

· 监测技术 ·

高效液相色谱法测定稻田中丙草胺残留

罗俊凯¹, 黄雪¹, 杨丽华¹, 廖晔颖¹, 龚道新^{1,2*}

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 湖南 长沙 410128;

2. 湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

摘要: 用二氯甲烷提取稻田水和水稻植株样品中的丙草胺, 稻田土壤样品用二氯甲烷-甲醇混合溶剂(体积比为9:1)提取, 再用高效液相色谱仪测定。方法在0.02 mg/L~2.00 mg/L的范围内线性良好, 相关系数为0.999 8; 稻田水、土壤、水稻植株中丙草胺的检出限分别为0.001 mg/L、0.005 mg/kg、0.01 mg/kg; 对稻田水、土壤和水稻植株分别做3个浓度水平的加标回收试验, 重复5次, 平均回收率在75.5%~84.7%之间, 测定结果的相对标准偏差为2.0%~10.5%。

关键词: 丙草胺; 高效液相色谱法; 水质; 土壤; 水稻

中图分类号: O657.7⁺2

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)01-0032-03

Determination of Pretilachlor in Paddy Field by HPLC

LUO Jun-kai¹, HUANG Xue¹, YANG Li-hua¹, LIAO Ye-jie¹, GONG Dao-xin^{1,2*}

(1. College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China;

2. Institute of Agricultural Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha, Hunan 410128, China)

Abstract: Pretilachlor in paddy-field water and paddy rice samples were extracted with dichloromethane, while paddy-field soil samples were extracted with dichloromethane-methanol mixture (volume ratio is 9:1). The extracts were subsequently determined by high performance liquid chromatography. The results showed that the linearity of pretilachlor was favorable in a range between 0.02 mg/L and 2.00 mg/L, the correlation coefficient was 0.999 8. The detection limits of pretilachlor in paddy-field water, paddy-field soil and paddy rice were 0.001 mg/L, 0.005 mg/kg and 0.01 mg/kg, respectively. The spiked recovery test of three concentration levels were done in paddy-field water, paddy-field soil and paddy rice, and repeated five times. The average recovery rate ranged from 75.5% to 84.7%. The relative standard deviations were between 2.0% and 10.5%.

Key words: Pretilachlor; High performance liquid chromatography; Water quality; Soils; Paddy rice

丙草胺(Pretilachlor), 化学名称为2-氯-N-(1-甲基-2-甲氧乙基)-N-(2-乙基-6-甲基苯基)乙酰胺, 属2-氯化乙酰替苯胺类, 是具有高选择性的稻田专用芽前除草剂, 主要用于防除禾本科杂草。用于土壤处理时, 可防除稗草、异型莎草、牛毛毡、鸭舌草、窄叶泽泻等稻田杂草。

目前, 国内颜爱花等^[1]建立了丙草胺与异丙隆的混剂中有效成分的高效液相色谱分析方法; 张燕等^[2]建立了丙草胺水乳剂中有效成分的气相色谱分析方法; 陆梅等^[3]通过石油醚萃取和弗罗里硅土SPE小柱净化, 用高效液相色谱法测定水中4

种酰胺类除草剂, 丙草胺检出限达到0.005 mg/L; 侯红敏等^[4]用乙腈提取, 经浓缩, 柱层析净化, 采用毛细管气相色谱法(电子捕获检测器)测定丙草胺在稻田中的残留量。以上方法测定结果的重复

收稿日期: 2013-05-07; 修订日期: 2013-09-09

基金项目: 农业部农药残留研究基金资助项目(2010H218); 广西省南宁市专利新产品产业化重大科技专项基金资助项目(201106055D)

作者简介: 罗俊凯(1988—), 男, 四川内江人, 在读研究生, 研究方向为农药残留分析及环境污染物检测技术。

* 通讯作者: 龚道新 E-mail: gdx4910@163.com

性好,能够快速有效地对丙草胺进行定性定量分析。其他酰胺类除草剂如乙草胺、丁草胺、异丙草胺等^[5-11]有效成分的分析与残留量测定也有一些相关报道。今采用二氯甲烷提取稻田水和水稻植株样品中的丙草胺,稻田土壤样品用二氯甲烷-甲醇混合溶剂(体积比为9:1)提取,高效液相色谱法测定丙草胺,取得良好效果。该方法样品前处理步骤简单,测定结果重复性好,精密度准确度高,满足农药残留分析的要求^[12],为丙草胺在稻田环境中科学合理施用提供科学依据。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent Technologies 1260 Infinity 型高效液相色谱仪(配紫外检测器),美国安捷伦科技公司; TP-220A 型电子天平,湘仪天平仪器设备有限公司; KQ 3200 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司; CCA-20 型低温冷却水循环泵,巩义市予华仪器有限责任公司; SHY-2AS 型水浴恒温振荡器,江苏大地自动化仪器厂/环保设备厂; RE-2000A 型旋转浓缩仪,上海亚荣生化仪器厂; SHZ-D(III) 循环水式真空泵,浙江黄岩求精真空泵厂。

丙草胺标准品(纯度为96.3%),广西乐土生物有限公司。二氯甲烷、甲醇、无水硫酸钠、冰乙酸、氯化钠(分析纯),甲醇(色谱纯)。

1.2 样品前处理

准确量取稻田水样品 100 mL,置于 250 mL 分液漏斗中,加入 10 g 氯化钠和 3 滴冰乙酸,振荡使固体溶解并摇匀。再分别用 30 mL、30 mL、20 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并二氯甲烷萃取液,在旋转蒸发仪上浓缩近干,用甲醇定容至 5.0 mL,待测。

取稻田土壤,去除植物根系及砂砾等杂质,备用。准确称取稻田土壤试样 20.0 g,置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 50 mL 二氯甲烷-甲醇混合溶剂(体积比为 9:1),在恒温振荡器中振荡提取 30 min。用布氏漏斗减压抽滤,再用二氯甲烷洗涤残渣和抽滤瓶 2 次,每次 20 mL。合并滤液,在旋转蒸发仪上浓缩近干;用甲醇定容至 5.0 mL,待 HPLC 检测。

取水稻根部以上的植株,用刀切碎后混合,准确称取 10.0 g,置于 250 mL 具塞三角瓶中,加入 100 mL 二氯甲烷,于恒温振荡器中振荡提取 60 min。用布氏漏斗减压抽滤,再用二氯甲烷洗涤

残渣和抽滤瓶 2 次,每次 20 mL。合并滤液,在旋转蒸发仪上浓缩近干,用甲醇定容至 5.0 mL,待测。

1.3 标准溶液的配制

准确称取丙草胺标准品 0.051 9 g,用甲醇溶解,移入 100 mL 容量瓶中,超声处理 5 min,再用甲醇定容至刻度并摇匀,得到 500 mg/L 的丙草胺标准溶液。

1.4 色谱条件

液相色谱柱: 150 mm × 4.6 mm × 5.0 μm C₁₈ 色谱柱; 流动相: 甲醇-水(体积比为 75:25); 流动相流量: 0.5 mL/min; 检测波长: 220 nm; 柱温: 40 °C; 进样体积为 20 μL。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件优化

通过多次试验,比较冰乙酸、氨水、甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚、丙酮、乙腈等溶剂对稻田水、土壤和水稻植株的提取净化效果。结果表明,加入少许冰乙酸,二氯甲烷对稻田水的提取能达到较好的效果;用二氯甲烷-甲醇混合溶剂(体积比为 9:1)直接对稻田土壤进行提取,少量甲醇的加入对提取效果有一定的促进作用,使回收率达到理想效果;因水稻植株样品体积大,为了充分提取水稻植株上残留的丙草胺,混合溶剂的加入必须淹没样品,振荡时间也相应加长。

比较不同提取时间对稻田土壤和水稻植株提取效果的影响。结果表明,无论低浓度还是高浓度加标回收试验,振荡时间为 30 min 时对水稻土壤提取的效果最好,水稻植株则需长达 60 min 的振荡时间,才能完全提取丙草胺,不需要因丙草胺浓度增加而延长提取时间。

2.2 工作曲线的绘制

将 500 mg/L 的丙草胺标准溶液采用梯度稀释法配制成 0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 的标准系列,在上述条件下测定,并以质量浓度为横坐标,对应的色谱峰面积为纵坐标绘制丙草胺的工作曲线。经统计分析,丙草胺在 0.02 mg/L ~ 2.00 mg/L 范围内线性良好,回归方程 $y = 80.756x - 1.246$,相关系数 r 为 0.999 8。

2.3 方法效能验证

在选定的液相色谱检测条件和样品处理方法

下,空白加标按信噪比 $S/N = 10$ 计算检出限,得到丙草胺在稻田水、土壤和水稻植株中的检出限分别为 0.001 mg/L 、 0.005 mg/kg 和 0.01 mg/kg 。

分别对稻田水、土壤和水稻植株的空白样品进行 3 个浓度水平的加标回收试验,每个浓度水平重

复试验 5 次,结果见表 1。由表 1 可知,丙草胺在稻田水、土壤和水稻植株中的平均回收率在 $75.5\% \sim 84.7\%$ 之间,RSD 为 $2.0\% \sim 10.5\%$ 。稻田土壤空白样品和空白加标样(加标量 0.05 mg/kg)的丙草胺色谱峰见图 1(a)(b)。

表 1 稻田水、土壤和水稻植株的加标回收试验结果

Table 1 Recoveries and RSD of paddy water, soil and rice plant

样品名称	加标量 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%						标准偏差 $s/\%$	RSD $r/\%$
		1	2	3	4	5	平均		
稻田水	$0.05^{\text{①}}$	71.3	75.3	78.1	77.6	75.0	75.5	2.70	3.6
	$0.50^{\text{①}}$	79.7	78.3	74.9	77.5	73.8	76.8	2.44	3.2
	$1.00^{\text{①}}$	83.0	80.3	81.4	78.7	81.2	80.9	1.58	2.0
稻田土壤	0.05	87.9	89.3	83.7	82.2	80.2	84.7	3.84	4.5
	0.50	82.6	87.9	79.8	81.2	83.7	83.0	3.09	3.7
	1.00	85.9	77.0	75.3	75.0	81.8	79.0	4.72	6.0
水稻植株	0.05	91.3	75.4	78.3	79.7	87.0	82.3	6.59	8.0
	0.50	75.4	74.5	70.0	85.4	89.9	79.0	8.28	10.5
	1.00	79.3	72.5	70.8	85.3	76.9	77.0	5.76	7.5

①表示单位为 mg/L 。

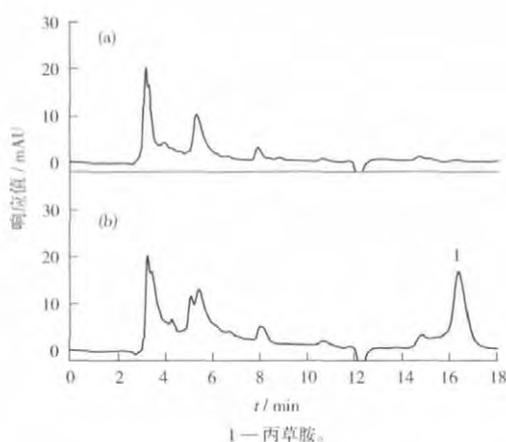


图 1 稻田土壤空白样品 (a) 和空白加标样品 (b) 的 HPLC 色谱峰

Fig. 1 Paddy soil blank sample (a) and blank spiked samples (b) HPLC peaks

3 结语

用高效液相色谱法测定丙草胺,虽然检测波长偏小,杂质组分的吸收较强,杂质峰较多,但是丙草胺与样品中杂质能够较好的分离,且各组分峰形良好。该方法的灵敏度、准确度和精密度均符合农药残留量分析测定的技术要求,且样品的前处理方法简单,测定耗时短,是一种较为理想的测定丙草胺在稻田中残留量的方法。

[参考文献]

- [1] 颜爱花,邓志博,张强,等.丙草胺·异丙隆 60%可湿性粉剂的高效液相色谱法分析[J].农药科学与管理,2008,29(6):2-5.
- [2] 张燕,李洁,邓继珠.500 g/L 丙草胺水乳剂的气相色谱分析[J].现代农药,2008,7(6):32-33.
- [3] 陆梅,丁长春.高效液相色谱法测定水中 4 种酰胺类除草剂[J].环境监测管理与技术,2007,19(3):35-36.
- [4] 侯红敏,刘惠敏,吴萍.丙草胺在稻田生态系统中的残留分析方法[J].现代农药,2011,10(3):36-38.
- [5] 王岩,高锦枫,张浩,等.异丙草胺在大豆和土壤中的残留动态研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1776-1779.
- [6] 陈小军,程东美,徐汉虹,等.丁草胺在水稻上的降解动态与残留分析[J].华中农业大学学报,2009,28(3):286-290.
- [7] 徐浩.油菜及土壤中乙草胺的残留研究[J].浙江农业科学,2008(6):745-747.
- [8] 安琼,路永明,倪骏,等.水田土壤中除草剂丁草胺残留的测试方法及其应用[J].土壤,2000(2):107-111.
- [9] 徐浩然,杨仁斌,廖海玉,等.高效液相色谱法测定土壤中阿维菌素残留[J].环境监测管理与技术,2011,23(1):51-53.
- [10] 王钟,杨仁斌,李欢,等.高效液相色谱法测定柑橘及橘园土壤中乙撑硫脲残留[J].环境监测管理与技术,2008,20(5):30-32.
- [11] 刘双双,杨仁斌,傅强,等.高效液相色谱法测定稻米和稻田水土中多菌灵残留[J].环境监测管理与技术,2012,24(5):49-52.
- [12] 张志恒.农药合理使用规范和最高残留限量标准[M].北京:化学工业出版社,2007:212.