

高速逆流色谱在农药杂质分离中的应用

王远, 于保青, 沈丽红, 徐亚男, 张立

(沈阳化工研究院有限公司, 沈阳 110021)

摘要: [方法] 利用高速逆流色谱, 选用不同的溶剂体系, 分别对氟虫腴、氟环唑、咪草烟、氟吗啉原药中的特定杂质进行了分离提纯。 [结果] 在对应的溶剂体系下, 分离得到的杂质纯度均超过90%。达到了杂质定性及定量分析的要求。 [结论] HSCCC是一种高效的杂质分离方法。

关键词: 高速逆流色谱; 农药杂质; 分离纯化

中图分类号: TQ450 文献标志码: A 文章编号: 1006-0413(2011)12-0878-02

The Application of HSCCC in the Separation of Pesticide Impurities

WANG Yuan, YU Bao-qing, SHEN Li-hong, XU Ya-nan, ZHANG Li

(Shenyang Research Institute of Chemical Industry, Shenyang 110021, China)

Abstract: [Methods] The certain impurities of fipronil, epoxiconazole, imazethapyr, and flumorph technical were separated in different solvent system by high-speed counter-current chromatography(HSCCC). [Results] It showed that the purity of each certain impurity was over 90% in the certain solvent system and satisfied the qualitative and quantitative analysis. [Conclusions] HSCCC was an efficient separation method of impurity.

Key words: high-speed counter-current chromatography(HSCCC); pesticide impurity; separation and purification

随着世界农药生产工艺的不断改进, 农药原药中的杂质含量越来越低, 但是农药登记的门槛却越来越高, 需要对0.1%以上的杂质进行定性、定量分析, 因此有关杂质纯品的需求也越来越大。从分离角度看, 常规的农药杂质分离方法诸如柱层析、薄层色谱等不适合直接分离含量小于0.5%的杂质; 制备色谱的分离成本较高, 这就给农药杂质的分离及提纯提供了广阔的研究空间。

高速逆流色谱(high-speed counter-current chromatography, HSCCC)是利用不同溶质在两相互不相溶的溶剂体系中分配系数的不同实现分离的色谱方法。该方法不使用固态支持介质, 避免了不可逆吸附、使样品失活等现象, 具有无损失、无污染、高效、快速等优点^[1-4], 近年来被广泛应用到天然植物有效成分、海洋生物活性成分、抗生素和蛋白质等大分子物质的分离与纯化^[5-6]。但是目前有关HSCCC在农药及杂质分离、纯化方面应用的报道却很少。笔者所在的实验小组应用高速逆流色谱方法(HSCCC)建立了几种农药原药中的杂质的分离方法(鉴于保密, 本文暂不公开所分离出的部分杂质结构), 为农药杂质提供了一种更为高效的提纯方法。

1 实验仪器与材料

仪器: TBE-300A型高速逆流色谱仪, TBP-50A恒流泵, TBD-23紫外检测器, TC-1050恒温循环器(上海同田生物技术有限公司); 高效液相色谱仪: Agilent 1100配UV检测器(美国Agilent公司), Waters 486配UV检测器(美国Waters公司); 试剂: HSCCC所用的正己烷、乙酸乙酯、甲醇、

乙醇、氯仿等均为分析纯; HPLC所用的乙腈、甲醇均分色谱纯; 水为新蒸二次蒸馏水。样品: 氟虫腴原药(95%)、咪草烟原药(98%)、氟吗啉原药(70%)、氟环唑原药(95%), 均由沈阳科创化学品有限公司提供。

2 实验方法

2.1 氟虫腴原药中杂质的分离

氟虫腴原药(95%)中杂质A经柱层析富集, 含量由0.2%提高到10%。选用正己烷-乙酸乙酯-乙醇-水(体积比2:2:2.4:1.5)溶剂体系对富集后的杂质A进行分离, HSCCC谱图见图1, HPLC检测分离后其含量可达97.4%。经过红外(IR)、核磁(NMR)、质谱(MS)检测后确认杂质A为5-氨基-1-[2,6-二氯-4-(三氟甲基)苯基]-4-三氟甲基亚磺酰基-1H-吡唑-3-甲酰胺结构如下。

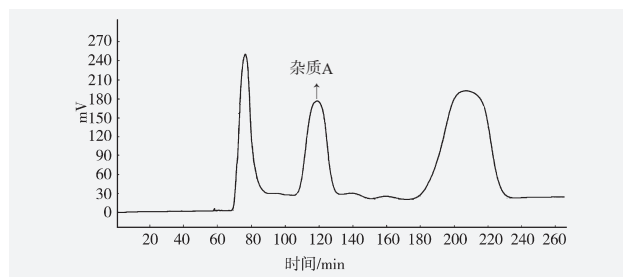
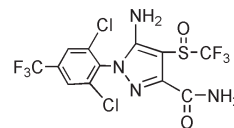


图1 氟虫腴原药中杂质A的HSCCC分离谱图

收稿日期: 2011-05-23, 修返日期: 2011-08-05

作者简介: 王远(1978—), 女, 硕士研究生, 主要从事化学品分析工作。Tel: 024-85869291, E-mail: wangyuan@sinochem.com。

2.2 氟环唑原药中杂质的分离

直接应用正己烷-乙酸乙酯-乙醇-水(体积比1:1:1:1)溶剂体系对氟环唑原药(98%)中杂质B(含量约0.5%)进行分离,HSCCC谱图见图2,HPLC检测分离后杂质B的含量可达98.8%。经红外(IR)、核磁(NMR)、质谱(MS)后确定杂质B为氟环唑的E式异构体。

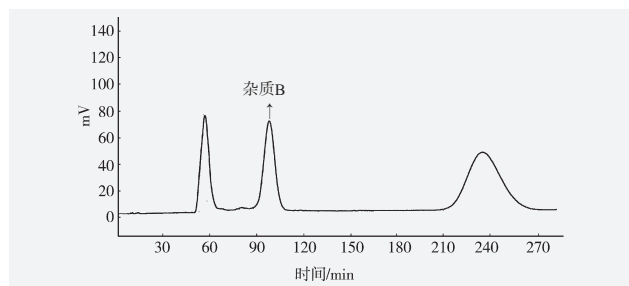


图2 氟环唑原药中杂质B的HSCCC分离谱图

2.3 咪草烟原药中杂质的分离

咪草烟原药(98%)中杂质C为咪草烟乙酯,经柱层析富集后,含量由0.1%提高到2.0%,应用氯仿-甲醇-水(体积比4:3:2)溶剂体系对杂质C进行分离(HSCCC谱图见图3),HPLC检测分离后杂质C的含量可达90.0%。

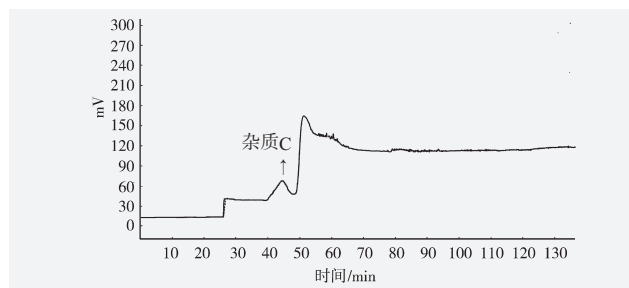


图3 咪草烟原药中杂质C的HSCCC分离谱图

2.4 氟吗啉原药中杂质的分离

选用正己烷-乙酸乙酯-乙醇-水(体积比1:1:1:1)溶剂体系对氟吗啉原药(70%)中的杂质D₁、D₂、D₃(含量分别为15%、0.7%、5.8%)进行了分离(HSCCC谱图见图4),HPLC

检测分离后杂质D₁、D₂、D₃的含量分别为94.5%、90.1%、97.6%。

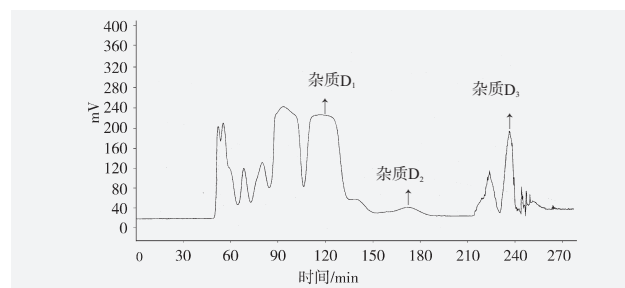


图4 氟吗啉原药中杂质D的HSCCC分离谱图

3 结论

农药原药中杂质的含量一般比较低,多在0.5%以下,因此要得到纯度较高的杂质样品是一个相对比较艰难的过程。本试验成功地将高速逆流色谱(HSCCC)应用于农药杂质的分离及提纯过程,所得到的杂质纯度达到了定性分析甚至是定量分析的要求,进一步丰富了农药杂质的分离方法。

参考文献:

- [1] 曹学丽. 高速逆流色谱分离技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 侯志国, 罗建光, 孔令义. 高速逆流色谱联用技术应用于天然产物的研究进展[J]. 中国天然药物, 2010, 8(1): 62-66.
- [3] 甘春芳, 韦万兴, 周敏, 等. 高速逆流色谱技术在天然产物分离中的应用[J]. 应用化工, 2009, 38(1): 1505-1508.
- [4] ITO Y. Golden Rules and Pitfalls in Selecting Optimum Conditions for High-speed Counter-current Chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1065(2): 145-168.
- [5] SUTHERLAND I A, FISHER D. Role of Counter-current Chromatography in the Modernisation of Chinese Herbal Medicines[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(4): 740-753.
- [6] 邱多隆, 郑媛媛, 陈小芬, 等. 高速逆流色谱技术分离纯化天然产物中黄酮类化合物的研究进展[J]. 分析化学评述与进展, 2009, 39(2): 269-275.

责任编辑: 李新

(上接第866页)

- [24] Regents of the University of Minnesota. Pest Identification and Diagnosis[EB/OL]. (2007-02-02)[2011-8-17]. <http://www.entomology.umn.edu/cues/inter/inmine/Mbugsl.html>.
- [25] GOLINO D A, SIM S, Gill R, et al. California Mealybugs Can Spread Grapevine Leafroll Disease[J]. California Agriculture 2002, 56(6): 196-201.
- [26] CHARLES J G, DOHEN D, WALKER J T S. A Review of the Ecology of Grapevine Leafroll Associated Virus Type 3[J]. Plant Prot, 2006, 59: 330-337.
- [27] GOLINO D A, WEBER E, Sim S, et al. Leafroll Disease is Spreading Rapidly in a Napa Valley Vineyard[J]. California Agriculture, 2008, 62(4): 156-160.

- [28] ZOU Yun-fan, JOCELYN G. Synthesis of the Pheromone of the Longtailed Mealybug, a Sterically Congested, Irregular Monoterpenoid[J]. Org Chem, 2009, 74: 7207-7209.
- [29] PETERSEN C L, CHARLE J G. Transmission of Grapevine Leafroll-associated Closteroviruses by *Pseudococcus longispinus* and *P. calceolariae*[J]. Plant Pathol, 1997, 46: 509-515.
- [30] ASHRAF M E. Chrysanthemyl 2-Acetoxy-3-methylbutanoate: the Sex Pheromone of the Citrophilous Mealybug, *Pseudococcus calceolariae*[J]. Tetrahedron Lett, 2010, 51: 1075-1078.
- [31] 李韬. 昆虫信息素的应用及发展前景[J]. 福建果树, 1996(95): 41-44.

责任编辑: 赵平