

HPLC 法拆分高效盖草能乳油中吡氟氯禾灵的光学异构体

刘莹峰, 王忠友, 周明辉, 肖 前, 翟翠萍

(广州出入境检验检疫局 化矿金属材料检测中心, 广东 广州 510623)

摘 要: 建立了高效盖草能乳油中有效成分精吡氟氯禾灵快速、准确的高效液相色谱分析方法; 在流动相为正己烷-异丙醇(体积比 70:30), 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 280 nm, 柱温为 25 ℃ 时, 高效盖草能乳油中吡氟氯禾灵的光学异构体在 Chiralcel OK 柱得到很好分离; 方法的标准偏差和相对标准偏差分别为 0.46 g/L 和 0.43%。

关键词: 高效盖草能乳油; 吡氟氯禾灵; 光学异构体; 高效液相色谱

中图分类号: O657.72; S482.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2004)01-0117-02

Resolution of Optical Isomers in Gallant Super Herbicide by HPLC

LIU Ying-feng, WANG Zhong-you, ZHOU Ming-hui, XIAO Qian, ZAI Cui-ping

(Chemicals, Minerals & Metallic Materials Inspection Center, Guangzhou Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A sensitive and repeatable method for the determination of haloxyfop methyl ester (*R*) in gallant super herbicide 108 g/L EC has been established by HPLC. The optical isomers, haloxyfop methyl ester in gallant super herbicide 108 g/L EC was resolved with Chiralcel OK column. The optimal chromatographic conditions were: *n*-hexane-isopropanol (7:3 by volume) as a mobile phase, flow rate of 1.0 mL/min, detection wavelength at 280 nm and column temperature of 25 ℃. Under the chosen experimental condition, *R*-isomer and *S*-isomer are separated perfectly. The SD and RSD were 0.46 g/L and 0.43%, respectively.

Key words: Gallant super herbicide; Haloxyfop methyl ester; Optical isomers; HPLC

高效盖草能乳油(gallant super herbicide)是美国陶氏益农公司(Dow Agrosiences)研制开发的超高活性除草剂,属于芳氧苯氧丙酸类苗后茎叶处理内吸收传导型除草剂,对大豆、花生、棉花和油菜等阔叶作物中的一年生禾本科杂草特别有效,具有杀草快、内吸作用强及对作物高度安全等特点。高效盖草能乳油有效成分为高生物活性精吡氟氯禾灵(haloxyfop methyl ester(*R*)),是吡氟氯禾灵(haloxyfop)的*R*型光学异构体,而*S*型光学异构体却无生物活性^[1]。目前,有关含有光学异构体农药的检测,国内许多农药生产企业和质检机构仅能测定*R*、*S*混合体含量,不能进行拆分,导致了市场上常有以普通混合体农药冒充高效体农药的现象发生。我们在参考外商提供方法(Dow Elanco Limited, Analytical Method of Gallant 535 Herbicide)的基础上,结合本实验室的条件,成功地拆分吡氟氯禾灵的光学异构体,建立了手性农药高效盖草能乳油中有效成分精吡氟氯禾灵快速、准确的高效液相色谱分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

HP1100 高效液相色谱仪(Agilent Technologies): 四元梯度泵; 自动进样器和二极管阵列检测器(DAD)。

正己烷、异丙醇: HPLC/ 色谱级; 高效盖草能乳油样品: Gallant Super Herbicide 108 g/L EC, 其中有效成分 haloxyfop methyl ester(*R*) 的含量为 108 g/L(Dow Agrosiences 提供); 精吡氟氯禾灵标准品: *R* 纯度为 97.7%, *S* 纯度为 2.0%(Dow Agrosiences 提供); 过滤器: 滤膜孔径约 0.45 μm。

收稿日期: 2003-02-25; 修回日期: 2003-11-04

作者简介: 刘莹峰(1971-), 女, 福建莆田人, 工程师, 硕士。

1.2 液相色谱操作条件

色谱柱: Chiralcel OK 250 mm × 4.6 mm (Daicel Chemical Industries, Ltd.); 流动相: $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 70 : 30$; 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 280 nm; 柱温: 25.0 °C, 进样量: 5 μL 。

1.3 分析步骤

1.3.1 标准溶液的配制 准确称取精吡氟氯禾灵标准品 0.05 g 于 10 mL 容量瓶中, 用 $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 85 : 15$ 溶剂溶解并定容至刻度, 摇匀。

1.3.2 样品溶液的配制 准确称取高效盖草能 108 g/L 乳油 0.5 g 于 10 mL 容量瓶中, 用 $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 85 : 15$ 溶剂溶解并定容至刻度, 摇匀, 过滤后待测。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱分离条件的优化

2.1.1 流动相的优化 在流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 280 nm 以及柱温为 25 °C 的条件下, 改变流动相中正己烷与异丙醇的配比, 对标准溶液进行光学异构体拆分, 在流动相为 $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 70 : 30$ 时, R 与 S 完全分开, 分离度为 2.42, 分析时间为 15 min (见图 1)。保留时间和分离度均较为合适。

2.1.2 柱温的优化 在流动相为 $V(\text{正己烷}) : V(\text{异丙醇}) = 70 : 30$, 流速为 1.0 mL/min 以及检测波长为 280 nm 的条件下, 改变柱温 (5 ~ 30 °C), 发现降低温度, 保留时间 (t_R) 延长, 但对两个光学异构体 t_R 影响不同, S 异构体的 t_R 随着温度的下降而迅速延长 (见表 1)。

采用上述的适宜条件, 标准溶液和样品溶液的光学异构体及其他组分均得到很好分离 (见图 1)。

2.2 定量分析

在上述色谱操作条件下, 利用外标法测定高效盖草能 108 g/L 乳油样品中有效成分含量, 平均结果为 108 g/L。

2.3 精密度实验

对高效盖草能 108 g/L 乳油样品溶液在相同条件下连续测定 5 次, 测得其标准偏差和相对标准偏差分别为 0.46 g/L 和 0.43 %。

综上所述, 本方法是使用手性液相柱 Chiralcel OK, 在正相条件下对吡氟氯禾灵进行光学异构体拆分, 建立了高效盖草能乳油中精吡氟氯禾灵的分析方法, 具有简单、快速、重现性好等特点。

参考文献:

[1] 化工部农药信息总站. 国外农药品种手册[M]. 北京: 化工部农药信息总站, 1996. 724 - 726.

表 1 温度对保留时间 (t_R) 的影响

Table 1 Effects of different temperature on t_R of R -isomer and S -isomer

Temperature / °C	Time t_R / min	
	R - isomer	S - isomer
30	8.675	12.436
25	8.419	12.305
20	9.309	14.146
15	10.541	16.678
10	12.007	19.802
5	13.103	22.507

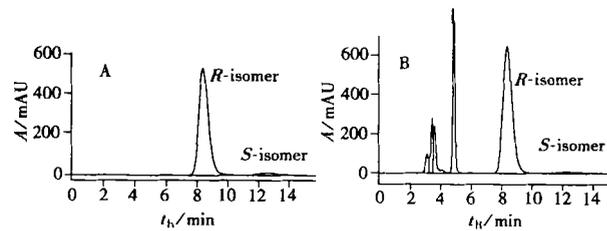


图 1 精吡氟氯禾灵标准溶液 (A) 及高效盖草能乳油样品溶液 (B) 的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of haloxyfop methyl ester (R) standard solution (A) and gallant super herbicide sample solution (B)