

高效液相离子对色谱法测定甲哌鎇有效成分含量

邹伟斌, 冯秀珍, 万宏剑

(江苏龙灯化学有限公司 分析研究发展部, 江苏 昆山 215301)

摘要:采用高效液相离子对色谱法分析甲哌鎇含量。此方法用普通ODS或C₁₈柱、紫外检测器、正庚烷磺酸钠离子对试剂的流动相、在波长195 nm处用外标法进行定量测定,可替代化工行业标准HG 2856-1997纸层析法和CIPAC440/TC/M/-电导检测器、阳离子交换色谱法作为生产过程中间控制分析,而将行业标准和CIPAC方法作为含量仲裁法。这种分析方法具有较宽的线性范围0.8326~1.2538 g/L,回收率为97.48%~102.18%,标准偏差为0.0078,变异系数RSD为0.15%,实验结论符合CIPAC关于分析方法验证的相关要求。

关键词:甲哌鎇;紫外检测器;液相色谱;含量分析

中图分类号:TQ450.7 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2010)09-0660-02

HPLC Detection of Mepiquat Chloride by Ion-pairing Method

ZOU Wei-bin, FENG Xiu-zhen, WAN Hong-jian

(Analytical Research Development Department, Jiangsu Rotam Chemistry Company, Kunshan 215301, Jiangsu, China)

Abstract: HPLC detection of mepiquat chloride by ion-pairing method. This method was used external standard method with ODS column or C₁₈ column, UV detector and 1-Heptanesulfonate acid, sodium salt for mobile phase, detected in 195 nm wave length. It is a new method instead of China Chemical Standard HG 2856-1997 using filter paper chromatography and CIPAC440/TC/M/-using cation exchange chromatography method by a conductivity detector for quality control laboratory doing daily analysis. We could use the Chemical Standard and CIPAC method for arbitration. This method has good linearity in wide range of 0.8326-1.2538 g/L. The mean recovery was from 97.48 to 102.18% with relative standard deviations of 0.0078 and RSD of 0.15%. The experimental values were acceptable by the CIPAC document about method validation.

Key words: mepiquat chloride; UV detector; liquid chromatogram; content analysis

甲哌鎇英文通用名称mepiquat chloride, 化学名称1,1-二甲基哌啶翁氯化物。甲哌鎇是一种新型植物生长调节剂,对植物有较好的内吸传导作用,是一个性情温和在作物花期使用,对花期没有副作用的调节剂,不易出现药害。能促进植物的生殖生长;抑制茎叶疯长、控制侧枝、塑造理想株型,提高根系数量和活力,使果实增重,品质提高。广泛应用于棉花、小麦、水稻、花生、玉米、马铃薯、葡萄、蔬菜、豆类、花卉等农作物^[1-2]。

甲哌鎇具有较好的水溶性和热稳定性,在酸和水中也相对稳定,且易生物降解^[3]。目前,甲哌鎇水剂含量的分析方法一般为化工行业标准HG 2857-1997纸层析法和国际农药分析协作委员会(CIPAC)推荐的阳离子交换色谱法、采用电导检测器和乙二酸与乙二胺为流动相的定量分析^[3-4]。上述2种方法前者操作步骤繁琐,分析周期需1 d;后者操作相对简便,但电导检测器在农药制剂中控分析中并不常见,且流动相配制较复杂。最近,还有用近红外傅立叶变换拉曼光谱仪分析甲哌鎇的报道,但这种方法用于生产过程的中控分析有一定难度^[5-7]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪:Shimadzu UFLC,带二极管阵列检测器、自动进样器、脱气机、柱温箱;LCsolution色谱工作站;色谱柱:Shimadzu VP-ODS(C₁₈) 4.6 mm×150 mm×5 μm;甲哌鎇标准品(99.0%,江苏龙灯化学分析研发部提纯);5%甲哌鎇水剂(江苏龙灯化学技术部);正庚烷磺酸钠(色谱级,上海国药集团);蒸馏水(色谱级,MILI-Q纯水器制);乙腈(色谱级,德国默克公司)。

1.2 色谱操作条件

流动相:乙腈-5 mmol/L正庚烷磺酸钠水溶液(体积比10:90),溶剂:二次蒸馏水,进样体积10 μL,流速1.0 mL/min,检测波长195 nm,柱温40℃,甲哌鎇的保留时间约1.2 min。

1.3 实验溶液配制

1.3.1 标准溶液的配制

称取50 mg(精确至0.02 mg)甲哌鎇的标准品于50 mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,充分振摇后备用。

收稿日期:2010-03-16,修返日期:2010-06-13

作者简介:邹伟斌(1985—),男,从事农药分析方法研发工作。

通讯作者:冯秀珍(1949—),女,分析技师,从事农药分析方法开发和农药标准制修订工作。Tel:0512-57711527, E-mail:rosefeng@rotam.net.cn。

1.3.2 试样溶液的配制

称取约含50 mg甲哌鎇的水剂试样(精确至0.02 mg)于50 mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,充分振摇后备用。

1.4 测定与计算

在上述色谱条件下,待仪器稳定后,连续进样数针标准溶液,直至相邻2针甲哌鎇的峰面积变化小于1.5%后,按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液顺序进行测定,色谱图见图1~3。

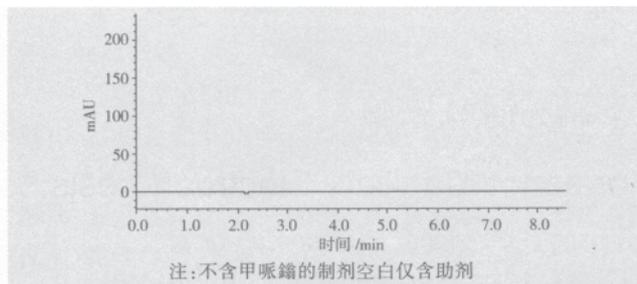


图1 配制5%甲哌鎇水剂所需助剂色谱图

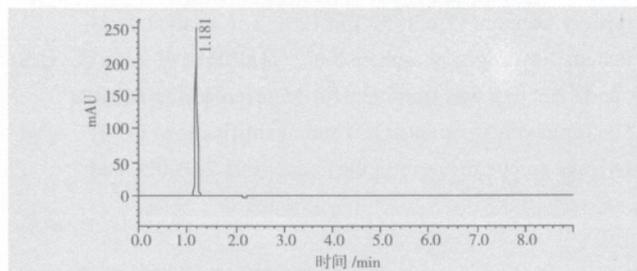


图2 甲哌鎇标准品色谱图

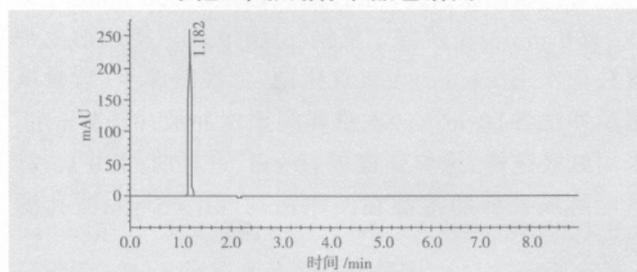


图3 甲哌鎇制剂色谱图

将测得的2针试样溶液及试样前后2针标样溶液中甲哌鎇的峰面积分别进行平均,试样中甲哌鎇的质量分数 $X(\%)$ 按下式计算:

$$X(\%) = \frac{A_2 \times m_1 \times p}{A_1 \times m_2} \times 100$$

式中: A_1 为甲哌鎇标样溶液峰面积的平均值

A_2 为甲哌鎇试样溶液峰面积的平均值

m_1 为甲哌鎇标准品的质量(mg)

m_2 为甲哌鎇水剂的质量(mg)

p 为甲哌鎇标准品的质量分数(%)

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

通过二极管阵列检测器对甲哌鎇标准溶液进行全波长扫描,在波长195 nm处甲哌鎇有较大的吸收,故以

此为测定检测波长(见图4)。

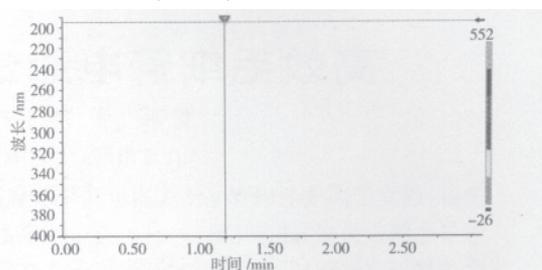


图4 甲哌鎇的吸收波长扫描图

2.2 方法线性相关性

分别称取41.63、47.44、52.26、55.42、62.69 mg的甲哌鎇标准品于5个50 mL的容量瓶中,加蒸馏水溶解并稀释至刻度,摇匀,质量浓度分别为0.8326、0.9488、1.0452、1.1084、1.2538 g/L。按1.2色谱操作条件分别进样测定,以甲哌鎇质量浓度为纵坐标,测得峰面积为横坐标,绘制标准曲线。求得线性方程 $y=0.000\ 001\ 3x+0.018$,相关系数 $r=0.999\ 6$,线性关系良好,满足定量分析要求。

2.3 方法的精密度

称取约含52 mg甲哌鎇的水剂样品于50 mL容量瓶中,加蒸馏水溶解并稀释至刻度,摇匀。在1.2操作条件下连续测定7次,测得平均含量为5.125%,平均偏差为0.0066%,标准偏差为0.0078,RSD为0.15%。

2.4 方法的回收率

精确配制1.0 g/L的甲哌鎇标准储备液,称取5个不同质量的制剂样品,用移液管分别在样品中加入4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 mL标准储备液,摇匀后以方法精密度所计算得到含量平均值为其含量,分别计算理论值和实测结果的加标回收率。方法的回收率在97.48%~102.18%之间,实测结果见表1。

表1 分析方法回收率测定

制剂样品 称量/mg	含量/ %	加标量/ mg	标样 纯度/%	配制 质量/mg	实测 质量/mg	回收率/ %
951.28	5.125	4.0	99.0	52.71	53.86	102.18
736.25		6.0		43.67	42.57	97.48
1230.79		8.0		70.99	72.37	101.94
1043.67		10.0		63.38	63.11	99.57
1619.47		12.0		94.87	95.12	100.26

2.5 方法专属性

经实验,在该色谱操作条件下,制剂空白和甲哌鎇杂质N-甲基哌啶盐酸盐对本测定方法无干扰。

3 结论

采用高效液相离子对色谱法和紫外检测器,分析甲哌鎇有效成分含量快速简便,分析周期及检测成本优于CIPAC推荐的方法和国家标准且符合CIPAC方法验证准则所需达到的要求^[8],检测方法满足了生产过程中间控制分析的简便和快速需求。

(下转第663页)

的分析要求,色谱图见图1。

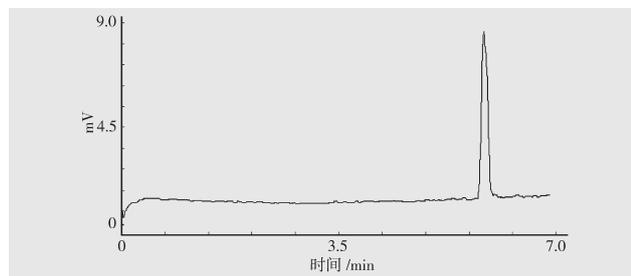


图1 乳氟禾草灵标准品色谱图

2.4 标准曲线

分别精密量取0.1、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 mL储备液置10 mL容量瓶中,用异丙醇溶液定容,摇匀,配制成含乳氟禾草灵质量浓度为10、40、80、120、160、200、240 mg/L的溶液,分别进样10 s,记录峰面积,以峰面积(A)对质量浓度(C)线性回归,乳氟禾草灵回归方程为 $A=2.74 \times 10^4 C - 1.89 \times 10^3$ ($r=0.9997$)。结果表明乳氟禾草灵质量浓度在10~240 mg/L范围内与峰面积呈良好的线性关系。

2.5 方法的检出限及定量限

用异丙醇将储备液进行一系列稀释,分别进样10 s,测定。按信噪比(S/N)为3:1,测得乳氟禾草灵的检出限为0.8 mg/L,按信噪比(S/N)为10:1,测得乳氟禾草灵的定量限为2.0 mg/L。

2.6 方法的准确度和精密度

在100 mg/L供试品溶液中,分别加入质量浓度为80、100、120 mg/L乳氟禾草灵标准品溶液,计算回收率。平均回收率为98.2%~99.0%,相对标准偏差为0.59%~2.6% ($n=6$)。

2.7 溶液稳定性测定

取100 mg/L供试品溶液室温下放置,分别于0、4、8、12、24 h测定,记录其峰面积值,用峰面积的RE值判断样品的稳定性。24 h后乳氟禾草灵的RE值为-0.54%。表明溶液在室温放置24 h稳定。

2.8 实际样品分析

利用新建的方法测定了实验室合成的乳氟禾草灵

样品3批。样品中乳氟禾草灵的含量为98.2%~98.5%,图2为含量为98.5%的实际样品色谱图。

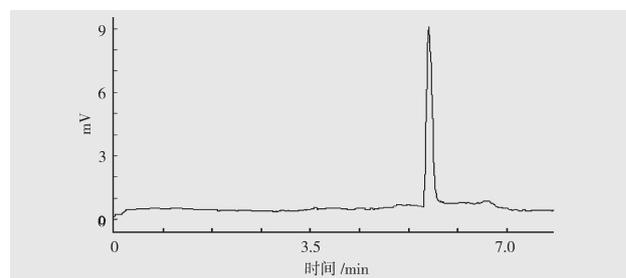


图2 含量为98.5%的乳氟禾草灵产品色谱图

3 结论

建立了乳氟禾草灵的高效毛细管电泳分析方法,该方法简单、快速、有效、灵敏度、准确度和精密度均令人满意,适用于乳氟禾草灵的快速含量测定。

参考文献:

- [1] 冯溶, 吴公信, 张政. 乳氟禾草灵的正相液相色谱分析[J]. 农药, 2003, 42(2): 22.
- [2] 王继军. 乳氟禾草灵的分析方法[J]. 化学工程师, 2005, 116(5): 27-28.
- [3] WANG Peng, JIANG Shu-ren, LIU Dong-hui, *et al.* Chiral Separations of Pesticide Enantiomers by High Performance Liquid Chromatography Using Cellulose Triphenylcarbamate Chiral Stationary Phase[J]. *Chromatogr Sci*, 2006, 44(10): 602-606.
- [4] TIAN Qin, LU Chun-guang, WANG Peng, *et al.* Enantiomeric Separation of Chiral Pesticides by High Performance Liquid Chromatography on Cellulose Tris-3,5-dimethyl Carbamate Stationary Phase under Reversed Phase Conditions[J]. *J Sep Sci*, 2007, 30(3): 310-321.
- [5] WANG Peng, JIANG Shu-ren, LIU Dong-hui, *et al.* Enantiomeric Resolution of Chiral Pesticides by High Performance Liquid Chromatography[J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(5): 1577-1583.
- [6] 阎峰, 丛璐, 刘晓霞, 等. 乳氟禾草灵对映体分离及其手性拆分手热力学研究[J]. 农药, 2007, 46(9): 604-606.
- [7] 阎峰, 关瑾, 崔畅, 等. 高效液相色谱法分析乳氟禾草灵对映体[J]. 农药, 2008, 47(7): 507-508.

责任编辑: 李新

(上接第661页)

参考文献:

- [1] 食品中农业化学品残留限量编委会. 日本肯定列表制定食品中农业化学品残留限量药品卷[M]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [2] 王金花, 卢晓宇, 黄梅, 等. 超高效液相色谱-质谱法快速分析番茄及其制品中矮壮素和缩节胺残留[J]. 分析化学, 2007, 35(10): 1509-1512.
- [3] Collaborative International Pesticides Analytical Council. Document No.3807. Guidelines on Method Validation to Be Performed in Support of Analytical Methods for Agrochemical Formulations[S]. Cambridge: Black Bear Press, 1999.
- [4] DOBRAT W, MARTIJN A. CIPAC Handbook Vol. J Analysis of Technical and Formulated Pesticides[M]. London: Black Pear

Press, 2000: 78-83.

- [5] ALDER L, STARTIN J R. Determination of Chlormequat and Mepiquat in Foods by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry or Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry: Inter Laboratory Study[J]. *J AOAC Int*, 2005, 88: 1762-1776.
- [6] GUILLERMO Q, SALVADOR G, AGUSTIN P, *et al.* FT-Raman Determination of Mepiquat Chloride in Agrochemical Products[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, 36: 41-46.
- [7] FEGERT A, SCHEPERS U, SCHWARZ B. Determination of Mepiquat Chloride in Animal and Plant Matrices by Ion Chromatography with Conductivity Detection[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1991, 339: 441-443.

责任编辑: 李新