

农药合成与分析技术

NONGYAO HECHENG
YU FENXI JISHU

孙克 主编



化学工业出版社

农药合成与 分析技术

孙克 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了189种年销售额在5000万美元以上的农药品种(除草剂86个、杀虫剂51个、杀菌剂50个、植物生长调节剂2个)的合成和分析技术。另外,每个品种均列出了中英文通用名称、结构式、分子式、分子量、CAS登录号,以及其入市时间、应用作物、防治对象、主要生产公司和销售额等内容。在合成工艺中介绍了不同的工艺路线和具体合成方法,在分析方法中则介绍了具体的仪器分析和化学分析方法。每个品种后均附有参考文献,实用性强。

本书可供从事农药科研、生产、市场和管理有关人员查阅,也可供高等院校农药、植保、有机合成等专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

农药合成与分析技术/孙克主编. —北京:化学工业出版社, 2014.9

ISBN 978-7-122-21298-6

I. ①农… II. ①孙… III. ①农业-化学合成②农药分析 IV. ①TQ450

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第156194号

责任编辑:刘军

文字编辑:荣世芳

责任校对:宋玮

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限公司

装订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张36¼ 字数965千字 2015年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:168.00元

版权所有 违者必究

本书编写人员名单

主 编：孙 克

副 主 编：张敏恒 王 墙

编写人员：（按姓名汉语拼音排序）

白丽萍	曹 巍	陈 霖	程学明	丁亚伟	董 燕
杜 微	关云飞	鞠光秀	李慧超	李 洋	李玉刚
刘鹏飞	刘淑杰	罗 焕	吕 亮	裴和璞	孙 克
孙宁宁	王 刚	王丽颖	王立增	王 墙	王学玲
王 徵	吴鸿飞	吴 峤	武恩明	徐靖博	杨丙连
杨辉斌	杨吉春	叶艳明	于春睿	于福强	于海波
遇 璐	杨 浩	英君伍	张孟迪	张敏恒	赵贵民
周 宁	周银平				

前言

Foreword

农药作为植物病虫害防控的有效药物,在农牧业的增产、增收和保存以及人类传染病的预防和控制等方面都发挥了重要作用。农药产品与其他精细化学品不同,一般产品的生命周期多在 10~20 年,这是由于多数产品经过一段时间的频繁使用后防治对象容易产生抗性,所以需要不断地更新换代,不断地开发新产品,特别是开发具有不同作用机制的新产品。在人类使用农药的历史进程中,曾先后开发出 1000 多个农药品种,目前使用的主要农药品种有 600 个左右。

全球化给我国农药行业带来新的机遇和挑战,加速了农药创新要素跨国流动和农药产业结构调整以及我国农药融入世界农药行业的进程。目前发达国家强化知识产权保护,极力维护其技术垄断地位,农药市场竞争加剧,处于全球农药行业主导地位的国际跨国公司纷纷进入中国农药市场,并且其市场份额在逐年扩大。与此同时,国内农药产品的出口份额也在不断增加。在激烈的市场竞争中,选择合适的农药品种及具有竞争力的合成工艺和准确的分析方法将成为降低生产成本,提高市场竞争力和差异化程度的关键因素。

目前世界农药市场上销售的 600 多个农药品种中,有 189 个年销售额在 5000 万美元以上,其中除草剂 86 个、杀虫剂 51 个、杀菌剂 50 个、植物生长调节剂 2 个,本书对这些农药品种的合成和分析方法进行了资料收集和归纳整理,所选择的农药品种全球市场销售额超过了 360 亿美元,占整个农药市场份额的 90% 以上。

合成工艺资料主要来自各国专利和国内外期刊、杂志等公开报道的方法。分析方法主要来自于国际农药分析协作委员会组织制定的分析方法,即 CIPAC 标准、中国国家标准、行业标准和国内外期刊、杂志公开报道的方法。在编写过程中,合成工艺尽可能地编录不同的工艺路线及合成方法,分析方法首选编入 CIPAC 标准、中国国家标准、行业标准并注意优选液相色谱、气相色谱等仪器分析方法,力求为从事农药科研、生产和市场开发的人员提供较为全面实用的参考资料。

尽管在编写过程中查阅了大量的资料,但由于时间仓促,加之编者水平有限,疏漏之处在所难免,恳请读者不吝赐教。

编者

2014 年 5 月

目 录

CONTENTS

第一部分 除草剂/001

2, 4-滴 (2, 4-D)	002
乙草胺 (acetochlor)	006
苯草醚 (aclonifen)	008
莠灭净 (ametryn)	011
酰嘧磺隆 (amidosulfuron)	014
氯氨吡啶酸 (aminopyralid)	016
莠去津 (atrazine)	018
苄嘧磺隆 (bensulfuron)	021
灭草松 (bentazone)	024
双草醚 (bispyribac-sodium)	027
溴苯腈 (bromoxynil)	031
丁草胺 (butachlor)	033
唑草胺 (cafenstrole)	036
唑酮草酯 (carfentrazone-ethyl)	039
氯嘧磺隆 (chlorimuron)	042
烯草酮 (clethodim)	045
炔草酯 (clodinafop-propargyl)	047
异恶草酮 (clomazone)	051
二氯吡啶酸 (clopyralid)	053
氰氟草酯 (cyhalofop-butyl)	057
麦草畏 (dicamba)	060
吡氟酰草胺 (diflufenican)	063
精二甲酚草胺 (dimethenamid-P)	066
敌草快 (diquat)	069

敌草隆 (diuron)	072
乙丁烯氟灵 (ethalfluralin)	075
噁唑禾草灵 (fenoxaprop)	077
四唑酰草胺 (fentrazamide)	080
双氟磺草胺 (florasulam)	083
吡氟禾草灵 (fluazifop)	085
氟噻草胺 (flufenacet)	088
丙炔氟草胺 (flumioxazin)	090
氟草烟 (fluroxypyr)	094
氟磺胺草醚 (fomesafen)	096
甲酰胺磺隆 (foramsulfuron)	100
草铵膦 (glufosinate)	102
草甘膦 (glyphosate)	106
吡氟氧禾灵 (haloxyfop)	110
环嗪酮 (hexazinone)	113
甲氧咪草烟 (imazamox)	117
灭草烟 (imazapyr)	121
咪唑乙烟酸 (imazethapyr)	123
碘甲磺隆 (indosulfuron)	126
异丙隆 (isoproturon)	130
异噁唑草酮 (isoxaflutole)	133
利谷隆 (linuron)	137
2甲4氯 (MCPA)	139
甲磺胺磺隆 (mesosulfuron)	142
甲基磺草酮 (mesotrione)	146
苯噻草酮 (metamitron)	149

灭多威 (methomyl) 369
 甲氧虫酰肼 (methoxyfenozide) 371
 双苯氟脲 (novaluron) 374
 甲基对硫磷 (parathion-methyl) 376
 氯菊酯 (permethrin) 378
 丙溴磷 (profenofos) 380
 克螨特 (propargite) 384
 吡蚜酮 (pymetrozine) 386
 喹硫磷 (quinalphos) 389
 螺螨酯 (spirodiclofen) 392
 螺甲螨酯 (spiromesifen) 395
 螺虫乙酯 (spirotetramat) 399
 七氟菊酯 (tefluthrin) 402
 噻虫啉 (thiacloprid) 405
 噻虫嗪 (thiamethoxam) 407
 硫双威 (thiodicarb) 410
 三唑磷 (triazophos) 412

第三部分 杀菌剂 / 415

啉菌酯 (azoxystrobin) 416
 啉酰菌胺 (boscalid) 419
 克菌丹 (captan) 421
 多菌灵 (carbendazim) 424
 萎锈灵 (carboxin) 427
 百菌清 (chlorothalonil) 429
 氰霜唑 (cyazofamid) 431
 霜脲氰 (cymoxanil) 434
 环丙唑醇 (cyproconazole) 436
 啉菌环胺 (cyprodinil) 440
 苯醚甲环唑 (difenoconazole) 442
 烯酰吗啉 (dimethomorph) 446
 氟环唑 (epoxiconazole) 448
 噁唑菌酮 (famoxadone) 452
 苯锈啉 (fenpropidin) 454
 丁苯吗啉 (fenpropimorph) 457
 氟啉胺 (fluazinam) 460
 咯菌腈 (fludioxonil) 462
 氟啉菌酯 (fluoxastrobin) 465

氟唑啉 (fluquinconazole) 469
 氟硅唑 (flusilazole) 471
 粉唑醇 (flutriafol) 474
 三乙磷酸铝 (fosetyl-Al) 477
 己唑醇 (hexaconazole) 480
 异菌脲 (iprodione) 483
 醚菌酯 (kresoxim-methyl) 486
 代森锰锌 (mancozeb) 489
 双炔酰菌胺 (mandipropamid) 493
 甲霜灵 (metalaxyl) 495
 叶菌唑 (metconazole) 498
 苯菌酮 (metrafenone) 501
 腈菌唑 (myclobutanil) 504
 戊菌唑 (penconazole) 507
 戊菌隆 (pencycuron) 511
 啉氧菌酯 (picoxystrobin) 513
 烯丙苯唑啉 (probenazole) 516
 咪鲜胺 (prochloraz) 518
 腐霉利 (procymidone) 521
 霜霉威 (propamocarb) 523
 丙环唑 (propiconazole) 525
 丙硫菌唑 (prothioconazole) 528
 唑菌胺酯 (pyraclostrobin) 531
 螺环菌胺 (spiroxamine) 534
 戊唑醇 (tebuconazole) 536
 噻菌灵 (thiabendazole) 539
 甲基硫菌灵 (thiophanate-methyl) 542
 三唑酮 (triadimefon) 544
 三唑醇 (triadimenol) 546
 三环唑 (tricyclazole) 549
 肟菌酯 (trifloxystrobin) 551
 乙烯利 (ethephon) 554
 抗倒酯 (trinexapac) 559

索引 / 563

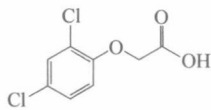
中文索引 564
 英文索引 567

(04.5) 節4.5

PART 01

第一部分 除草剂

2,4-滴 (2,4-D)

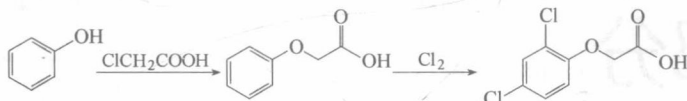


品种简介

1945 年入市，主要用于谷物、大豆、玉米、甘蔗、水稻、棉花、水果和蔬菜等作物上防除阔叶杂草，苗后使用，用量一般为 $200 \sim 2000 g/hm^2$ 。目前主要由 Nufarm, Dow, Atul, United Phosphorus, Makhteshim-Agan 等公司生产，年销售额约 6.4 亿美元。

合成工艺

工艺路线一：苯酚与氯乙酸先形成苯氧乙酸，再经氯化得到产品。



在 100mL 的三口烧瓶中放置 3.8g 氯乙酸 (0.04mol) 和 5.0mL 水，装上搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管，慢慢滴加饱和碳酸钠溶液至 pH 值为 7~8，然后加入 2.5g 苯酚 (0.0266mol)，再慢慢滴加 35% 的氢氧化钠溶液至 pH 值为 12，用沸水浴加热回流 0.5h。反应完毕后将反应混合物趁热倒入锥形瓶中，在搅拌下滴加浓盐酸酸化至 pH 值为 3，用冰浴冷却，结晶完全后抽滤，粗产品用冷水洗涤 3 次，在 60~65℃ 下干燥。粗产品可不经纯化直接用于下步反应。纯苯氧乙酸熔点为 98~99℃。

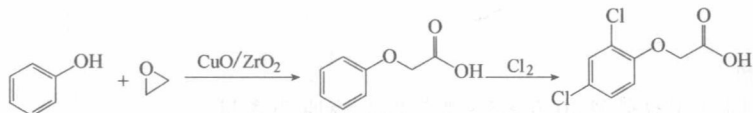
在装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 100mL 三口烧瓶中加入 3.0g 苯氧乙酸 (0.02mol) 和 10.0mL 冰醋酸，启动搅拌并用水浴加热，待浴温升至 55℃ 时加入少许 (0.02g) 三氯化铁和 10.0mL 浓盐酸，搅拌后在 10min 内慢慢滴加 3.0mL 33% 的过氧化氢。滴完后维持此温度搅拌反应 20min，升温至瓶内固体全部溶解，冷却结晶完全后抽滤，粗产品用水洗涤 3 次，用 1:3 的乙醇-水混合溶剂将粗产品重结晶，干燥后称重。纯对氯苯氧乙酸熔点为 158~159℃。

在 100mL 锥形瓶中加入 1.0g 干燥的对氯苯氧乙酸 (0.0053mol) 和 12.0mL 冰醋酸，振荡溶解后冰浴冷却和振荡下分批加入 19.0mL 5% 的次氯酸钠溶液，加完后撤掉冰浴，待温度升至室温后放置 5min，反应液颜色变深。向锥形瓶中加入 50.0mL 水，然后用 6mol/L 的盐酸酸化至刚果红试纸变蓝，用乙醚萃取反应物 2 次，每次 25.0mL。合并乙醚萃取液于分液漏斗中，先用 15.0mL 水洗涤，再用 15.0mL 10% 的碳酸钠溶液萃取产物，将碱性萃取液转移至烧杯中，加入 25.0mL 水，再用盐酸酸化至刚果红试纸变蓝 (pH3)，抽滤。用冷水洗涤 3 次。粗品用四氯化碳重结晶得纯品。

在生产装置上的合成方法：向 3000L 的反应釜中加入苯氧乙酸 420kg (纯度 98%，2.7kmol)，吩噻嗪 0.3kg，二甲氨基吡啶 0.9kg 和二氧六环 1400L，水 700L，加热升温至 80~85℃ 搅拌溶解。维持反应温度 80~85℃，以 70~80kg/h 的速度向物料中通入氯气约 400kg，HPLC 监控原料苯氧乙酸含量小于 1% 时，反应结束。通氯过程中不断有 2,4-二氯

苯氧乙酸固体析出。降温至 20℃，过滤。滤液留待下次套用；滤饼干燥后得到 2,4-二氯苯氧乙酸 503kg，质量分数 98.7%，收率 83.2%。

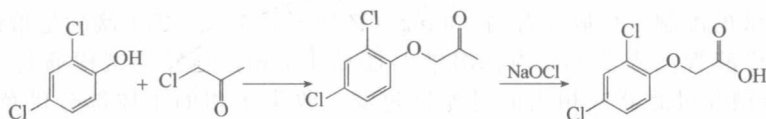
工艺路线二：苯酚与环氧乙烷先形成苯氧乙酸，经氯化得到产品。



以 Na_2CO_3 溶液 (5mol/L) 沉淀 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2.5mol/L) 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.5mol/L) 的混合溶液 (混合溶液中锆离子和铜离子的摩尔比为 1 : 1.5)，沉淀温度 65℃，终点 pH 值为 7.9。得到的水凝胶搅拌 35min 后，用去离子水洗去氯离子和钠离子等，108℃干燥，350℃焙烧得到 CuO/ZrO_2 催化剂。

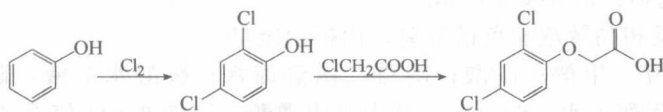
向反应釜中投入苯酚 400.0kg (纯度 99.5%)、环氧乙烷 219kg (纯度 99.9%)、 CuO/ZrO_2 催化剂 1.0kg，搅拌，65~70℃下反应 3.0 h 后，加入对氯苯磺酸 1.4kg (纯度 98%)、硫酸 2.6kg (纯度 40%~50%)、苯 753kg (纯度 95%)、甲苯 242kg (纯度 99.5%)，加热升温至 75℃，搅拌并维持温度在 75~80℃，以 68~75kg/h 的速度通入氯气大约 526kg，降温至 22.8℃，过滤，滤液作为溶剂下次套用，滤饼干燥得到 928.2kg 2,4-二氯苯氧乙酸，纯度为 99.3%，收率为 98.5%。

工艺路线三：2,4-二氯苯酚与氯代丙酮反应，再经氧化得到产品。



在 1000mL 的二口瓶中，加入 58g (0.55mol) 碳酸钠、81g (0.5mol) 2,4-二氯苯酚、6.0g PEG-400、1.2g 碘化钠和 200mL 乙腈，升温至 70℃。激烈搅拌下缓缓滴加 55g (0.6mol) 氯丙酮与 50mL 乙腈的混合液，滴完后继续反应 3h，冷至室温后过滤，滤液除去溶剂，分馏收集 100~102℃/1mmHg 的馏分，得 2,4-二氯苯氧基丙酮 101g，纯度 99%，产率 92%。在 500mL 的三口烧瓶中，加入 150g 有效氯 $\geq 20\%$ 的次氯酸钠溶液，20g 氢氧化钠，室温并搅拌下滴加 22g (0.1mol) 2,4-二氯苯氧基丙酮溶于 40mL 1,4-二氧六环的溶液，滴完后继续搅拌 0.5h，升温至 40℃反应约 5h，加入水使不溶物全溶，然后加入亚硫酸氢钠溶液搅拌，直到水层不再使淀粉碘化钾试纸变蓝。水层在冷却下边搅拌边滴加 50% 硫酸溶液，酸化至 pH=2~3，过滤，粗产物用 30% 的乙醇水溶液重结晶，得 2,4-二氯苯氧乙酸 16g，含量 98%，产率 69%。

工艺路线四：苯酚先氯化成苯氧乙酸，后与氯乙酸反应。



由 210g 二氧化锰和 500mL 浓盐酸制备氯气并经浓硫酸干燥后，通入到 50g 熔融的苯酚中，直到质量增加 36g。经蒸馏得到 70g 2,4-二氯苯酚，沸点 210~214℃，熔点 40℃。

在装有电动搅拌器和回流冷凝器、恒压滴液漏斗、温度计的 750mL 三口瓶中，依次加入 16.5g (0.1mol) 2,4-二氯苯酚，27.6g (0.2mol) 无水碳酸钾，2.4g (6mmol) 聚乙二醇-400，0.8g (5mmol) 碘化钾和 120mL 二甲苯，搅拌下于 125℃反应 10min。然后在 0.5h 内滴入 9.5g (0.1mol) 氯乙酸溶于 40mL 二甲苯的溶液，再在 135~140℃激烈搅拌下反应 1.5h。冷却到 60℃左右，加适量水至固体完全溶解，分出有机层，回收二甲苯约 150mL。

水层用浓盐酸酸化至刚果红试纸变蓝，有大量沉淀产生，过滤，用苯重结晶，得白色晶体，干燥称重得 20.6g，产率为 92%。熔点 138~141℃。

分析方法

1. 原药分析

方法 1：采用反相高效液相色谱法测定 2,4-滴原药含量。

(1) 试剂和溶液 乙腈；磷酸；异丙醇；去离子水，经过 0.45μm 过滤；氢氧化钠（已知当量浓度的水溶液）；2,4-滴标样（已知含量 99.0%）；内标物为对溴苯酚，不含干扰分析的杂质。流动相采用乙腈：水=20：80（体积比），含有的氢氧化钠由氢氧化钠水溶液加入，最终浓度为 0.3mol/L。加磷酸调节 pH 值至 2.9。内标溶液：在 1L 含氢氧化钾 0.2mol/L 的异丙醇/水（2：1）中溶解 4g 对溴苯酚，氢氧化钾由其水溶液加入。

(2) 操作条件 高效液相色谱仪，具有可变波长紫外检测器；色谱柱采用 250mm×4.5mm (id) 不锈钢柱；超声波清洗器；过滤膜为 0.45μm 有机滤膜；流量 1.0mL/min；柱温为室温；检测波长 280nm；进样体积 10μL。

(3) 测定步骤

① 标样溶液的配制 称取 2,4-滴标样 300mg（精确至 0.1mg）置于 50mL 容量瓶中，用移液管加入 25mL 内标溶液，摇动使其溶解。用同一移液管制备标准溶液和试样溶液。

② 试样溶液的配制 称取含有约 300mg（精确至 0.1mg）2,4-滴的足量试样置于 50mL 容量瓶中，用移液管加入 25mL 内标溶液并摇动 15min。制好的试样通过 9 cm 的 WhatmanGF/A 玻璃微孔过滤器或相当的过滤器过滤，收集水相的主体部分供色谱分析。必要时，调节异丙醇/水的比例，使试样完全溶解。

③ 测定 分别移取约 1mL 的试样溶液和标准溶液，置于自动进样器的小瓶中并盖上盖，将小瓶放到正确位置上并启动自动进样器。如果没有自动进样器，手动注入 10μL 试样溶液和标准溶液。作为校准核对，将标准溶液放在试样顺序的开始、中间和末尾。用含 200mg、300mg 和 400mg 2,4-滴的校准溶液定期检验线性范围。

(4) 计算方法 程序积分仪自动地使用下列计算程序进行计算或手动计算：

$$X_1(\text{g/kg}) = \frac{R_s P}{R' w}$$

式中 R ——标样溶液中 2,4-滴对内标物的峰高比或峰面积比；

R' ——标准溶液中 2,4-滴对内标物的峰高比或峰面积比；

s ——2,4-滴标样的质量，mg；

w ——试样的质量，mg；

P ——2,4-滴标样的纯度，g/kg。

方法 2：采用反相高效液相色谱分离，内标法定量。

(1) 试剂和溶液 甲醇；磷酸；新蒸二次蒸馏水；磷酸水溶液，磷酸的体积分数为 10%；流动相采用甲醇：水=65：35，其中水用磷酸水溶液调 pH 值至 2.6。流动相经滤膜过滤，并在超声波浴槽中脱气 20min。2,4-滴标样：已知纯度≥99.0%。内标物：对溴苯酚，不含干扰分析的杂质。内标溶液：称取 6.8g 对溴苯酚于 1L 的容量瓶中，用甲醇溶解并稀释至刻度，摇匀。

(2) 操作条件 高效液相色谱仪。具有可变波长紫外检测器；色谱柱采用 300mm×3.9mm (i.d.) 不锈钢柱，内装 μBondapak C18 填充物，粒径 10μm；色谱数据处理机；定量进样管（5μL）；超声波清洗器；过滤器，滤膜孔径约为 0.5μm；流动相采用甲醇：水=65：35（体积比），其中水用磷酸水溶液调 pH 值至 2.6；流量 1.0mL/min；柱温为室温；

检测波长 225nm；进样体积 5 μ L。保留时间：2,4-滴约 7.2min；对溴苯酚约 5.8min。上述操作参数是典型的，可根据不同仪器特点对给定操作参数作适当调整，以获得最佳效果。

(3) 测定步骤

① 标样溶液的配制 称取 2,4-滴标样 0.05g（准确至 0.0002g），置于 25mL 容量瓶中，用移液管加入 5mL 内标溶液，加甲醇稀释至刻度，摇匀。取该溶液 1mL 于 10mL 容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，摇匀。

② 试样溶液的配制 称取含 2,4-滴 0.05g（精确至 0.0002g）的试样，置于 25mL 容量瓶中，用移液管加入 5mL 内标溶液，加甲醇稀释至刻度，摇匀。取该溶液 1mL 于 10mL 容量瓶中用甲醇稀释至刻度，摇匀。

③ 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，直至相邻两针的 2,4-滴峰面积与对溴苯酚峰面积比变化小于 1.0% 时，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。

(4) 计算方法 将测得的两针试样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚的峰面积比以及试样前后两针标样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚的峰面积比分别进行平均。

试样中 2,4-滴的质量分数 X_1 (%) 按下式计算：

$$X_1 = \frac{R_2 m_1 P}{R_1 m_2} \times 100\%$$

式中 R_1 ——标样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚峰面积比的平均值；

R_2 ——试样溶液中 2,4-滴与对溴苯酚峰面积比的平均值；

m_1 ——标样的质量，g；

m_2 ——试样的质量，g；

P ——标样中 2,4-滴的质量分数，%。

两次平行测定结果之差应不大于 1.2%，取其算术平均值作为测定结果。

2. 残留量分析

用超高效液相色谱/串联质谱法测定饮用水中 2,4-滴的残留量。

(1) 试剂与材料 2,4-滴标准品，纯度大于 99.6%；有机溶剂均为色谱纯；超纯水由 Millipore 纯水系统制备；所有溶剂使用前均经 0.22 μ m 滤膜过滤。

(2) 仪器 Waters 超高效液相色谱-四极杆串联质谱仪（ACQUITY UPLC/Quattro PremierTM XE）；MasslynxTM 4.0 工作站；Waters 超高效液相色谱柱（ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m 1.0 $\times$ 50mm）；SIGMA 3-18 K 高速离心机；SUPELCO 0.2 μ m 微孔滤膜；Whatman 0.2 μ m 尼龙针头过滤器。

(3) 操作条件

① 高效液相色谱条件 色谱柱采用 Waters ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μ m 1.0 $\times$ 50mm 柱，柱温 45 $^{\circ}$ C，样品温度 5 $^{\circ}$ C；进样体积 10 μ L，流速 0.3mL/min。

② MS/MS 质谱条件 离子化方式：ESI⁻，毛细管电压 3100kV，锥孔电压 20V；二级锥孔电压 3100V；离子源温度 110 $^{\circ}$ C，锥孔反吹气流量 50L/h，脱溶剂气温度 350 $^{\circ}$ C，脱溶剂气流量 600L/h。

(4) 标准溶液配制 储备液：将 2,4-滴用甲醇配制成浓度为 1mg/mL 作为储备液，在 4 $^{\circ}$ C 保存。

工作液：选取一份空白出厂水水样，经超高速离心后，取其上清液配制浓度为 0.1 μ g/L、0.5 μ g/L、1.0 μ g/L、3.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10.0 μ g/L、20.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100.0 μ g/L 的 2,4-滴标准工作溶液，现用现配。

(5) 样品制备方法 取生活饮用水样品 10mL 于离心管中，10000r/min 高速离心

30min, 取上清液过 0.2 μ m 过滤器, 10.0 μ L 进样测定。

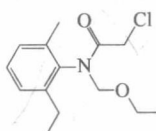
(6) 标准曲线的建立 在上述仪器条件下, 注射标准系列溶液, 进样量为 10 μ L, 以进样浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 求得线性方程为 $y = 1259.07x + 453.737$, $r = 0.997867$ 。线性范围: 最低检出量浓度为 0.1 μ g/L, 检测限为 0.5 μ g/L。

(7) 精密度和回收率 取 2,4-滴含量低于检出限的水体样品作为试验样品, 加入一定量的 2,4-滴标准溶液后, 按上述方法进行前处理, 重复测定 10 次, 精密度小于 10%, 平均回收率在 85%~115%之间。

参考文献

- | | |
|----------------------------|--|
| [1] CN 101921188 | [7] CIPAC-Handbook, 1C, 2060-2062 |
| [2] CN 102180788 | [8] 中华人民共和国化工行业标准, 《2,4-滴原药》(HG 3624—1999) |
| [3] US 4035416 | [9] 质谱学报, 1995, 16 (2): 52-57 |
| [4] 邵阳学院学报, 2005, 1: 66-68 | [10] 中国卫生检验, 2008, 18 (12): 2463-2466 |
| [5] 太原科技, 2008, 4: 48-49 | |
| [6] 今日农药, 2011, 8: 38-40 | |

乙草胺 (acetochlor)



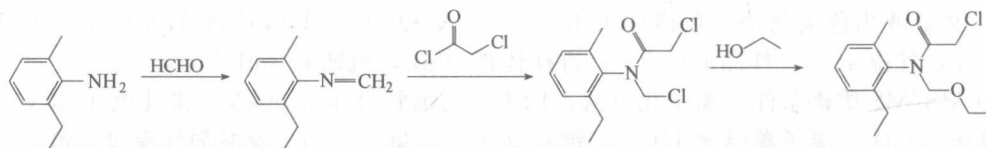
$C_{14}H_{20}ClNO_2$, 269.8, 34256-82-1

品种简介

1985 年入市, 主要用于玉米、甜菜、大豆、棉花等作物上防除禾本科杂草和部分阔叶杂草, 播前或播后使用, 用量一般为 1750~2500g/hm²。目前主要由 Monsanto, Dow, Nitrokemia, Sagrochem, Makhteshim-Agan 等公司生产, 年销售额约 5.6 亿美元。

合成工艺

工艺路线一: 以 2-甲基-6-乙基苯胺为原料, 经缩合、加成、醚化反应制得乙草胺。

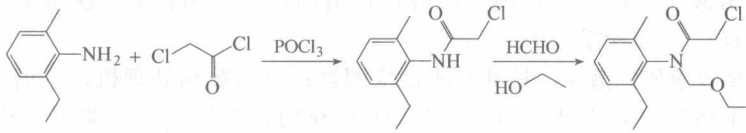


将氯化氢气体通入用乙醇解聚好的半缩甲醛中 [甲醛与乙醇的摩尔比为 (1:1.2)~(1:2)], 通气大约 4h 至饱和, 取样检测底酸甲醛含量小于 4%, 静置 10min, 分出底酸, 制得氯甲基乙基醚, 备用。

在装有搅拌器、分水器、温度计的反应瓶中, 加入多聚甲醛 5.5g (0.175mol)、乙醇 8.1g (0.175mol)、三乙胺 3 滴, 甲苯 100mL, 2-甲基-6-乙基苯胺 17.1g (0.125mol), 加热至回流。回流反应 30min 后开始分水, 测瓶内水分小于 500×10^{-6} , 气相色谱跟踪 2-甲基-6-乙基苯胺转化率 $\geq 99\%$ 时, 该步反应结束。在氮气保护下降温, 20 $^{\circ}$ C 滴加氯乙酰氯 14.9g

(0.125mol), 在 $(110\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 反应 20min, 降温, 加入无水乙醇, 在 $(60\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 反应 20min, 通氨气至 $\text{pH} = 7 \sim 8$, 蒸馏、水洗、脱溶, 得到乙草胺原油 57.6g, 纯度 95.3%, 收率 94.4%。

工艺路线二: 以 2-甲基-6-乙基苯胺为起始原料, 经酰化、醚化反应制得乙草胺。



将 25g 2-甲基-6-乙基苯胺、20g 氯乙酸与溶剂投入三口烧瓶中搅拌, 滴加 POCl_3 , 温度低于 65°C , 加完后逐步升温, 在 85°C 保温 1h 左右, 保温结束加入溶剂和水, 搅拌 15min 后分层, 下层为废磷酸, 上层为伯酰胺溶液。将配制好的 50% 液碱倒入三口烧瓶中, 冷却到一定的温度, 加入溶剂搅拌, 然后滴加伯酰胺溶液, 加完后在一定温度下滴加氯甲基乙醚 23g, 然后保温 1h 反应结束, 加水搅拌, 分层得乙草胺苯油, 脱溶得乙草胺原油, 质量分数在 96%, 收率为 96% (以 2-甲基-6-乙基苯胺计)。

分析方法

1. 原药分析方法

对试样中的乙草胺采用气相色谱法进行分离和内标法定量。

(1) 试剂和溶液 乙草胺标准品: 纯度 $\geq 98.0\%$ 。内标物: 邻苯二甲酸二正戊酯 (不应含有干扰分析的杂质)。溶剂: 三氯甲烷, 分析纯。内标溶液: 称取 8.0g 邻苯二甲酸二正戊酯, 置于 1000mL 容量瓶中, 用三氯甲烷溶解并稀释至刻度, 摇匀。

(2) 仪器 气相色谱仪, 具有氢火焰离子化检测器; 色谱数据处理机或色谱工作站; 色谱柱采用 $2\text{m} \times 3.0\text{mm}$ (i. d.) 玻璃柱, 内装 5% OV-101/Chromosorb W-HP 填充物 (或具有相同柱效的其他色谱柱)。

(3) 气相色谱操作条件 柱温 200°C ; 气化室温度 280°C ; 检测室温度 280°C ; 载气 (N_2) 流速 30mL/min; 空气 (O_2) 流速 300mL/min; 氢气 (H_2) 流速 30mL/min; 进样量 $1.0\mu\text{L}$; 保留时间: 乙草胺约 5.3 (min), 内标物 12.3 (min)。

(4) 测定步骤

① 标样溶液的制备 准确称取乙草胺标样 0.09g (精确至 0.0002g), 置于 15mL 具塞玻璃瓶中, 用移液管准确移入 10.00mL 内标溶液, 摇匀待用。

② 试样溶液的制备 准确称取含乙草胺试样约 0.09g (精确至 0.0002g), 置于 15mL 具塞玻璃瓶中, 用同一支移液管准确移入 10.00mL 内标溶液, 摇匀待用。

③ 测定 在上述色谱条件下, 待仪器基线稳定后, 连续注入数针标样溶液, 计算各针乙草胺与内标物峰面积之比的重复性, 待相邻两针乙草胺与内标物峰面积之比的相对变化小于 1.5% 时, 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。

(5) 计算 将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中乙草胺与内标物峰面积之比分别进行平均, 试样中乙草胺的质量分数 $X(\%)$ 按下式计算:

$$X = \frac{R_2 m_1 P}{R_1 m_2} \times 100\%$$

式中 m_1 —— 标样的质量, g;

m_2 —— 试样的质量, g;

R_1 —— 标样溶液中乙草胺与内标物峰面积之比的平均值;

R_2 ——试样溶液中乙草胺与内标物峰面积之比的平均值；

P ——标样中乙草胺的质量分数，%。

2. 悬浮乳剂分析方法

采用反相高效液相色谱法对乙草胺的有效成分进行定量分析。

(1) 试剂与溶液 乙腈，色谱纯；甲醇，色谱纯；水采用新蒸二次蒸馏水；冰乙酸，分析纯；乙草胺标样，已知含量 $\geq 98.4\%$ 。

(2) 仪器 高效液相色谱仪，具可变波长检测器；色谱数据处理机；色谱柱采用 $150\text{mm} \times 4.6\text{mm}$ (i. d.) 不锈钢柱，内装 Diamonsil C18 填充物，粒径 $5\mu\text{m}$ ；微量进样器， $10\mu\text{L}$ ；超声波振荡器。

(3) 高效液相色谱操作条件 流动相采用乙腈：水 ($\text{pH}=3.0$ ，用冰乙酸调节) $=70:30$ (体积比)；检测波长 230nm ；流速 $1.2\text{mL}/\text{min}$ ；进样量 $5\mu\text{L}$ ；柱温为室温；上述条件下的保留时间为乙草胺 8.6min 。

(4) 测定步骤

① 标样溶液的配制 准确称取乙草胺标样 0.05g (精确至 0.0002g) 于 50mL 容量瓶中，加甲醇 45mL ，超声波振荡 10min ，使标样全部溶解，冷却至室温，定容，摇匀。

② 试样溶液的配制 准确称取含乙草胺 0.05g 的试样 (精确至 0.0002g) 于 50mL 容量瓶中，加甲醇 45mL ，超声波振荡 10min ，使试样全部溶解，冷却至室温，定容，摇匀。

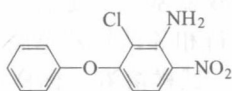
③ 测定 在上述色谱条件下，待仪器基线稳定后，连续注入数针标样溶液，直至相邻两针相对响应值变化小于 1.5% 后，按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

(5) 计算 将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中乙草胺的峰面积分别进行平均，乙草胺的质量分数 $X(\%)$ 可参考“原药分析方法”中计算公式。

参考文献

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| [1] GB 2094783. | [6] 中华人民共和国国家标准，GB 20691—2006. |
| [2] US 428196. | [7] 中华人民共和国国家标准，GB 20692—2006. |
| [3] CN 101525302. | [8] 贵州农业科学，1995，3：30-31. |
| [4] 农药研究与应用，2010，14 (5)：13-16. | [9] 农药，2004，43 (3)：118-119. |
| [5] 杭州化工，2005，35 (1)：26-27. | |

苯草醚 (aclonifen)



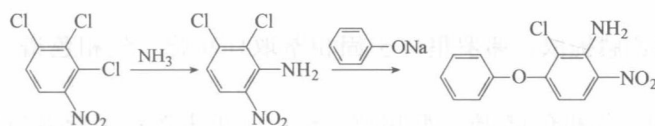
$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_3$; 264.7, 74070-46-5

品种简介

1987 年入市，主要用于冬小麦、马铃薯、向日葵、豆类、胡萝卜、玉米等作物上防除禾本科杂草和阔叶杂草，苗前使用，用量一般为 $2400 \sim 3000\text{g}/\text{hm}^2$ 。目前主要由 Bayer 公司生产，年销售额约 0.9 亿美元。

合成工艺

工艺路线：以三氯硝基苯为原料，经胺化、醚化反应得到苯草醚。



将 453g 2,3,4-三氯硝基苯 (2mol) 溶解在 2L 二甲基亚砜中，然后倒入 5L 高压釜中，再向高压釜中加入 8mol 的液态氨。最后将混合物加热到 50℃，并在此温度下搅拌 24h。反应结束后，将得到的溶液与氯化铵倒入 8L 水中，经过滤、水洗后，在 50℃ 干燥，得到 400g 黄色晶体，收率 96.5%。熔点 161~164℃。可以直接应用于下一步反应。

将 15.5g 2,3-二氯-6-硝基苯胺溶解于 75mL 二甲基亚砜，加入 7.8g 苯酚和 11.5g 碳酸钾，在 50℃ 下搅拌反应 8h。向该混合物加入冰醋酸酸化，再将产物倒入冰水中、过滤，干燥，最终得到 19.5g 黄色晶体产品，收率为 98%（以 2,3-二氯-6-硝基苯胺计），熔点 80~82℃。

将得到的粗品用异丙醇重结晶，得到淡黄色固体产品。

分析方法

1. 原药分析方法

采用气相色谱内标法对苯草醚原药进行定量分析。

(1) 仪器和试剂 GC-2010plus 气相色谱仪，配有 FID 检测器，带自动进样器；DB-5 毛细管柱 (30.00m×0.32mm×0.25μm)。苯草醚标样，已知质量分数≥99%；苯草醚原药；邻苯二甲酸二环己酯，色谱纯；三氯甲烷，分析纯。

(2) 色谱操作条件 进样口温度 280℃；柱温 240℃；检测器温度 280℃；载气为高纯氮气；载气流速 2.0mL/min；分流比 40:1；进样体积 1μL；苯草醚保留时间约 4.2min，内标（邻苯二甲酸二环己酯）保留时间约 6.7min。

(3) 测定步骤

① 内标溶液配制 称取 0.8000g 邻苯二甲酸二环己酯至 100mL 容量瓶中，用三氯甲烷定容，摇匀后备用。

② 标样溶液配制 称取苯草醚标准品 0.05g 至 10mL 容量瓶中，用移液管加入 5mL 邻苯二甲酸二环己酯内标溶液，用三氯甲烷定容，摇匀后备用。

③ 试样溶液配制 准确称取含 0.05g 苯草醚的样品至 10mL 容量瓶中，用移液管加入 5mL 内标溶液，用三氯甲烷定容，摇匀后备用。

④ 测定 在上述色谱条件下，待仪器稳定后先连续注入数针标样溶液，直至相邻 2 针的相对响应值变化≤1.5%后，按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

(4) 计算 将测得的试样溶液及试样溶液前后 2 针标样溶液中苯草醚与内标物峰面积的比值分别进行平均，计算试样中苯草醚的质量分数 X (%)。

$$X = \frac{RW'P}{R'W} \times 100\%$$

式中，R'——标样溶液中苯草醚峰面积与内标物峰面积比的平均值；