线性方程分别为 $Y=1.1042 X+0.0152$, $Y=0.7606 X+0.0064$, $Y=1.1224 X+0.0056$ 。r 值分别为 0.9999, 0.9998, 0.9992。添加回收率分别为 99.37%~99.43%, 99.09%~99.38%, 99.79%~99.84%。RSD 分别为 0.85%, 0.46%, 0.27%。建立的 3 种嘧啶磺酰脲类除草剂原药的内标定量分析方法可将原药及杂质/降解产物同时分离, 定量结果准确可靠。

关键词: 酰嘧磺隆; 乙氧磺隆; 烟嘧磺隆; 原药; 高效液相色谱法

中图分类号: TQ 450.7 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2011.05.009

Determination of Amidosulfuron, Ethoxysulfuron and Nicosulfuron TC by HPLC

FAN Zhi-xian, ZHANG Hui, LI Jiao

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266042, China)

Abstract: A method for analysis of amidosulfuron, ethoxysulfuron and nicosulfuron TC by HPLC was developed. Samples were dissolved in acetonitrile, with acetonitrile / water as mobile phase, 10 mmol/L ammonium formate and 20 mmol/L formic acid as regulator. C₈ column and photo diode array detector were used for quantitative determination. Amidosulfuron were detected at 230 nm, with methyl benzoate as internal standard and the ratio of acetonitrile in eluent was 40 %. Ethoxysulfuron was detected at 222 nm, with dimethyl phthalate as internal standard and the ratio of acetonitrile was 55 %. Nicosulfuron was detected at 232 nm, with dimethyl phthalate as internal standard and the ratio of acetonitrile was 30 %. In the range of 25-500 mg/L, the linear equations were $Y=1.1042 X+0.0152$, $Y=0.7606 X+0.0064$, $Y=1.1224 X+0.0056$ and r were 0.9999, 0.9998, 0.9992, respectively. The recoveries were 99.37%-99.43%, 99.09%-99.38%, 99.79%-99.84% and RSD were 0.85%, 0.46%, 0.27%, respectively. The developed internal standard method can quantitatively determinate the three technical materials and separate the technical from impurities/degradation products simultaneously.

Key words: amidosulfuron; ethoxysulfuron; nicosulfuron; TC; HPLC

酰嘧磺隆、乙氧磺隆、烟嘧磺隆是嘧啶磺酰脲类除草剂的代表性品种^[1-3], 因此在生产质量控制、产品质量监督、后茬药害鉴定、食品安全贸易纠纷的解决等过程中都需要建立一套简单有效的定性、

定量方法^[4-6]。磺酰脲类除草剂分子结构中脲桥的热不稳定性, 使得其无法直接用 GC 或 GC-MS 分析测定, 通常需要对其衍生分析或对降解产物进行分析^[7-9]。目前对原药定量分析基本上都采用高效液相

收稿日期: 2011-03-20; 修回日期: 2011-05-05

作者简介: 范志先 (1957—), 男, 吉林省大安市人, 博士, 教授, 主要从事农药分析工作。Tel: 0532-84023194; E-mail: fanzx@qust.edu.cn

色谱法, 但现有方法有些未采用内标法, 或者内标物难于获得, 而且缺乏对流动相调节剂的深入研究^[10-13]。针对上述问题, 本文开展了对调节剂的选择及用内标法测定酰嘧磺隆、乙氧磺隆、烟嘧磺隆原药及其杂质/降解产物的研究工作。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

乙腈、甲醇 (色谱纯, 天津四友); 甲酸、甲酸铵 (分析纯, 国药集团); 邻苯二甲酸二甲酯、苯甲酸甲酯 (分析纯, 天津博迪); 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶 (99%, J & K Chemical Ltd.); 2-氨基磺酰基-*N,N*-二甲基烟酰胺 (98%, 青岛寒冰化工有限公司); 超纯水。

酰嘧磺隆原药: 95.7% (淄博新农基作物有限公司); 乙氧磺隆原药: 95.62% (连云港常泰化工有限公司)、烟嘧磺隆原药: 96.72% (连云港常泰化工有限公司)。酰嘧磺隆、乙氧磺隆和烟嘧磺隆标样纯度分别为 99.18%、99.35%和 99.12% (自制纯化, 面积归一法定值)。

1.2 仪器和设备

美国 Waters 高效液相色谱仪, 配 Waters 600 高压泵, Waters 2996 二极管阵列检测器, Waters Symmetry C₈ 色谱柱 (150 mm×3.9 mm×5 μm), Empower Pro 中文版色谱工作站。

1.3 试验方法

1.3.1 溶液的配制

1.3.1.1 内标溶液的配制

配制酰嘧磺隆的内标溶液为 200 mg/L 苯甲酸甲酯乙腈溶液; 乙氧磺隆的内标溶液为 100 mg/L 邻苯二甲酸二甲酯甲醇溶液; 烟嘧磺隆的内标溶液为 100 mg/L 邻苯二甲酸二甲酯乙腈溶液。

1.3.1.2 标准溶液的配制

称取 0.1 g (精确至 0.000 2 g) 酰嘧磺隆标样 (纯品) 于 100 mL 容量瓶中, 用内标溶液定容至刻度, 再用内标溶液稀释 5 倍进样分析。乙氧磺隆、烟嘧磺隆用各自内标溶液稀释至刻度, 余同酰嘧磺隆。

1.3.1.3 样品溶液的配制

分别称取约含 0.1 g (精确至 0.000 2 g) 酰嘧磺隆、乙氧磺隆、烟嘧磺隆的原药样品, 余同 1.3.1.2。

1.3.2 高效液相色谱分析条件

流动相: $V(\text{乙腈}): V(\text{水})$ (含 20 mmol/L 甲酸和

10 mmol/L 甲酸铵, 下同)=40:60 用于酰嘧磺隆, $V(\text{乙腈}): V(\text{水})=55:45$ 用于乙氧磺隆, $V(\text{乙腈}): V(\text{水})=30:70$ 用于烟嘧磺隆; 流动相流速: 1.0 mL/min, 氦气 (99.995%) 喷射鼓泡脱气; 定量管: 10 μL; 检测波长: 230 nm (酰嘧磺隆), 222 nm (乙氧磺隆), 232 nm (烟嘧磺隆)。

典型保留时间 (min): 酰嘧磺隆 4.36, 乙氧磺隆 5.34, 烟嘧磺隆 4.78。

1.3.3 色谱分析条件的优化

1.3.3.1 样品稀释溶剂的选择

分别用甲醇、乙腈为溶剂配制浓度约为 1 000 mg/L 的原药溶液, 室温放置, 定时测定主成分含量。

1.3.3.2 色谱柱的选择

分别选用 Waters XTerraRP₁₈、Waters Symmetry C₈、Waters Symmetry C₁₈、Venusil MP C₁₈、Hypersil BDS C₁₈、Symmetry Shield RP₁₈ 色谱柱对样品溶液进行测定, 选择分离效果最佳的色谱柱。

1.3.3.3 流动相选择

分别选用甲醇-水、乙腈-水为流动相, 兼顾保留时间、峰形等因素, 选择合适的流动相体系。

1.3.3.4 流动相比例优化

以乙腈与水 (含 20 mmol/L 甲酸和 10 mmol/L 甲酸铵) 为流动相, 选择 Waters Symmetry C₈ 色谱柱, 固定流动相流速为 0.8 mL/min, 改变流动相中乙腈的比例为 20%, 以 5% 的比例逐渐增加到 60%, 分别对样品溶液进行分析, 选择最佳流动相比例。

1.3.3.5 调节剂选择

分别用甲酸、乙酸、磷酸、三氟乙酸、甲酸+甲酸铵、甲酸+正丙胺、甲酸+正己胺等为调节剂调节 pH 值, 选择最佳调节剂。

1.3.4 标准曲线、准确度和精密度

1.3.4.1 标准曲线

绘制 11 个浓度水平的标准曲线, 酰嘧磺隆、乙氧磺隆和烟嘧磺隆的浓度范围均为 25~500 mg/L。

1.3.4.2 添加回收率

倍量式添加两个浓度水平 (1 000 mg/L、2 000 mg/L), 5 次重复, 计算回收率, 结果要满足农药原药分析的要求。

1.3.4.3 精密度

分别称取 0.1 g (精确至 0.000 2 g) 酰嘧磺隆、乙氧磺隆和烟嘧磺隆原药于 100 mL 容量瓶中, 余同 1.3.1.2, 8 次重复。

2 结果与讨论

2.1 样品溶剂选择结果

酰嘧磺隆、乙氧磺隆和烟嘧磺隆在乙腈中的稳定性明显好于甲醇,所以乙腈是作为酰嘧磺隆、烟嘧磺隆样品溶解的首选溶剂。由于乙氧磺隆在乙腈中溶解度低(0.52%),不能满足分析要求,故采用甲醇(1.16%)作溶剂。因嘧啶磺酰脲类除草剂在甲醇中易降解,所以在分析时要尽快完成测定^[14]。

2.2 色谱柱选择结果

选用 Waters Symmetry C₈, 峰型尖锐、对称,响应值高,杂质/降解产物的分离效果较好。Venusil MP C₁₈、Hypersil BDS C₁₈、Symmetry Shield RP₁₈ 色谱柱峰型较差, Waters XTerraRP₁₈ 色谱峰有明显脱尾; Waters Symmetry C₁₈ 峰型有显著改善,但无法将2个杂质/降解产物分离开。

2.3 流动相及比例优化结果

样品在甲醇-水流动相体系中极易解离,造成色谱峰严重变形拖尾;样品在乙腈-水体系中的解离相对较弱,比较适合于嘧啶磺酰脲类除草剂的分析。因此均选用乙腈-水做流动相。

当流动相中乙腈占40%时,酰嘧磺隆能与杂质/降解产物分离开,保留时间适中;乙腈比例50%时,乙氧磺隆及两降解产物的分离度较好,乙氧磺隆的保留时间约10 min,此条件可用于降解产物的监测,如果只检测乙氧磺隆可将乙腈比例提高到55%,则主成分保留时间在6 min之内;当乙腈体积为20%时,烟嘧磺隆与其杂质/降解产物可有效地分离,如果只分析主成分可将乙腈比例适当提高为30%。

2.4 调节剂选择结果

改变流动相水中乙酸的浓度发现:随乙酸浓度的增加,峰形有所改善,但对称性仍然不佳。这是因为只有流动相 $\text{pH} \leq \text{pK}_a$ 时才能有效地抑制解离,而乙酸为一元酸,酸性较弱,不能满足要求,应该选择更强的酸。

当用20 mmol/L 甲酸、10 mmol/L 磷酸、10 mmol/L 三氟乙酸做调节剂时,色谱图峰形均较好,但磷酸不适于蒸发光散射检测器,三氟乙酸基线噪音较大,甲酸为最佳选择。

当用甲酸作调节剂时,由于杂质/降解产物极性较大,在C₈柱上几乎不保留,无法分离。当甲酸和甲酸铵作为调节剂,甲酸浓度为20 mmol/L,甲酸铵为10 mmol/L时,pH值2~3的磺酰脲类除草剂

的解离受到了抑制,但极性较大的降解产物仍为解离状态,能与铵结合形成离子对,增加了保留值,从而实现两种降解产物的分离(见图1~图3)。随着铵盐碳链的增长,降解产物保留时间增加,更有利于组分的分离。兼顾峰形和保留时间,选择甲酸和甲酸铵的溶液做调节剂。

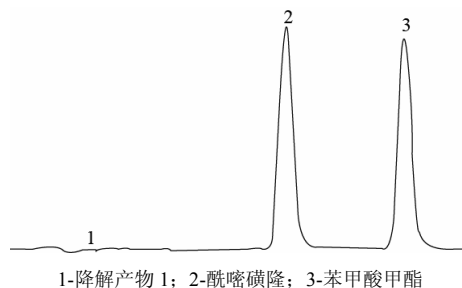


图1 酰嘧磺隆原药高效液相色谱分离图

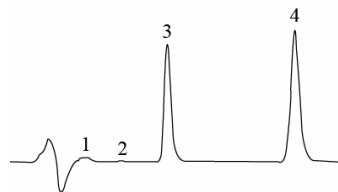


图2 乙氧磺隆原药高效液相色谱分离图

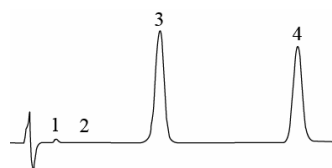


图3 烟嘧磺隆原药高效液相色谱分离图

2.5 烟嘧磺隆、酰嘧磺隆、乙氧磺隆的热解及降解产物

烟嘧磺隆、酰嘧磺隆、乙氧磺隆在气相色谱气室完全热解,观测不到母体化合物,热解产物气相色谱分离图见图4。热解产物与在其溶剂中长时间放置生成的降解产物基本一致,典型的裂解分子特征是脲桥容易断裂。本文将3种嘧啶磺酰脲类除草剂脲桥断裂后共同的降解产物2-氨基-4,6-二甲氧基嘧啶定义为降解产物1;另一半降解产物定义为降解产物2,其中烟嘧磺隆的降解产物2为2-氨基磺酰基-N,N-二甲基烟酰胺(经标样确证);酰嘧磺隆的降解产物为N-[N-甲基-N-(甲基磺)氨磺酰基]甲酰胺,乙氧磺隆的降解产物为2-乙氧苯基甲酰氨基磺酸酯(结合脲桥断裂降解产物的性质及HPLC-UV/ELSD推断)^[14]。

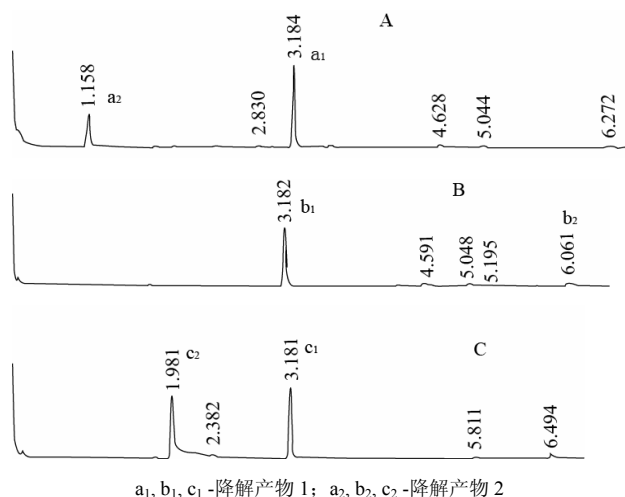


图 4 烟嘧磺隆 (A)、酰嘧磺隆 (B)、乙氧磺隆 (C) 热解产物气相色谱分离图

2.6 标准曲线

标准曲线方程及相关系数: 酰嘧磺隆为 $Y = 1.1042 X + 0.0152$, $r = 0.9999$; 乙氧磺隆为 $Y = 0.7606 X + 0.0064$, $r = 0.9998$; 烟嘧磺隆为 $Y = 1.1224 X + 0.0056$, $r = 0.9992$ 。

2.7 准确度与精密度

酰嘧磺隆低浓度添加平均回收率为 99.43%, 高浓度添加平均回收率为 99.37%, 精密度 RSD 为 0.85%。乙氧磺隆低浓度添加平均回收率为 99.09%, 高浓度添加平均回收率为 99.38%, RSD 为 0.46%。烟嘧磺隆低浓度添加平均回收率为 99.79%, 高浓度添加平均回收率为 99.84%, RSD 为 0.27%。

3 结论

建立了酰嘧磺隆、乙氧磺隆、烟嘧磺隆原药及杂质/降解产物的高效液相色谱内标分析方法。乙腈为酰嘧磺隆和烟嘧磺隆样品溶剂的最佳选择, 由于乙氧磺隆在乙腈中的溶解度过低, 只有选择甲醇为乙氧磺隆的样品稀释剂。C₈ 色谱柱比 C₁₈ 柱更适合于分离此类物质。乙腈/水做流动相, 20 mmol/L 甲酸和 10 mmol/L 甲酸铵作为调节剂, 既抑制了主成分的解离, 又以离子对方式将极性较强的降解产物分离开。优化的酰嘧磺隆、乙氧磺隆、烟嘧磺隆的最佳流动相比例、明确的主成分及降解物保留特性的工作, 为磺酰脲类除草剂其它品种原药分析方法的标准化奠定了坚实基础。

参考文献

[1] 罗伟, 沈健英. 磺酰脲类除草剂的研究进展 [J]. 世界农药, 2008,

30 (1): 16 - 21.

- [2] 刘长令. 磺酰脲类除草剂 [J]. 农药, 2002, 41 (3): 44 - 45.
- [3] 范志金, 刘丰茂, 钱传范. 磺酰脲类除草剂的现状和发展趋势分析 [J]. 农药, 1999, 38 (5): 6 - 9.
- [4] 杨德义. 磺酰脲类除草剂分析方法研究进展 [J]. 化学工程师, 2006, 132 (9): 48 - 49.
- [5] 张蓉, 岳永德, 花日茂, 等. 磺酰脲类除草剂残留分析技术研究进展 [J]. 农药, 2005, 44 (9): 387 - 390.
- [6] 欧晓明. 磺酰脲类除草剂残留检测分析研究新进展 [J]. 精细化工中间体, 2006, 36 (1): 1 - 6.
- [7] Ahmad I, Crawford G. Trace Residue Analysis of the Herbicide Chlorsulfuron in Soil by Gas Chromatography-electron Capture Detection [J]. Journal Agriculture Food Chemistry, 1990, 38: 138 - 142.
- [8] 胡先文, 叶发兵, 董元彦. 水中甲磺隆的气相色谱分析研究 [J]. 光谱实验室, 2003, 20 (4): 18 - 21.
- [9] 吴岩, 杨长志, 刘永, 等. 气相色谱 - 质谱法测定大豆中豆磺隆的残留量 [J]. 分析实验室, 2008, 27 (3): 80 - 83.
- [10] 贾淑敏, 王树娟, 赵文英, 等. 酰嘧磺隆原药的高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2009, 48 (6): 427 - 428.
- [11] 吴春先, 高立明, 王广成, 等. 烟嘧磺隆的高效液相色谱分析 [J]. 农药科学与管理, 2006, 25 (10): 6 - 9.
- [12] 白丽萍, 关爱莹. 高效液相色谱法测定乙氧磺隆 [J]. 农药, 2003, 42 (2): 52.
- [13] FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. Nicosulfuron [S]. Rome: 2006.
- [14] 贾淑敏. 嘧啶磺酰脲除草剂的纯化与分析 [D]. 青岛: 青岛科技大学化工学院, 2010.

2012 年《云南化工》征订启事

《云南化工》(双月刊), 1973 年创刊, 国内外公开发行化学化工综合性科技期刊。ISSN 1004 - 275X, CN 53 - 1087/TQ。本刊是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊、中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊、中国期刊网和中国学术期刊(光盘版)全文收录期刊。美国《化学文摘》(CA)、《乌利希期刊指南》(Ulrich's Periodicals Directory) 收录期刊。

主要栏目: 本刊特约、专论综述、科学研究、技术开发、探索应用、分析测试、设备技改、环保节能、经验交流、产品与市场、企业论坛、化学矿山、化工自动控制、化工设计等。

定价: 10 元/期, 60 元/年 (含邮费), 自办发行。本刊也参加了全国非邮发报刊联合发行。

地址: 昆明市滇池路 1417 号云南省化工研究院《云南化工》编辑部 (650228); **电话:** 0871 - 4327010; **传真:** 0871 - 4322568; **E-mail:** ynhgzz@126.com。

银行汇款 (请注明订刊费): 开户行: 云南省工商银行昆明市十里长街分理处; **户名:** 云南省化工研究院; **帐号:** 250 203 980 910 000 0563