

◆ 加工与分析 ◆

炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧乙酸异辛酯·解毒啞的 气相色谱分析

许艳秋¹, 安万霞², 王广成¹, 高立明¹, 李婷¹, 吴春先¹, 陈丙坤¹

(1. 四川省农药检定所, 成都 610041 2. 成都楠光先业科技有限公司, 成都 610041)

摘要:本研究通过色谱分析条件的选择与优化,建立了炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧异辛酯·解毒啞的气相色谱分析方法。采用气相色谱法,使用DB-5毛细管色谱柱,氢火焰离子化检测器,对供试药剂及其中的安全剂解毒啞进行分离和检测。结果表明,炔草酯、唑草酮、氯氟吡氧乙酸异辛酯和解毒啞的线性相关系数(R^2)分别为0.999 0、0.999 9、0.999 8、0.999 5;标准偏差分别为0.029 9%、0.014 9%、0.012 7%和0.048 3%;变异系数分别为0.145%、0.287%、0.239%和0.218%;平均回收率分别为99.98%、98.92%、99.07%和100.44%。该方法准确度好,精密度高,线性关系良好,适用于炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧异辛酯混配制剂或单制剂的检测。

关键词:炔草酯;唑草酮;氯氟吡氧乙酸异辛酯;解毒啞;气相色谱

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2021.06.008

Analysis of Clodinafop-propargyl·Carfentrazone-Ethyl·Fluroxypyr-mepthyl and Cloquintocet-mexyl by GC

XU Yanqiu¹, AN Wanxia², WANG Guangcheng¹, GAO Liming¹, LI Ting¹, WU Chunxian¹, CHEN Bingkun¹

(1. Institute for the Control of Agricultural Sichuan Province, Chengdu 610041, China; 2. Chengdu Nano-Tech Co., Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract: This study aimed to establish an analytical method for clodinafop-propargyl·carfentrazone-ethyl·fluroxypyr-mepthyl and cloquintocet-mexyl through optimizing and selecting the analysis conditions of gas chromatography (GC). The pesticides and cloquintocet-mexyl were tested by GC with FID detector and the agilent DB-5 column. The results showed that the linear relative coefficient (R^2) of clodinafop-propargyl, carfentrazone-ethyl, fluroxypyr-mepthyl and cloquintocet-mexyl were 0.999 0, 0.999 9, 0.999 8 and 0.999 5; the standard deviation were 0.029 9%, 0.014 9%, 0.012 7% and 0.048 3%; the variation coefficient were 0.145%, 0.287%, 0.239% and 0.218%; and the average recovery were 99.98%, 98.92%, 99.07% and 100.44%, respectively. The method was suitable for determination of the mixture or single formulation with high precision and accuracy, good linear relationship.

Key words: clodinafop-propargyl; carfentrazone-ethyl; fluroxypyr-mepthyl; cloquintocet-mexyl; GC

炔草酯(Clodinafop-propargyl)是一种苯氧羧酸类高效低毒除草剂,对恶性禾本科杂草的防除有显著效果^[1]。唑草酮(Carfentrazone-ethyl)是三唑啉酮类内吸性除草剂,主要用于防除阔叶杂草和莎草,对磺酰脲类除草剂产生抗性的杂草具有很好的活性^[2]。氯氟吡氧乙酸(Fluroxypyr),又称氟草烟,在制

剂中常以氯氟吡氧乙酸异辛酯的形式存在,是一种内吸传导型苗后除草剂,广泛应用于小麦田、玉米田、果园、林地等地阔叶杂草的防除^[3]。解毒啞(Cloquintocet-mexyl)是一种常用保护剂,用于增强炔草酯的选择性,加强炔草酯在谷类作物中的解毒作用^[4]。研究表明,唑草酮与炔草酯混对麦田阔叶

收稿日期:2021-01-12

作者简介:许艳秋(1984—),女,贵州贵阳人,硕士,高级农艺师,主要从事农药质量分析及农药残留检测。Email:xyqlanxue@126.com

杂草及一年生禾本科杂草均有很好的防效,可以减少麦田杂草对小麦苗期生长及产量的影响,提高除草效率^[5]。唑草酮、炔草酯与氯氟吡氧乙酸异辛酯混配,能增加对阔叶杂草的内吸性除草效果,是一种对禾本科杂草和阔叶杂草均有很好防效的混配制剂。炔草酯通常与安全剂以一定比例混合^[1],用来保护作物免受除草剂的药害,从而增加作物的安全性和改进杂草防除效果。

目前,炔草酯、唑草酮、氯氟吡氧乙酸异辛酯的检测方法虽已有报道^[6-8],但同时检测该混配制剂中各组分及安全剂解毒唑的方法还未见报道。本文建立了一种气相色谱法同时用于炔草酯、唑草酮、氯氟吡氧乙酸异辛酯及解毒唑的定量分析,试验结果表明,该方法操作简便、快速、精密度高、准确度好,可以为企业生产过程质量控制和质检机构检测提供参考。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

炔草酯标样(质量分数98.0%)、氯氟吡氧乙酸异辛酯标样(质量分数98.0%)、唑草酮标样(质量分数98.0%)、解毒唑标样(质量分数98.0%),上海市农药研究所有限公司;40%炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂,市售。

1.2 试剂与仪器

三氯甲烷(分析纯),赛默飞公司;内标物:邻苯二甲酸二辛酯,天津市光复精细化工研究所。

Agilent 6890N气相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;AB204-S电子天平(精确到0.000 1g),梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;过滤器(滤膜孔径0.45 μm),天津津腾实验设备有限公司。

1.3 气相色谱操作条件

温度:柱室235℃,气化室260℃,检测室260℃;流速:载气(N₂)1.0 mL/min,氢气30 mL/min,空气300 mL/min,尾吹气(N₂)30 mL/min;分流比:50:1;进样体积:1.0 μL,保留时间:唑草酮约7.9 min,炔草酯约8.3 min,氯氟吡氧乙酸异辛酯约9.1 min,解毒唑约11.1 min,邻苯二甲酸二辛酯约12.6 min。

上述气相色谱操作条件系典型操作参数,可根据不同仪器特点,对给定的操作参数作适当调整,以期获得最佳效果。炔草酯、唑草酮、氯氟吡氧乙酸异辛酯、解毒唑混合标样及40%炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂样品的气相色谱图分别见图1和图2。

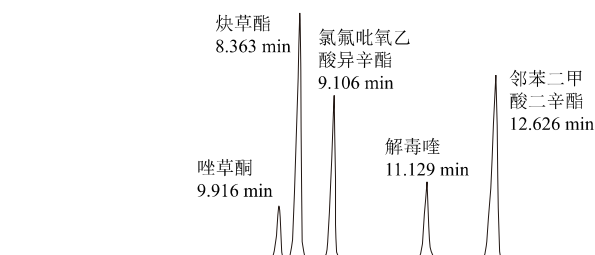


图1 炔草酯+唑草酮+氯氟吡氧乙酸异辛酯+解毒唑标样+内标气相色谱图

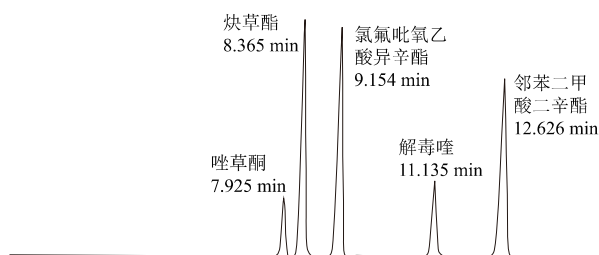


图2 40%炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂+内标气相色谱图

1.4 测定步骤

1.4.1 内标溶液的配制

称取邻苯二甲酸二辛酯0.45 g,置于500 mL容量瓶中,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀备用。

1.4.2 标样溶液的配制

称取唑草酮标样、解毒唑标样、炔草酯标样、氯氟吡氧乙酸异辛酯标样分别约为0.02、0.02、0.07、0.07 g(精确至0.000 2 g),置于10 mL容量瓶中,用移液管准确加入5 mL内标溶液,用三氯甲烷溶解并稀释至刻度,超声10 min,冷却至室温,摇匀备用。

1.4.3 试样溶液的配制

称取40%炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂试样约0.35 g(精确至0.000 2 g),置于10 mL具塞试管中,用移液管准确加入5 mL内标溶液,再用5 mL移液管准确加入5 mL三氯甲烷溶解,盖上塞子超声10 min,冷却至室温,经滤膜过滤,滤液备用。

1.4.4 样品测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻2针标样溶液(炔草酯、唑草酮、解毒唑、氯氟吡氧乙酸异辛酯)与内标物峰面积比值的相对变化小于1.5%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.4.5 数据分析

将测得的2针试样溶液以及试样前后2针标样溶液(炔草酯、唑草酮、解毒唑、氯氟吡氧乙酸异辛酯)峰面积与内标物峰面积比分别进行平均。采用EXCEL对数据进行处理,分别按(1)~(5)计算质量

分数、标准偏差、变异系数、理论变异系数、回收率。

$$w/\% = \frac{r_2 \times m_1 \times w_i}{r_1 \times m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中 w 为质量分数, %; r_1 、 r_2 分别为标样、试样溶液中有效成分峰面积与内标物峰面积比的平均值; m_1 、 m_2 分别为有效成分标样及试样的质量, g; w_i 为标样中有效成分的质量分数, %。

$$S/\% = \sqrt{\frac{(w_i - \bar{w})^2}{n-1}} \times 100 \quad (2)$$

式中 S 为方法的标准偏差, %; w_i 、 \bar{w} 分别为试样中有效成分第 i 次检测的质量分数和质量分数平均值, %; n 为试样平行检测次数。

$$CV/\% = \frac{S}{\bar{w}} \times 100 \quad (3)$$

式中 CV 为变异系数, %。

$$CV_{\text{理论}}/\% = 0.67 \times 2^{1-0.5 \log_{10} \bar{w}} \times 100 \quad (4)$$

式中 $CV_{\text{理论}}$ 为有效成分的理论变异系数。

$$P/\% = \frac{m_{\text{实测}} - m_{\text{样品}}}{m_{\text{添加}}} \times 100 \quad (5)$$

式中 P 为回收率, %; $m_{\text{实测}}$ 为加标样品有效成分质量的实测值, mg; $m_{\text{样品}}$ 为试样中有效成分的理论质量, mg; $m_{\text{添加}}$ 为试样中添加有效成分的质量, mg。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

根据样品有效成分的物化性质,使用三氯甲烷作为溶剂溶解样品。色谱柱对比选择分析色谱柱。结果表明,使用 DB-5 毛细管色谱柱时,各个样品峰对称性更好,出峰时间适中,故最后确定本实验选用 DB-5 毛细管色谱柱作为分析色谱柱。

用内标法对样品进行定量分析,需要选择一个合适的内标物,本实验试用了邻苯二甲酸二己酯、癸二酸二丁酯、磷酸三苯酯和邻苯二甲酸二辛酯等常见的内标物。结果表明,在上述色谱操作条件下,以邻苯二甲酸二辛酯为内标时,所有有效成分与内标物能很好地分离,不受杂质干扰,且出峰时间适中,故最后确定本实验选用邻苯二甲酸二辛酯作为内标物。

2.2 线性相关性

按照 1.4.2 分别配制 5 个不同质量浓度的炔草酯、啶草酮、解毒唑、氯氟吡氧乙酸异辛酯标准溶液,在上述色谱操作条件下进行分析。以标准品质量分数为横坐标,以标样峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标绘制标准曲线,得到 4 种成分均具有较好的线性关系,线性方程分别为 $y_{\text{炔草酯}} = 0.5824x + 0.0371$ ($R^2 = 0.9990$)、 $y_{\text{啶草酮}} = 0.0288x + 0.0002$ ($R^2 = 0.9999$)、 $y_{\text{氯氟吡氧乙酸异辛酯}} = 0.1406x + 0.0093$ ($R^2 = 0.9998$)、 $y_{\text{解毒唑}} = 0.1847x + 0.0048$ ($R^2 = 0.9995$)。

2.3 精密度

从同一 40% 炔草酯·啶草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂产品中准确称取 5 份试样,在 1.3 所述的色谱操作条件下进行 5 次平行测定(表 1)。由表 1 可知,炔草酯、啶草酮、解毒唑、氯氟吡氧乙酸异辛酯的标准偏差分别为 0.0299%、0.0149%、0.0127% 和 0.0483%,应用公式(3)计算得到炔草酯、啶草酮、解毒唑、氯氟吡氧乙酸异辛酯变异系数分别为 0.145%、0.287%、0.239% 和 0.218%。通过修改的 Horwitz 公式 [公式(4)] 计算各有效成分的理论变异系数值,发现实测变异数均小于理论变异系数,证明该方法精密度好,能够满足检测的精密度要求。

表 1 40% 炔草酯·啶草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂试样的精密度试验结果

样品	质量分数/%					平均值/ %	标准偏差/ %	变异系数/ %	理论变异 系数/%
	1	2	3	4	5				
炔草酯	20.586	20.612	20.644	20.600	20.564	20.601	0.0299	0.145	1.700
啶草酮	5.193	5.180	5.198	5.165	5.201	5.187	0.0149	0.287	2.092
解毒唑	5.302	5.312	5.299	5.306	5.331	5.310	0.0127	0.239	2.084
氯氟吡氧乙酸异辛酯	22.042	22.168	22.135	22.099	22.084	22.106	0.0483	0.218	1.682

2.4 准确度和回收率

从已知质量分数的 40% 炔草酯·啶草酮·氯氟吡氧乙酸可湿性粉剂样品中称取 6 份试样,分别准确加入不同体积的 1.4.2 中配制的标样溶液,在上述色谱操作条件下进行分析,用以考察方法的准确度。

用式(5)计算方法的回收率,结果见表 2。从表 2 可知,炔草酯、啶草酮、解毒唑、氯氟吡氧乙酸异辛酯的平均回收率分别为 99.98%、98.92%、99.07% 和 100.44%。结果表明,该方法的准确度和回收率均较好,满足分析要求。

表2 试样回收率试验结果

样品	序号	样品称样量/mg	样品含量/mg	添加量/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
炔草酯	1	402.3	82.922	20.312	104.12	104.36	99.98
	2	405.8	83.643	20.563	103.85	98.27	
	3	303.1	62.475	40.183	101.98	98.31	
	4	305.4	62.949	40.529	103.25	99.44	
	5	201.2	41.471	60.253	101.15	99.05	
	6	199.8	41.183	60.133	101.58	100.44	
唑草酮	1	402.3	20.869	5.115	25.87	97.77	98.92
	2	405.8	21.050	5.178	26.09	97.33	
	3	303.1	15.723	10.118	25.94	100.98	
	4	305.4	15.842	10.205	25.99	99.44	
	5	201.2	10.437	15.172	25.48	99.15	
	6	199.8	10.364	15.142	25.33	98.84	
解毒唑	1	402.3	21.362	5.235	26.45	97.19	99.07
	2	405.8	21.548	5.300	26.67	96.64	
	3	303.1	16.094	10.357	26.69	102.31	
	4	305.4	16.216	10.446	26.53	98.74	
	5	201.2	10.684	15.530	26.28	100.42	
	6	199.8	10.609	15.499	25.97	99.11	
氯氟吡氧乙酸异辛酯	1	402.3	88.930	21.795	110.84	100.53	100.44
	2	405.8	89.704	22.065	111.69	99.64	
	3	303.1	67.002	43.117	110.85	101.70	
	4	305.4	67.510	43.488	111.23	100.53	
	5	201.2	44.476	64.653	109.06	99.89	
	6	199.8	44.167	64.524	108.93	100.37	

3 结 论

本文通过色谱分析条件的选择与优化,建立了炔草酯·唑草酮·氯氟吡氧乙酸异辛酯·解毒唑的气相色谱分析方法。试验结果表明,本方法准确度好,精密度高,线性关系良好,具有简便、快速、准确及分离效果好等优点,是炔草酯、唑草酮、氯氟吡氧乙酸酯混配制剂或单制剂的一种可行的分析方法,同时可实现样品中安全剂解毒唑的检测。

参考文献

- [1] 张梅凤, 范金勇, 张宏伟. 新型除草剂炔草酯的研究进展[J]. 今日农药, 2009, 1: 17-18.
 [2] 吴进龙, 张志一, 单炜力, 等. 唑草酮原药高效液相色谱分析方法

研究[J]. 农药科学与管理, 2008, 29(2): 9-12.

- [3] 江改青, 操海群, 花日茂, 等. 氯氟吡氧乙酸在小麦及土壤中残留的分析方法[J]. 安徽农业大学学报, 2010, 37(1): 93-96.
 [4] 刘亚新, 金晨钟, 李静波. 除草剂安全剂的应用研究进展[J]. 现代农业科学, 2015(18): 155-157.
 [5] 张勇, 孔繁华, 路兴涛, 等. 不同剂量唑草酮与炔草酯桶混防除冬小麦田杂草效果及安全性[J]. 现代农药, 2010, 9(4): 43-45; 47.
 [6] 陈建波, 吴爱娟, 高永东. 高效液相色谱法分析15%炔草酯可湿性粉剂含量[J]. 农药, 2011, 50(9): 663-664.
 [7] 林想, 刘改玲, 杨红梅, 等. 66.5%二甲四氯钠·4%唑草酮可湿性粉剂的高效液相色谱分析[J]. 安徽化工, 2016, 42(4): 113-115.
 [8] 王海霞, 高晓晖. 高效液相色谱法测定氯氟吡氧乙酸异辛酯的含量[J]. 农药, 2014, 53(1): 31-33.

(责任编辑: 金兰)

科迪华三氟咪啶酰胺在加拿大获登

加拿大卫生部有害生物管理局(PMRA)批准登记科迪华农业科技的杀线虫剂三氟咪啶酰胺(Fluazaindolizine), 商品名称为Reklemel。三氟咪啶酰胺是新型磺胺类杀线虫剂, 对线虫产生抗性的植物有独特的作用模式。此次批准标志着该活性成分的第二次全球注册。其主要用于防治除胡萝卜外的块茎、球茎、葫芦和果类蔬菜根结线虫, 对引起根部痠病, 导致植株矮小和产量损失的线虫有效。有效成分能麻痹线虫, 进而杀死线虫。

在此之前, PMRA对三氟咪啶酰胺现有科学信息进行评估, 发现其在批准条件下带来的健康和环境风险是可接受的, 于2021年6月提议三氟咪啶酰胺的登记注册。

(金兰译于《AGROW》)