

二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲基庚酯混剂的气相色谱分析

许艳秋, 高立明, 夏丽娟, 王广成, 吴春先, 陈丙坤

(四川省农药检定所, 四川 成都 610041)

Analysis of MCPA-isooctyl·fluroxypyr-meptyl EC by GC

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

Abstract: An analytical method for the determination of MCPA-isooctyl·Fluroxypyr-meptyl 65% EC by GC was described. Dioctyl phthalate was used as internal standard, DB-1 capillary column was used for separation of samples, and flame ionization detector was used for detection. The results showed that the standard deviations were 0.126 and 0.094, the coefficients of variation were 0.24% and 0.77%, the average recoveries were 99.0~100.7% and 99.2~100.5% for MCPA-isooctyl and fluroxypyr-meptyl respectively. The method is convenient, rapid and accuracy.

Key words: MCPA-isooctyl; fluroxypyr-meptyl; GC; analysis

摘 要: 本文介绍了以邻苯二甲酸二辛酯为内标物, 用DB-1石英毛细管色谱柱, FID检测器对二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲基庚酯65%乳油的气相色谱分析方法。采用该方法分析二甲四氯异辛酯和氯氟吡氧乙酸甲基庚酯的标准偏差分别为0.125 9、0.093 9; 变异系数分别为0.24%、0.77%; 二甲四氯异辛酯回收率为98.96~100.69%, 平均值为99.82%; 氯氟吡氧乙酸甲基庚酯回收率为99.21~100.53%, 平均值为99.86%。该方法操作简便, 适用于产品的常规分析和质量控制。

关键词: 二甲四氯异辛酯; 氯氟吡氧乙酸甲基庚酯; 气相色谱; 分析

中图分类号: S482.4; O657.7*1 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2011) 04-35-04

二甲四氯为小麦、水稻、玉米、蔗田间使用的一种除草剂^[1], 主要用于阔叶杂草的防除, 其酯化产物二甲四氯异辛酯在混配除草剂中常被使用^[2-3]。氯氟吡氧乙酸属吡啶类内吸传导型苗后除草剂, 以农药形式使用的主要是其酯化产物氯氟吡氧乙酸甲基庚酯, 其对小麦、大麦、元麦、玉米田间及果园等的多种一年生或多年生阔叶杂草有良好的防除效果^[4]。二甲四氯·氯

氟吡氧乙酸乳油由二甲四氯异辛酯和氯氟吡氧乙酸甲基庚酯混配而成, 主要用作小麦苗后除草剂。目前文献报道氯氟吡氧乙酸甲基庚酯的分析方法主要为高效液相色谱法^[5], 而二甲四氯异辛酯的检测方法报道较少, 该混配制剂的分析方法未见报道。因此, 本文建立了利用气相色谱法在相同柱条件下对二甲四氯异辛酯和氯氟吡氧乙酸甲基庚酯进行有效分离与测定的方

返修日期: 2011-01-28

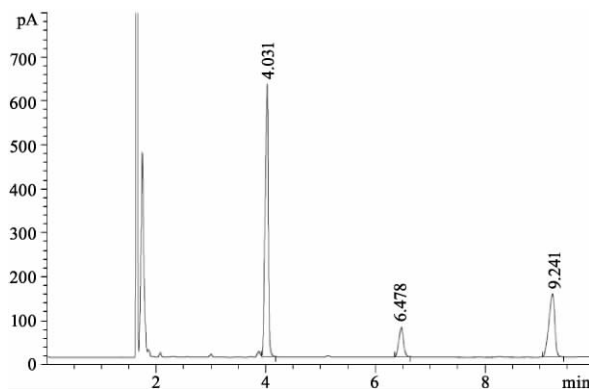
作者简介: 许艳秋(1984-), 女, 贵州贵阳人, 主要从事农药质量分析及农药残留检测。联系电话: 15828428194; E-mail: xyqlanxue@126.com。

法。该方法线性好,回收率高,结果重现性好,定量分析准确,适于产品的质量控制。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂 Agilent 7890A 气相色谱仪(具FID检测器和自动进样器);微量进样器:5 μ L;氯氟吡氧乙酸甲基庚酯标准品,99.2%;二甲四氯异辛酯标准品,97.9%;三氯甲烷,分析纯;内标:邻苯二甲酸二辛酯(不含有干扰色谱分析的杂质);样品:二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲基庚酯65%乳油(利尔化学股份有限公司)。

1.2 色谱条件 色谱柱:DB-1 30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m石英毛细管柱;温度:柱温230 $^{\circ}$ C,进样口270 $^{\circ}$ C,检测器270 $^{\circ}$ C;流速(mL/min):载气(氮气)1.0,氢气30,空气300;进样量:1.0 μ L;分流比为50:1;保留时间:二甲四氯异辛酯约为4.0min,氯氟吡氧乙酸甲基庚酯约为6.5min,邻苯二甲酸二辛酯约为9.2min(图1)。



1—二甲四氯异辛酯(4.031min) 2—氯氟吡氧乙酸甲基庚酯(6.478min) 3—邻苯二甲酸二辛酯(9.241min)

图1 试样色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 内标溶液的配制 称取邻苯二甲酸二辛酯1g于100mL容量瓶中,用三氯甲烷稀释至刻度,摇匀。

1.3.2 标准品溶液的配制 准确称取二甲四氯异辛酯标准品0.12g、氯氟吡氧乙酸甲基庚酯标准品0.03g(精确至0.000 2g)于10mL容量瓶中,准确加入内标溶液5.0mL,用三氯甲烷稀释至刻度,摇匀。

1.3.3 试样溶液的配制 准确称取二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲基庚酯65%乳油样品0.3g(精确至0.000 2g)于10mL容量瓶中,准确加入内标溶液5.0mL,用三氯甲烷稀释至刻度,摇匀。

1.3.4 测定 在上述色谱条件下,待仪器基线稳定变化在 1.0×10^{-3} pA范围内后,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。

1.3.5 计算 试样有效成分的质量分数 $X(\%)$ 按下式计算:

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

式中: r_1 —标样溶液中,二甲四氯异辛酯(氯氟吡氧乙酸甲基庚酯)与内标物峰面积比的平均值;

r_2 —试样溶液中,二甲四氯异辛酯(氯氟吡氧乙酸甲基庚酯)与内标物峰面积比的平均值;

m_1 —二甲四氯异辛酯(氯氟吡氧乙酸甲基庚酯)标样的质量, g;

m_2 —试样的质量, g;

p —标样中二甲四氯异辛酯(氯氟吡氧乙酸甲基庚酯)的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 分析方法线性相关性的测定 分别称取氯氟吡氧乙酸甲基庚酯标准品0.020 7、0.035 2、0.049 0、0.061 0、0.078 6g于10mL容量瓶中,准确加入5.0mL内标溶液,用三氯甲烷定容,配制5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。以标准品与内标的质量比为横坐标,以峰面积比为纵坐标,用spss软件拟和工作曲线(图2)。求得氯氟吡氧乙酸甲基庚酯线性方程为 $Y = 0.5107X - 0.0386$,相关系数为: $r = 0.9997$ 。

分别称取二甲四氯异辛酯标准品0.045 5、0.064 5、0.089 7、0.112 5、0.147 0g于10mL容量瓶中,准确加入5.0 mL内标溶液,用三氯甲烷定容,配制5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

表1 分析方法的线性相关性试验数据

药剂		1	2	3	4	5	线性方程	相关系数
氯氟吡氧乙	ms/mi	0.416 7	0.708 6	0.986 4	1.227 9	1.582 2	$y=0.510\ 7x-0.038\ 6$	0.999 7
酸甲基庚酯	As/Ai	0.178 5	0.319 8	0.466 3	0.580 3	0.775 2		
二甲四氯	ms/mi	0.903 9	1.281 4	1.782 0	2.234 9	2.920 3	$y=0.877x-0.03$	0.999 9
异辛酯	As/Ai	0.753 8	1.100 3	1.538 4	1.931 3	2.526 6		

值。以标准品与内标的质量比为横坐标,以峰面积比为纵坐标,用spss软件拟合工作曲线(图

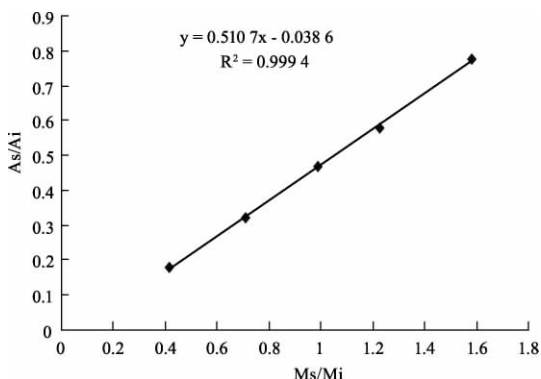


图2 氯氟吡氧乙酸甲基庚酯线性曲线图

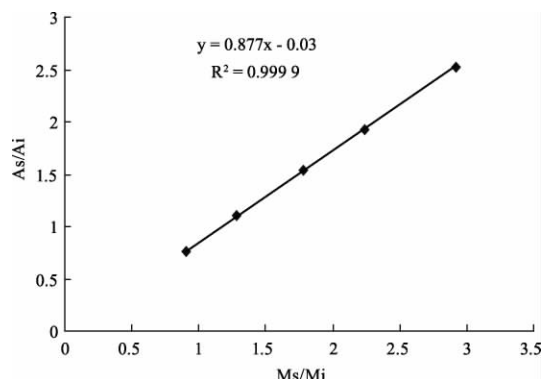


图3 二甲四氯异辛酯线性曲线图

2.2 分析方法精密度测定 称取同一二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲基庚酯65%乳油样品6分,按照上述分析条件平行测定。检测结果统计(表2)。

2.3 分析方法准确度测定 称取已测定含量的样品5份(0.201 5、0.254 5、0.221 8、0.192 1、

0.215 6g,准确至0.000 2g),分别加入一定量的标准品,进行回收率测定,二甲四氯异辛酯回收率为98.96~100.69%,平均值为99.82%;氯氟吡氧乙酸甲基庚酯回收率为99.21~100.53%,平均值为99.86%(表3)。

表2 分析方法精密度测定试验结果

药剂	测定值(质量分数, %)						平均值 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
	1	2	3	4	5	6			
二甲四氯异辛酯	53.32	53.42	53.65	53.48	53.56	53.62	53.51	0.125 9	0.24
氯氟吡氧乙酸甲基庚酯	12.12	12.15	12.32	12.27	12.36	12.22	12.24	0.093 9	0.77

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(%)	平均值(%)
二甲四氯 异辛酯	1	107.8	60.6	168.4	168.2	99.67	99.82
	2	136.2	57.8	194.0	193.4	98.96	
	3	118.7	57.6	176.3	176.5	100.69	
	4	102.8	63.9	166.7	167.0	100.47	
	5	115.4	59.6	175.0	174.6	99.33	
氯氟吡氧乙 酸甲基庚酯	1	24.7	47.6	72.3	72.1	99.58	99.86
	2	31.2	39.2	70.4	70.2	99.49	
	3	27.2	39.3	66.5	66.7	100.51	
	4	23.5	37.9	61.4	61.6	100.53	
	5	26.4	38.2	64.6	64.9	99.21	

3 结论

试验结果表明, 本方法测定二甲四氯异辛酯·氯氟吡氧乙酸甲基庚酯65%乳油2种有效成分的质量分数, 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。

参考文献

1 龙代英, 赖开平, 方蜂, 等. 50% 2甲4氯钠·莠灭净防除蔗田杂草药效试验[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(10): 4-6.

2 霍荣臻. 两种除草剂防除蔗田杂草试验[J]. 广西植保, 2006, 19(3): 9-10.

3 赖开平, 廖沛峰, 莫友彬, 等. 55% 2甲4氯异辛酯·莠灭净乳油的研制及其田间药效[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(16): 8 491~8 494.

4 邱静, 李莉, 周志强, 等. 高效液相色谱法对氯氟吡氧乙酸1-甲基庚酯对映体的拆分[J]. 农药学报, 2004, 6(2): 84-86.

5 李莉, 周志强, 江树人, 等. 氯氟吡氧乙酸1-甲基庚酯的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2005, 44(11): 509~510.

欧洲对转基因物质支持率低

一项由欧盟委员会研究总局组织的调查显示, 转基因食品的接受程度仍然是欧洲生物技术发展的软肋。Eurobarometer公司负责的该项调查结果表明, 欧盟成员国对生物技术在诸如生物燃料等方面的应用持乐观态度, 但对转基因食品的支持率却在下降。平均来看, 反对与支持的比率大约为3:1, 没有一个国家的支持率占大多数。公众对转基因作物的安全问题, 以及与之可能带来的风险, 是使支持率下降的主要原因。

此项于2010年2月开展的调查, 涉及欧洲32个国家。在被调查的27个欧盟成员国中, 支持转基因食品的约占调查反馈总数的27%, 不支持的占57%, 不置可否的占16%; 相比较2005年的支持率为23%, 不支持率为61%。调查结果显示, 人们首要关注的是转基因作物安全与优势问题。尽管一些研究机构努力证实转基因作物的安全性, 但固有观念使人们对此心存疑虑。

17个欧盟成员国分别于1996年、2010年的调查结果显示, 人们对转基因作物的支持率有所降低。尤其是禁止转基因作物的国家如意大利, 支持率持续下降。相反准许转基因作物种植的国家支持率一直较高。研究人员建议应加强公众与公共政策间的联系。2010年在32个调查国家中, 英国对转基因作物的支持率最高, 为44%, 捷克为41%, 冰岛39%, 斯洛文尼亚为38%; 土耳其的支持率最低, 为7%, 希腊和塞浦路斯分别为10%, 立陶宛为11%。

调查结果显示, 当调查时向被调查者提供更多的有关转基因作物优势与使用等信息时, 支持率将在27%的平均基础上有所增加。例如, 告诉受访者, 种植抗菌转基因苹果可以限制杀菌剂使用, 从而可减少苹果中的农药残留量时, 人们对转基因苹果的支持率可以达到33%。当被问及如果转基因苹果具有与其他转基因苹果相同的优点, 其加入的基因仅仅是来自相同物种在常规条件下种植的果树(如山楂树)时, 人们对转基因苹果的支持率可以提高到55%以上。

调查报告列举了让人们接受转基因物质所要面对的挑战。作者将这种情况与纳米技术作了对比。人们越是主动获取信息去了解纳米技术, 其安全与优势就越容易被公众所接受。这种已被认知的相似关联性却不太适用于转基因技术, 人们对转基因作物的安全性和优势仍心存疑虑。

由于公众对转基因作物的不信任与敌视, 甚至采取行动破坏试验田, 使法国国家农业科学院作出中断新转基因作物研究的决定, 这一事件进一步证实了公众对转基因作物的种种猜疑。

欧洲生物技术学会认为, 广泛宣传转基因技术优势迫在眉睫, 学会农业生物技术部主任 Carel du Marchie Sarvaas 先生强调, 希腊已向欧盟寻求帮助, 以解决由于棉铃虫危害造成棉花大量减产问题, 而且虫害危机正逼向欧洲, 解决的有效办法就是种植转基因抗虫棉。

(张薇 译自《Agrow》, No. 605)