

# SFC-PDA 用于手性农药氟胺氰菊酯的拆分

SFC-003

**摘要：**本实验使用岛津 Nexera UCSFC-PDA 系统建立了手性农药氟胺氰菊酯的拆分方法。考察了色谱柱、改性剂种类及比例、流速、温度、背压对氟胺氰菊酯对映体分离的影响。综合考虑分析时间及分离度，确定最优条件如下，DAICEL ChiralpakID-3 色谱柱 (3 mm I.D.×150 mm L., 3 μm)，乙醇作为改性剂，比例 2% 等度洗脱，流速 2.0 mL/min，色谱柱温度 32℃，背压 10 MPa。分析结果显示，氟胺氰菊酯 S 和 R 对映体的分离度可达 2.19，分析时间仅需 4 min。

**关键词：**Nexera UC SFC-PDA 手性农药 氟胺氰菊酯

氟胺氰菊酯是一种高效、广谱的拟除虫菊酯类杀虫、杀螨剂，具有胃毒和触杀作用，对作物安全，残效期长，广泛应用于蜂螨防治。氟胺氰菊酯含有 2 个手性中心，具有两对对映体，即 4 个光学立体异构体。从 1994 年至今市售和使用的产品则只含有 2 个高活性的异构体，原药一般为 1:1 的异构体的混合物。生物体中的蛋白质、多糖、核酸和酶等都是不对称的生物大分子，手性农药进入这些生物体内具有的不对称性环境后，可以在各种环境载体的选择性作用下被识别，从而在杀虫、环境毒性、富集、分布、降解和代谢等诸多方面表现出显著的对映体选择差异性。

超临界二氧化碳具有低极性、高扩散等特点，将超临界色谱 (Supercritical Fluid Chromatogram, SFC) 用于手性化合物的拆分，可以获得更好的分离效果，并且与当前使用的正相色谱相比，具有使用溶剂少、环保的特点。

本文采用岛津 Nexera UC SFC 系统，建立了手性农药氟胺氰菊酯的分析方法，该方法具有分离度好、分析速度快、节省溶剂等特点。

## 实验部分

### 1.1 仪器 Nexera UC 系统

具体配置为：LC-30ADSF(CO<sub>2</sub> 输液泵)，LC-20ADXR( 输液泵，含 LPGE 低压梯度比例阀)，LC-20ADXR( 补偿液输送泵)，DGU-20A<sub>5</sub>( 在线脱气机)，SIL-30AC( 自动进样器)，CTO-20AC( 柱温箱)，SFC-30A( 背压调节单元)，CBM-20A( 系统控制器)，SPD-M20A( 二极管阵列检测器)，LabSolutions Ver 5.86( 色谱工作站)。



图1 Nexera UC Online SFE-SFC-MS 系统

### 1.2 SFC 色谱条件

色谱柱: DAICEL ChiralpakID-33 mm I.D.×  
 150 mm L., 3 μm

流动相: A-scCO<sub>2</sub>; B-EtOH

### 1.3 目标分析物

流动相流速: 2.0 mL/min

柱温: 32°C

背压: A-10 MPa

洗脱方式: 等度洗脱, 2%B4 min

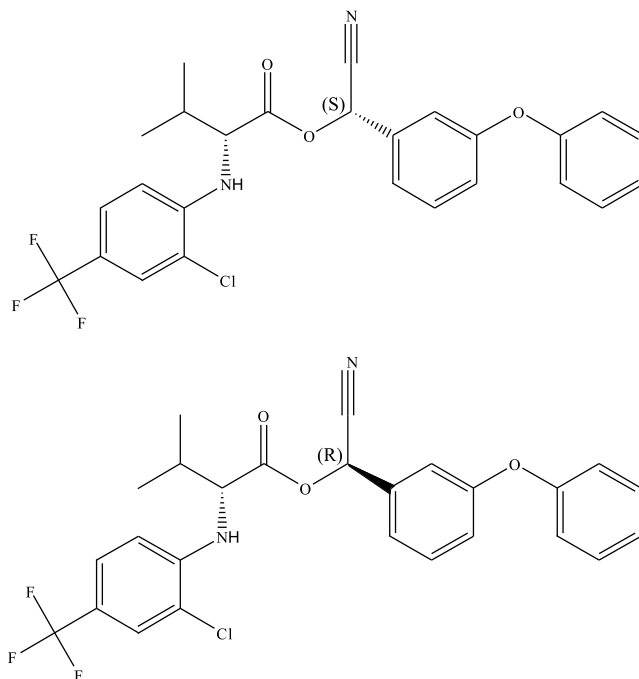
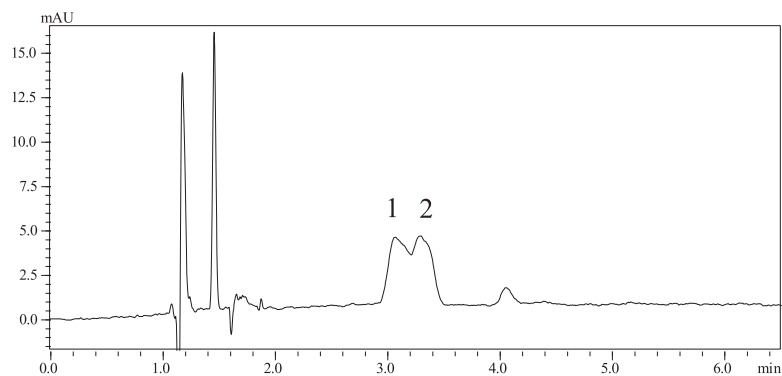


图2 氟胺氰菊酯异构体的化学结构

## 结果讨论

### 2.1 色谱柱选择

本次试验对比了 DAICEL ChiralpakIC-3(3 mm I.D.×150 mm L., 3 μm) 和 ChiralpakID-3(3 mm I.D.×150 mm L., 3 μm) 两款色谱柱, 在相同条件下, ID-3 色谱柱显示出更好的手性选择性。结果如下图 3 所示。



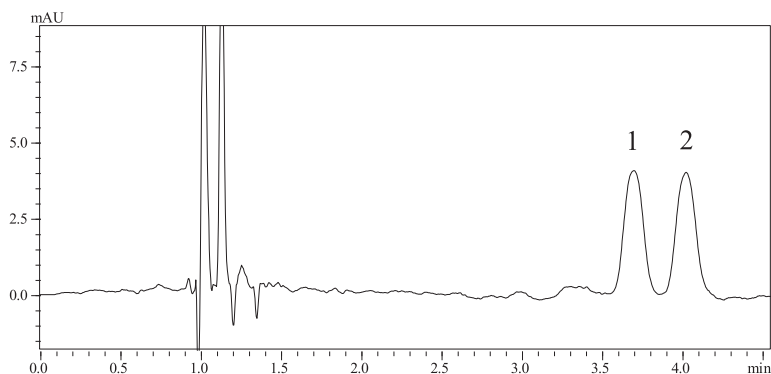


图3 IC-3和ID-3色谱柱在相同条件下对氟胺氰菊酯手性对映体(1和2)的分离效果

## 2.2 改性剂种类对氟胺氰菊酯立体异构体拆分的影响 ( 甲醇、乙醇、乙腈 )

本试验选择拆分效果更好的 ChiralpakID-3(ID-33 mm I.D.×150 mm L., 3 μm) 色谱柱进行实验, 考察了三种改性剂: 甲醇、乙醇、乙腈对氟胺氰菊酯异构体的选择性。结果显示甲醇、乙醇、乙腈对氟胺氰菊酯异构体 S 和 R 均能实现较好的分离,  $R_s > 1.5$ 。而乙醇做改性剂分析时间更短, 效率更高。结果如下表 1 所示。

表1 改性剂种类对氟胺氰菊酯立体异构体拆分的影响

改性剂	k1	k2	$\alpha$	$R_s$
甲醇	6.93	8.13	1.17	2.69
乙醇	2.68	3.05	1.14	2.31
乙腈	2.76	3.21	1.16	2.34

## 2.3 改性剂比例对氟胺氰菊酯异构体分离的影响

考察了改性剂比例在 0%, 2%, 5%, 10% 条件下, 氟胺氰菊酯异构体 S 和 R 的分离度。结果如下表 2 所示, 改性剂比例为 2% 时能获得最优的分离度。

表2 改性剂比例对分离度的影响

改性剂比例(%)	改性剂种类		
	$R_s$ (甲醇)	$R_s$ (乙醇)	$R_s$ (乙腈)
0	/*	/	/
2	2.69	2.31	2.34
5	1.51	1.15	0.43
10	0.17	---	---

注: /:15 min未洗脱出来

## 2.4 流速对分离度的影响

设置 1 mL/min、1.5 mL/min、2 mL/min 三个流速, 考察不同改性剂条件下的分离度, 结果如下表 3 所示。流速增加, 不论何种改性剂, 氟胺氰菊酯两个对映体的分离度呈下降趋势。

表3 流速对分离度的影响

流速(mL/min)	改性剂种类		
	$R_s$ (甲醇)	$R_s$ (乙醇)	$R_s$ (乙腈)
1	2.69	2.31	2.34
1.5	2.17	2.25	2.15
2	1.99	2.19	2.09

### 2.5 温度对分离度的影响

设置 30℃、35℃、40℃ 三个柱温，考察不同温度下的分离度，结果如下表 4 所示。温度对氟胺氰菊酯两个对映体分离影响较小。

表4 温度对分离度的影响

温度(°C)	改性剂种类		
	Rs(甲醇)	Rs(乙醇)	Rs(乙腈)
32	1.56	2.31	2.34
35	1.54	2.44	2.19
40	1.67	2.57	2.34

### 2.6 背压对分离度的影响

设置 10 MPa、12 MPa、15 MPa 三个背压，考察不同背压下的分离度，结果如下表 5 所示。在 10-15 MPa 之间，背压升高，分离度呈下降趋势。

表5 背压对分离度的影响

背压(MPa)	改性剂种类		
	Rs(甲醇)	Rs(乙醇)	Rs(乙腈)
10	2.17	2.31	2.34
12	2.07	1.92	2.00
15	1.57	1.65	1.64

### 2.7 最佳分离条件

综合考虑分离度与分析时间，得出最佳分离条件：DAICEL ChiralpakID-3 色谱柱 (3 mm I.D.×150 mm L., 3 μm)，乙醇作为改性剂，比例 2% 等度洗脱，流速 2.0 mL/min，色谱柱温度 32℃，背压 10 MPa。在最佳分离条件下，分离度  $R_s=2.19$ ，分析时间仅 4 min，单针分析仅需 0.2 mL 乙醇，如下图 4。

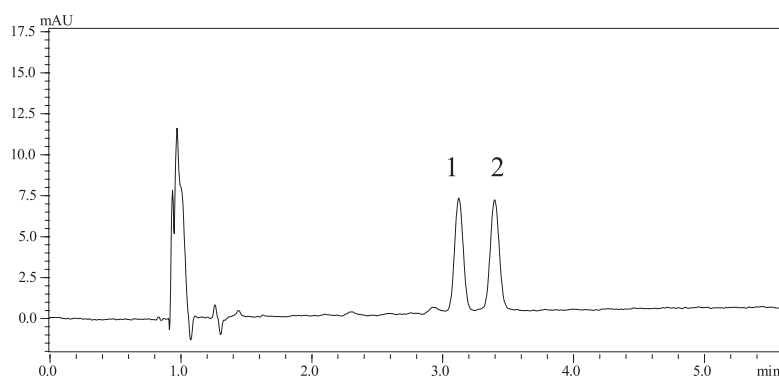


图4 氟胺氰菊酯对映体(1和2)的最佳分离条件色谱图

## 结论

本文使用岛津 Nexera UC SFC-PDA 系统优化获得了手性农药氟胺氰菊酯的拆分方法，该方法实现了快速、绿色分离手性农药的目的。该方法可为手性药物的拆分提供参考。