

## 20.8%氟胺·烯禾啉乳油高效液相色谱分析

王玉萍,于福利,雷琪,王旭

(陕西省农药管理检定所,西安 710003)

**摘要:**[目的]建立一种同时分析氟磺胺草醚和烯禾啉的高效液相色谱法。[方法]采用反相高效液相色谱法,以甲醇、水和磷酸为流动相,使用C<sub>18</sub>色谱柱和二极阵列检测器,在280 nm波长下对试样中的氟磺胺草醚和烯禾啉进行分离和定量分析。[结果]氟磺胺草醚和烯禾啉的线性相关系数分别为0.9999、1.0000;标准偏差为0.067、0.061;变异系数为0.532%、0.727%;平均回收率为99.89%、99.69%。[结论]方法操作简单、快速、准确,适用于氟胺·烯禾啉乳油样品的定性和定量分析。

**关键词:**氟磺胺草醚;烯禾啉;高效液相色谱;分析

中图分类号:TQ450.7 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2011)12-0897-02

## Determination of Fomesafen · Sethoxydim 20.8% EC by HPLC

WANG Yu-ping, YU Fu-li, LEI Qi, WANG Xu

(Institute for the Control of Agrochemical of Shaanxi Province, Xi'an 710003, China)

**Abstract:** [Aims] A HPLC method was developed for the quantitative determination of fomesafen · sethoxydim EC.

[Methods] The sample was separated and analyzed quantitatively on C<sub>18</sub> column and DAD detector at 280 nm wavelength using methanol, water and phosphoric acid as mobile phase by reverse phase HPLC. [Results] The results showed that the linear correlation coefficients of fomesafen and sethoxydim were 0.9999 and 1.0000, the standard deviations were 0.067 and 0.061, the variation coefficients were 0.532 and 0.727%, the average recoveries were 99.89 and 99.69% respectively.

[Conclusions] The method was simple, rapid, accurate and suitable for the qualitative and quantitative analysis of fomesafen · sethoxydim EC sample.

**Key words:** fomesafen; sethoxydim; HPLC; analysis

氟磺胺草醚(fomesafen)是一种具有高度选择性的大豆、花生田苗后除草剂,能有效防除阔叶杂草和香附子,对禾本科杂草也有一定防效。烯禾啉(sethoxydim)是环己烯酮类除草剂,具有很强的选择性和内吸传导性,能被禾本科杂草茎叶迅速吸收,并传导至顶端和节间分生组织,使细胞分裂破坏致死。可用于大豆、棉花、油菜、花生、马铃薯、甜菜、向日葵、亚麻等作物及果园,防除稗草、野燕麦、狗尾草、看麦娘、马唐、牛筋草等,对阔叶杂草无效。氟磺胺草醚和烯禾啉复配防效显著高于单剂,扩大了防治范围,对田间杂草具有良好的防除效果,并且大幅减少了施用剂量,减缓了抗性的产生。目前氟磺胺草醚和烯禾啉单剂的液相色谱检测方法均有报道<sup>[1-2]</sup>,但氟胺·烯禾啉复配制剂的分析方法未见报道。本文采用高效液相色谱法,使用反相C<sub>18</sub>柱对试样中的氟磺胺草醚和烯禾啉进行定量分析,取得了很好的效果。该方法操作简便、快速,分离效果好,准确度和精密度均能达到定量分析的要求,可作为企业生产过程质量控制和质检机构质量检测的参考方法。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和溶液

甲醇:色谱纯;水:二次重蒸馏;磷酸:分析纯;氟磺胺

草醚标准品:≥98.0%;烯禾啉标准品:≥98.0%;20.8%氟胺·烯禾啉乳油(12.5%氟磺胺草醚+8.3%烯禾啉,陕西上格之路生物科学有限公司提供)。

#### 1.2 仪器

高效液相色谱仪:Agilent 1100,具有二极管阵列检测器和自动进样器,色谱工作站;色谱柱:Kromasil C<sub>18</sub>(250 mm × 4.6 mm)不锈钢色谱柱;过滤器:滤膜孔径约0.45 μm。

#### 1.3 操作条件

流动相:甲醇-水-磷酸(体积比80:20:0.2);流量:1.0 mL/min;柱温:30℃;检测波长:280 nm;进样体积:5.0 μL;保留时间:氟磺胺草醚约4.6 min、烯禾啉约14.9 min(见图1、2)。

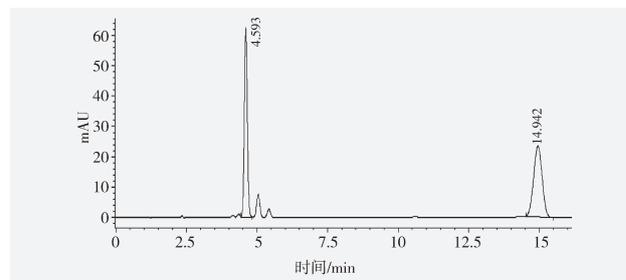


图1 氟磺胺草醚和烯禾啉标准品液相色谱图

收稿日期:2011-04-07,修返日期:2011-09-01

作者简介:王玉萍(1985—),女,陕西渭南人,主要从事农药质量与残留检测工作。Tel:029-87337703, E-mail:icasxbx@yahoo.com.cn。

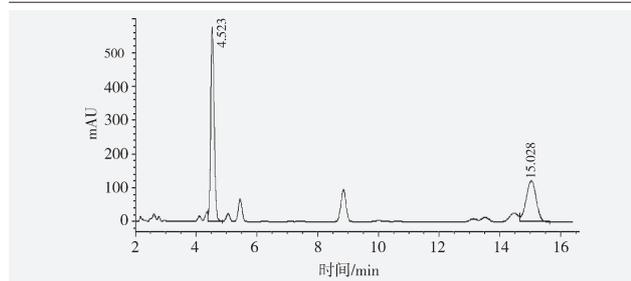


图2 20.8%氟磺胺·烯禾啉乳液液相色谱图

## 1.4 测定步骤

### 1.4.1 标样溶液的配制

称取氟磺胺草醚标样0.05 g(精确至0.0002 g),烯禾啉标样0.05 g(精确至0.0002 g)置于同一100 mL容量瓶中,加入甲醇超声溶解并稀释至刻度,静置备用。

### 1.4.2 试样溶液的配制

称取0.6 g试样(精确0.0002 g),置于100 mL容量瓶中,加入甲醇超声溶解并稀释至刻度,静置,过滤,备用。

### 1.4.3 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,待各针相对响应值变化小于1.5%时,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样测定。

### 1.4.4 计算

将测得的2针试样溶液及试样溶液前后2针标样溶液中氟磺胺草醚(或烯禾啉)的峰面积值分别进行平均,按式(1)计算其质量分数(X)。

$$X = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \quad (1)$$

式中:  $A_1$ 为标样溶液中氟磺胺草醚(或烯禾啉)峰面积平均值

$A_2$ 为试样溶液中氟磺胺草醚(或烯禾啉)峰面积平均值

$m_1$ 为标样的质量(g)

$m_2$ 为试样的质量(g)

$P$ 为标样中氟磺胺草醚(或烯禾啉)的质量分数(%)

## 2 结果分析

### 2.1 色谱条件的选择

直接选用甲醇、水作流动相,氟磺胺草醚拖尾,加入少量磷酸调节流动相后,氟磺胺草醚和烯禾啉的峰形对称,保留时间适中,分离效果较好。

### 2.2 流动相比比例的选择

开始选用甲醇-水-磷酸体积比60:40:0.2,烯禾啉保留时间太长,选用甲醇-水-磷酸体积比80:20:0.2为流动相,当流速为1.0 mL/min时,氟磺胺草醚、烯禾啉能很好分离,峰形对称,基线平稳,且分析时间缩短,提高了工作效率。

### 2.3 检测波长的选择

通过Agilent 1100高效液相色谱仪的光谱数据采集功能,经紫外光谱扫描氟磺胺草醚在260~320 nm有很好的吸

收,烯禾啉在240~300 nm有很好的吸收,兼顾两者,因此采用280 nm作为检测波长(见图3、4)。

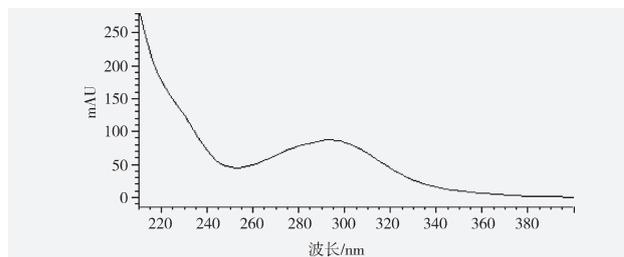


图3 氟磺胺草醚紫外吸收图

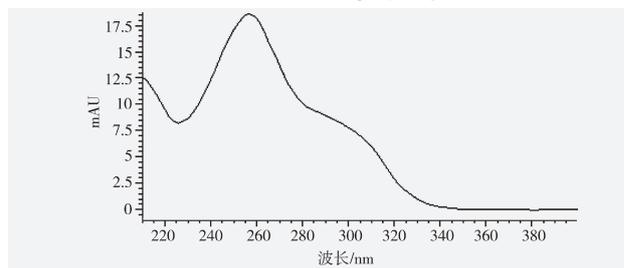


图4 烯禾啉紫外吸收图

## 2.4 线性关系的测定

用移液管准确移取1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL标准溶液于10 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度摇匀后备用,按上述条件进行测定,以进样浓度为横坐标、峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得线性方程:氟磺胺草醚 $y=4616.3x+3.985$ ,相关系数为0.9999,烯禾啉 $y=4859.2x+3.6883$ ,相关系数为1.0000。

## 2.5 方法精密度的测定

按上述色谱操作条件对同一样品平行测定5次,氟磺胺草醚和烯禾啉的标准偏差分别为0.067、0.061;变异系数为0.53%、0.73%(见表1)。

表1 分析方法的精密度测定结果

编号	平均值/%	标准偏差	变异系数/%
氟磺胺草醚	12.60	0.067	0.532
烯禾啉	8.39	0.061	0.727

## 2.6 方法准确度的测定

在已知含量的样品中添加不同质量的标准品,在上述色谱操作条件下进行测定,氟磺胺草醚的平均回收率为99.89%,烯禾啉的平均回收率为99.69%(见表2)。

表2 分析方法的准确度测定结果

有效成分	编号	理论值/mg	实测值/mg	回收率/%	平均回收率/%
氟磺胺草醚	1	30.19	30.24	100.16	99.89
	2	30.84	30.71	99.58	
	3	30.66	30.58	99.74	
	4	30.75	30.64	99.64	
	5	30.41	30.51	100.33	
烯禾啉	1	20.56	20.58	100.10	99.69
	2	20.46	20.57	100.54	
	3	20.71	20.61	99.52	
	4	20.55	20.41	99.32	
	5	20.47	20.26	98.97	

(下转第908页)

土壤中氯吡嘧磺隆残留量全部低于0.1 mg/kg。氯吡嘧磺隆在玉米植株、籽粒和土壤中的最终残留结果见表2。玉米和土壤对照样品中的氯吡嘧磺隆均未检出。

表2 氯吡嘧磺隆在玉米中最终残留试验结果

试验年份	试验地点	施药剂量/ (g a.i.·hm <sup>-2</sup> )	施药次数	平均残留量/(mg·kg <sup>-1</sup> )		
				籽粒	植株	土壤
2009	郑州	45	1	未检出	未检出	3.16 × 10 <sup>-3</sup>
		67.5	1	未检出	未检出	4.02 × 10 <sup>-3</sup>
	南京	45	1	未检出	未检出	未检出
67.5		1	未检出	未检出	未检出	
2010	郑州	45	1	未检出	未检出	未检出
		67.5	1	未检出	未检出	未检出
	南京	45	1	未检出	未检出	未检出
		67.5	1	未检出	未检出	未检出

### 3 讨论

氯吡嘧磺隆在玉米植株上的残留消解半衰期:郑州0.93~0.97 d,南京0.78~0.96 d。氯吡嘧磺隆在试验地土壤中残留消解半衰期:郑州8.15~16.90 d,南京7.00~9.24 d。结果显示:说明该药为易降解性农药,且在玉米植株中消解速率比在土壤中的消解速率快。

玉米籽粒和植株中氯吡嘧磺隆的残留量均为未检出,部分土壤中有微量检出,分析原因可能有以下几点:1)磺酰脲类除草剂在环境中降解较快,残留期短;2)氯吡嘧磺隆施药时玉米粒没有形成,残留量较低;3)氯吡嘧磺隆施药时,玉米植株已经部分覆盖地面,土壤着药量较少,残留量相应较低。

目前,美国规定氯吡嘧磺隆在田间玉米草料、甜玉米草料中的最大残留限量均为0.2 mg/kg;田间玉米干草及秣草、玉米干草及秣草、甜玉米草料或秣草中的最大残留限量均为0.8 mg/kg、甜玉米粒和去壳玉米棒、玉米谷物中的最大残留限量均为0.05 mg/kg;澳大利亚、日本、新西兰规定

氯吡嘧磺隆在玉米(玉蜀黍)中的最大残留限量分别为0.05、0.1、0.01 mg/kg,我国尚未规定氯吡嘧磺隆在玉米中的最大残留限量。2009—2010年在郑州市和南京市的残留试验结果:75%氯吡嘧磺隆水分散剂,用药量45~67.5 g a.i./hm<sup>2</sup>,玉米苗后3~5叶期施药1次,收获期采样,检测的玉米粒、玉米植株及土壤中氯吡嘧磺隆的残留量均低于0.1 mg/kg。故拟推荐我国氯吡嘧磺隆在玉米和玉米秸秆上的最大残留限量为0.1 mg/kg。

### 参考文献:

- [1] 杨君娜. 美国公布除草剂氯吡嘧磺隆在多种食品中的限量[J]. 农产品加工业, 2011(1): 36-37.
- [2] 中华人民共和国农业部. NY/T 788—2004. 农药残留试验准则[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [3] 陈锡岭, 李广领, 孔凡彬, 等. 磺酰脲类除草剂对玉米的安全性及在土壤中降解动态研究[J]. 河南农业科学, 2005(5): 42-45.
- [4] 周平勇, 占春瑞, 李海燕, 等. 高效液相色谱-质谱联用法测定茶叶30种磺酰脲类除草剂的残留量[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46: 292-299.
- [5] 祁彦, 张新忠, 占春瑞, 等. 高效液相色谱法测定大豆中磺酰脲类除草剂的残留[J]. 农药, 2005, 44(2): 76-78.
- [6] 金雁, 姚家彪, 赵颖, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中磺酰脲类除草剂多残留量的研究[J]. 检验检疫科学, 2008(6): 7-10.
- [7] 隋凯, 李军, 卫锋, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时检测大米中12种磺酰脲类除草剂的残留[J]. 色谱, 2006, 24(2): 152-156.
- [8] 吴艳娇, 付旭维, 杨红. 磺酰脲类除草剂在水、土壤及小麦中分析的前处理方法研究[J]. 分析科学学报, 2010, 26(5): 517-520.
- [9] 俞幼芬, 高巍, 耿宁, 等. 液相色谱法同时测定13种磺酰脲类除草剂[J]. 农药, 2009, 48(11): 811-813.
- [10] 胡开峰, 孙涛, 刘圣红, 等. 土壤中13种磺酰脲类除草剂多残留的超高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(11): 1216-1220.
- [11] 丁菲, 李范珠, 储晓刚, 等. 玉米中9种磺酰脲类除草剂的超高效液相色谱-串联质谱法同时测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 53-57.

责任编辑: 李新

(上接第898页)

### 3 结论

实验结果表明:本方法同时测定20.8%氟胺·烯禾啉乳油中的2种有效成分具有分离效果好、准确度和精密度高、分析时间短、操作简便等特点,符合定量分析要求,是一种高效、快速、准确的分析方法。

### 参考文献:

- [1] 高晓辉, 咎艳坤, 苗革新, 等. GB 22169—2008. 氟磺胺草醚水剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 李兰春, 张强, 胡敏, 等. 高效液相色谱法定量分析烯禾啉[J]. 化工中间体, 2009(5): 54-56.

责任编辑: 李新

## 2012—2016年专利过期农药品种揭晓

Agrow在最新出版的报告《Agrow最新非专利农药(2012年版)》中揭晓了未来5年内(2012—2016年)专利到期的农药原药。包括11个除草剂, 14个杀菌剂, 15个杀虫剂。

具体有除草剂: 双环磺草酮、二甲吩草胺、四唑草胺、甲酰氨基嘧磺隆、甲基磺隆钠盐、异噁唑草酮、甲基二磺隆、环氧嘧磺隆、噁嗪草酮、啶啉草醚、三氟啶磺隆; 杀菌剂: 苯噻菌胺、啶酰菌胺、cyflufenamid、醚菌胺、噻唑菌胺、氟唑菌酯、肟醚菌胺、吡唑菌胺、丙氧喹啉、丙硫菌唑、吡唑醚菌酯、硅噻菌胺、硅氟唑、苯酰菌胺; 杀虫剂: 联苯肼酯、双三氟虫脲、环虫酰肼、氟啶脲、吡虫啉、乙螨唑、氟啶虫酰胺、茚虫威、氟虱虫脲、甲氧虫酰肼、三氟甲吡醚、螺螨酯、spiromesifen、螺虫乙酯、噻虫嗪。(ZP)