

文章编号 :1003-8701(2014)01-0068-03

土壤中氟磺胺草醚残留的高效液相色谱分析方法建立与优化

郭梅燕,李广领,谷珊山,陈锡岭*

(河南科技学院,河南 新乡 453003)

摘要:为了准确评价氟磺胺草醚残留对后茬作物及生态环境的影响,较系统地研究了土壤中氟磺胺草醚残留的分析方法。研究确立了二氯甲烷-水-冰乙酸振荡提取土壤中氟磺胺草醚残留的样品前处理方法,建立了高效液相色谱分析检测方法。结果显示,氟磺胺草醚在 $0.1 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 质量浓度范围内线性响应良好,回归方程为 $y=1.3169x+0.1326$, $R^2=0.9996$,氟磺胺草醚在供试土壤中3个添加水平的平均添加回收率为 $78.8\% \sim 104.4\%$,各添加水平3次重复的相对标准偏差均小于 8% 。该色谱条件下氟磺胺草醚的仪器最低检出量为 $0.031 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所建立残留分析方法的最低检出量为 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该方法简便、经济、快速、灵敏,适于土壤中氟磺胺草醚残留量的检测。

关键词:土壤;农药残留;氟磺胺草醚;高效液相色谱法;检测

中图分类号:TQ450.2*63

文献标识码:A

Establishment and Optimization of Determination of Fomesafen Residue in Soil by HPLC

GUO Mei-yan, LI Guang-ling, GU Shan-shan, CHEN Xi-ling*

(Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: In order to evaluate the environment safety and the influence of Fomesafen residue to the succeeding crop, the analysis method of Fomesafen residue in soil has been studied systematically. And a method for determination Fomesafen residue in soil has been developed by extracted with a mixture of methylene chloride and acidified water couple with HPLC-UVD. The results showed that under the optimal conditions, the calibration curves showed good linearity ($y=1.3169x+0.1326$, $R^2=0.9996$) from $0.1 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ concentration of Fomesafen, the recoveries at the three spiked concentration levels range from 78.0% to 114.9% , and the relative standard deviations was less than 8% . The detection limit of Fomesafen was $0.031 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the lowest concentration detected was $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in soil. The results indicated that the method is simple, economic, efficient and sensitive, and it's suitable for the determination of Fomesafen residues in soil.

Keywords: Soil; Pesticide residue; Fomesafen; High performance liquid chromatography; Determination

氟磺胺草醚(Fomesafen, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClF}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$, 化学结构式见图1)是ICI Plant Proyection Division公司于1977年成功研发的二苯醚类除

草剂,化学名称为5-2-氯-4-三氟甲基苯氧基-N-甲磺酰-2-硝基苯甲酰胺,其作用靶标主要是植物体内原卟啉原氧化酶,由于原卟啉原氧化酶受抑制造成卟啉原IX积累,在光和分子氧存在的条件下原卟啉原IX产生单态氧,使脂膜过氧化最终造成细胞死亡^[1],目前主要用于大豆、花生和棉花田芽后喷施防除阔叶杂草^[2],氟磺胺草醚在土壤中的残留期可达6~12个月^[3],且可在土壤中累

收稿日期:2013-05-28

基金项目:公益性行业(农业)科研专项(201203098)

作者简介:郭梅燕(1987-),女,在读硕士,主要从事农药残留分析研究。

通讯作者:陈锡岭,男,教授,硕士生导师,

E-mail: chenxiling@hist.edu.cn

积,很容易对后茬敏感作物造成药害、减产、甚至绝收^[4-5]。目前,土壤中氟磺胺草醚的残留分析方法已报道的主要有气相色谱法^[6]、高效液相色谱法^[7]、生物测定法^[8]和放射性示踪技术^[9]。为了建立适合大量样本的简捷、低成本和灵敏度高的土壤中氟磺胺草醚残留的前处理和检测方法,在前人研究基础上^[10]进行了系列优化,目的是为准确评价土壤中氟磺胺草醚对后茬作物及生态环境的影响提供技术支持,为氟磺胺草醚的科学使用和合理轮作提供科学依据。

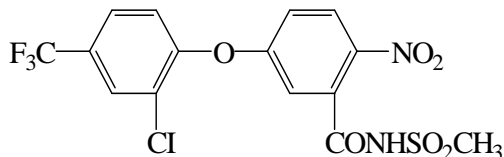


图 1 氟磺胺草醚的化学结构式

1 材料和方法

1.1 仪器、试剂和样品

Agilent-1260 型 HPLC(带自动进样器和紫外检测器),美国 Agilent 公司;BS-1EA 振荡培养箱,金坛市杰瑞尔电器有限公司;RE-52 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;FA1004B 电子分析天平,上海佑科仪器仪表有限公司;TDL-5000B 冷冻离心机,上海安亭科技仪器厂。乙腈、甲醇、二氯甲烷、冰乙酸、无水硫酸钠、磷酸、磷酸二氢钾均为分析纯,水为二次蒸馏水,乙腈和甲醇均为 HPLC 级,氟磺胺草醚标准样品(98.8%)为上海农药研究所研制。黄褐土样品采自驻马店市遂平县城西莲花湖,经风干后碾碎,除去砂砾和植物残体,过孔径 2 mm 样品筛备用。

1.2 试验方法

1.2.1 色谱条件建立

以 ZORBAX Extend-C₁₈ 柱(250 mm × 4.6 mm i. d. 5 μm)为分离分析柱,以甲醇和水为流动相,在空白土样提取液中加入适宜浓度的氟磺胺草醚标准溶液进样,逐步优化色谱条件,确定最佳色谱分离分析条件。

1.2.2 样品添加回收率试验

以 10.0 g 空白土壤样本中定量添加氟磺胺草醚,通过不同提取溶剂、不同 pH 的提取溶剂和不同的震荡提取时间进行样品提取试验,并以样品和杂质分离情况和回收率为衡量标准,最终确定最佳的样品前处理条件,然后在确定的提取条件下采用模拟添加法,分别做 0.1、0.5 和 2 mg · kg⁻¹

3 个添加水平的回收率试验。

1.2.3 实际样品检测

将从试验田所采土样按 1.2.2 确定的样品前处理程序处理,再在 1.2.1 色谱条件下进样分析,得检测结果。

2 结果与分析

2.1 供试农药的色谱分析条件

试验发现以 ZORBAX Extend-C₁₈ 柱(250 mm × 4.6 mm i. d. 5 μm)为分离分析柱,以流速为 1.0 mL/min、pH 为 2.5 的 70% 甲醇 + 29.6% 水 + 0.4% 磷酸二氢钾(体积比)为流动相,在 40℃ 柱温下,进样 5 μL,在 290 nm 检测波长下,可获得土壤样品中氟磺胺草醚稳定、良好的分离效果。图 2 为优化条件下空白土样中添加氟磺胺草醚样品的色谱图。

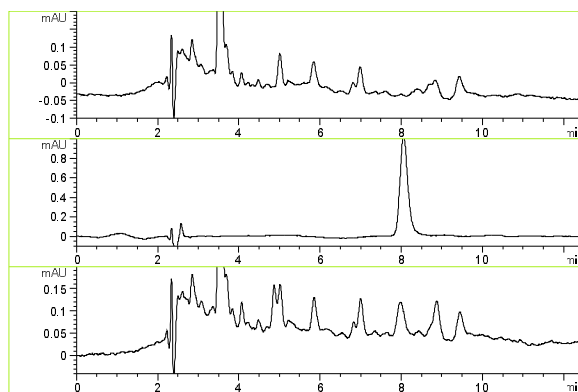


图 2 优化条件下空白土壤样品中添加氟磺胺草醚的色谱图

图 2 显示,10 g 模拟土壤残留样本加入混合提取液(20 mL 水 + 20 mL 二氯甲烷 + 0.5 mL 冰乙酸),经振荡提取,可获得峰形良好、样品出峰时间附近无干扰杂质的良好分离效果。

2.2 方法的线性检测范围

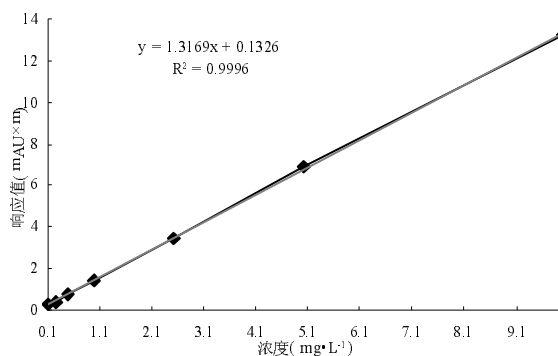


图 3 优化色谱条件下不同浓度氟磺胺草醚的响应曲线

将氟磺胺草醚标准贮备液(100 mg · L⁻¹)用流动

相分别稀释为 0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10 mg·L⁻¹ 共 7 个浓度系列,以所确定色谱方法各浓度分别重复进样 3 次,得对应的色谱图,以峰面积(3 次重复的平均值)为纵坐标,以进样浓度为横坐标进行线性回归,绘制标准曲线,得氟磺胺草醚在 0.1~10.0 mg/L 质量浓度范围内线性响应良好(见图 3),线性回归方程为 $y=1.3169x+0.1326$ ($R^2=0.9996$),以 3 倍的信噪比计算得方法的仪器检出限为 0.031 mg·L⁻¹。

2.3 样品添加回收率

从表 3 可以看出,空白土壤中氟磺胺草醚 3 个添加水平的平均回收率在 78.8%~104.4% 之间,且各添加水平 3 次重复处理间的相对标准偏差均小于 8%,说明该方法准确性高、重复性好,以 10 倍的信噪比计算得方法定量检测限为 0.060 mg·kg⁻¹。

表 1 不同氟磺胺草醚添加水平测得的回收率

添加水平(mg·kg ⁻¹)	平均回收率(%)	标准偏差(%)
0.1	78.8	7.42
0.5	85.8	6.58
2.0	104.4	4.21

2.4 实际样品测定

按照所建立样本前处理方法和色谱条件对田间采集的 10 份土壤样本进行处理检测,均检出有不同程度的氟磺胺草醚残留。

3 结论与讨论

本研究通过采用不同提取溶剂、不同 pH 提取溶剂和不同震荡提取时间进行了空白土壤样品中氟磺胺草醚的加标回收率试验,试验发现直接用甲醇和乙腈提取,其提取物中干扰性杂质多、回收率低,直接用二氯甲烷提取,提取物中没有干扰性杂质,但回收率偏低。进一步试验发现,在二氯

甲烷中加入一定体积的冰乙酸,样品回收率明显提高,但加酸量达到一定程度后,回收率又出现下降趋势。另外,震荡提取试验发现,120 min 是最佳的振荡提取时间,试验条件下,120 min 之前提取不完全,到 120 min 后基本无增加。考虑到土壤样本提取过程中的基质匹配性,最终确定了 10 g 土壤残留样本加入混合提取液(20 mL 水+20 mL 二氯甲烷+0.5 mL 冰乙酸)振荡提取 120 min 的样品前处理方法。该方法简化和优化了土壤氟磺胺草醚残留分析的前处理程序,有效提高了残留样品前处理效率,减少了提取试剂用量,降低了分析成本,增强了方法的实用性和可操作性。所建立高效液相色谱检测方法重现性好、检测灵敏度高,能满足土壤中氟磺胺草醚的残留检测、监测之需要。

参考文献:

- [1] 叶钟音. 现代农药应用技术全书 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2002: 336-337.
- [2] 刘长令. 世界农药大全(除草剂卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 192-194.
- [3] Johnson D H, Talbert R E. Imazaquin, chlorimuron and fomesafen may injury totation vegetables and sunflower (*Helianthus annuus*)[J]. *Weed Technology*, 1993, 7(3): 573-577.
- [4] 王险峰, 关成宏, 辛明远. 我国长残效除草剂使用概况、问题及对策[J]. *农药*, 2003, 42(11): 5-10.
- [5] 王险峰. 长残效除草剂对后茬作物的影响 [J]. *现代化农业*, 2008(8): 10-12.
- [6] Zenecaagproducts western research center. Determination of fomesafen in green bean and other crops by gas chromatography[R]. WRI: TMR0626B, 1996.
- [7] 陶波, 李晓薇, 韩玉军. 不同吸附剂对土壤中氟磺胺草醚吸附/解吸的影响[J]. *土壤通报*, 2010, 41(4): 965-969.
- [8] 高世杰, 韩玉军, 蒋凌雪, 等. 氟磺胺草醚的生物测定方法研究[J]. *东北农业大学学报*, 2011, 42(7): 45-49.
- [9] 开美玲, 郭江峰, 金仁耀, 等. 氟磺胺草醚在模拟水生生态系统中的行为特征[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(3): 486-489.
- [10] 郭江峰, 陆贻通, 孙锦荷. 氟磺胺草醚在花生和大豆田中的残留动态[J]. *农业环境保护*, 2000, 19(2): 82-84.