

毛细管气相色谱法检测 2,4-二甲基苯胺及其异构体

刘颖¹, 杨军²

(1. 浙江海翔药业股份有限公司, 浙江台州 318000; 2. 河北吴桥
大鹏医药化工有限公司, 河北沧州 061800)

摘要: 提出 2,4-二甲基苯胺及其异构体 2,6-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺的毛细管柱气相色谱分离检测方法, 并对 2,4-二甲基苯胺的含量进行分析. 样品用甲醇稀释, 采用 HP-INNOWax Polyethylene Glycol 毛细管柱程序升温进行分离, 经 FID 检测器测定, 用外标法计算含量. 在 $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ - $30 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内 2,4-二甲基苯胺线性良好, $r=0.99989$. 精密性试验 2,4-二甲基苯胺 $\text{RSD}=0.62\%$. 相当于对照品溶液浓度的 80%、100%、120% 的溶液的平均回收率分别为 100.6% ($\text{RSD}=1.92\%$)、100.0% ($\text{RSD}=1.12\%$)、100.3% ($\text{RSD}=0.97\%$). 该方法选择性强, 灵敏度高, 重现性好, 测试准确快速.

关键词: 毛细管气相色谱; 2,4-二甲基苯胺; 异构体

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0375(2007)03-0019-04

2,4-二甲基苯胺是一种重要的医药、染料和颜料中间体. 文献报道的关于 2,4-二甲基苯胺的测定方法, 大多是化学法^[1]、液相色谱法^[2]及填充柱气相色谱法^[3]. 这些方法或无选择性, 或操作繁琐难以实现, 或异构体杂质分离不完全. 本文采用毛细管柱气相色谱法对 2,4-二甲基苯胺的含量测定进行分析验证, 并对各相关的异构体杂质的测试进行研究. 结果表明, 该方法选择性强, 灵敏度高, 重现性好, 测试准确快速, 是工业控制 2,4-二甲基苯胺及其异构体质量的理想方法.

1 仪器与试剂

Agilent 6890N GC 色谱系统, 配置 FID 检测器; Agilent 7683 自动进样器; HP ChemStation 化学工作站软件.

2,4-二甲基苯胺为 Sigma 试剂 (纯度为 99%); 2,6-二甲基苯胺为 Sigma 试剂 (纯度为 99%); 3,5-二甲基苯胺为 Sigma 试剂 (纯度为 98%); 2,3-二甲基苯胺为 Sigma 试剂 (纯度为 99%); 甲醇为色谱纯 (Tedia Company, Inc.USA).

2 方法与结果

2.1 色谱条件

分流进样, 分流比 20:1; 进样口温度 250°C ; FID 检测器温度 250°C .

收稿日期: 2006-10-21

作者简介: 刘颖(1974-), 女, 吉林九台人, 工程师, 学士, 研究方向: 新产品检验方法的研发和验证

色谱柱: HP-INNOWax Polyethylene Glycol 毛细管柱, 30m×0.32 mm, 0.25 μ m.

柱温条件: 初始温度为 120 $^{\circ}$ C, 以 5 $^{\circ}$ C·min $^{-1}$ 的升温速度程序升温至 170 $^{\circ}$ C, 恒温 5min; 恒压模式, 压力为 55.0kPa.

H₂ 流速: 40.0 mL·min $^{-1}$; 空气流速: 400.0 mL·min $^{-1}$; 尾吹 N₂ 流速: 15.0 mL·min $^{-1}$.

进样量: 1.0 μ L.

计算: 基于面积响应值的外标法.

2.2 溶液配制

对照品溶液: 精密称取 2,4-二甲基苯胺试剂适量, 用甲醇稀释配制成浓度约为 25 mg·mL $^{-1}$ 的对照品溶液.

样品溶液: 精密称取 2,4-二甲基苯胺样品适量, 用甲醇稀释配制成浓度约为 25 mg·mL $^{-1}$ 的样品溶液.

2.3 分离度考察

取 2,4-二甲基苯胺及 2,6-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺各少量, 混匀制成混合溶液, 按上述色谱条件测定, 计算相对保留时间、柱效和分离度. 结果见表 1, 色谱图见图 1.

表 1 系统适用性试验测定结果

成分	保留时间	相对保留时间	理论塔板数	分离度
2,6-二甲基苯胺	8.963min	0.94	144194	—
2,4-二甲基苯胺	9.499 min	1.00	86297	4.79
3,5-二甲基苯胺	9.718 min	1.02	223967	2.07
2,3-二甲基苯胺	10.524 min	1.11	250982	9.68

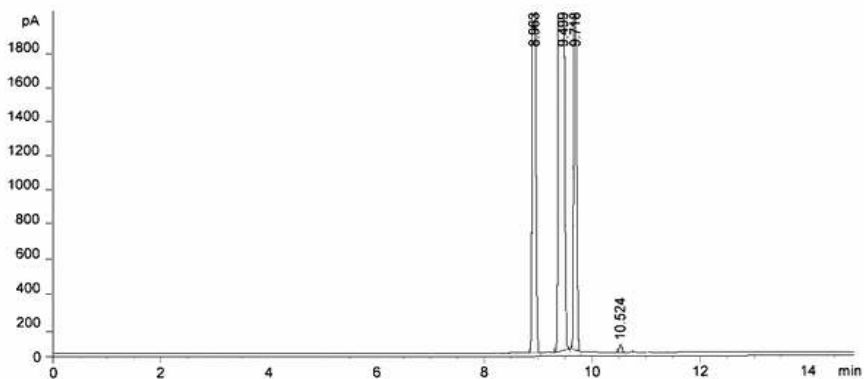


图 1 2,4-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺色谱图

2.4 线性关系考察

精密称取 2,4-二甲基苯胺试剂约 6.25g 置于 50mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 作为贮备液. 精密量取上述贮备液 1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL、5.0mL、6.0mL, 分别加甲醇适量使稀释至 25.0mL, 制成浓度分别约为 5mg·mL $^{-1}$ 、10mg·mL $^{-1}$ 、15 mg·mL $^{-1}$ 、20mg·mL $^{-1}$ 、25mg·mL $^{-1}$ 、30mg·mL $^{-1}$ 的溶液. 取此溶液按上述色谱条件分别进样测定, 以峰面积 A 对浓度 C (mg·mL $^{-1}$) 进行回归处理, 2,4-二甲基苯胺的线性回归方程为: $A=829.88776C-117.22595$, 线性相关系数为: $r=0.99989$. 见图 2.

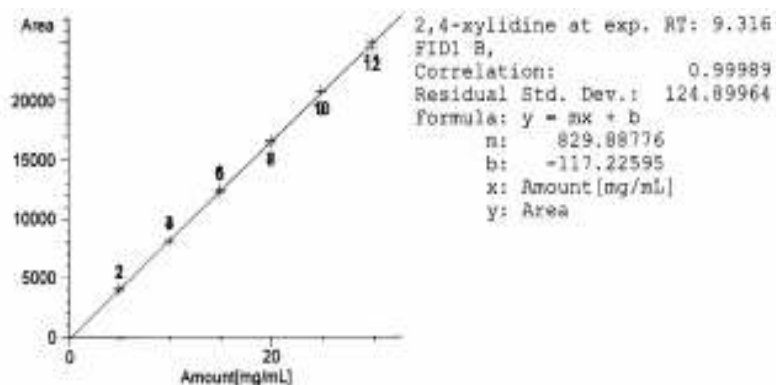


图2 2,4-二甲基苯胺的线性图

2,6-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺的色谱峰, 分别以峰面积 A 对相对进样量 M 进行线性回归、处理, 2,6-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺的线性回归方程分别为:

$$A=1.19548M-0.577379, \quad r=0.99990$$

$$A=0.176310M-0.330744, \quad r=0.99962$$

$$A=0.221252M-0.637319, \quad r=0.99930$$

线性试验表明, 2,4-二甲基苯胺产品中各组分的量与峰面积响应值呈良好线性关系, 此为定量基础.

2.5 精密度试验

取 2,4-二甲基苯胺试剂配制成浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醇溶液, 重复进样测定 6 次, 测得 2,4-二甲基苯胺峰面积的相对标准偏差 $\text{RSD}=0.62\%$, 图谱中均有 2,6-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺的色谱峰, 分别计算各组分重复进样的相对标准偏差, 分别为 $\text{RSD}=0.76\%$ 、 $\text{RSD}=2.17\%$ 、 $\text{RSD}=1.83\%$, 均小于 2.5% , 可见本方法对 2,4-二甲基苯胺的含量和异构体的测定重复性良好.

表2 精密度试验测定结果

进样次数	2,6-二甲基苯胺 峰面积响应值	2,4-二甲基苯胺 峰面积响应值	3,5-二甲基苯胺 峰面积响应值	2,3-二甲基苯胺 峰面积响应值
1	120.48123	20621.2	14.87777	18.68069
2	119.30170	20490.3	14.76571	18.97764
3	118.36870	20370.6	15.50632	19.28307
4	119.56562	20599.8	15.37416	19.60122
5	117.94811	20357.9	14.75491	19.12962
6	119.52005	20638.2	14.90278	19.55921
RSD (%)	0.76	0.62	2.17	1.83

2.6 准确度试验

取 2,4-二甲基苯胺试剂适量, 精密称定, 配制成对照品溶液 1 份和相当于对照品溶液浓度的 80% 、 100% 、 120% 的溶液各 3 份, 进样 3 针对照品溶液及各浓度溶液 1 针. 以对照品 3 次重复进样平均值为基准, 分别计算以上三个浓度溶液的平均回收率 ($n=3$), 以回收率考察方法准确度. 相当于对照品溶液浓度的 80% 、 100% 、 120% 的溶液的平均回收率分别为 100.6% ($\text{RSD}=1.92\%$)、 100.0% ($\text{RSD}=1.12\%$)、 100.3% ($\text{RSD}=0.97\%$).

3 结 论

从线性试验、精密度试验和准确度试验的结果可以看出,用该气相色谱法分析 2,4-二甲基苯胺及其异构体误差较小,所得结果准确可靠,并且测定操作简便、灵敏,且耗时少,是工业控制 2,4-二甲基苯胺及其异构体质量的较理想的方法.

参考文献

- [1] 陈亚庆. 染料中间体的工业分析方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 15-20.
- [2] Mingelgrin U, Tsvetkov F. Adsorption of Dimethylanilines on Montmorillonite in High-pressure Liquid Chromatography [J]. Clays Clay Miner, 1985, 33(4): 285-294.
- [3] 陈虎魁, 杨得锁, 温普红. 3,5-二甲基苯胺的气相色谱分析[J]. 染料工业, 2002, 12: 33-34.

Capillary Gas Chromatography for Determining of 2,4-Xylidine and Its Isomers

LIU Ying¹, YANG Jun²

(1. Zhejiang Hisoar Pharmaceutical Co. Ltd, Taizhou, China 318000; 2. Hebei Wuqiao Dapeng Pharm.& Chem. Co. Ltd, Cangzhou, China 061800)

Abstract: The paper establishes the method of capillary gas chromatography for separating 2,4-xylidine and its isomer such as 2,6-xylidine, 3,5-xylidine, 2,3-xylidine, and analyzes content of 2,4-xylidine. Samples are diluted with methanol. GC is determined with FID detection and HP-INNOWax Polyethylene Glycol capillary column are used for the temperature program ramps. Content are calculated with external standard method. The calibration curve is linear ($r=0.99989$) within the range of $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}\sim 30 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ for 2,4-xylidine. Precision test 2,4-xylidine RSD=0.62%. 80% level's average recovery rate is 100.6%(RSD=1.92%, $n=3$), 100% level's average recovery rate is 100.0%(RSD=1.12%, $n=3$), 120% level's average recovery rate is 100.3%(RSD=0.97%, $n=3$). This method is simple, quick, and accurate and the assay result is suitable for the quality control of 2,4-xylidine.

Key words: Capillary gas chromatography; 2,4-Xylidine; Isomer

(编辑: 王一芳)