

新磺酰脲除草剂单啞磺隆的 Φφ∂Π 分析 及其在土壤中吸附性能研究

胡继业s 范志金s 钱传范

o 中国农业大学 农业部农药化学及农药使用技术重点开放实验室s 北京 xiaaxZA

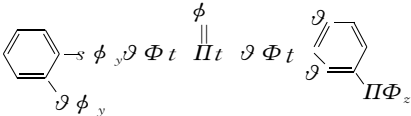
摘 要H 研究了利用高效液相色谱仪测定单啞磺隆的残留分析方法.结果表明s 用yBv11 ×AuΓ11 不锈钢φPsBμ1 球形硅胶填料色谱柱,甲醇:水KBε:ΔΔ 为流动相,水相用磷酸调,ΦKzρxviE1 ∂•1χ2[—] 的流速,紫外检测波长yBA21,能较好的将单啞磺隆与样本杂质分开.选择了z 种不同类型的土壤即东北黑土、山东土、江西红土对单啞磺隆的吸附行为进行了研究,用平衡法测得了它们的吸附常数,给出了吸附等温线,并对结果进行了讨论.

关键词H 单啞磺隆Θ 高效液相色谱分析Θ 土壤Θ 吸附

中图分类号Hεxzxx 文献标识码HE 文章编号Hxiaav—wyΓΔo yuaxpux —axxy —ax

Pσs61χ2ξsχ323τϵ323790τ9632∂σ1s90τ323096σξΦσ6oχπχρσo3Φφ∂Πξ2ρX7Ξρ73648χ32χ2s3χΦβΨμσσsTΞ∂ηφχφξsκXE∂Πφ9ξ2μξ2
oΠφξξΞv6χπ90896ξ0β2χ0σ67χ3sΩσ3∂ξo36ξs3633τφσ78χπχρσΠφσ1χ863ξ2ρΞ440χπξsχ2ασπφ2303v33τϵχ2χ8633τΞv6χπ90896σsOσχφξv xiaaxZA Πφξξφ
Ξo786ξπs:αφσξ2ξ038χξ01σsφ3ρ3τϵ323790τ96326σ7χρ9σχ273χo36σ0σ67σρ4φξ7σ—φχvφ4σ6τ361ξ2πσ0χ59χρπφ63—1ξs3v6ξ4φsoφφ—Φφ∂Πp1ξ7σ78ξo0χφσρuΞπ309123τ78ξχ20σ7778σσ4ξπωσρ1χφφφPsBμ1s1χφyBv111×AuΓ111ξ798χχσρuαφσ34σ6ξsχ324ξ0ξ1σsσ671σ6σ348χ1χσρξ7H13oχσ4φξ7σs1σsφξ230v1ξsσ6o4ΦKzsBε:ΔΔsovovpsτ016ξsσwE1∂•1χ2[—]sξβγσσσπsχ321χφφ1ξ0σoσ2v8φ3τyBA21uXξρρξχ32sξ789ρ3328φσξρ73648χ323τϵ323790τ9632χ28φσσρχξτσ6σ28ωξρ73τ73χo1ξ74σ6τ361σρuΞρ73648χ32χ38φσ6171σ6σ3o8ξχ2σρ97χ2v
oξsπφσ59χχo6χ61ξ2ρξρ73648χ32π3σττχξσ2871σ6σπξ0π90ξsσρuαφσπ314ξ6χ3323τ8φσ6σ790871ξ7vχ0σ2u
Ωσs136ρ7H1323790τ9632ΘΦφ∂ΠΘ73χΘξρ73648χ32

磺酰脲除草剂是随着农业生产发展的需要应运而生的一类新型除草剂。单啞磺隆是由南开大学元素有机化学研究所研究创制的超高效磺酰脲类除草剂。商品名称麦谷宁,试验代号ZyEyB,化学名称y—硝基—∂—θyn—oAn—甲基嘧啶基κc 苯磺酰脲,其结构式为:



该农药主要防治小麦田里的播娘蒿、齐菜、麦节草等杂草。作用机制在Ξ∂s 酶。单啞磺隆是我国独自开发研制的超高效磺酰脲类除草剂,其残留分析研究,国内外均没有文献报道。本试验建立了该药在土

壤中的残留分析方法,并用此方法对该药在z 种不同土壤中的吸附规律进行了研究。农药进入土壤后,首先与土壤发生吸附作用,它影响农药在土壤中的移动和挥发,也影响农药在土壤中的活性和降解过程,它是评价农药环境行为的一个重要指标。

x 材料和方法

xw 主要供试材料与仪器

xwxw 土壤

将采自东北的黑土、山东土、江西红土自然风干,过Γw 目筛供实验,并测定其理化性质,见表x。

表x 供试土壤的基本性质

$\alpha\xi o0\sigma x\alpha\varphi\sigma_{4634}\sigma68\chi\sigma_{73\tau8}\varphi\sigma_{73\chi8}\sigma_{78}\sigma\rho$				
土样	$\textcolor{violet}{\Phi}$	有机质含量 $o\phi\phi Y\rho/\%$	阳离子交换量 $\Pi\Sigma\Pi,\kappa_{130}\cdot\omega\omega^{-x}$	土壤质地
东北黑土	ΓuZZ	$AuByE$	$zzuAA$	粘壤土
山东土	ΓuA	$xyyx$	$xyuZA$	沙质粘壤土
江西红土	$\Gamma u\gamma w$	$xw\Delta Z$	ΓuZ	粘土

收稿日期: yxiaav—wA—wy

基金项目: 国家自然科学基金资助项目o yZEyuBεp

作者简介: 胡继业oxZIT—p,女,现为莱阳农学院植保系副教授s

范志金现工作单位为南开大学元素有机化学研究所。

$xxyy$ 试剂

单噻磺隆标样($ZZuA\%$), $xw\%$ 单噻磺隆可湿性粉剂,南开大学提供。

丙酮,二氯甲烷,石油醚,无水硫酸钠,无水氯化钙,磷酸,以上试剂均为分析纯。

甲醇、水重蒸后使用。

xwx 仪器设备

$\gamma Xs\alpha EBBaw$ 高效液相色谱仪, $\beta\gamma -y\tau w$ 紫外可变波长检测器, $\gamma\xi^6\xi^2$ 公司。

$OTs\Delta BxwE(\Phi)$ 色谱数据处理器,北京分析仪器厂。

$s\varphi\xi\omega\sigma^6\epsilon -\delta x$ 振荡器,日本。

旋转蒸发仪,德国 $O\beta\Pi\Phi X_{Q^{38}\xi^6\xi^{136}Q} -xA$ 。

$\phi\Phi s -yB$ 型 Φ 计,上海精科雷磁。

电子天平 $\omega w\tau aavxv\rho$ 。

分液漏斗及各种玻璃仪器

xyy 单噻磺隆的 $\Phi\phi\partial\Pi$ 分析方法

xyw 单噻磺隆的 $\Phi\phi\partial\Pi$ 操作条件

色谱柱 $yBv^{11}\times Au\Gamma^{11}$ 不锈钢 $\phi Ps B_{\mu}^{11}$ 球型硅胶填料色谱柱。

紫外检测器,波长 yBA^{21} 。

流动相: 甲醇 v 水 $KBzv\Delta\omega$ 其中水用磷酸调 $\Phi Kz\rho$ 。

流速 $wiE^{1\partial}\cdot^{1}\chi^2^{-x}$, 柱温 $Aw^{\circ}C$, 纸速 $y\iota B^{11}\cdot^{1}\chi^2^{-x}$, 灵敏度 $wiwyE^9\cdot^{1}\gamma^{-x}$, 衰减 w ; 进样体积 $yw_{\mu}\partial$ 。

$xyyy$ 单噻磺隆标准溶液的配制

准确称取 $wiwywxv$ 单噻磺隆标样,置于 $xav^{1\partial}$ 容量瓶中,用甲醇:氨水 $Kx:x$ 的混合液 o 其中氨水的浓度为 $wiy^{130}\cdot\partial^{-x}\rho$ 溶解 s 定容 s 摇匀得 $yav^{1v}\cdot\partial^{-x}$ 的单噻磺隆标准溶液备用。将上述单噻磺隆的标准液稀释成 Γ 个浓度梯度 $wiB_{xw}x\iota B_{yw}$ 、 $y\iota B$ 、 $Bw^{1v}\cdot\partial^{-x}$,按上述操作条件进行测定得出相应的峰面积(表 y)。

xw 土壤平衡吸附试验

研究农药在土壤中吸附性能的方法有平衡法和土壤柱法^[9]。土壤柱法虽然能较好、真实地反映农药施入土壤表面的吸附性能,但由于难以控制农药加入

土壤后淋溶水的速度而产生较大的差异。平衡法简单可行,本试验使用此法。

实验所用水土比为东北土样 $xw:x$; 江西土样 $B:x$; 山东土样 $B:x$ 。

在 $yBv^{1\partial}$ 具塞玻璃瓶中加入一定量单噻磺隆丙酮标准溶液,吹干。按实验所用的水土比加入 xw 土壤样品和相应的 $wiwx^{130}\cdot\partial^{-x}E\Phi$ 二次蒸馏水溶液,将瓶塞紧,摇匀,放在恒温振荡器上在 $zw^{\circ}C$ 振荡 $x\Gamma\varphi^{9x}s$ 将土壤悬浮液转移到离心管中,以 $A\tau av^{6\cdot^{1}\chi^2^{-x}}$ 的速度离心 $xB^{1}\chi^2$,吸上清液。取一定量的平衡水溶液,用磷酸酸化至 ΦKz ,用 $z\times zw^{1\partial}$ 二氯甲烷萃取,萃取液经无水硫酸钠干燥后,于旋转蒸发仪中浓缩至微干,然后用氮气吹干。用甲醇:氨水 $Kx:xw$ 其中氨水的浓度为 $wiy^{130}\cdot\partial^{-x}\rho$ 的溶液定容到 $y^{1\partial}$,供 $\Phi\phi\partial\Pi$ 分析。每个实验设 A 个浓度梯度,至少重复 x 次。

y 结果与讨论

yw 色谱条件的选择

在 $yav-Aav^{21}$ 范围内对单噻磺隆的甲醇溶液进行扫描,单噻磺隆在 yBA^{21} 有较强吸收,故选择了 yBA^{21} 作为检测波长。选择甲醇:水 $KBz:AD$ 水用磷酸调 ΦKz) 作流动相,流速 $KwiE^{1\partial}\cdot^{1}\chi^2^{-x}$,单噻磺隆能很好得到分离,无干扰,基线平稳,峰型对称。

yyy 单噻磺隆标准曲线的制作

以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标作图 x ,回归方程 $s KyBwx\Gamma^2 -xx\Delta iEA,^{6y}KwiZZ\Delta B$

yw 方法的线性相关与灵敏度

该方法的相关性好, $^{6y}KwiZZ\Delta B$; 灵敏度高,最低检出限量 A^{2v} 。

$y\iota A$ 土壤平衡吸附试验结果分析

农药在土壤中的吸附行为,一般可用 $T^6\sigma^{92}\rho/\tau\varphi$

表 y 进样量与峰面积的关系

$$\alpha\xi^0\sigma y_{Q\sigma}\xi^8\chi^{27}\varphi\chi_{10}\sigma^{81}\sigma\sigma^2_{4}\sigma\xi\omega\xi^6\sigma\xi^7\xi^2\rho$$

$$\chi^2\phi\sigma\pi\sigma\rho^7\xi^{140}\sigma\xi^{1392873\tau}1323790\tau9632$$

浓度/ $v\cdot\partial^{-x}$	$w\iota B$	xw	$x\iota B$	yw	$y\iota B$	Bw
进样量/ v	xw	yw	zw	Aw	Bv	xav
峰面积	$x\Delta\iota B$	$zIE\iota B$	$BZE\iota B$	$EIT\iota B$	$x\gamma\iota\Gamma$	$yAvB$

图 x 单噻磺隆标准曲线

$$T\eta^{96}\sigma x_{\alpha}\varphi\sigma^{59}\xi^{28}\xi^8\chi^6\sigma^{78}\xi^2\rho\xi^6\rho\rho^{960}\sigma^{3\tau}1323790\tau9632$$

吸附等温方程式表示, $\Pi_i K \Omega_\rho \Pi_{\sigma_s} x v^2$, 式中 $H\Pi_i$ 为平衡时吸附在土壤粒子上的农药浓度($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Π_{σ_s} 为平衡时土壤溶液中农药的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Ω_ρ 为吸附常数, K 为经验常数。 $\Omega_\rho \chi \pi \varphi \tau \tau$ 确认, 当平衡溶液农药的浓度低于 $x v^{-B_{1-30}} \cdot \partial^{-x}$ 或低于农药水溶解度的一半时, $x v^2 K x$ 。此时, $\Pi_i K \Omega_\rho \Pi_{\sigma_s}^{\theta x \kappa}$ 。

土壤平衡吸附法的实验要求是: ①试药浓度最好不要超过农药最大溶解度, 对于难溶于水的农药, 可用少量有机溶剂助溶(如乙醇)。用量不得超过 $\omega \gamma \%$ 。 $\partial \gamma v \gamma \rho$ 。②测定土壤对农药的吸附等温线时, 至少要用 z 种性质差异较大的有代表性的土壤和 A 种不同的农药浓度。③提供土壤 Φ 值, 有机质含量, 代换量, 土壤质地等。④水土比一般为 $B:x, \gamma v:x, x \tau \alpha v:x$, 视 Ω_ρ 大小选择其中之一 $^{\theta z \kappa}$ 。⑤通常用过 Γw 目的风干土。

平衡吸附试验结果表明, 单嘧磺隆在水土两相的分配可在 $x \Gamma \varphi$ 内达到平衡, 水相中的浓度可直接测得, 土壤吸附相中的浓度由添加总量与水相中该农药总量之差, 除以土壤总量而求得。将不同初始浓度下达到平衡后所测得溶液中和土壤吸附的单嘧磺隆的量与 $T_{60} \sigma_{9-20} \chi \pi \varphi$ 方程拟合, 在双对数坐标上作图(图 y), 求得 Ω_ρ 和 $x v^2$ 值和相关系数 θ , 如表 z 所示。

由表 z 和图 y 可知, 东北黑土的吸附常数 Ω_ρ 值比江西、山东土的 Ω_ρ 值高得多, 这说明黑土对单嘧磺隆的吸附作用最强。土壤对农药的吸附性能与土壤有机质含量、 Φ 值、土壤质地、阳离子代换量有关, 且有机质含量是影响吸附的主要因素。吸附能力与有机质含量成正相关, 与 Φ 负相关 $^{\theta A \kappa}$ 。本试验 z 种土壤 Φ 相差不明显, 黑土中有机质含量最高, 吸附最强, 因此试验所得结果与 $\epsilon \pi I \xi_{00}$ 的结论相符。山东土壤有机质含量比江西土壤高, 故其 Ω_ρ 值比江西土壤的高。

参考文献 H

$\partial x \kappa$ 无进海, 张连中, 戴广茂. *u* 农药在土壤中的吸附 $\gamma \kappa u$ 环境化学 s

表 z 土壤对单嘧磺隆的吸附特性							
$\alpha \xi_{00} \sigma z \alpha \varphi \sigma \pi \varphi \xi_{18} \xi \pi_{18} \sigma_{18} \chi \sigma \rho \xi \rho_{73648} \chi_{123\tau73} \chi_{32132379079632}$							
土壤	Π_i $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Pi \sigma$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Π_i $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Ω_ρ	$x/\%$	θ	
东北黑土	$\omega \pi v$	∂P	∂P	$Z u Z \omega$	$\omega u Z Z$	$x \pi \alpha \omega$	
	$\omega \gamma$	$\omega \pi \omega A \gamma \Gamma$	$\omega \alpha A \gamma$				
	$x \pi v$	$\omega \pi \omega \Delta z$	$\omega \gamma \Delta z$				
	$\gamma u B$	$\omega \gamma z E$	$\gamma u \Gamma z$				
	$B \pi v$	$\omega \gamma E \Gamma B$	$\gamma u E \Gamma$				
山东土	$\omega \pi v$	∂P	∂P	$A \pi \omega$	$\omega u E x B B$	$\omega u Z E \gamma y$	
	$\omega \gamma$	$\omega \pi \omega \Delta \Delta$	$\omega \pi \omega \Delta \omega$				
	$x \pi v$	$\omega \pi \omega E \gamma E$	$\omega u E \Gamma$				
	$\gamma u B$	$\omega \alpha Z B$	$x u B \gamma A$				
	$B \pi v$	$\omega u \Gamma y x$	$A u E E$				
江西红土	$\omega \pi v$	∂P	∂P	$\gamma u \Delta$	$x u B E Z$	$\omega u Z B$	
	$\omega \gamma$	$\omega \pi \omega A x A$	$\omega \pi \omega A \gamma E$				
	$x \pi v$	$\omega \pi \omega A z$	$\omega \pi \omega \alpha$				
	$\gamma u B$	$\omega \pi \omega \Gamma A$	$\omega u E E$				
	$B \pi v$	$\omega u E Z \Delta$	$x u B A \gamma$				

