

液体农药制剂中甲醇含量的检测

夏丽娟, 高立明, 许艳秋, 王广成, 吴春先, 陈丙坤

(四川省农药检定所, 四川 成都 610041)

Analysis of Methanol in Liquid Pesticide Formulation

Xia Lijuan, Gao Liming, Xu Yanqiu, Wang Guangcheng, Wu Chunxian, Chen Bingkun (Institute for the Control of Agrochemicals of Sichuan Province, Chengdu 610041, China)

Abstract: A Gas chromatography was performed with INNOWAX capillary column, water as solvent and FID for the determination of methanol in liquid pesticide formulation. The results showed that the standard deviation were 0.015~0.047, the coefficients of variation were 0.31~0.99%, the average recoveries were 99.7~101.0%. The method is convenient, rapid and accuracy.

Key words: methanol; liquid pesticide formulation; GC; analysis

摘要: 本文介绍了以水做溶剂, 选用INNOWAX毛细管色谱柱, FID检测器对农药乳油、水乳剂、微乳剂、悬浮剂、水剂、可溶性液剂等液体制剂中甲醇含量的气相色谱分析方法。采用此方法分析6种液体农药制剂中甲醇质量分数, 其标准偏差为0.015~0.047; 变异系数为0.31~0.99%; 回收率为99.71~100.95%。该方法操作简单快速, 定量准确可靠, 适用于液体农药中甲醇含量的分析和质量控制。

关键词: 甲醇; 液体农药制剂; 气相色谱; 分析

中图分类号: S482; O657.7+1 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2011) 06-40-05

甲醇由于其极性较强, 成本低, 易于获得, 而被广泛应用于化学工业中, 是农药加工过程中常用助剂之一^[1]。在农药制剂加工中, 作为农药主要助剂的甲苯、二甲苯等价格上涨, 部分企业大量使用甲醇作为替代溶剂。然而, 在乳油液体农药制剂中, 甲醇影响农药有效成分的稳定性, 可使很多农药分解。当全用甲醇作为溶剂时马拉硫磷分解率高达55%, 阿维菌素2%乳油若全用甲醇作溶剂其热贮分解率为25%^[2], 菊酯类农药产品中加入甲醇, 易发生酯交反应, 造成同分异构体的转换, 尤其以高效体存在的菊酯类农药 (如高效氯氟氰菊酯), 高效体的转

化更为明显, 影响农药的质量, 进而影响农药使用效果^[3]。鉴于甲醇对农药药效的不利影响, 以及其较大的毒性, 加强农药制剂中甲醇质量的检验与监管, 对保障农业生产安全和环境安全, 具有积极的意义。据报道, 甲醇含量的测定通常采用顶空气相色谱方法^[4,5], 该法在实际测定中需要特殊的设备, 仪器成本较高, 不利于方法的推广应用。而农药制剂中甲醇含量的测定方法尚未见报道。本文建立了一种基于INNOWAX石英毛细管柱的气相色谱法, 以水做溶剂, 直接测定甲醇的含量, 该方法操作简便, 准确度高, 重现性好, 可用于甲醇产品的质量

返修日期: 2011-01-28

作者简介: 夏丽娟 (1984-), 女, 四川阆中人, 主要从事农药质量分析及农药残留检测。联系电话: 028-85505212; E-mail: xlj99213@sina.com。

分析, 适用于液体农药制剂中甲醇含量的检测和质量控制。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂 气相色谱仪 (Agilent 6890 具有 FID 检测器、自动进样器和化学工作站); 色谱柱: INNOWAX 30m×0.25mm×0.25μm 石英毛细管柱; 微量注射器: 5μL; 甲醇标准品: 色谱纯; 乐果 40% 乳油 (市售); 高效氯氟氰菊酯 2.5% 微乳剂 (市售); 高效氯氟氰菊酯 2.5% 水乳剂 (市售); 虫螨腈 100 克/升悬浮剂 (市售); 草甘膦异丙胺盐 41% 水剂 (市售); 吡虫啉 20% 可溶性液剂 (市售); 水: 新蒸 2 次蒸馏水。

1.2 色谱条件 温度: 柱温 60℃, 保持 5min, 以 30℃/min 升至 230℃, 保持 5min; 进样口 230℃, 检测器 250℃, 流速 (1mL/min); 载气 (N₂) 1.0, 氢气 30, 空气 300; 进样量: 1.0μL; 分流比为 50:1; 保留时间: 甲醇约为 3.04min。

上述系典型操作条件, 可根据不同仪器特点, 对给定的操作条件作适当调整, 以期获得最佳效果。典型的色谱图 (图 1)。

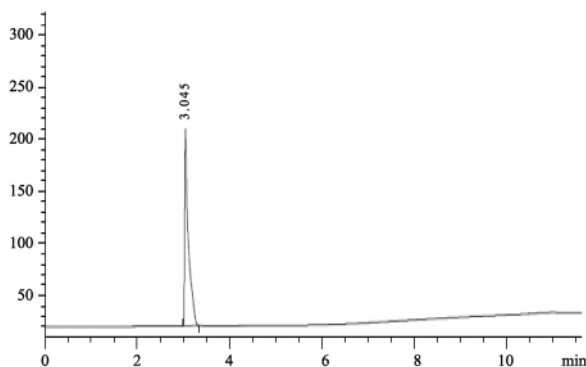


图 1 甲醇标样色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标准品溶液的配制 准确称取甲醇标准品 0.05g (精确至 0.000 2g), 于 10mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

1.3.2 试样溶液的配制 准确称取乳油、水乳剂、微乳剂、悬浮剂、水剂、可溶性液剂农药样品 0.3g (精确至 0.000 2g), 于 10mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

1.3.3 测定 在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 连续数针标准溶液进样, 当相邻 2 针的峰面积变化 <1.5% 时, 按照标准溶液、试样溶液、试样溶液、标准溶液的顺序进样进行分析测定。

1.3.4 计算 根据标准品和样品溶液中甲醇的峰面积, 试样中甲醇的质量分数 X_1 (%) 按下面公式采用外标法计算。

$$X_1 = \frac{r_2 \cdot m_1 \cdot p}{r_1 \cdot m_2}$$

式中: r_1 —标样溶液中, 甲醇峰面积的平均值;

r_2 —试样溶液中, 甲醇峰面积的平均值;

m_1 —甲醇标样的质量, g;

m_2 —试样的质量, g;

p —标样中甲醇的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的建立

查阅相关文献^[4,5], 王宇报道了用 FFAP 毛细管色谱柱直接分析酒中的甲醇含量^[6], 通过实验筛选, 由于甲醇的极性很强, 故选用 INNOWAX 毛细管色谱柱作为甲醇的色谱分离柱。因 INNOWAX 柱是键合/交联聚乙醇固定相的强极性色谱柱, 有很好的惰性, 对各种极性化合物如酸、醛和醇类可以得到很尖锐的峰形, 同时可以耐受多次进水样和溶剂样品。故选用此柱。

由于 INNOWAX 毛细管柱耐受水的能力较强, 而水在 INNOWAX 毛细管柱上, 采用 FID 检测器, 在上述条件下未出峰 (图 2), 甲醇能在此柱子上得到有效分离, 本方法选用水作为溶剂。甲醇沸点较低, 在 60℃ 柱温时保留时间约为 3min, 而液体农药制剂有效成分沸点较高, 且含有较多高沸点助剂, 选用程序升温的方式进行甲醇的分离测定, 在此色谱条件下 (柱温 60℃, 保持 5min, 以 30℃/min 升至 230℃, 保持 5min), 能使甲醇从液体农药制剂中被有效分离出来, 不受农药有效成分和其他杂质的干扰 (图 3~9)。

2.2 分析方法线性相关性的测定 分别称取甲醇标准品 0.009 8、0.023 0、0.039 2、0.061 4、

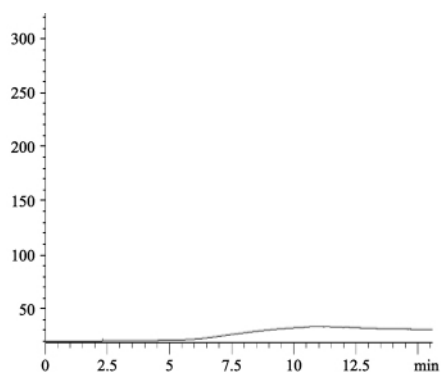


图2 溶剂水色谱图

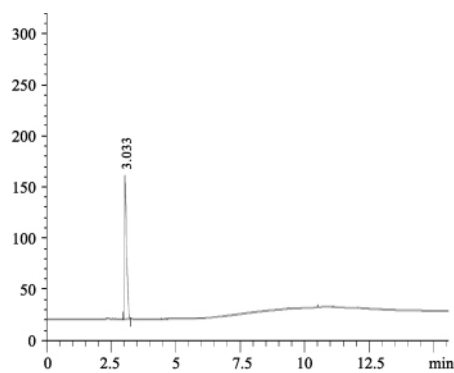


图3 甲醇标样色谱图

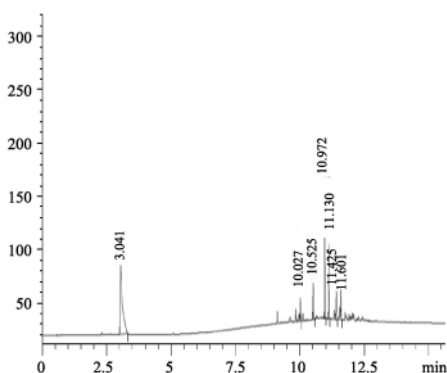


图4 高效氯氟氰菊酯2.5%水乳剂样品色谱图

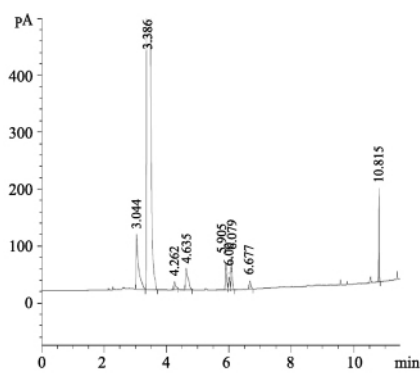


图5 乐果40%乳油样品色谱图

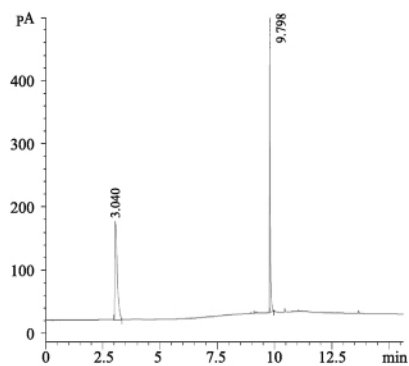


图6 虫螨腈100克/升悬乳剂样品色谱图

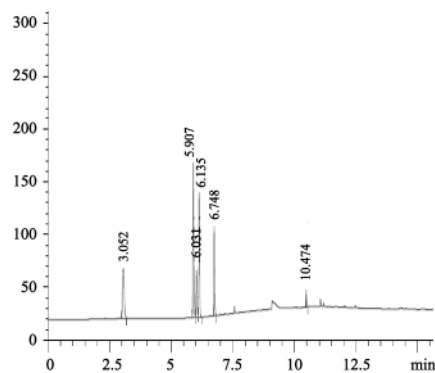


图7 高效氯氟氰菊酯2.5%微乳剂样品色谱图

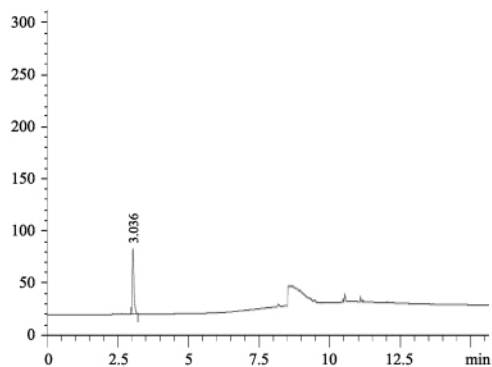


图8 草甘膦异丙胺盐41%水剂样品色谱图

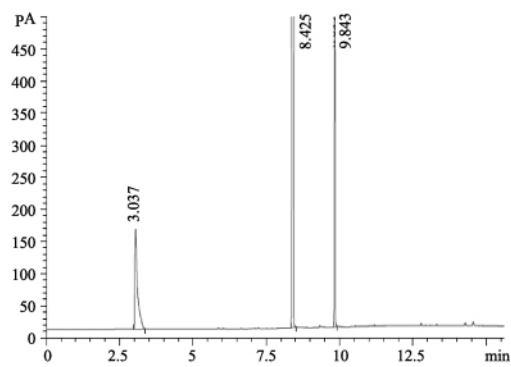


图9 吡虫啉20%可溶性液剂色谱图

0.078 6、0.098 4g于10mL容量瓶中,用水定容,配制6组不同浓度的溶液,按上述规定的色谱条件测定,每个浓度样测定2次,取平均值。以标准品的浓度(mg/mL)为横坐标,以峰面积比为纵坐标,用Spss软件拟和工作曲线(图10)。求得甲醇线性方程为 $Y=269.62X+25.113$,相关系数为: $r=0.999\ 6$ (表1)。

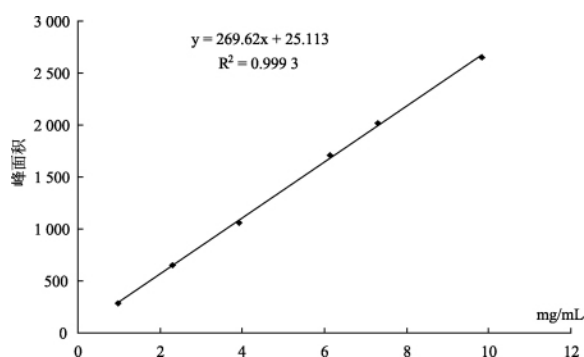


图10 甲醇线性曲线图

2.3 分析方法精密度测定 取同一6种液体农药样品,按照上述分析条件平行测定6次。进行精密度实验,检测结果统计(表2)。由于选用的水乳剂、悬浮剂、水剂、可溶性液剂实验样品按照上述条件未检出甲醇,采用在其样品中

加入甲醇配制成含一定量甲醇的待测样品,进行精密度测定。表2中的水乳剂、悬浮剂、水剂、可溶性液剂的数据为加入甲醇后的测定结果。

2.4 分析方法准确度测定 分别称取已测定含量的高效氯氟氰菊酯2.5%水乳剂、乐果40%乳油、虫螨腈100克/升悬浮剂、高效氯氟氰菊酯2.5%微乳剂、草甘膦异丙胺盐41%水剂、吡虫啉20%可溶性液剂各2份(0.417 4、0.406 1、0.310 6、0.371 6、0.439 8、0.468 9、0.424 9、0.419 0、0.418 1、0.440 2、0.400 3、0.402 3g准确至0.000 2g),分别加入一定量的甲醇,进行回收率测定(表3),其回收率为:99.71~100.95%,平均值为100.3%。

3 结论

试验结果表明,本方法测定乳油、水乳剂、微乳剂、悬浮剂、水剂、可溶性液剂等液体农药中的甲醇质量分数,具有分离效果好,准确度、精密度高,线性关系好,分析时间短,操作简便等特点,符合定量要求,是一种可行的分析方法,适用于企业生产、市场农药质量监管中农药质量控制。

表1 分析方法的线性相关性试验数据

项目	1	2	3	4	5	6	线性方程	相关系数
浓度 (mg/mL)	0.98	2.30	3.92	6.14	7.31	9.84	$y=269.62x+25.113$	0.999 6
峰面积	285.79	649.55	1 054.29	1 709.43	2 018.46	2 653.98		

表2 分析方法精密度测定试验结果

药剂	测定值 (%)						平均值 (%)	标准偏差 (%)	变异系数 (%)
	1	2	3	4	5	6			
乐果40%乳油	3.84	3.88	3.86	3.90	3.84	3.88	3.86	0.024	0.62
高效氯氟氰菊酯2.5%微乳剂	3.15	3.16	3.23	3.24	3.21	3.18	3.19	0.015	0.47
虫螨腈100克/升悬浮剂	4.74	4.70	4.56	4.72	4.92	4.73	4.73	0.047	0.99
高效氯氟氰菊酯2.5%水乳剂	4.85	5.12	4.88	5.05	4.86	5.04	4.96	0.047	0.94
草甘膦异丙胺盐41%水剂	4.77	4.86	4.90	4.83	4.78	4.83	4.83	0.020	0.41
吡虫啉20%可溶性液剂	5.32	5.30	5.33	5.35	5.31	5.32	5.32	0.017	0.31

表3 分析方法的准确度测定试验结果

药剂	重复	试样中 (mg)	加入量 (mg)	总量 (mg)	实测值 (mg)	回收率 (mg)	平均值 (mg)
高效氯氟氰菊酯2.5%微乳剂	1	13.32	48	61.32	61.55	100.37	100.50
	2	14.23	45.7	59.93	60.31	100.63	
乐果40%乳油	1	13.04	44.4	57.45	58.14	101.20	100.95
	2	13.81	49	62.81	63.26	100.71	
虫螨腈100克/升悬浮剂	1	20.8	52.7	73.5	73.35	99.79	100.29
	2	22.17	40.9	63.07	63.57	100.79	
高效氯氟氰菊酯2.5%水乳剂	1	21.08	50	71.08	70.93	99.78	99.71
	2	20.78	58.2	78.98	78.7	99.64	
草甘膦异丙胺盐41%水剂	1	20.19	43.6	63.79	63.91	100.18	100.38
	2	20.82	54.3	75.12	75.57	100.59	
吡虫啉20%可溶性液剂	1	22.53	54.75	77.28	77.57	100.38	99.97
	2	23.18	54.85	78.03	77.69	99.57	

参考文献

1 吴文君主编. 农药学原理[M].北京:中国农业出版社, 2000.100.

2 毕富春,吴国旭,翟立红. 36个农药单剂和33个混配农药的稳定性[J].农药科学与管理,2010,31(5):19~24.

3 华乃震. 农药剂型中非安全添加物的问题和对策[J]. 现代农药,2009,8(4):3~7.

4 房方,伍乃英,李祥,徐飞,等.顶空气相色谱法测定藿香正气水中的甲醇量[J].中药新药与临床药,2009,20(4): 351~353.

5 殷林春. 顶空气相色谱法快速测定化工废水中甲醇[J]. 辽宁城乡环境科技,2009,27(1):34~36.

6 王宇. 气相色谱(内标)法测定酒中甲醇、杂醇油含量[J]. 现代预防医学,2010,37(1):90~91.

启动建立转基因作物检测方法数据库

Croplife international 已经发起建立商业转基因作物检测方法数据库，该数据库使得“可靠且最新”的检测方法面向公众开放。该数据库建立的目的是：供政府管理人员和政策的制定者在寻求检测方法和参考资料，以及种子公司希望对自己的产品进行检测时使用。该数据库允许检测服务机构直接对检测方法进行授

权认证以保护技术提供者的知识产权，并允许管理机构和世界范围内的种子公司对方法进行补充。该数据库可以用作物、开发商、产品、事件和基因进行检索。具体可见网址<http://www.detection-methods.com>。

(宋俊华 译自《Agrow》，1/4/2011)