

文章编号: 2095-0411 (2012) 04-0082-03

六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪高效液相色谱分析*

杜剑萍¹, 朱红星², 江士方², 方 芸¹, 朱金凤¹

(1. 常州永泰丰化工有限公司, 江苏 常州 213033; 2. 常州大学, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用反相高效液相色谱法, 对六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪进行定量分析。以乙腈-水为流动相, 使用以 ZORBAX 80A Extend-C18 不锈钢柱和紫外检测器, 在 205nm 波长下对六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪进行分离和定量分析。结果表明该方法的线性相关系数为 0.999 4; 标准偏差为 0.20; 变异系数为 0.20%; 平均回收率为 100.15%。

关键词: 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪; 高效液相色谱; 分析

中图分类号: O 65

文献标识码: A

Determination of Hexahydro-1,3,5-Tris(Acetonitrile)-s-Triazine by HPLC

DU Jian-ping¹, ZHU Hong-xing², JIANG Shi-fang², FANG Yun¹, ZHU Jin-feng¹

(1. Changzhou Wintafone Chemical Co., Ltd., Changzhou 213033, China; 2. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A HPLC method using Agilent C18 reverse phase column, UV detector, and external standard was used to quantitatively analyze the sample of Hexahydro-1,3,5-tris(acetonitrile)-s-triazine. The detection wavelength was 205nm. The results showed that the linear correlation was 0.999 4, the standard deviation was 0.20, the coefficient of variation was 0.20%, the recoveries were 100.13%.

Key words: Hexahydro-1,3,5-tris(acetonitrile)-s-triazine; HPLC; analysis

六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪, 简称均三嗪, 白色至微黄色结晶, 可溶于水、醇和其他极性溶剂。主要用于合成农药草甘膦。草甘膦是美国孟山都公司于 1974 年商品化的灭生性有机磷类除草剂。由于它具有卓越的除草性能, 目前已成为世界上销售量最大和增长速度最快的农药。六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪作为草甘膦农药的主要合成原料, 其在农药市场的需求量逐年增加。

目前, 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪的分析方法还未见报道, 本文在文献 [1, 2] 的基础上, 采用高效液相色谱法, 外标法测定六氢-1,3,5-

三乙腈基均三嗪的有效成分。经验证, 该方法操作简便、结果准确, 适用于六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪产品的质量控制。

1 试验部分

1.1 主要仪器

高效液相色谱仪: Agilen 1200 液相色谱仪, 包括 G1314B 紫外检测器和 G1329B 自动进样器、G1322A 在线脱气机、G1311A 四元梯度泵、G1316A 柱温箱和 Agilen 1200 色谱工作站 (美国

* 收稿日期: 2012-09-26

作者简介: 杜剑萍 (1968-), 女, 江苏靖江人, 工程师, 主要从事化工合成与分析研究; 通讯联系人: 朱红星。

Agilen 公司); Millipore 超纯水制备系统; 超声波清洗器; 过滤器: 滤膜孔径约 $0.45\mu\text{m}$; 万分之一电子天平 (梅特勒-托利上海分公司)。

1.2 试剂

乙腈: 色谱纯 (进口 HPLC 级); 水: 超纯水; 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪标样: 已知质量分数 $\geq 99.0\%$ (Dr. Ehrenstorfer 公司); 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪产品 (由本公司提供)。

1.3 反相高效液相色谱操作条件

色谱柱: Eclipse XDB-C18 不锈钢柱 ($5\mu\text{m}$, $250\text{mm} \times 4.6\text{mm}$); 流动相: V (乙腈) : V (水溶液) = 60 : 40; 流速: $0.6\text{mL}/\text{min}$; 柱温: 30°C ; 检测波长: 205nm ; 进样体积: $5\mu\text{L}$ 。在上述条件下, 测得六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪的保留时间为 6.07min 。

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。典型的六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪标样和样品的高效液相色谱图见图 1、图 2。

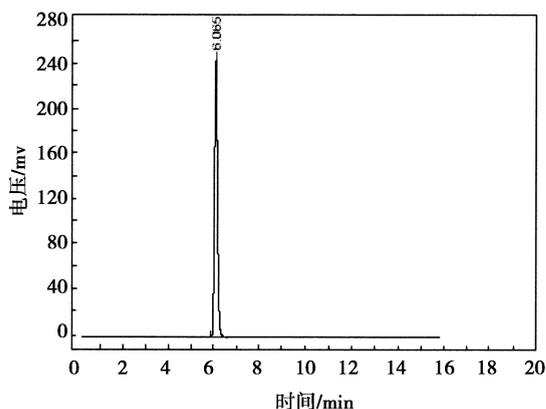


图 1 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪标样高效液相色谱图

Fig. 1 High performance liquid chromatography of Hexahydro-1,3,5-tris(acetonitrile)-s-triazine standard sample

1.4 试验方法

1.4.1 标样溶液及试样溶液的配制

用分析天平分别称取六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪标样和样品各 0.15g (精确至 0.0002g), 分别置于 50mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀, 备用。

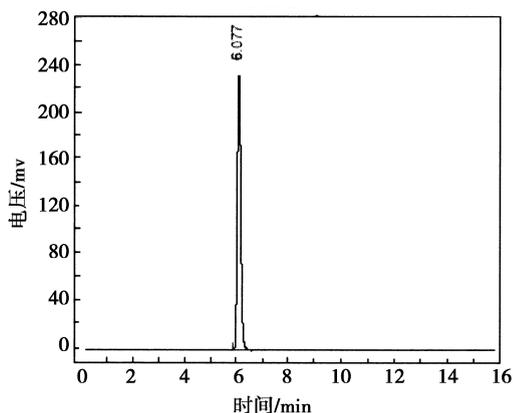


图 2 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪样品高效液相色谱图

Fig. 2 High performance liquid chromatography of Hexahydro-1,3,5-tris(acetonitrile)-s-triazine sample

1.4.2 测定^[3]

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 $< 1.5\%$ 后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行分离和测定。

1.4.3 计算^[4]

将测得的 2 针试样溶液以及试样前后 2 针标样溶液中六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪峰面积分别进行平均。试样中六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪的质量分数 w , 按式 (1) 计算:

$$w = \frac{A_2 \cdot m_1 \cdot \omega_1}{A_1 \cdot m_2} \quad (1)$$

式中: A_1 —标样溶液中六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪峰面积的平均值; A_2 —试样溶液中六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪峰面积的平均值; m_1 —标样的质量, g ; m_2 —试样的质量, g ; ω_1 —标样中六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 最大吸收波长测定

通过 Agilen 1200 高效液相色谱仪的光谱数据采集功能, 获得六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪的紫外光波长扫描图 (图 3)。从图中可以看到六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪的最大吸收波长在 195nm 附近, 但在此波长下溶剂的干扰比较明显, 而六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪在 205nm 处也有较大吸收, 因此将检测波长定为 205nm 。

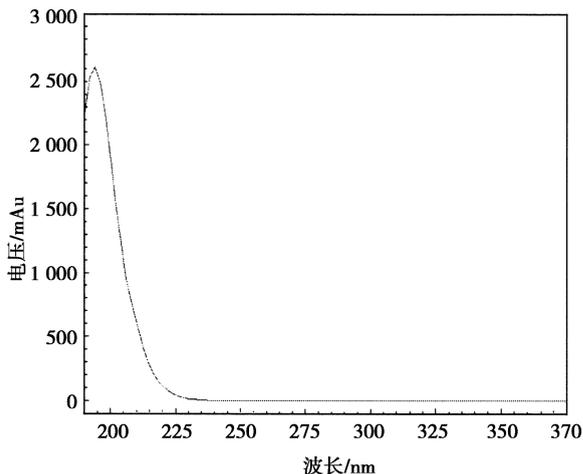


图 3 六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪紫外吸收谱图

Fig. 3 UV-vis absorption of Hexahydro-1,3,5-tris(acetonitrile)-s-triazine

色谱柱选用的是 250mm × 4.6mm, Eclipse XDB-C18 柱。依据六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪物化性质,选择乙腈作为溶剂溶解样品。流动相的选择则根据化合物的特点,对乙腈和水按不同比例,在色谱柱上进行选择比较。经测定,选择乙腈-水为流动相,当流速为 0.6mL/min 时,有效成分与杂质能得到很好的分离,峰形对称,基线平稳。

2.2 线性相关性试验

准确移取 1.4.1 中配制的标样溶液 5.0、7.0、10.0、15.0、20.0mL 分别置于 25mL 容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,摇匀,配成不同浓度的标准溶液系列。在上述色谱操作条件下进行分析,测其相应的峰面积值。以六氢-1,3,5-三乙腈基均三嗪浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,计算得回归方程为 $y = 846.4x + 135.32$,其线性相关系数为 0.999 4,结果表明该法在测定范围内线性相关性良好。

2.3 分析方法的精密度试验

从同一产品中准确称取 5 个试样,在上述色谱

条件下进行分析,测得均三嗪的标准偏差为 0.20,变异系数为 0.20%,结果见表 1。

表 1 分析方法的精密度试验结果

Table 1 The precision test of analysis method

编号	1	2	3	4	5
均三嗪质量分数/%	98.89	99.05	98.73	99.22	98.81

2.4 分析方法的准确度试验

称取 5 份一定量的试样,分别准确加入一定质量的标样样品,在上述色谱条件下进行分析,测得均三嗪的平均回收率为 100.15%,结果见表 2。

表 2 分析方法的准确度试验结果

Table 2 The accuracy test of analysis method

编号	1	2	3	4	5
试样量/mg	154.3	151.7	154.9	153.4	148.4
加入量/mg	7.1	7.1	6.6	4.8	4.8
理论值/mg	161.4	158.8	161.5	158.2	153.2
实测值/mg	160.7	158.0	163.1	158.8	153.7
回收率/%	99.56	99.49	100.98	100.38	100.33

3 结 论

试验结果表明,本方法的准确度和精密度较高,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点,是一种可行的分析方法。适用于产品的质量控制在检测。

参考文献:

[1] 施祖灏,葛庆联,陆俊贤,等.同时检测 2 种均三嗪类抗球虫药物残留的样品前处理方法的比较 [J]. 色谱, 2009, 27 (3): 303-307.

[2] 娄忠良,孟子晖,孟文君,等.高效液相色谱法分离 TAT 和 TRAT [J]. 含能材料, 2010, 18 (2): 226-228.

[3] 张跃,杨慧慧,严生虎.间二氯苯水解产物中间苯二酚、间氯苯酚含量的测定 [J]. 江苏工业学院学报, 2007, 3 (19): 12-14.

[4] 马婧玮,陈黎,蒋格平,等.井冈霉素 A 的反相高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2007, 10 (46): 686-687.