

⑩ 224-226

## 野草净微乳剂中有效成分的离子抑制色谱测定法

TQ 457.2

郭治安<sup>1)</sup> 赵景婵<sup>1)</sup> 孙晓红<sup>2)</sup> 刘源发<sup>3)</sup>(1)西北大学化学系,710069,西安;2)陕西省化学研究所,710069,西安;  
3)西北大学农药研究与开发中心,710069,西安;第一作者 36岁,男,工程师)

**A 摘要** 用离子抑制技术在高效反相色谱中,同时测定了野草净中的有效成分1,2-二甲基-3,5-二苯基吡唑甲基硫酸盐和2,4-D酯。选择甲醇/乙腈/水为流动相,线性相关系数均为0.9997,回收率分别是 $98.6 \pm 1.26\%$ 和 $101.2 \pm 1.34\%$ 。

**关键词** 野草净;离子抑制色谱;反相色谱**分类号** O657

微乳剂, 有效成分.

野草净有效成分主要有燕麦枯和2,4-D酯,在反相色谱分析时,燕麦枯的保留值很小,难以和杂质分开。极性化合物一般采用正相色谱,但正相色谱分析时,流动相昂贵,气味大,难以提纯;已有用离子交换色谱法测定<sup>[1]</sup>,但对野草净这样的复配剂型不适用。本文根据燕麦枯的性质,控制溶液的pH值,并在分离体系中加入适量的峰形调节剂<sup>[2]</sup>,用反相色谱分离测定了野草净的有效成分,在线性范围内,相关系数为0.9997。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

LC-6A 高效液相色谱系统,紫外检测器,CR-3A 数据处理机。

甲醇、乙腈、硫酸均为分析纯,硼砂为优级纯。

燕麦枯标准样品的制备:将1-甲基-3,5-二苯基吡唑溶于氯苯中,加入等摩尔的硫酸二甲酯,80~130°C 反应5h,冷却后过滤析出的结晶,丙酮洗涤,分析含量>99%。

2,4-D酯自制,含量不小于99%,水为二次蒸馏水。

### 1.2 色谱条件

色谱柱: C<sub>8</sub> 250mm × 4mm; 流动相: 甲醇/乙腈/水, 流速为 1.5mL/min; 检测器波长 285nm, 量程 0.04AUFS。

### 1.3 溶液制备

标准溶液: 准确称取 30~60 mg 标品燕麦枯, 20~40mg 标品 2,4-D 酯用甲醇溶解, 定容至 100mL 容量瓶中。

样品溶液: 准确称取 30~60 mg 野草净乳液, 用甲醇配至 25mL 容量瓶中。

缓冲溶液: 配制 0.05 mol 硼砂溶液用 1mol 硫酸调 pH。

· 陕西省自然科学基金资助课题

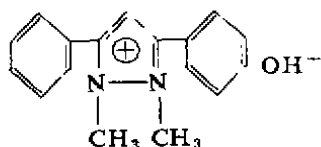
收稿日期: 1996-02-06

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动相选择

燕麦枯是一种季铵盐,极性很强,反相色谱的保留值太小,在甲醇/水流动相中,燕麦枯标准样的保留值  $t_R$  为 2.27 min,如图 1-a,样品分析时,不能断定其是否代表单组分,难以定量测定。若采用碱性流动相,如甲醇/水(含  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂缓冲液)洗脱,则得到保留值  $t_R$  为 14.5min 的单峰,说明燕麦枯已全

部转变为季铵碱



极性比燕麦枯小,且碱性流动相抑制季铵碱的离解,但此

时拖尾严重,如图 1-b 所示。造成这种现象的原因可能是:①流动相不当;②缓冲溶液缓冲容量太小。若以乙腈/水( $0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂缓冲液)为流动相,燕麦枯的峰形大大改善,如图 1-c。但在此条件下对混合物进行分离,40min 仍不见 2,4-D 酯峰出现,若变流动相为甲醇/乙腈/水(含  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂缓冲液),流速为  $1\text{mL}/\text{min}$  时,可以使混合物达到满意地分离,最后一个峰的保留值  $t_R$  为 23~24min,以此流动相流速为  $1.5\text{mL}/\text{min}$ ,分析周期在 20 min 内,如图 2。

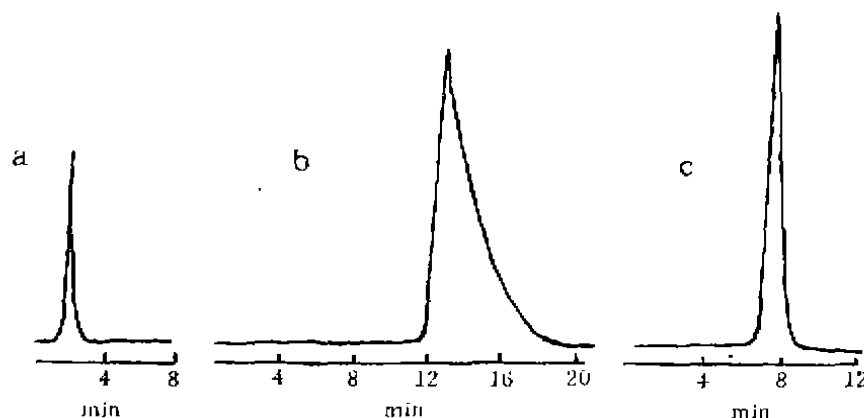


图 1 燕麦枯色谱图

Fig. 1 Yan Mai Ku Standard in Different Mobile Phase

a 流动相甲醇/水 b 流动相甲醇/水(含  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂) c 流动相乙腈/水( $0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂)

### 2.2 线性关系

将 CR-3A 数据处理机 ATTEN 设为 6,用  $10\ \mu\text{L}$  微量注射器分别取  $0.100\text{mg}/\text{mL}$  燕麦枯和  $1.00\text{mg}/\text{mL}$  燕麦枯标准液各 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0  $\mu\text{L}$  进样分析,重复 3 次,以仪器打出的峰面积 ( $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ ) 的平均值为纵坐标,进样量为横坐标进行回归处理,得回归方程为:  $y = 746\ 575x + 2\ 714$ , 相关系数  $r = 0.999\ 7 (n = 10)$ 。

用微量注射器分别取  $0.103\text{mg}/\text{mL}$  和  $1.03\text{mg}/\text{mL}$  2,4-D 酯标准液各 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0  $\mu\text{L}$  进样测定,同上法进行回归处理,得回归方程为:  $y = 14\ 378x - 5\ 549$ , 相关系数  $r = 0.999\ 7, (n = 10)$ 。

### 2.3 样品测定

用微量注射器准确取  $2\ \mu\text{L}, 10\ \mu\text{L}$  混合标准溶液分别在上述条件下测定,重复 3 次,由仪器求出燕麦枯校正因子的平均值  $f_1$  和 2,4-D 酯的校正因子平均值  $f_2$ 。

取  $10.0\ \mu\text{L}$  样品溶液在同样条件下分析,仪器打出燕麦枯及 2,4-D 酯的峰面积,重复 3 次,取平均值,由下式计算燕麦枯和 2,4-D 酯的百分含量,  $P\% = \frac{f_1 [\text{mg}/(\mu\text{V} \cdot \text{s})] \times A (\mu\text{V} \cdot \text{s})}{\frac{W [\text{mg}]}{V_s [\mu\text{L}]} \times V_s (\mu\text{L})} \times 100$ , 式中  $V_s$  样品

配制体积,  $V$ , 进样体积。也可由回归方程计算含量。

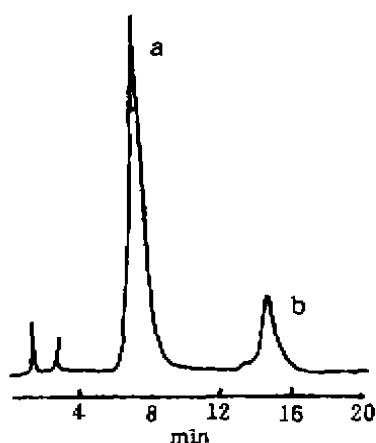


图 2 混合标准样色谱图

流动相甲醇/乙腈/水(含  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂)

Fig. 2 Standard of Active Ingredient of Ye Cao Jing  
Mobile Phase: Methanol/Acetonitrile/Water  
(Content  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Borax Buffer)

a 燕麦枯, b 2,4-D 酯

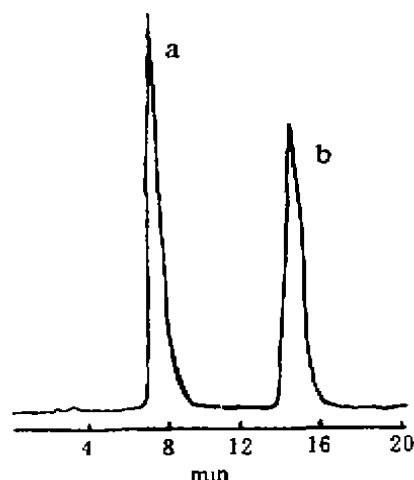


图 3 野草净微乳剂色谱图

流动相甲醇/乙腈/水(含  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂)

Fig. 3 Ye Cao Jing Microemulsion  
Mobile Phase: Methanol/Acetonitrile/Water  
(Content  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Borax Buffer)

a 燕麦枯, b 2,4-D 酯

#### 2.4 回收试验

在测定过的野草净微乳剂中加入一定量燕麦枯标准品,测其回收率为  $98.6 \pm 1.26\%$ 。用同法测定 2,4-D 酯的回收率为  $101.2 \pm 1.34\%$ 。

#### 参 考 文 献

- 1 Wigman L S, Thomson M L. Single-column Ion-chromatographic determination of anions in agriculturally useful quaternary compounds using indirect UV detection. *J. Lig. Chromatogr.*, 1989, 12(16), 3 219~3 229
- 2 成都科学技术大学分析教研室. 分析化学手册, 第四分册. 北京, 化学工业出版社, 1984. 37

责任编辑 时亚丽

### Ion-courter-chromatographic Method for Determination Active Ingredient of Ye Cao Jing Microemulsion

Guo Zhi'an<sup>1)</sup> Zhao Jingchan<sup>1)</sup> Sun Xiaohong<sup>2)</sup> Liu Yuanfa<sup>3)</sup>

(1) Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an;

2) Chemical Research Institute of Shaanxi Province 710069, Xi'an;

3) Pesticide Research and Development Centre of Northwest University, 710069, Xi'an)

**Abstract** Yan Mai Ku and 2,4-Dester (the active ingredients of Ye Cao Jing) have been determined with reversed-phase HPLC at the same time. Ion-courter-chromatography technique is used for determination, it shows good effect of separation. Four systems of elution have been investigated. The Yan Mai Ku and the 2,4-Dester are determined with methanol/ acetonitrile/water. Correlation coefficients are 0.999 7. Recoverys are  $98.6 \pm 1.26\%$  and  $101.2 \pm 1.34\%$  respectively.

**Key words** Ye Cao Jing; ion-courter-chromatography; reversed-phase-chromatograph; active ingredient