

· 研究简报 ·

# 高效液相色谱法测定土壤中草除灵和 高效氟吡甲禾灵的残留量

黄雪, 罗俊凯, 龚道新\*, 方平

(湖南农业大学 资源环境学院/农业环境保护研究所, 长沙 410128)

**摘要:**建立了高效液相色谱法同时测定土壤中草除灵和高效氟吡甲禾灵残留量的方法。土壤样品用  $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{甲醇})=9:1$  的混合溶剂提取, 用配有紫外检测器的高效液相色谱仪测定, 流动相为  $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=80:20$ , 紫外检测波长为 225 nm。在 0.02 ~ 1.00 mg/L 范围内, 检测草除灵和高效氟吡甲禾灵的色谱峰面积与其质量浓度呈良好的线性关系, 相关系数分别为 0.999 5 和 0.999 8。在添加水平为 0.05 ~ 1 mg/kg 时, 二者的添加回收率均在 85.1% ~ 106.6% 之间, 相对标准偏差为 5.2% ~ 8.8%。草除灵和高效氟吡甲禾灵的仪器最小检出量分别为 0.2 和 0.4 ng, 方法定量限为 0.05 mg/kg。

**关键词:** 高效液相色谱; 土壤; 草除灵; 高效氟吡甲禾灵; 残留

**DOI:** 10.3969/j.issn.1008-7303.2013.01.20

中图分类号: S482.4; O657.72

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2013)01-0125-04

## Determination of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl residue in soil by high performance liquid chromatography

HUANG Xue, LUO Junkai, GONG Daoxin\*, FANG Ping

(College of Resource and Environment/Institute of Agricultural Environmental Protection,  
Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

**Abstract:** The analytical method of simultaneously determination of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl residue in soil was studied. Soil samples were extracted with methylene chloride-methanol mixture (9:1, V/V), and determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detector. Methanol-water (80:20, V/V) was used as mobile phase at a flow rate of 0.6 mL/min, and ultraviolet absorption wavelength was set at 225 nm for UV detector. Linear correlation of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl was 0.999 5 and 0.999 8 with concentration between 0.02 and 1 mg/L. When fortified from 0.05 to 1 mg/kg, the recoveries were 85.1% to 106.6%, with relative standard deviation (RSD) between 5.2% and 8.8%. The limit of detection of instrument for benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl was 0.2 and 0.4 ng respectively, and the limit of quantification of the method was 0.05 mg/kg. The method can be used to analyze the residue of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl.

**Key words:** HPLC; soil; benazolin-ethyl; haloxyfop-R-methyl; residues

收稿日期: 2012-09-10; 修回日期: 2012-10-27.

作者简介: 黄雪, 女, 在读硕士, E-mail: hx110309@yahoo.cn; \* 龚道新, 通信作者 (Author for correspondence), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农药残留分析及其生态毒理与环境行为等研究, E-mail: gdx4910@163.com

草除灵 (benazolin-ethyl), 化学名称为 4-氯-2-氧化苯并噻唑-3-基乙酸乙酯, 是一种专效性芽后传导性除草剂, 可用于油菜及谷物、豆类等作物田防除多种阔叶杂草, 对后茬作物安全, 但对禾本科杂草无效<sup>[1]</sup>。高效氟吡甲禾灵 (haloxyfop-R-methyl), 化学名称为 (*R*)-2-[4-(3-氯-5-三氟甲基-2-吡啶氧基) 苯氧基] 丙酸甲酯, 是苗后选择性除草剂, 对禾本科杂草有极好的防效, 但阔叶杂草无效, 可安全用于大豆、棉花、花生、油菜等阔叶作物田中防除多种禾本科杂草<sup>[2]</sup>。将草除灵和高效氟吡甲禾灵混用, 既能防除禾本科杂草, 又能防除阔叶类杂草, 具有扩大杀草谱, 一次性防除多种杂草的优点<sup>[3]</sup>。虽然草除灵和高效氟吡甲禾灵均为安全性较高的药剂, 但其在土壤中的残留也不容忽视。

对于草除灵和高效氟吡甲禾灵的残留检测方法主要有气相色谱 (GC) 法<sup>[4-6]</sup>、高效液相色谱 (HPLC) 法<sup>[7-10]</sup> 和固相萃取-气相色谱-质谱联用 (SPE-GC/MS) 法<sup>[11]</sup>, 但均是对单种除草剂的检测, 尚未见有关对这 2 种除草剂同时进行残留检测的相关报道。笔者利用这 2 种除草剂均易溶于有机溶剂的特点, 对采自旱地蔬菜地土壤中残留的草除灵和高效氟吡甲禾灵进行了同时提取和净化, 通过对检测条件的优化, 建立了同时测定这 2 种除草剂的 HPLC 方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

HP1100 型高效液相色谱仪, 配可调波长紫外检测器; 色谱柱: Welch materials ultimateXB-C<sub>18</sub> 柱 (4.6 mm × 150 mm, 5 μm, 美国 Welch 公司); SHY-2AS 水浴恒温振荡器; RE-2000A 型旋转蒸发仪。

草除灵 (benazolin-ethyl) 标准品 (纯度 95%) 和高效氟吡甲禾灵 (haloxyfop-R-methyl) 标准品 (纯度 92.1%), 均由农业部农药检定所提供; 流动相甲醇为色谱纯; 分析用甲醇及所用试剂均为分析纯。氨水质量分数为 25%~28%。

### 1.2 样品前处理方法

将去除植物根系和石块等的土壤样品混合均匀, 过 1.7 mm (10 目) 筛, 备用。准确称取土壤样品 20.0 g, 用 80 mL V(二氯甲烷): V(甲醇) = 9:1 的混合溶剂振荡提取 1 h, 抽滤, 用 20 mL 相同混合溶剂洗涤残渣和抽滤瓶 2 次, 合并滤液, 减压浓缩至近干, 用色谱醇甲醇定容至 5.0 mL, 待 HPLC 检测。

### 1.3 HPLC 检测条件

柱温 25 °C; 流动相为 V(甲醇): V(水) = 80:20; 流速 0.6 mL/min; 进样量 20 μL; 检测波长 225 nm; 保留时间: 草除灵约为 5.2 min, 高效氟吡甲禾灵约为 9.2 min。

### 1.4 标准曲线的绘制

采用甲醇配制质量浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1 mg/L 的草除灵和高效氟吡甲禾灵标准混合溶液, 按选定的色谱条件进行测定, 以进样质量浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

### 1.5 添加回收实验

在空白土壤样品中, 分别添加 5 mg/L 的草除灵和高效氟吡甲禾灵标准混合溶液, 添加水平分别为 0.05、0.5、1 mg/kg, 每水平重复 5 次, 按选定的方法进行样品前处理和 HPLC 检测, 测定添加回收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理方法的优化

根据“相似相溶”原理, 实验中分别采用乙腈、甲醇、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷和乙腈的混合溶液作为土壤样品的提取溶剂。结果发现, 当选用 V(二氯甲烷): V(甲醇) = 9:1 的混合溶剂时, 回收率较高, 且稳定, 故最终选用该混合溶剂作为土壤样品的提取剂。

### 2.2 HPLC 检测条件的选择

2.2.1 紫外检测波长的选择 通过二极管阵列检测器 (PDA) 扫描光谱图, 得到了草除灵的最大紫外吸收波长为 216 nm, 而高效氟吡甲禾灵的最大紫外吸收波长则为 225 nm。在实验过程中分别选择了 216、225、236 和 254 nm 作为测定波长, 结果发现, 选用 225 nm 为检测波长, 既兼顾了 2 种除草剂的检测灵敏度, 又能使杂质的紫外吸收较少, 故选择 225 nm 作为测定波长。

2.2.2 分离条件的优化 笔者考察了以不同比例的甲醇-水作为流动相 (60:40、70:30、80:20、85:15) 等度洗脱对 2 种除草剂峰形、分离度和分析时间等因素的影响。结果表明: 采用 V(甲醇): V(水) = 80:20 为流动相时, 草除灵和高效氟吡甲禾灵在出峰时间、峰形、灵敏度等方面均明显优于其他几个比例的流动相, 而且在实际样品分析时杂质干扰也较少, 定量较为准确。

### 2.3 线性关系

草除灵和高效氟吡甲禾灵的标准工作曲线方程

分别为  $Y = 167.98x - 2.6024$  ( $r = 0.9995$ ) 和  $Y = 75.218x - 0.0428$  ( $r = 0.9998$ )。表明在 0.02 ~ 1 mg/L 范围内,草除灵和高效氟吡甲禾灵的质量浓度与色谱峰面积呈良好的线性关系,相关系数均达 0.9995 以上,满足残留分析的要求。

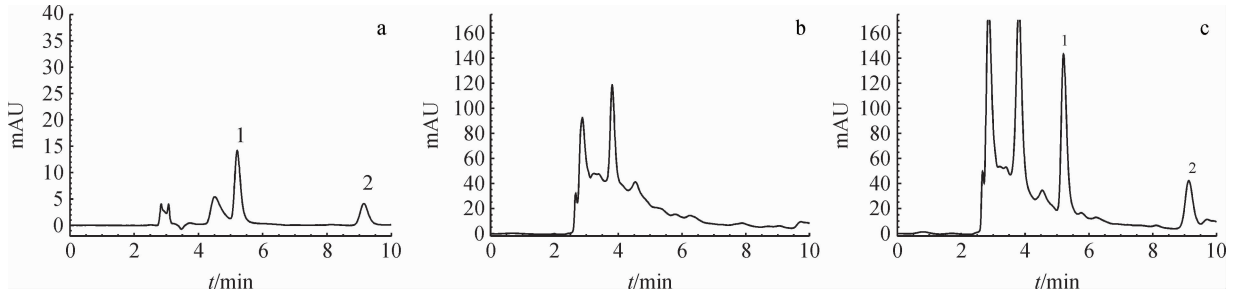
## 2.4 方法的准确度、精密度和定量限

添加回收实验结果见表 1。在选定的色谱条件下,草除灵和高效氟吡甲禾灵的最小检出量分别为 0.2 和 0.4 ng,其在土壤中的定量限均为 0.05 mg/kg。相关色谱图见图 1。

表 1 草除灵和高效氟吡甲禾灵在土壤中的添加回收率及相对标准偏差

Table 1 Average recovery and relative standard deviations of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl in soil

除草剂 Herbicides	添加水平 Fortified level/(mg/kg)	平均回收率 Average recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
草除灵 benazolin-ethyl	0.05	97.6	7.4
	0.5	94.7	7.8
	1	94.5	7.5
高效氟吡甲禾灵 haloxyfop-R-methyl	0.05	106.6	5.2
	0.5	91.2	8.8
	1	85.1	5.8



1. 草除灵 benazolin-ethyl; 2. 高效氟吡甲禾灵 haloxyfop-R-methyl

(a) 草除灵和高效氟吡甲禾灵的标准混合溶液(1 mg/L); (b) 土壤空白样品;

(c) 土壤添加草除灵和高效氟吡甲禾灵(1 mg/kg) 样品

(a) Benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl standard(1 mg/L); (b) Control blank soil sample;

(c) Soil fortified with benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl standard(1 mg/kg)

图 1 草除灵和高效氟吡甲禾灵的标准混合溶液及土壤中添加色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl standard mixture and its added samples in soils

## 3 结论

建立了采用高效液相色谱同时测定土壤中草除灵和高效氟吡甲禾灵残留量的分析方法,其前处理方法简单,不需要复杂的净化步骤,溶剂与样品用量少;分离效果好。该方法准确、快速。草除灵和高效氟吡甲禾灵在土壤中的最小检出量分别为 0.2 和 0.4 ng,定量限均为 0.05 mg/kg;其在土壤中的添加回收率在 85.1% ~ 106.6% 之间,相对标准偏差为 5.2% ~ 8.8%,符合农药残留分析的要求。

## 参考文献 (Reference):

[1] 李希平. 选择性除草剂-高特克[J]. 杂草科学, 1991(1): 23 -

24.

LI Xiping. Selective herbicides: Benazolin-ethyl [J]. *Weed Sci*, 1991(1): 23 - 24. (in Chinese)

[2] 徐强, 王述刚, 刘奎涛. 高效氟吡甲禾灵的合成[J]. 现代农药, 2009, 8(6): 18 - 20.

XU Qiang, WANG Shugang, LIU Quitao. Synthesis of R-(+)-haloxyfop-methyl [J]. *Mod Agrochem*, 2009, 8(6): 18 - 20. (in Chinese)

[3] 丁君, 于天丛, 张猛, 等. 草除灵与高效氟吡甲禾灵混用对稗草、牛繁缕防效研究[J]. 农药研究与应用, 2007, 11(6): 28 - 30.

DING Jun, YU Tiancong, ZHANG Meng, et al. Studies on the action of benazolin-ethyl and haloxyfop-R-methyl combinations against *Echinochloa crusgalli* and *Malachium aquaticum* [J]. *Agrochem Res Appl*, 2007, 11(6): 28 - 30. (in Chinese)

[4] 吴祥为, 张海云, 刘军, 等. 气相色谱法测定大豆·土壤中高效

- 氟吡甲禾灵[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(18): 9593-9594, 9605.
- WU Xiangwei, ZHANG Haiyun, LIU Jun, *et al.* Gas chromatographic determination of haloxyfop-R-methyl in soybean and soil[J]. *J Anhui Agric Sci*, 2010, 38(18): 9593-9594, 9605. (in Chinese)
- [5] 杨开莲, 谢承礼, 周岳明. 草除灵的气相色谱分析[J]. 云南化工, 2007, 34(1): 58-59.
- YANG Kailian, XIE Chengli, ZHOU Yueming. GC analysis of benazolin-ethyl[J]. *Yunnan Chem Tech*, 2007, 34(1): 58-59. (in Chinese)
- [6] 单正军, 朱忠林, 蔡道基. 高特克在油菜及土壤中的残留降解[J]. 农业环境保护, 1999(2): 59-61.
- SHAN Zhengjun, ZHU Zhonglin, CAI Daoji. The residue degradation of benazolin in rape and soil[J]. *Agro-Environ Prot*, 1999(2): 59-61. (in Chinese)
- [7] 魏翔. 草除灵的液相色谱分析[J]. 山东化工, 2003, 32(1): 30-32.
- WEI Xiang. Analysis of benazolin-ethyl by HPLC[J]. *Shandong Chem Ind*, 2003, 32(1): 30-32. (in Chinese)
- [8] 郭正元, 黄帆, 徐珍. 10% 精恶唑禾草灵· 氰氟草酯乳油在水稻上的残留动态[J]. 生态与农村环境学报, 2008, 24(1): 51-54.
- GUO Zhengyuan, HUANG Fan, XU Zhen. Residue dynamics of 10% fenoxaprop-*p*-ethyl·cyhalofop-butyl EC in rice[J]. *Ecol Rural Environ J*, 2008, 24(1): 51-54. (in Chinese)
- [9] 宁伟文, 刘海燕, 朱国维. 胺苯磺隆· 草除灵· 唑禾草灵悬浮剂液相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(4): 5-6.
- NING Weiwen, LIU Haiyan, ZHU Guowei. Analysis of ethametsulfuron + benazolin-ethyl + fenoxaprop-ethyl by HPLC[J]. *Pestic Sci Admin*, 2003, 24(4): 5-6. (in Chinese)
- [10] 邓德峰, 沈菁, 陈平. 胺苯· 草除· 精氟吡甲可湿性粉剂的测定: 整体化色谱柱的应用[J]. 现代科学仪器, 2007(5): 105-107.
- DENG Defeng, SHEN Jing, CHEN Ping. Determination of ethamesulfuron + benazolin-ethyl + haloxyfop-R-methyl by high performance liquid chromatography[J]. *Modern Scientific Inst*, 2007(5): 105-107. (in Chinese)
- [11] 苏建峰, 钟茂生, 张光军, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用测定葱属蔬菜中二甲噻菌胺和吡氟禾草灵残留量[J]. 应用化学, 2010, 27(5): 590-592.
- SU Jianfeng, ZHONG Maosheng, ZHANG Guangjun, *et al.* Determination of residual pyrimethanil and fluzifop-butyl in onion by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chin J Appl Chem*, 2010, 27(5): 590-592. (in Chinese)

(责任编辑: 金淑惠)

· 喜 讯 ·

## 《农药学学报》喜获“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”称号

2012 年末, 首届“中国最具国际影响力学术期刊”和“中国国际影响力优秀学术期刊”颁奖仪式暨《中国学术期刊影响因子年报 & 国际引证报告(2012 版)》发布会在北京国家会议中心隆重举行, 《农药学学报》荣获了“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”称号。

《中国学术期刊国际引证报告(2012 版)》是由中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)、中国科学文献计量评价研究中心及清华大学图书馆与美国汤森路透(Thomson Reuters)集团合作, 以 Web of Science(WOS)的 JCR 来源文献为引用统计源(包括 SCI 收录的 8 336 种科技类期刊和该数据库收录的会议论文)得出的 2011 年各学术期刊的计量指标; 同时, 按国际他引总频次(权重 2/3)和国际他引影响因子(权重 1/3)计算各期刊的影响力指标, 进行综合排序, 在备选的 3 533 种中国科技类期刊中最终遴选出了综合排名分别在前 5% 和前 5%~10% 的“2012 中国最具国际影响力学术期刊”和“中国国际影响力优秀学术期刊”各 175 种。

本次获奖的 350 种科技类期刊的总被引频次占全部备选科技期刊总被引频次的 70%, 平均影响因子是备选期刊平均影响因子的 7.4 倍, 且其中 70% 以上为中文期刊, 此外已被 SCI 收录的中国期刊中有近 1/5 未能入选, 表明我国已有一批非 SCI 收录期刊的国际影响力已达到或超过了 SCI 收录的中国期刊。另据 WOS 的 JCR 报告分析, 本次入选名单中非 SCI 收录期刊的总被引频次和影响因子高于 1 239 种 SCI 收录的国际期刊, 表明我国已有数百种科技期刊实际已经具有了相当的国际影响力。

《农药学学报》2011 年的复合影响因子为 1.183, 在所属的 177 种化学工程类期刊中排名第 4, 在 17 种植物保护类期刊中排名第 2; 国际他引影响因子为 0.109, 在 3 533 种备选期刊中排名第 256 位, 在入选的植保类期刊中排名第一。本次评选活动首次全面地对中国正式出版学术期刊的国际影响力进行了科学的统计分析, 对中国学术期刊的合理定位及进一步大幅提升国际影响力、加快中文期刊的国际化进程均具有重要意义。

《农药学学报》编辑部

2013 年 1 月