

文章编号:1671-6833(2012)06-0100-04

高效液相色谱法测定电合成反应液中的 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP

曹军艳¹, 葛庆平², 李娇娇¹, 王建设¹, 王留成¹, 宋成盈¹, 赵建宏¹

(1. 郑州大学 化工能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省产品质量监督检验院, 河南 郑州, 450004)

摘要: 建立了同时测定电化学合成反应液中的 3,6-二氯吡啶甲酸(3,6-DCP)和 3,4,5,6-四氯吡啶甲酸(3,4,5,6-TCP)的高效液相色谱分析方法. 实验采用 Hypersil C18 色谱柱, 紫外检测器, 检测波长 280 nm, 采用 $V(\text{乙腈}):V(\text{体积分数为 1\% 的冰乙酸水溶液}) = 15:85$ 作流动相, 恒定流速为 1.0 mL/min, 柱温 25℃. 结果表明, 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 在上述条件下可实现较好分离, 两种物质测定结果的最大相对标准偏差分别为 0.58% 和 0.40%, 检出限分别为 $2.01 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 和 $5.09 \times 10^{-3} \text{ g/L}$, 加标回收率分别在 99.88% ~ 100.5% 和 99.89% ~ 100.1%.

关键词: 高效液相色谱; 电化学合成; 3,6-二氯吡啶甲酸; 3,4,5,6-四氯吡啶甲酸

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1671-6833.2012.06.024

0 引言

3,6-二氯吡啶甲酸(英文名 3,6-dichloropicolinic acid, 中文简称 3,6-DCP)是一种低残留新型除草剂, 具有作用机制独特、在土壤中代谢分解快、无残效等特点^[1]. 目前, 3,6-DCP 的合成方法主要有水解法、化学还原法和电化学还原法等^[1-4]. 其中以 3,4,5,6-四氯吡啶甲酸(3,4,5,6-TCP)为原料的电化学还原法由于具有反应条件温和、产品质量好、成本低及环境友好等特点, 已成为近年研究的热点^[5-7]. 3,6-DCP 的电化学合成过程一般采用 NaOH 作支持电解质, 常温下于水溶液中直接电还原 3,4,5,6-TCP 生成 3,6-DCP, 电解液中主要包含产品 3,6-DCP、中间物 3,5,6-三氯吡啶甲酸、未反应的 3,4,5,6-TCP 及副产物 3,5,6-三氯-4-羟基吡啶-2-甲酸等多种物质, 建立一种方便、快速、准确的电解液分析方法对该电化学生成工艺的深入研究有重要意义. 目前, 单独 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的分析有气相色谱法和液相色谱法^[4,7]. 气相色谱分析法需对样品进行酯化处理, 操作繁琐; 液相色谱法分析 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 时需采用不同的流动相体系,

但同时分析反应液中这两种物质的方法未见文献报道. 笔者采用高效液相色谱法, 对电合成反应液中的 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 进行了同时测定. 该方法简便、快速、准确, 可为 3,6-DCP 的生产工艺优化和产品质量控制提供有效的支持.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); UV22401PC 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); AW220 型分析天平(日本岛津公司); KQ-100E 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司).

3,6-DCP 标准样(纯度 $\geq 99.5\%$, 天津阿法埃莎化学试剂公司); 3,4,5,6-TCP 标准样(纯度 $\geq 99.5\%$, 横店集团东阳英洛华绿色电化有限公司); 甲醇和乙腈均为色谱纯(天津四友精细化学有限公司), 冰乙酸和磷酸均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司), 磷酸二氢钾为分析纯(天津市风船化学试剂科技有限公司), 实验用水为二次蒸馏水, 自制.

收稿日期: 2012-05-20; 修订日期: 2012-07-11

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划资助项目(09230041006)

通信作者: 赵建宏(1963-), 男, 河北巨鹿人, 郑州大学教授, 主要从事精细有机合成及有机电合成方面的研究,

E-mail: zhaohj@zzu.edu.com

1.2 色谱分析条件

Hypersil C18 (150 mm × 4.6 mm i. d, 填料粒度 5 μm) 色谱柱; 紫外检测器, 检测波长 280 nm; 流动相为 V(乙腈): V(体积分数为 1% 的冰乙酸水溶液) = 15: 85; 流速 1.0 mL/min; 柱温 25 °C, 进样量 20 μL.

1.3 实验方法

准确移取 10 mL 冰乙酸于 1 000 mL 容量瓶中, 加水定容, 摇匀, 用 0.45 μm 滤膜过滤备用.

分别准确称取一定量的 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的标准样于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 使用 0.45 μm 滤膜过滤后备用.

准确称取待测反应液样品 0.5 ~ 1.8 g (精确到 0.1 mg), 置于 50 mL 容量瓶中, 使用乙腈溶解并定容, 0.45 μm 滤膜过滤后进样分析, 采用峰面积外标标准曲线法定量^[8].

2 结果与讨论

2.1 色谱分析条件的优化

2.1.1 检测波长的选择

分别选取一定浓度的 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 标准液, 在 UV22401PC 型紫外分光光度仪上进行全波长扫描, 结果显示 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的最大吸收波长分别为 299.5 nm 和 304 nm. 本实验最终选取 280 nm 作为检测波长, 虽然在该检测波长下 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的吸收强度稍有降低, 但实验发现流动相乙腈在该波

长下吸收杂质峰较少, 基线稳定, 所以选用 280 nm 作为最佳检测波长.

2.1.2 流动相组成的选择

试验了甲醇-水, 乙腈-水, 磷酸二氢钾-磷酸-乙腈, 磷酸二氢钾-乙腈流动相体系. 结果发现, 除乙腈-水体系, 采用其他流动相体系时存在着或分离效果不好, 或峰展太宽、峰形较差等问题. 而当采用乙腈-水体系时, 柱压较低, 分离效果较好, 进一步通过调节不同乙腈比例进行实验, 发现当乙腈在流动相中的体积分数为 15% 时, 反应液中各物质的分离效果最好且保留时间适当, 峰形也得到了改善, 但是 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 均存在一定的拖尾现象.

出现拖尾或峰形不对称现象的原因, 可能是因为在 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 为弱酸性物质, 在溶液中发生部分电离, 呈现出离子态和分子态共存状态所致^[9]. 所以, 在分析这两种物质时, 选择在流动相中加入少量冰乙酸来抑制溶质的离子化, 以获得对称的色谱峰. 通过实验, 发现当流动相为 V(乙腈): V(体积分数为 1% 的冰乙酸水溶液) = 15: 85 时, 待测液中各物质的分离效果最佳且峰形对称.

图 1 为上述所优化的色谱操作条件下标准样品和反应样品的色谱图, 其中 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的保留时间分别为 2.8 min 和 16.3 min. 由图 1 可知, 两种待测物质与反应中间产物及杂质的分离良好, 基线平稳且峰型对称.

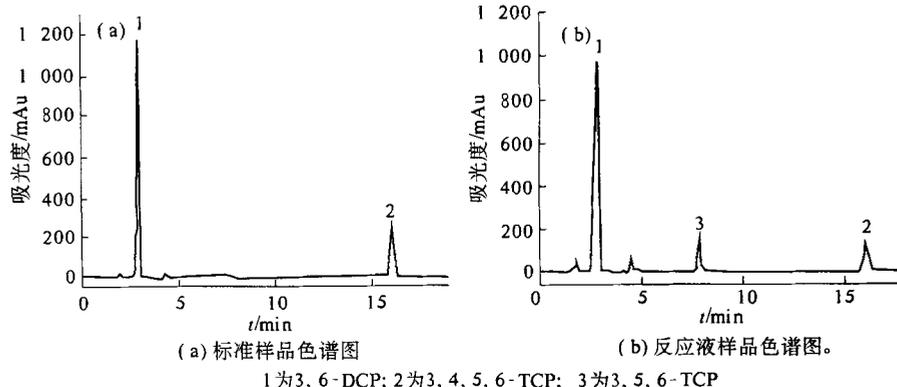


图 1 标准样品及反应液样品的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of standard sample and synthetic sample

2.2 标准曲线及检出限

采用逐步稀释法分别配制一系列不同浓度的 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 标准样, 所有样品溶液均经 0.45 μm 滤膜过滤, 每个浓度水平平均平行进样 3 次, 记录各个浓度的峰面积. 以标准样品的质量浓度 x 为横坐标, 峰面积 y 为纵坐标进行线性

回归. 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的标准曲线回归方程、线性范围和相关系数均列于表 1 中. 以 3 倍信噪比分别求得 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的检出限也列于该表中. 由表 1 可以看出, 在所选定的色谱条件下测定 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的线性范围较宽, 线性关系均较好.

2.3 方法的精密度

取含 3,6-DCP、3,4,5,6-TCP 3 个不同浓度的标准制备液样品,按前述优化的色谱条件,每个样品均分别连续测定 3 次,考察对 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 测定结果的精密度,结果见表 2。可以看出,3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 测定结果的最大相对标准偏差分别为 0.58% 和 0.40%,显然,测定的重复性良好。

2.4 方法的回收率

取已知 3,6-DCP、3,4,5,6-TCP 含量的反应液样品 3 组,分别加入已知量的标准样品,进行回收率实验,结果列于表 3 中。由表 3 可以看出:3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的加标回收率分别在 99.88% ~ 100.5%、99.89% ~ 100.1%,表明该分析方法具有较高的准确度,可用于 3,6-DCP 的合成工艺优化、质量控制及其它相关研究中。

表 1 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的回归分析及检出限

Tab.1 Regression analysis and detection limits of 3,6-DCP and 3,4,5,6-TCP

组分	回归方程	相关系数	线性范围/(g·L ⁻¹)	检出限/(g·L ⁻¹)
3,6-DCP	$y = 31\ 329x - 290.12$	0.999 3	0.02 ~ 1.85	2.01×10^{-3}
3,4,5,6-TCP	$y = 13\ 435x + 43.366$	0.999 7	0.01 ~ 1.21	5.09×10^{-3}

表 2 方法的精密度

Tab.2 Precision of the method

样品编号	3,6-DCP			3,4,5,6-TCP		
	测定值/ (g·L ⁻¹)	平均值/ (g·L ⁻¹)	RSD/%	测定值/ (g·L ⁻¹)	平均值/ (g·L ⁻¹)	RSD/%
1	0.105 1	0.104 5	0.58	0.050 5	0.050 4	0.30
	0.104 6			0.050 4		
	0.103 9			0.050 2		
2	0.394 2	0.393 1	0.24	0.092 7	0.092 9	0.22
	0.392 4			0.093 1		
	0.392 7			0.092 9		
3	0.592 9	0.5905	0.38	0.201 4	0.200 8	0.40
	0.590 1			0.201 1		
	0.588 5			0.199 9		

表 3 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 的回收率

Tab.3 Recoveries of 3,6-DCP and 3,4,5,6-TCP

样品编号	3,6-DCP				3,4,5,6-TCP			
	实测值 $x/(g·L^{-1})$	加标量 $x/(g·L^{-1})$	回收量 $x/(g·L^{-1})$	回收率/%	实测值 $x/(g·L^{-1})$	加标量 $x/(g·L^{-1})$	回收量 $x/(g·L^{-1})$	回收率/%
1	0.214 2	0.176 6	0.176 4	99.88	0.241 0	0.188 0	0.187 9	99.95
2	0.365 2	0.184 0	0.184 2	100.10	0.213 6	0.188 5	0.188 3	99.89
3	0.324 0	0.175 1	0.176 0	100.50	0.224 0	0.187 6	0.187 8	100.10

3 结论

使用 Hypersil C18 型分离柱,以 V(乙腈):V(体积分数为 1% 的冰乙酸水溶液) = 15:85 为流动相.建立了反应液中 3,6-DCP 和 3,4,5,6-TCP 同时检测的 HPLC 方法.该法可在 18 min 之内完成,3,6-DCP、3,4,5,6-TCP 标准曲线相关系数均大于 0.999,线性范围分别为 0.02 ~ 1.85 g/L 和 0.01 ~ 1.21 g/L,平均加标回收率分别为 100.2% 和 99.98%,测定结果的最大相对标准偏差分别

为 0.58% 和 0.40%,是一种简便、重现性好、结果准确的分析检测方法。

参考文献:

- [1] 马淳安,储诚普,徐颖华,等.3,6-二氯吡啶甲酸合成方法进展[J].化工学报,2011,62(9):2398-2405.
- [2] MARC E H, JON A O, THOMAS J D, et al. 2-Hydroxycarbyl-3,6-dichloropyridine compounds [P]. US: 5084576, 1992-05-28.
- [3] STANLEY D M. Preparation of 3,6-dichloropicolinic

- acid [P]. US:4087431,1978-05-02.
- [4] DEMETRIOS K, FRED Y E, JIM L, et al. Electrolytic production of certain trichloropicolinic acids and/or 3,6-dichloropicolinic acid [P]. US:4217185,1980-08-12.
- [5] 马淳安,徐颖华,褚有群,等. 3,6-二氯吡啶甲酸电合成及其工业化生产 [J]. 化工学报,2010,61(3):699-703.
- [6] 范谦,姚理,任杰,等. 3,6-二氯甲酸的电解合成方法 [P]. 中国专利:ZL200710050524.1,2009-06-17.
- [7] MA Chun-an, LI Mei-chao, LIU Yan-na, et al. In situ FTIR studies on the electrochemical hydrodechlorination of 3,4,5,6-tetrachloropicolinic acid on Ag cathode [J]. *Electrochimica Acta*,2010,55:3171-3174.
- [8] 赵建宏,李磊,武红旗,等. 高效液相色谱法测定叠氮磷酸二苯酯(DPPA)的含量 [J]. 郑州大学学报:工学版,2008,29(1):21-22.
- [9] 吴志强,郭志武,靳海波,等. 2,6-萘二甲酸的高效液相色谱分析 [J]. 分析试验室,2005,24(1):25-26.

The Simultaneous Determination of 3,6-DCP and 3,4,5,6-TCP in Electrochemical Synthesis Reaction Liquid by High Performance Liquid Chromatography

CAO Jun-yan¹, GE Qing-ping², LI Jiao-jiao¹, WANG Jian-she¹, WANG Liu-cheng¹, SONG Cheng-ying¹, ZHAO Jian-hong¹

(1. School Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: A method was presented for the simultaneous determination of 3,6-dichloropicolinic acid (3,6-DCP) and 3,4,5,6-tetrachloropicolinic acid (3,4,5,6-TCP) in the electrochemical synthesis reaction liquid by high performance liquid chromatography (HPLC). The analysis was performed on a Hypersil C18 column with a mixture of $V(\text{acetonitrile}) : V(\text{volume fraction of 1\% acetic acid aqueous solution}) = 15:85$ as the mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min. The samples were detected at 280 nm with an UV detector and the column temperature was 25°C. It was found that 3,6-DCP and 3,4,5,6-TCP could be well separated under the chromatographic conditions. The maximum relative standard deviations were 0.58% and 0.40% and the detection limits were $2.01 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ and $5.09 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ for 3,6-DCP and 3,4,5,6-TCP. The recoveries for them were 99.88% ~ 100.5% and 99.89% ~ 100.1%, respectively.

Key words: high performance liquid chromatography; electrochemical synthesis; 3,6-dichloropicolinic acid; 3,4,5,6-tetrachloropicolinic acid