

## 离子对反相高效液相色谱-蒸发光散射检测法 测定三乙磷酸铝的含量

范志先\*, 贾淑敏, 丁宁, 赵文英, 王树娟

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:**建立了以正丁胺为离子对试剂的反相高效液相色谱分析三乙磷酸铝含量的方法。采用 Symmetry Shield RP<sub>18</sub> 色谱柱分离,以甲醇-0.5% 正丁胺水溶液(冰乙酸调节 pH 5.0)(体积比为 8:92)为流动相,流速为 0.8 mL/min,蒸发光散射检测器(ELSD)检测。在上述条件下,三乙磷酸铝与其主要杂质亚磷酸盐、硫酸盐可以获得分离。在 100~1 200 mg/L 范围内,进样质量与峰面积的双对数值呈良好的线性关系。100 mg/L和1 000 mg/L 两种质量浓度添加水平的回收率分别为 100.58% 和 99.53%,其相对标准偏差(RSD)分别为 0.62% 和 0.49%。该方法简便快捷,为三乙磷酸铝的定量分析提供了更加有效可靠的方法。

**关键词:**离子对反相高效液相色谱法;正丁胺;蒸发光散射检测;三乙磷酸铝

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2009)06-0849-03 栏目类别:技术与应用

## Determination of fosetyl-aluminium by ion-pair reversed phase-high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection

FAN Zhixian\*, JIA Shumin, Ding Ning, ZHAO Wenying, WANG Shujuan

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Ion-pair reversed phase-high performance liquid chromatography (RP-HPLC) with evaporative light scattering detection (ELSD) has been established for the analysis of fosetyl-aluminium and relevant impurities in technical or formulated substance. The method was achieved on a Symmetry Shield RP<sub>18</sub> column by using *n*-butylamine as ion-pairing agent. The mobile phase was methanol-redistilled water containing 0.5% *n*-butylamine which was adjusted pH 5.0 with acetic acid (8:92, v/v) and the flow rate was set at 0.8 mL/min. The active ingredient fosetyl-aluminium was successfully separated from relevant impurities under the conditions. The calibration curve was linear in the range of 100 - 1 200 mg/L. The average recoveries of two fortification levels (100 mg/L and 1 000 mg/L) were 100.58% and 99.53%, and the relative standard deviations (RSDs) were 0.62% and 0.49%, respectively. The method is rapid, simple and accurate which provides another new and reliable means for the analysis of fosetyl-aluminium in its technical or formulated substance.

**Key words:** ion-pair reversed phase-high performance liquid chromatography (IP-RP-HPLC); *n*-butylamine; evaporative light scattering detection (ELSD); fosetyl-aluminium

三乙磷酸铝(fosetyl-aluminium)为全球大宗生产、广泛使用的有机磷内吸性杀菌剂,其有效成分及杂质定量分析的标准方法为碘量法,而混剂中三乙磷酸铝含量的测定已有消化-比色定磷法、络合滴定法、顶空气相色谱法等<sup>[1-3]</sup>。三乙磷酸铝在水中能够解离,其单剂的离子色谱分析方法已有报道<sup>[4]</sup>,但是用高效液相色谱进行定量分析的方法目前尚未

见报道。离子对反相高效液相色谱法(IP-RP-HPLC)可用于离子型有机化合物的分析,在药物分析中应用广泛<sup>[5-7]</sup>,在有些农药原药和残留分析中也有报道<sup>[8,9]</sup>。本文根据三乙磷酸铝的理化特性,建立了离子对反相高效液相色谱-蒸发光散射检测(ELSD)的定量分析方法。与碘量法相比,该方法能够排除杂质的干扰,简单快速,准确可靠,为原药或制

\* 通讯联系人: 范志先, 博士, 教授. Tel: (0532)84023194, E-mail: fanzx@qust.edu.cn.

收稿日期: 2009-04-17

剂中三乙膦酸铝的分析提供了新的仪器分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪: Waters 600 高压泵, Waters 2420 型蒸发光散射检测器, Empower Pro 色谱工作站(美国 Waters 公司)。三乙膦酸铝: 原药和 80% 可湿性粉剂由山东大成农药股份有限公司提供; 标准品(纯度 99.3%)由拜耳(中国)作物科学公司提供。正丁胺(纯度 99.5%)、冰乙酸(纯度 99.5%)均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 甲醇为色谱纯, 购于天津市四友精细化学品有限公司。实验用水为二次蒸馏水, 用前过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜。

### 1.2 分析条件

色谱柱: Symmetry Shield RP<sub>18</sub> (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) (美国 Waters 公司); 柱温: 25  $^{\circ}\text{C}$ ; 流动相: 甲醇(A)-0.5% 正丁胺水溶液(冰乙酸调 pH 至 5.0)(B) (体积比为 8:92); 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 10  $\mu\text{L}$ 。

蒸发光散射检测器参数: 漂移管温度 60  $^{\circ}\text{C}$ , 雾化器温度 42  $^{\circ}\text{C}$ , 雾化空气压力 103 kPa, 增益 50。

### 1.3 溶液的配制和结果计算

#### 1.3.1 标准储备液、标准溶液、样品溶液的配制

称取 0.2 g (精确至 0.000 2 g) 三乙膦酸铝标准品于 100 mL 容量瓶中, 加入 90 mL 流动相 B 溶解, 超声振荡 30 min 后冷却至室温后, 再用流动相定容, 即得标准储备液。

精确量取不同体积的标准储备液, 用流动相 B 稀释, 得质量浓度在 100 ~ 1 200 mg/L 范围内的 8 个不同水平的标准溶液用于绘制工作曲线。

分别称取 0.1 g (精确至 0.000 2 g) 三乙膦酸铝原药和 80% 可湿性粉剂, 按配标准储备液的方法配制样品溶液。

#### 1.3.2 结果计算

利用色谱工作站 log-log 线性拟合, 2 点外标法 (600 mg/L 和 1 200 mg/L) 计算三乙膦酸铝的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测器与离子对试剂的选择

三乙膦酸铝及主要杂质硫酸盐、亚磷酸盐的化学分子结构中均无生色团, 无法采用紫外检测器直接测定。蒸发光散射检测器是通用型质量检测器, 适用于无生色团物质的检测<sup>[10]</sup>, 可用于测定三乙膦酸铝及硫酸盐、亚磷酸盐离子对化合物。

分别采用正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺为离子对试剂对三乙膦酸铝进行定量分析。在 1.2 节的

分析条件下, 正丙胺、正戊胺乙酸水溶液作为流动相时, 三乙膦酸铝、硫酸盐和亚磷酸盐的色谱峰不能完全分离。以正己胺乙酸水溶液为流动相时, 3 种物质能完全分离但保留时间较长, 优点是可将亚磷酸与磷酸根分离开。正丁胺乙酸水溶液作为流动相时, 3 种物质能完全分离, 保留时间适中, 不足之处是无法将亚磷酸与磷酸根分离开, 色谱分离图见图 1。在不考虑亚磷酸和磷酸根分离的情况下, 可采用易得的正丁胺作为离子对试剂。本方法能排除杂质干扰, 为三乙膦酸铝的定量分析提供新的仪器分析方法。

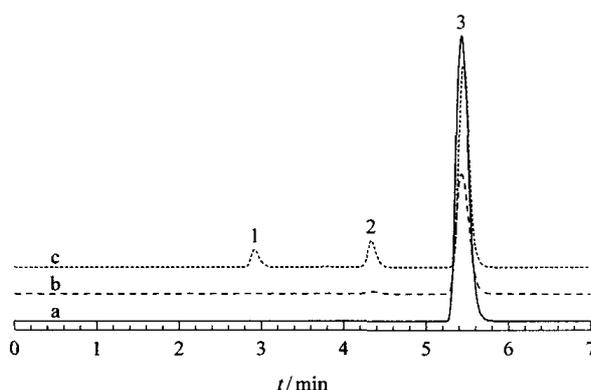


图 1 (a) 三乙膦酸铝标准品、(b) 三乙膦酸铝原药和 (c) 三乙膦酸铝可湿性粉剂的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of (a) standard, (b) technical and (c) wettable powder of fosetyl-aluminium. 1. phosphite and phosphate; 2. sulfate; 3. fosetyl-aluminium.

### 2.2 色谱条件及 ELSD 参数的优化

参考文献[11,12]对色谱分离条件进行优化, 考察了离子对试剂的 pH 值、浓度、甲醇或乙腈比例对三乙膦酸铝、硫酸盐、亚磷酸盐色谱行为的影响。结果表明 3 种物质的分离和色谱峰峰形受 pH 值的影响较大; 随着离子对试剂浓度的增加, 3 种物质的保留都呈现增加的趋势, 且信噪比也在增加; 3 种物质的保留时间随甲醇比例的增加而减小, 但信噪比在增加。乙腈的极性弱于甲醇, 采用乙腈作流动相组分时的分离效果远不如甲醇。兼顾三乙膦酸铝及其杂质的保留、分离度和色谱峰峰形, 确定了 1.2 节所述的最佳流动相条件。以信噪比为指标, 考察了蒸发光散射检测器的参数设置对三乙膦酸铝色谱峰的影响, 发现在 1.2 节所述的 ELSD 条件下信噪比最大。

### 2.3 线性范围和检出限

在上述分析条件下, 分别取不同质量浓度的标准溶液进样分析。在 100 ~ 1 200 mg/L 范围内, 对峰面积 (A) 的对数值与进样质量 (m) 的对数值进行回归计算, 得线性回归方程为  $\lg A = 1.548 1 \lg m + 0.969 3$ ,  $r = 0.999 2$ 。检出限(以  $S/N = 3$  计)为 5.0 mg/L。

## 2.4 准确度和精密度

在上述分析条件下,称取适量的已知含量的三乙磷酸铝原药和标准品,置于同一容量瓶中,配制2个水平(100,1 000 mg/L)样品溶液,每个水平的样品配制5份,测定加标回收率。100 mg/L的质量浓度水平下的平均添加回收率为100.58%,相对标准偏差(RSD)为0.62%;1 000 mg/L的质量浓度水平下的平均添加回收率为99.53%,RSD为0.49%。

重复测定8次三乙磷酸铝原药,考察测定精密度,测定值的RSD为0.63%。

## 2.5 样品测定

分别测定三乙磷酸铝原药和80%可湿性粉剂样品,重复测定5次。样品测定结果表明,三乙磷酸铝原药的有效成分平均含量为91.58%,RSD为0.72%;80%三乙磷酸铝可湿性粉剂样品有效成分平均含量为80.30%,RSD为0.95%。

## 2.6 以阴离子含量作为质量评价指标的探讨

三乙磷酸铝原药中所含的杂质主要为硫酸盐和少量的亚磷酸盐。由于合成工艺的不同,有些还会含有一定量的钠盐。在实际分析过程中,铵盐(特别是助剂中的铵盐)会给测定结果带来影响。本方法分析的目标物为三乙磷酸铝在水中电离的阴离子与离子对试剂生成的产物,很明显不是直接以三乙磷酸铝分子计算的有效成分含量。因此建议用色谱法作为定量标准时,采用以其阴离子含量为主、铝离子含量限定范围为辅的质量评价指标将会比较科学合理。

## 3 结语

建立的离子对反相高效液相色谱-蒸发光散射

检测器测定三乙磷酸铝含量的分析方法具有较高的准确度和精密度,分析快速,操作简单。该分析方法可促进我国三乙磷酸铝产品质量的提高,增强市场竞争力。

## 参考文献:

- [1] Wang Y, Zheng F N. *Agrochemicals* (王仪, 郑斐能. 农药), 1991, 30(6): 22
- [2] Gong Y, Gu Y, Liu J H, et al. *Henan Chemical Industry* (巩莹, 古耘, 刘吉华, 等. 河南化工), 1998(4): 25
- [3] Fan Z X, Song S Y, Ma F R, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (范志先, 宋述尧, 马凡如, 等. 色谱), 1993, 11(5): 285
- [4] Ding N, Fan Z X, Ge H Y, et al. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition* (丁宁, 范志先, 葛海英, 等. 青岛科技大学学报: 自然科学版), 2008, 29(3): 200
- [5] Mario A, Evelyn C, Ricardo V. *Electronic Journal of Food and Plants Chemistry*, 2006, 1(1): 12
- [6] Li K, Wang H J, Pan Z H, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (李克, 王华娟, 潘朝晖, 等. 色谱), 2003, 21(1): 66
- [7] Jiang Y, Xie Z. *Chromatographia*, 2005, 62: 257
- [8] Zhou M C, Cai L M, Zhao L F, et al. *Agrochemicals* (周梦春, 蔡磊明, 赵凌菲, 等. 农药), 2008, 47(12): 891
- [9] Fu Z H, Huang X X, Min S G. *Agrochemicals* (付朝晖, 黄雪祥, 闵顺耕. 农药), 2008, 47(11): 814
- [10] Jiang Y, Xie Z, Zhang D Q. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (蒋晔, 谢赞, 张嫡群. 分析化学), 2006, 34(6): 835
- [11] Jiang Y, Zhang X Q, Xu Z R, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (蒋晔, 张晓青, 徐智儒, 等. 分析化学), 2005, 33(10): 1455
- [12] Xie Z, Jiang Y. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (谢赞, 蒋晔. 分析实验室), 2006, 25(3): 37