

Effect of Solvent on 28-Surface High Brassinolide Derivatization

Dongmei Zeng Jun Wang

Sichuan Jianyang Runer Technology Co., Ltd., Jianyang, Sichuan, 641400, China

Abstract

28-Brassinolide is a new type of plant growth regulator, which can improve seed setting rate, enhance cold resistance, increase yield and improve product quality. As the active ingredient of pesticide, 28-surface high brassinolide, its preparation content is very low, generally made into a solution agent, easy to use. In general analysis, 28-surface high Brassinolide is affected by the derivative temperature, time and derivative agent, which leads to the abnormal detection content. However, there are few studies on the influence of derivative solvent or formulation, this experiment by preparing the 28-table high commonly used solvents and raw materials, compare the influence of different substances on 28-table high derivative, and solve the solvent on 28-surface high derivative through analytical pretreatment method, to ensure the normal detection of 28-table high brassin preparation.

Keywords

28-surface high brassinolactone; derivative; derivative solvent

溶剂对 28-表高芸苔素内酯衍生的影响

曾冬梅 王军

四川省简阳市润尔科技有限公司, 中国·四川 简阳 641400

摘要

28-表高芸苔素内酯是一种新型的植物生长调节剂, 可提高结实率, 增强抗寒、增加产量、改善产品品质的作用。作为农药有效成分的28-表高芸苔素内酯, 其制剂含量极低, 一般制成可溶液剂, 方便使用。一般分析中认为28-表高芸苔素内酯受到衍生温度、时间、衍生剂的影响从而导致检测含量的异常。但是对其衍生溶剂或者制剂配方影响的研究较少, 本实验通过配制28-表高芸苔素内酯使用的常用溶剂和原料进行对比, 比较不同物质对28-表高芸苔素内酯衍生的影响, 并通过分析前处理方法, 解决溶剂对28-表高芸苔素内酯衍生影响, 保证28-表高芸苔素内酯制剂产品的正常检测。

关键词

28-表高芸苔素内酯; 衍生; 衍生溶剂

1 引言

28-表高芸苔素内酯是一种新型高效的植物生长调节剂。具有用量低, 作用效果显著的特点。因其本身在常规的检测器和色谱柱下不出峰, 一般生产 28-表高芸苔素内酯的生产企业, 都会选择对其衍生来检测。常规的原药可以采用通用的衍生方法进行检测, 并无异常。而 28-表高芸苔素内酯可溶液剂的配方制剂, 在检测中的干扰较多, 往往检测得到理论的配方值, 本实验通过对可溶液剂中的干扰物质进行分析, 通过制剂衍生检测, 最终对前处理方法调整, 得到满意的检测结果。

【作者简介】曾冬梅(1989-), 女, 中国四川简阳人, 本科, 工程师, 从事农药制剂研究。

2 材料与方法

2.1 供试药品

28-表高芸苔素内酯原药: 白色粉末, 含量 95%。

溶剂: 乙醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇、聚乙二醇、聚丙二醇、纯净水。

衍生剂: 苯硼酸。

标准品: 28-表高芸苔素内酯标准品(99%-上海源叶)。

2.2 检测方法

检测仪器: 岛津高效液相色谱仪 (SPD-20A) 紫外检测器。

色谱柱: 150mm × 4.6mm (id) 不锈钢柱, 内装 C₁₈、5μm 填充物。

流动相: 乙腈: 水 = 80:20^[1]。

检测波长: 222nm^[2]。

2.3 药剂配制

①可溶液剂 1 号: 称取 28-表高芸苔素内酯原药, 阴

离子表面活性剂,丙二醇作为有机相,称取纯净水,有机相加热至60℃,将水相缓慢加入到有机相,冷却,定容,即得溶剂为丙二醇的可溶液剂。

②可溶液剂2号:称取28-表高芸苔素内酯原药,阴离子表面活性剂,乙二醇作为有机相,称取纯净水,有机相加热至60℃,将水相缓慢加入到有机相,冷却,定容,即得溶剂为乙二醇的可溶液剂。

③可溶液剂3号:称取28-表高芸苔素内酯原药,阴离子表面活性剂,丙三醇作为有机相,称取纯净水,有机相加热至60℃,将水相缓慢加入到有机相,冷却,定容,即得溶剂为丙三醇的可溶液剂。

④可溶液剂4号:称取28-表高芸苔素内酯原药,阴离子表面活性剂,乙醇作为有机相,称取纯净水,有机相加热至60℃,将水相缓慢加入到有机相,冷却,定容,即得溶剂为乙醇的可溶液剂。

⑤可溶液剂5号:称取28-表高芸苔素内酯原药,阴离子表面活性剂,聚乙二醇作为有机相,称取纯净水,有机相加热至60℃,将水相缓慢加入到有机相,冷却,定容,即得溶剂为聚乙二醇的可溶液剂。

⑥可溶液剂6号:称取28-表高芸苔素内酯原药,阴离子表面活性剂,聚乙二醇作为有机相,称取纯净水,有机相加热至60℃,将水相缓慢加入到有机相,冷却,定容,即得溶剂为聚丙二醇的可溶液剂。

2.4 制剂中28-表高芸苔素内酯检测结果对比

称取2.3中制备好可溶液剂制剂、原药甲醇稀释至0.002%、标准品同时进行衍生,衍生条件如下:

加入1mg/mL苯硼酸甲醇溶液3mL,用甲醇补充大约制10mL,置于70℃水浴中反应2h(反应过程中补充甲醇,保持甲醇体积在10mL左右),反应完毕,冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,按照2.2中的检测方法进行分析^[1]。

3 结果分析与调整

3.1 制剂检测结果分析

在2.4仪器检测精度和准确度能够达到要求的相同条件下,只控制溶剂这一变量,制剂配方中常用的溶剂,丙二醇、乙二醇、丙三醇、聚丙二醇和聚乙二醇等对28-表高芸苔素内酯的衍生影响较大。制剂配方的常用的部分溶剂,导致衍生的不完全,最终含量检测异常,不能达到预期的理论值。

3.2 前处理处理方法调整

为解决制剂配方中溶剂的影响,需要在前处理中移除溶剂的干扰。考虑减压蒸馏,移去产品的溶剂,选择用于减压蒸馏的方式有两种:

①准确称取样品(可溶液剂1号、可溶液剂2号、可溶液剂3号、可溶液剂5号、可溶液剂6号)6.25g,置于100mL圆底烧瓶中,加入甲醇30mL保持温度在70℃左右减压蒸馏,蒸馏至大部分溶剂抽干时,加入1mg/mL苯硼酸

甲醇溶液3mL,用甲醇补充大约制10mL,置于70℃水浴中反应2h(反应过程中补充甲醇,保持甲醇体积在10mL左右),反应完毕,冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,按照2.2中的检测方法进行分析^[4]。

②准确称取样品(可溶液剂1号、可溶液剂2号、可溶液剂3号、可溶液剂5号、可溶液剂6号)6.25g,置于100mL圆底烧瓶中,自然蒸干1h,加入1mg/mL苯硼酸甲醇溶液3mL,用甲醇补充大约制10mL,置于70℃水浴中反应2h(反应过程中补充甲醇,保持甲醇体积在10mL左右),反应完毕,冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,按照2.2中的检测方法进行分析。

③准确称取样品(可溶液剂1号、可溶液剂2号、可溶液剂3号、可溶液剂5号、可溶液剂6号)6.25g,置于100mL圆底烧瓶中,自然蒸干1h,加入1mg/mL苯硼酸甲醇溶液3mL,用甲醇补充大约制10mL,置于70℃水浴中反应3h(反应过程中补充甲醇,保持甲醇体积在10mL左右),反应完毕,冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,按照2.2中的检测方法进行分析。

④准确称取样品(可溶液剂1号、可溶液剂2号、可溶液剂3号、可溶液剂5号、可溶液剂6号)6.25g,置于100mL圆底烧瓶中,自然蒸干后,加入1mg/mL苯硼酸甲醇溶液5mL,用甲醇补充大约制10mL,置于70℃水浴中反应2h(反应过程中补充甲醇,保持甲醇体积在10mL左右),反应完毕,冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,按照2.2中的检测方法进行分析。

⑤准确称取样品(可溶液剂1号、可溶液剂2号、可溶液剂3号、可溶液剂5号、可溶液剂6号)6.25g,置于100mL圆底烧瓶中,加入乙醇30mL保持温度在70℃左右减压蒸馏,蒸馏至大部分溶剂抽干时,加入1mg/mL苯硼酸甲醇溶液3mL,用甲醇补充大约制10mL,置于70℃水浴中反应2h(反应过程中补充甲醇,保持甲醇体积在10mL左右),反应完毕,冷却至室温,用甲醇稀释至刻度,按照2.2中的检测方法进行分析。

3.3 调整后结果分析

①使用甲醇用于减压蒸馏后,正常衍生后,28-表高芸苔素内酯可溶液剂1~号,检测结果分别为理论值的70%、75%、70%、75%、70%。可得出甲醇用于蒸馏出制剂配方中本身的溶剂,达到预期检测理论值的方法不可行。

②对称量药剂进行自然蒸干后,进行正常衍生,28-表高芸苔素内酯可溶液剂1~号,检测结果分别为理论值的75%、70%、70%、70%、70%。可得出,自然蒸干后,进行衍生的样品,检测结果均不能达到预期的理论值,可见自然蒸干的效果不好,溶剂仍然存在于称量的药剂当中,影响产品的检测。

③对称量药剂进行自然蒸干后,延长衍生时间,期望可以通过延长衍生时间,使得28-表高芸苔素内酯得到充

分的衍生。28-表高芸苔素内酯可溶液剂1~号,检测结果分别为理论值的75%、75%、70%、70%、70%。可见制剂中28-表高芸苔素内酯检测含量不足,并非是衍生时间不足造成。

④对称量药剂进行自然蒸干后,增加衍生物质量,期望可以通过增加衍生物,使得28-表高芸苔素内酯得到充分的衍生。增加衍生物后,28-表高芸苔素内酯可溶液剂1~号,检测结果分别为理论值的70%、75%、70%、70%、70%。可见制剂中28-表高芸苔素内酯检测含量不足,并非是衍生物不足造成。

⑤使用乙醇用于减压蒸馏后,正常衍生2h,28-表高芸苔素内酯可溶液剂1~号,检测结果均能达到理论值要求,可得出使用乙醇用于28-表高芸苔素内酯制剂配方中溶剂的蒸出具有较好的效果,配方中影响检测的结果溶剂,在乙醇减压蒸馏后,进行衍生检测,准确率高效果较好。

4 重复性测定与验证

对3.2前处理处理方法调整方法⑤中检测结果与理论值相符合的前处理方法,进行重复验证,并对不同梯度含量的28-表高芸苔素内酯的制剂产品进行检测结果的比对,验证此方法的准确性。

表3 不同含量和溶剂的配方验证

编号	28-表高芸苔素内酯(%)	溶剂及其配比	助剂	纯净水
可溶液剂7号	0.003	丙二醇80%	5%	补足100%
可溶液剂8号	0.010	乙二醇80%	5%	补足100%
可溶液剂9号	0.015	丙三醇80%	5%	补足100%
可溶液剂10号	0.010	丙二醇80%	5%	补足100%
可溶液剂11号	0.003	聚乙二醇80%	5%	补足100%
可溶液剂12号	0.025	聚丙二醇80%	5%	补足100%

按照3.2前处理处理方法调整方法⑤,对28-表高芸苔素内酯可溶液剂7号~12号,检测分析。

其中0.003%28-表高芸苔素内酯可溶液剂7号,检测结果为0.0031%;

0.01%28-表高芸苔素内酯可溶液剂8号,其检测结果为0.0099%;

0.015%28-表高芸苔素内酯可溶液剂9号,其检测结

果为0.0151%;

0.01%28-表高芸苔素内酯可溶液剂10号,其检测结果0.0102%;

0.003%28-表高芸苔素内酯可溶液剂11号,其检测结果0.0031%;

0.025%28-表高芸苔素内酯可溶液剂12号,其检测结果0.0251%;

5 结果讨论

对于28-表高芸苔素内酯这种药剂,因为其制剂中的含量极低,又因为其检测过程的衍生反应,容易造成检测含量偏低或者重复性差的问题,导致很多研发人员和分析人员误认为是制剂本身含量较低造成的分析误差。当我们用一些不受干扰的原药和制剂产品用于对照时,反复的对比实验,确认了溶剂干扰28-表高芸苔素内酯的衍生。

上述的对比实验中,通过自然蒸干配方中的溶剂,不能达到预期的结果,主要是我们选择的几个溶剂丙二醇、乙二醇、丙三醇、聚乙二醇和聚丙二醇,这些溶剂的特点也比较明显,不易燃、毒性低,是可溶液剂以及其他农药加工的首选溶剂,都是沸点很高的溶剂,将其蒸干本身就很难实现。

延长衍生时间和提高衍生物的量,也不能提高衍生的效率,可见在衍生本身的条件已经充分满足,但是溶剂的干扰,或者存在其他反应,导致不能完全衍生成功。

使用乙醇作为减压蒸馏溶剂,在28-表高芸苔素内酯不同浓度,配方中溶剂不同的情况,减压蒸馏后,其检测的重复性好,反复验证后,均能达到我们预期的理论值。

参考文献

- [1] 曲鹏晶.0.02%芸苔素内酯可溶粉剂的高效液相色谱测定[Z].山西省应用化学研究所,山西省化肥农药产品质量监督检验站.
- [2] 乔纪伟,郝红英,姚家元,等.高效液相定量分析0.01%芸苔素内酯可溶液剂[J].上海绿泽生物科技有限责任公司,2013,38(4).
- [3] 蔡春燕.芸苔素内酯含量及部分中间体的高效液相色谱法测定[Z].广东省江门农药厂,江门,2004,31(2).
- [4] 李佳珂.0.01%芸苔素内酯水剂的液相色谱分析,河南省化工研究所有限责任公司[Z].河南郑州,2012-4-21.