

文章编号:1674-2869(2011)06-0016-04

速灭威的纯化以及质量研究

肖艳华,陈友翠,陈 韡,潘志权*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了获得用于质量控制的速灭威纯品,先用硅胶层析法进行分离和提纯得到白色晶体,再用红外吸收光谱解析其结构,最后用 GC-2014 型岛津气相色谱仪和 UV-2450 型岛津紫外分光光度计测定提纯前后含量变化.经过精制后,速灭威纯度从 96.0% 提高到 98.9%,且两种定量方法得到的结果一致.由此可知硅胶层析可以很好完成速灭威的精制,而气相色谱和紫外光谱的联合使用,可以互相印证所测含量准确性,方便简洁,可以推广使用于其他农药的纯度检测.

关键词:速灭威;提纯;含量分析

中图分类号:R917

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.003

0 引 言

速灭威(metolcarb),又称间甲苯基-N-甲基氨基甲酸酯(m-tolyl-N-methyl carbamate),治灭虱,MTMC,分子式 $C_9H_{11}NO_2$,分子量 165.2,纯品为白色结晶,具有良好的触杀和熏蒸作用,击倒力强,持效期 3~4 d,对稻叶蝉、稻飞虱有速效性防治效果^[1-3].为了得到高纯的产品以及对生产过程进行控制,需要对速灭威的原料药进行纯化,本文首次采用了柱层析的方法纯化速灭威,且联合使用 GC 和 UV 对纯度进行了分析,两种方法测定的纯度结果一致,而 GC 的方法对于研究挥发性农药是一个实用的方法^[4].

1 试剂及仪器

质量分数为 96.0% 速灭威原药(广西田园生化股份有限公司提供,丁培芳工程师检测),柱层析硅胶(粗孔 PKZ-II 型,孔径 0.053~0.075 mm),石油醚、丙酮、甲醇、邻苯二甲酸二乙酯和溴化钾均为分析纯,未做进一步处理.

电子天平(AL204),层析柱(自制,∅300 mm×20 mm),旋转蒸发仪(RE-201D 型),循环水式真空泵(SHZ-DⅢ型),真空干燥箱(DZ-1BC 型),254 nm 紫外分析仪(上海科艺光学仪器厂),UV-2450

型岛津紫外分光光度计,Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪,GC-2014 型岛津气相色谱仪.

2 实验过程

将欲分离的样品 1.5 g 溶于少量丙酮中,于硅胶柱层析(∅20 mm×L 300 mm)上用石油醚:丙酮(10:1)洗脱,在 0.35~0.61 L 处得速灭威精制物.

3 结果与讨论

3.1 气相色谱分析

气相色谱条件:RTX-50 型石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),高纯氮气(纯度 99.999%)为载气,流速 105.1 mL/min,将汽化室温度设定为 250 °C,检测室温度设定为 250 °C,柱箱温度设定为 200 °C,分流比为 50:1,进样量 1 μL.

内标溶液的配制:称取 0.250 5 g 邻苯二甲酸二乙酯于 25 mL 容量瓶中,用丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀待用.标样溶液的配制:称取 0.061 9 g 速灭威原药,置于 10 mL 容量瓶中,用移液管加入 5 mL 内标溶液,用丙酮稀释至刻度,摇匀待用.试样溶液的配制:称取 0.060 3 g 速灭威试样,置于 10 mL 容量瓶中,用移液管加入 5 mL 内标溶液,用丙酮稀释至刻度,摇匀备用.在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,分别注入选取的试样,进

收稿日期:2010-03-25

基金项目:湖北省教育厅优秀中青年项目(Q20091509);绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放研究基金;武汉工程大学大学生校长基金

作者简介:肖艳华(1971-),女,湖北武汉人,副教授,博士.研究方向:药物合成、天然药物提取分离和活性研究以及精细化学品研发.

* 通信联系人:潘志权,男,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:无机化学.

行气相色谱分析.

3.2 实验结果

3.2.1 红外吸收光谱分析 N—H 伸缩振动吸收峰和芳环不饱和 C—H 键伸缩振动吸收峰为 3 338.98,饱和 C—H 键的为 2 944.71 cm⁻¹,芳环骨架振动为 1 529.13、943.85、1 097.20、1 157.62和 1 237.10 cm⁻¹归属于 Ar—H 面内弯曲

振动的吸收峰,920.37、801.80、684.90 和 634.84 cm⁻¹归属于 Ar—H 面外弯曲振动(间二取代特征峰)吸收峰,1 487.31 和 1 419.19 cm⁻¹归属于伯酰胺 C—N 伸缩振动吸收峰,1 609.27 cm⁻¹为 N—H 弯曲振动,C—O 伸缩振动吸收峰为 1 267.52 cm⁻¹,C=O 伸缩振动吸收峰为 1 711.82 cm⁻¹[4],而以上信息正好与速灭威的结构特征一致.

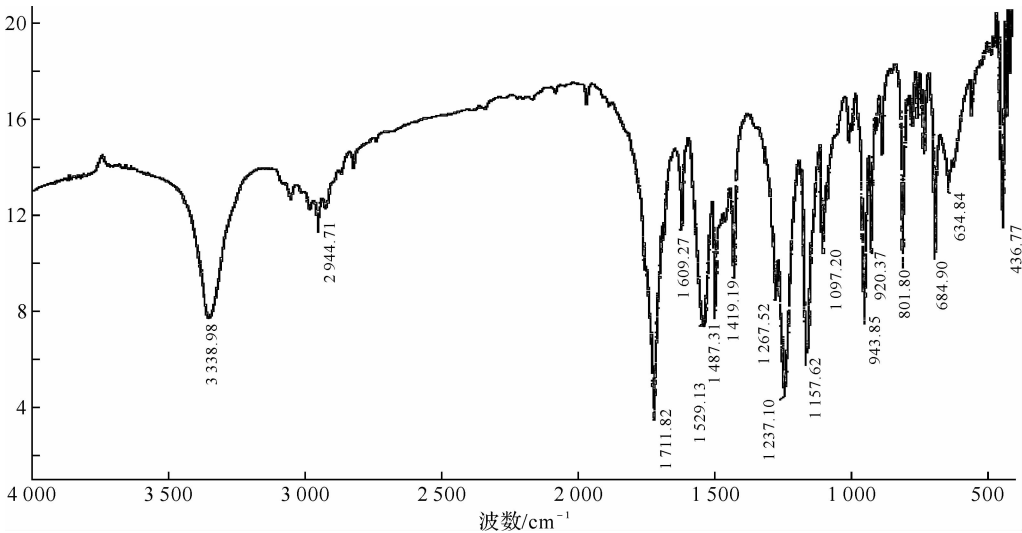


图 1 速灭威的红外图
Fig.1 IR of metolcarb

3.2.2 紫外吸收光谱分析 该化合物在 265 和 270 nm 处出现二个很弱的吸收峰,则为该化合物含有带孤对电子的未共轭发色团引起,即 C=O,化合物的长波吸收峰在 222 nm,为芳香结构吸收峰[5].

精密称取速灭威原药 0.001 1 g 和速灭威试样 0.001 0 g,用甲醇溶于 10 mL 容量瓶中,定容.选取 222 nm 处吸光度,根据 Lambert-Beer 定律, $A = K \cdot C \cdot b$ (其中 A 为吸光度, C 为溶液的浓度, b 为比色皿厚度, K 是物质的特征常数), $A_1 = 0.8921$, $A_2 = 0.8327$, K 和 b 相同,则其质量分数为 98.6% (原料质量分数为 96.0%).

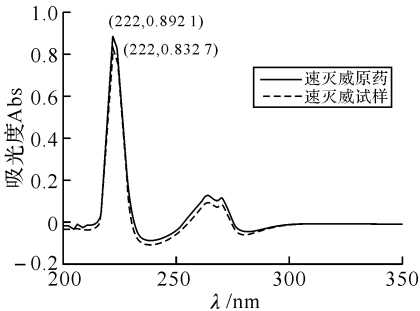


图 2 速灭威的紫外图

Fig.2 UV of metolcarb(up:Raw material;
Down:Purified Sample)
注:上为原药,下为纯化样.

3.2.3 气相色谱分析 柱层析实验共得到 1.8 L 分为均匀的 12 组,其中 2 至 10 均有无色针状晶体析出,取 3、6 和 9 号进行气相色谱分析,得到结果如下:

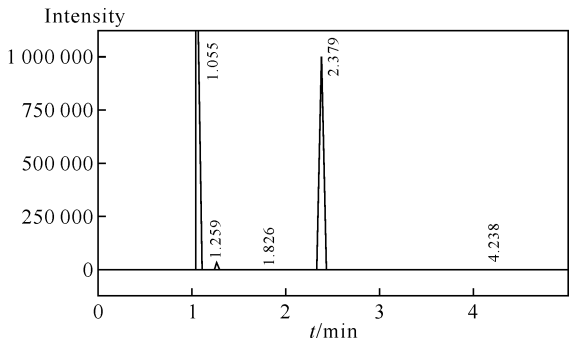


图 3 3 号样气相色谱图
Fig.3 GC of No. 3

表 1 3 号色谱峰数据

Table 1 Chromatographic data of No. 3

编号	保留时间/ min	峰面积	峰高/mm	峰百分比/%
1	1.055	7 003 012.8	6 081 330.8	77.121 2
2	1.259	70 808.2	40 350.4	0.779 8
3	1.826	4 534.4	2 592.9	0.049 9
4	2.379	1 999 565.2	985 463.6	22.020 4
5	4.238	2 608.3	160.6	0.028 7

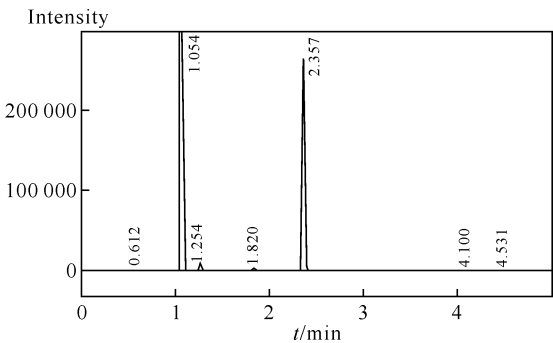


图 4 6 号样气相色谱图

Fig. 4 GC of No. 6

表 2 6 号色谱峰数据

Table 2 Chromatographic data of No. 6

编号	保留时间/ min	峰面积	峰高/mm	峰百分比/%
1	0.612	3 811.7	252.8	0.086 2
2	1.054	3 945 439.9	3 669 963.0	89.270 1
3	1.254	14 464.2	7 876.8	0.327 3
4	1.820	3 214.6	1 889.5	0.072 7
5	2.357	445 349.0	256 926.4	10.076 5
6	4.100	4 666.5	295.3	0.105 6
7	4.531	2 722.1	243.8	0.061 6

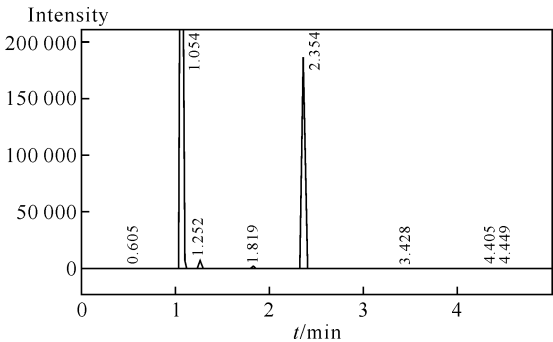


图 5 9 号样气相色谱图

Fig. 5 GC of No. 9

表 3 9 号色谱峰数据

Table 3 Chromatographic data of No. 9

编号	保留时间/ min	峰面积	峰 高/mm	峰百分比/%
1	0.605	3 074.6	201.1	0.042 9
2	1.051	6 824 046.6	5 784 549.0	951.205
3	1.252	12 276.2	7 370.2	0.171 1
4	1.819	4 771.1	1 731.5	0.066 5
5	2.354	319 258.8	184 675.6	4.450 2
6	3.428	3 219.2	176.1	0.044 9
7	4.405	4 495.3	412.6	0.062 7
8	4.449	2 967.2	402.8	0.041 4

保留时间:溶剂峰 1.0 min,速灭威 2.3 min,其余时间为杂质峰.由以上数据可知,3 号的杂质含量较少,6 号和 9 号的杂质质量较多,说明在速灭威原料药中,它的极性比所含杂质小,较杂质先洗脱下来.

3.2.4 分析提纯后的纯度

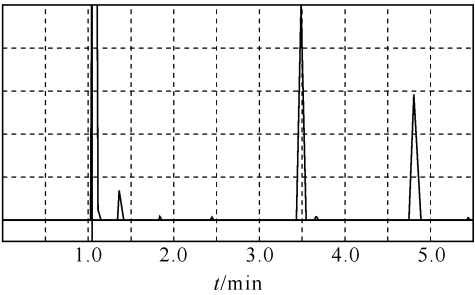


图 6 速灭威原药气相色谱图

Fig. 6 GC of raw metolcarb

表 4 原药色谱峰数据

Table 4 Chromatographic data of raw metolcarb

序号	保留时间/ min	峰面积	峰 高/mm	峰百分比/%
1	1.059	11 47 4570.8	10 20 2091.2	97.939 6
2	1.370	11 304.5	6 640.5	0.096 5
3	3.491	124 932.8	50 826.3	1.066 3
4	4.812	105 157.8	29 184.6	0.897 6

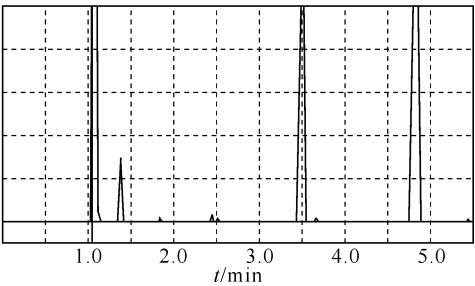


图 7 纯化后速灭威气相色谱图

Fig. 7 GC of purified metolcarb

表 5 纯化后速灭威色谱峰数据

Table 5 Chromatographic data of purified metolcarb

编号	保留时间/ min	峰面积	峰高/ mm	峰百分比/ %
1	1.058	21 300 122.6	18 432 700.0	96.040 3
2	1.372	24 643.6	14 692.5	0.111 1
3	2.445	4 180.7	1 978.6	0.018 9
4	3.506	461 762.8	182 866.1	2.082 0
5	4.825	387 619.1	109 589.9	1.747 7

为了观察是否有别的杂质,将气体流速调整为 85.5 mL/min,结果保留时间:溶剂峰 1.0 min,速灭威 3.5 min,内标物峰 4.8 min,延长检测时间,除去已有的杂峰并没有发现更多的杂质.将测得的原药与试样溶液中速灭威与内标物峰面积之比,用质量百分数表示的速灭威的含量 W_1 按下式计算^[6]:

$$w_1 = \frac{r_2 \cdot m \cdot w_2}{r_1 \cdot m_2}$$

式中: r_1 —原药溶液中,速灭威与内标物峰面积比;

r_2 —原药溶液中,速灭威与内标物峰面积比;
 m_1 —速灭威原药的质量, g ;
 m_2 —速灭威试样的质量, g ;
 w_2 —原药中速灭威含量的质量百分数.

由以上数据知: $r_1=1.066\ 3/0.897\ 6=1.188$,
 $r_2=2.082\ 0/1.747\ 7=1.19$, $m_1=0.061\ 9\ g$, $m_2=0.060\ 3\ g$, $w_2=0.96$,则代入式(1.1)得:

$$w_1=\frac{1.19\times0.061\ 9\times0.96}{1.188\times0.060\ 3}=0.987$$

从计算和分析结果可见,速灭威的纯度从 96.0% 提高到了 98.7%.

4 结 语

UV 和 GC 分析是两种比较成熟的纯度检测方法,其检测具有快而准的特点,如果一个物质能同时使用这两种检测方法,可以达到互相应证的目的,通过 UV 和 GC 分析比较,它们测定的纯化后速灭威纯度比较一致,但是由于可能有杂质的存在以及某些物质的不能汽化,使得 UV 和 GC 分

析结果并不一致,但仍然说明通过柱层析可以将一部分的杂质除去,达到提纯的目的,只是仍然不能将速灭威提纯到 100%,其纯度尚不能满足标准品的要求,需要有进一步研究.

参考文献:

[1] 朱良天. 农药[M]. 北京:化学工业出版社,2004: 85-87.
[2] 吴文君. 农药分析与残留分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2007: 31-32.
[3] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,2000: 318.
[4] 金士威,黎明,廖涛,等. 武汉市郊农田土壤中有机氯农药的残留分析[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31 (7): 1-3.
[5] 中华人民共和国国家技术监督局. 中华人民共和国化工行业标准[M]. 北京:中国标准出版社,1997.
[6] 姚新生. 有机化合物波谱分析[M]. 北京:中国医药科技出版社,2004:58-87.

Study on purification and quality of metolcarb

XIAO Yan-hua , CHEN You-cui , CHEN Wei , PAN Zhi-quan

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology , Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to get pure sample of Metolcarb used in quality control, silica gel column chromatography was applied to separate and purify Metolcarb, and white crystal samples were obtained. Infrared absorption spectrum was applied to identify Metolcarb’s structural groups. The determination of purity was conducted using Shimadzu GC-2 014 and Shimadzu UV-2 450 ultraviolet spectrophotometer. The purity of Metolarb was improved from 96% to 98.6% through silica gel column chromatography. GC and UV got the same results. Silica gel column chromatography is a good tool to refine Metolcarb. Both UV absorption spectra and GC could determine the purity. The united usage of UV and GC could be extended to detect the purity of other pesticides.

Key words: metolcarb; purification; quality control

本文编辑:张瑞