

农药中间体 N-(2-甲基-6-乙基) 苯基-氯乙酰胺的气相色谱分析

许方振, 宋东升, 薛维家

(山东华阳科技股份有限公司, 山东 泰安 271411)

Analytical Method of N-(2-methyl-6-ethyl) Phenyl-chloroacetamide by GC

Xu Fangzhen, Song Dongsheng, Xue Weijia (Shandong Huayang Technology Co. Ltd. Taian shandong 271411)

Abstract: A analytical method was introduced for the quantitative analysis of N-(2-methyl-6-ethyl) phenyl-chloroacetamide by gas chromatography with 5% OV-101/Chromosorb W AW DMCS (154~180 μ m) glass column and dibutyl phthalate as internal standard and FID detector. The results showed that the standard deviation was 0.273 6, the variation coefficient was 0.287 4%, the average recovery was 99.56%, liner correlation was 0.999 7 respectively.

Key words: N-(2-methyl-6-ethyl) phenyl-chloroacetamide; gas chromatography; analysis

摘 要: 本文叙述了采用气相色谱法即用 5%OV-101/Chromosorb W AW DMCS (154~180 μ m) 的玻璃填充柱, 以邻苯二甲酸二丁酯为内标物, 用氢火焰离子化检测器对 N-(2-甲基-6-乙基) 苯基-氯乙酰胺进行定量分析。结果表明, 该分析方法的标准偏差为 0.273 6, 变异系数为 0.287 4%, 平均回收率为 99.56%, 线性相关系数为 0.999 7。

关键词: N-(2-甲基-6-乙基) 苯基-氯乙酰胺; 气相色谱; 分析

中图分类号: S482.4; O657.7²; 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480(2005)10-08-02

1 前言

乙草胺 (acetochlor) 是一种目前用量最大的酰胺类除草剂。乙草胺的分析方法已众所周知, 但其主要中间体 N-(2-甲基-6-乙基) 苯基-氯乙酰胺 (简称“伯酰胺”) 的分析方法尚未见报道。本文通过试验, 摸索、研究了采用气相色谱法对 N-(2-甲基-6-乙基) 苯基-氯乙酰胺进行定量分析。该方法操作简便、快速, 准确度和精密度均能达到定量分析的要求。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 日本岛津 GC-14C 气相色谱仪, 带 FID 检测器和色谱工作站; 以 5% OV-101/Chromosorb W-HP (150~180 μ m) 为填充物的 2m $\times$ 3mm 玻璃色谱柱; “伯酰胺”标准品: 已知含量 $\geq$ 98.0%, “伯酰胺”样品, 均由本公司提供; 内标物: 邻苯二甲酸二丁酯 (无干扰杂质); 溶剂: 丙酮 (分析纯); 内标溶液: 称取内标物邻苯二甲酸二丁酯 6.0g (精确至 0.000 2g), 置于 500mL 容量

瓶中, 用丙酮溶解并稀释至刻度, 混合均匀。

2.2 色谱操作条件 柱温 200 , 气化室温度 240 , 检测器温度 220 ; 气流速度: 氮气 35mL/min, 氢气 35mL/min, 空气 400mL/min; 进样量: 1.0 μ L; 相对保留时间: “伯酰胺”约 2.7min, 内标物约 5.9min。在上述色谱操作条件下, “伯酰胺”典型气相色谱图(图 1)。

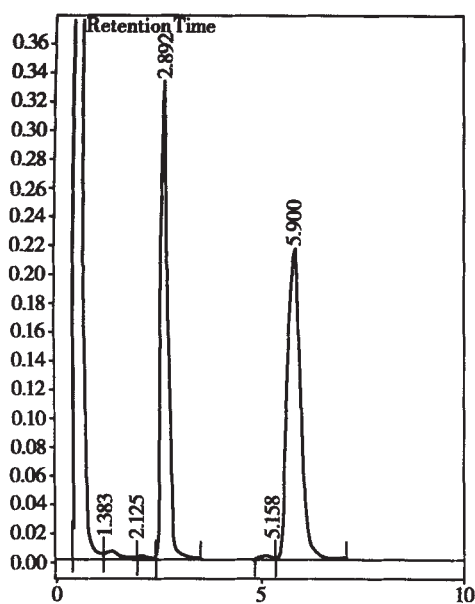


图 1 “伯酰胺”典型气相色谱图

2.3 测定步骤

2.3.1 标准溶液的配制 称取含“伯酰胺”0.1g 的标准样品(精确至 0.000 2g)置于 25mL 具塞容量瓶中, 用移液管移取 10mL 内标溶液摇匀备用。

2.3.2 样品溶液的配制 称取约含“伯酰胺”0.1g 的试样(精确至 0.000 2g)置于 25mL 具塞容量瓶中, 用移液管移取 10mL 内标溶液摇匀备测。

2.3.3 测定 在上述色谱操作条件下, 待仪器基线稳定后, 先连续注入数针标准溶液, 计算各针的响应值, 直至相邻 2 针的相对响应值变化 $\leq 1.2\%$ 后, 再按标准溶液、试样溶液、试样溶液、标准溶液的顺序进行测定。

2.3.4 计算 将测得的 2 针试样溶液及试样

前后 2 针标样溶液中的“伯酰胺”与内标物的峰面积比值分别进行平均, 试样中“伯酰胺”的质量分数 X 按下式计算:

$$X = \frac{r_2 \times m_1 \times P}{r_1 \times m_2}$$

式中: r_1 —标准溶液中“伯酰胺”与内标物峰面积比的平均值;

r_2 —样品溶液中“伯酰胺”与内标物峰面积比的平均值;

m_1 —“伯酰胺”标样的质量, g;

m_2 —试样的质量, g;

P —标准品中“伯酰胺”的质量分数, %。

3 结果与讨论

3.1 内标物的选择 为了对中间体“伯酰胺”进行准确的定量测定, 需要选择一合适的内标物, 因此我们用正二十二碳烷、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯等多种常用的内标物进行了试验。结果表明, 在上述色谱条件下, 选用邻苯二甲酸二丁酯作内标物时, 其与各组分及杂质均能得到很好的分离, 且峰形对称, 因此我们选用邻苯二甲酸二丁酯作为中间体“伯酰胺”分析的内标物。

3.2 分析方法的线性相关性 称取“伯酰胺”标准品 1.651 6g (精确至 0.000 2g) 于一 100mL 容量瓶中, 用丙酮溶解并稀释至刻度。用移液管分别移取 2、4、6、8、10mL 于 5 个 25mL 容量瓶中, 用移液管分别移取 10mL 内标溶液置于 5 个容量瓶中, 摇匀。在规定的色谱条件下分别进样测定。以“伯酰胺”与内标物的浓度比为横坐标, “伯酰胺”与内标物的峰面积比为纵坐标, 绘制线性关系曲线。其线性方程分别为 $Y_{\text{伯酰胺/内标}} = -0.0024 + 0.8879X$, 相关系数分别为 $r_{\text{伯酰胺/内标}} = 0.9997$ 。

3.3 精确度试验 用同一批试样, 分 5 次称取 5 个平行样品, 在上述色谱条件下进行平行测定。结果经统计, 其标准偏差为 0.273 6, 变异系数为 0.287 4% (表 1)。(下转第 19 页)

通过改造拟除虫菊酯结构, 采用硅醚、肟醚、醚、炔和酮等官能团取代碳, 可以降低对鱼的毒性。因此, 在水田拟除虫菊酯应用上首先应该着眼于开发研制低毒拟除虫菊酯。

其次, 一般认为自然环境条件下, 拟除虫菊酯类农药表现出很快的生物降解趋势。通过稀释、吸附、沉淀和降解, 往往使水中菊酯浓度迅速降低, 减少了对水生物毒害作用。但是, 究竟对水生生物安全是否存在持续的风险性, 通过科学合理的农药使用管理是否能够降低拟除虫菊酯类农药对水田水生物的影响作用, 目前都缺少系统综合的研究成果, 因此有必要对此立项进行深入的研究论证。

参考文献

- [1] 黄臻, 朱庆. 卫生用拟除虫菊酯杀虫剂的开发与应用. 中国拟除虫菊酯发展 30 年学术研讨会论文集 [C]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 54~62
- [2] 薛振祥. 我国拟除虫菊酯 30 年的回眸和展望. 中国拟除虫菊酯发展 30 年学术研讨会论文集 [C]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 1~15
- [3] 尹伊伟, 王朝晖, 林小涛, 等. 拟除虫菊酯对水生生物的影响及其防护措施 [J]. 广州环境科学,

2000, 15 (1): 9~13

- [4] Stephen J., Michael J., Jacqueline S. and Timothy J., Aquatic Ecotoxicology of the Pyrethroid Insecticide Lambda-cyhalothrin: Considerations for Higher-Tier Aquatic Risk Assessment [J]. Pestic. Sci. 1998, 54, 408~417
- [5] Haya K., 1989, Toxicity of pyrethroid insecticides to fish. Envir. Toxicol. Chem. 8: 381~391
- [6] Curtis, L.R., Seim, W.K., Chapman, C.A., 1985, Toxicity of fenvalerate to developing steelhead trout following continuous or intermittent exposure [J]. J. Toxicol. Environ. Health. 15: 445~457
- [7] 王朝晖. 甲氰菊酯对白鲢鳃组织病理学研究 [J]. 暨南大学学报 (自然科学版), 1996, 1: 75~79
- [8] Svobodova, Z., Luskova, V., Drastichova, J., et al, Effect of Deltamethrin on Haematological Indices of Common Carp (Cyprinus carpio L.) [J]. Acta Vet. Brno. 2003, 72: 79~85
- [9] 龚瑞忠, 蔡道基, 钟巧云. 溴氰菊酯对鱼虾的毒性与安全评价研究 [J]. 农村生态环境, 1996, 12 (1): 29~32, 50
- [10] Stevens, M. M. Bloodworm and Earthworm Control in Rice-A report for the Rural Industries Research and Development Corporation [C]. RIRDC Publication No 00/183 2000, 59

(上接第 9 页) 表明该方法的精密度良好。

表 1 精密度实验测定结果

编号	含量/%	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
1	95.21			
2	94.84			
3	95.56	95.21	0.2736	0.2874
4	95.37			
5	95.08			

3.4 分析方法的准确度 准确称取同一试样的 5 个平行样, 分别加入不同量的“伯酰胺”标准品, 配制成 5 个已知样品, 在上述色谱操作条件下进行定量测定。经计算, 测得“伯酰胺”的平均回收率为 99.56% (表 2)。

3.5 结论 综上所述, 采用本方法测定“伯

表 2 准确度实验测定结果

编号	加入量 (折纯)(mg)	实测值 (折纯)(mg)	回收 率/%	平均回收 率/%
1	29.7	29.5	99.33	
2	24.5	24.4	99.59	
3	21.9	22.0	100.46	99.56
4	18.6	18.4	98.92	
5	20.4	20.3	99.51	

酰胺”中间体, 具有简便、快速、准确等优点, 是一种比较可行的分析方法, 可以作为乙草胺原油生产过程中中间体“伯酰胺”的质量控制方法, 便于准确计量“伯酰胺”的投料量, 对于提高乙草胺合成的收率和含量都有重要的意义。