

◆ 加工与分析 ◆

差示扫描量热法和毛细管法对农药熔点测定的对比

范 娅,冯文英,张 博,张继伟,牛洛鑫,王鹏思,张宇铸

(中化化工科学技术研究总院有限公司 北京 100083)

摘要:本研究选取啮虫脒、稻瘟灵等6种常见的农药标准品作为研究对象,用差示扫描量热法和毛细管法对其熔点进行分析对比。试验表明,毛细管法重复性好,升温速率对其影响不大;使用差示扫描量热法重复性一般,随着升温速率加快,熔程发生明显延迟。在GLP试验中,基于检测成本,便利性,对于较稳定、有敏锐熔点的农药样品,低熔点建议优先采用毛细管法,高熔点采用差示扫描量热法;对于熔融过程中现象不明显、熔融时分解的农药样品,可以采用2种方法综合分析。

关键词:差示扫描量热法;毛细管法;熔点;农药标准品

中图分类号:TQ 450.6 ;TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.06.006

Comparison of Differential Scanning Calorimetry and Capillary Method for Determining Melting Point of Pesticides

FAN Ya, FENG Wenyong, ZHANG Bo, ZHANG Jiwei, NIU Mingxin, WANG Pengsi, ZHANG Yuzhu

(Central Research Institute of China Chemical Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The purpose of this work was to compare differential scanning calorimetry (DSC) and capillary method for determining melting points of 6 kinds of common pesticide reference material including acetamiprid and isoprothiolane, etc. The results showed that the capillary method had good repeatability, and the heating rate had little effect on it. The repeatability of DSC method was general, and the melting points were significantly delayed with the heating rate increased. Considering detection cost and convenience in the GLP test, for the samples with stable and sensitive melting points, capillary method could be applied to detect low melting points of pesticides, and DSC method could be used to the high melting points of pesticides. Two methods could be combined to analyze the pesticides whose process of melting had no obvious phenomenon or decomposition.

Key words: differential scanning calorimetry method; capillary method; melting point; pesticide reference material

农药原药熔点的研究对其制剂加工、储存等具有很大的意义,如低熔点原药在悬浮剂加工中出现原药变软难以砂磨等问题,且热贮后膏化、结晶、结块,故一些低熔点原药不适宜加工成悬浮剂等。由于低熔点农药原药高温易熔化,故需低温阴凉储存。

在农药登记试验中,农药原药熔点/熔程的测定是其理化性质测定的一项重要指标。测定农药纯品和原药的熔点有多种方法^[1]:0~300℃时宜采用毛细管法,20~300℃时宜采用金属块毛细管法或熔

点显微镜法;-100~1 000℃时宜采用差热分析仪或差示扫描量热仪(DSC)等。在农药登记试验中,毛细管法和DSC法是最常用的。吴锐等^[2]用这2种方法对药物熔点进行了分析,并研究了实验条件,结果发现,毛细管法熔点结果延后1~2℃,DSC法熔点分析中,升温起点和气体流量参数影响较小,建议采用10℃/min的升温速率作为试验参数。黄朝瑜等^[3]研究了传温液法、自动熔点测定仪法、热分析法的适用性。江海波等^[4]用DSC与熔点仪测定了双酚A的熔

收稿日期:2021-05-24

作者简介:范娅(1988—),女,河北石家庄人,硕士,工程师,主要从事化学品方面的物理安全性研究。E-mail: fanya2018@126.com

点。卞雯等^[5]用DSC法测定了蜡的熔点。本研究将用上述2种方法对啶虫脒、稻瘟灵等农药标准品的熔点进行研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

DSC 8231型差示扫描量热仪 美国赛默飞公司; YRT-3型药物熔点仪,上海易测仪器设备有限公司 梅特勒MS半微量天平 梅特勒-托利多集团。

农药标准品:啶虫脒(批号20190606)、戊唑醇(批号20190604)、嘧菌酯(批号20191121)、阿维菌素(批号20210121),上海农药研究有限公司;稻瘟灵(批号20181005),沈阳化工研究院有限公司;赤霉素(GA₄,GA₇)(批号GA251-B),捷克Olchemlm公司;201-100#硅油,上海易测仪器设备有限公司。

1.2 实验条件

1.2.1 毛细管法

采用药物熔点仪,样品干燥研磨后装入毛细管中,将毛细管自由下落,使其压实,样品高度约3 mm,把毛细管插入到熔点仪的油浴中。将熔点仪初熔温度设定比预定熔点低10℃,设置升温速率。通过显微镜观察熔化情况,当样品形成弯月面时为初熔温度,全部液化时为全熔温度。初熔温度和全熔温度差值大于0.3℃,需报告熔程;小于0.3℃,以全熔温度作为熔点,熔化之前分解,则报告分解温度^[1]。

1.2.2 DSC法

采用电子天平称取1~3 mg干燥研磨样品,将其平铺于铝坩锅中,用压片机压实,置于DSC内。氮气流速保持在200~300 mL/min,初始温度30℃,设置升温速率。在DSC曲线中,选取onset值为初熔温度(即DSC曲线上放热峰前半段斜率最大处切线与基线前沿延伸线的交点),选取peak值作为全熔温度

(曲线放热峰的峰值点)。327℃以下,初熔温度和全熔温度差值大于0.5℃,需报告熔程;小于0.5℃,以全熔温度作为熔点,熔化之前分解,则报告分解温度;1 000℃以下,差值标准为2℃^[1]。

1.2.3 重复性

选取啶虫脒、稻瘟灵、戊唑醇、嘧菌酯标准品,用熔点仪和DSC分别测定熔点3次。在相同实验条件下,熔点仪升温速率1.0℃/min,DSC升温速率10.0℃/min。

1.2.4 升温速率

选取啶虫脒、稻瘟灵、戊唑醇、嘧菌酯标准品,用熔点仪和DSC分别测定熔点,在相同实验条件下,熔点仪升温速率分别为1.0、1.5、3.0℃/min,DSC升温速率分别为1.0、5.0、10.0、15.0℃/min。

1.2.5 分解样品2种方法的对比

选取阿维菌素、赤霉素标准品,用熔点仪和DSC分别测定熔点。在相同实验条件下,熔点仪升温速率为1.0℃/min,DSC升温速率为10.0℃/min。

2 结果与分析

2.1 重复性

4种农药标准品分别采用熔点仪和DSC测定熔点,结果见表1。采用毛细管法和DSC法测定,样品的初熔和全熔温度差值分别大于0.3℃和0.5℃时,需报告熔程。使用熔点仪时,稻瘟灵、啶虫脒、戊唑醇、嘧菌酯3次测定结果显示,初熔温度或全熔温度的最大差值分别为0.2、0.1、0.3、0.2℃,最大差值均不超过0.3℃,符合农业农村部行业标准要求,故毛细管法重复性好,而使用DSC时,稻瘟灵、啶虫脒、戊唑醇、嘧菌酯3次测定结果显示,初熔温度或全熔温度的最大差值分别为0.7、0.4、0.4、0.6℃,最大差值超过0.5℃,故DSC法重复性一般。

表1 毛细管法及DSC法测定4种农药标准品的熔点结果

标准品	毛细管法						DSC法					
	第1次/℃		第2次/℃		第3次/℃		第1次/℃		第2次/℃		第3次/℃	
	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度
稻瘟灵	54.8	55.8	54.6	55.8	54.6	56.0	55.3	57.3	55.2	56.6	55.2	56.9
啶虫脒	98.0	98.9	98.0	98.9	97.9	99.0	97.9	99.6	98.3	99.9	97.9	99.9
戊唑醇	104.0	105.9	104.2	106.0	104.3	106.0	105.0	107.2	104.8	107.1	104.7	106.8
嘧菌酯	117.4	119.2	117.6	119.1	117.5	119.2	115.6	119.6	115.7	119.6	116.2	119.9

2.2 升温速率

4种农药标准品分别采用不同的升温速率用熔点仪和DSC测定熔点,结果见表2和表3。由表2可见,

升温速率由1.0℃/min提高到3.0℃/min,使用毛细管法4种样品的熔点差异不大,结果影响较小。升温速率越快,样品内部温度分布越不均匀,发生过热

现象,导致观察到的温度略高。农业农村部推荐使用 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 作为升温速率。使用DSC时,升温速率由 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 提高到 $15.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 相比全熔温度,初熔温度受影响较小。测得的熔程对升温速率有相依性,出现明显延后趋势。降低升温速率有助于熔点

的准确测量,但是升温速率过低,测量时间较长,影响检测效率。兼顾到检测效率和准确性,低熔点样品推荐使用 $5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 作为升温速率,高熔点样品推荐使用 $10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 作为升温速率,或者根据检测需要自行选择升温速率。

表2 不同升温速率下毛细管法测定4种样品熔点结果

升温速率/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	稻瘟灵/ $^{\circ}\text{C}$		啶虫脒/ $^{\circ}\text{C}$		戊唑醇/ $^{\circ}\text{C}$		啉菌酯/ $^{\circ}\text{C}$	
	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度
1.0	54.6	56.0	97.9	99.0	104.8	106.0	117.5	119.2
1.5	54.4	56.1	98.1	99.3	104.5	106.1	117.6	119.5
3.0	54.6	56.0	98.2	99.4	104.6	106.4	117.8	119.7

表3 不同升温速率下DSC法测定4种样品熔点结果

升温速率/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	稻瘟灵/ $^{\circ}\text{C}$		啶虫脒/ $^{\circ}\text{C}$		戊唑醇/ $^{\circ}\text{C}$		啉菌酯/ $^{\circ}\text{C}$	
	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度
1.0	54.6	55.2	97.3	97.9	104.0	104.8	115.1	117.1
5.0	54.8	55.9	97.9	99.2	104.3	105.8	115.5	118.8
10.0	55.2	56.9	97.9	99.9	104.7	106.8	116.2	119.9
15.0	55.7	58.0	98.4	100.5	105.3	107.9	116.3	120.4

2.3 分解样品方法对比

由表4可知,阿维菌素及赤霉酸在毛细管法和DSC法测定下的熔点结果。阿维菌素和赤霉酸使用熔点仪测定时可以明显观察到初熔和全熔时的现象,期间产生大量气泡,现象较明显;使用DSC也能准确分析到放热峰,故对于低熔点熔融并分解且现象明显的样品,以上2种方法都适用,现象不明显的样品用2种方法结合检测;高熔点样品,比如多菌灵分解温度高于 300°C ,使用DSC法测定。

表4 熔融并分解样品的熔点测定结果

标准品	熔点仪/ $^{\circ}\text{C}$		DSC/ $^{\circ}\text{C}$	
	初熔温度	全熔温度	初熔温度	全熔温度
阿维菌素	161.0	168.8	159.4	169.3
赤霉酸	207.2	214.9	209.0	215.1

3 结论

在农药登记试验中,农药熔点/熔程的测定常使用毛细管法和DSC法。使用熔点仪,重复性较好,操作简单,但此方法主观因素影响较大,有时初熔温度较难判断,所以需多次测量。DSC法具有客观性,且测量范围更广,但仪器较昂贵,重复性一般。

毛细管法升温速率对熔点结果影响较小,推荐使用 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 作为升温速率,使用DSC时,随着升温速率的提高,测得的熔程有明显延后趋势,可根据需要选择合适升温速率。在GLP试验中,基于检测成本、便利性等,对于较稳定、有敏锐熔点的农药样品,低熔点建议优先采用毛细管法,熔点高于 300°C 的样品采用DSC法。对于熔融过程中现象不明显、熔融时分解的农药样品,可以结合2种方法综合分析熔点/熔程。

参考文献

- [1] 中华人民共和国农业部. NY/T 1860.20—2016 农药理化性质测定试验导则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [2] 吴锐, 林兰, 严菁, 等. 差示扫描量热熔点分析法的应用性分析[J]. 化学试剂, 2020, 42(3): 285-290.
- [3] 黄朝瑜, 陈民辉, 蔡美明, 等. 《中国药典》2015年版收录的三种熔点测定方法的对比[J]. 中国药品标准, 2015, 16(6): 412-416.
- [4] 江海波, 牟光银, 张燕, 等. 熔点、结晶点测定方法的评述[J]. 现代工业经济和信息化, 2021, 11(1): 129-130.
- [5] 卞雯, 何观伟. DSC法测量蜡的熔点及相变焓[J]. 化学工程, 2014, 42(9): 40-47.

(责任编辑: 金兰)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价: 120元/年