

高效液相色谱法测定水中 4 种酰胺类除草剂

陆梅, 长春

(淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘要: 采用高效液相色谱法同时测定水中 4 种酰胺类除草剂, 优化了试验条件。方法线性关系良好, 检出限敌稗为 0.000 5 mg/L, 乙草胺为 0.002 mg/L, 丙草胺为 0.005 mg/L, 丁草胺为 0.005 mg/L, $RSD \leq 5.6\%$, 平均加标回收率在 84.1% ~ 95.1% 之间。

关键词: 高效液相色谱法; 敌稗; 乙草胺; 丙草胺; 丁草胺; 水质

中图分类号: O657.7⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)03-0035-02

Determination of Acetamide-group Herbicides by High Performance Liquid Chromatography

LU Mei, DING Chang-chun

(Huai'an Environmental Monitoring Center, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract Four acetamide-group herbicides in water were determined by HPLC after the test condition was optimized. The linear relation is good and detective limit of porpanil is 0.000 5 mg/L, the acetochlor 0.002 mg/L, the pretiachlor 0.005 mg/L and butchlor 0.005 mg/L. The relative standard deviation was $\leq 5.6\%$ and average recovery was between 84.1% and 95.1%.

Key words HPLC; Porpanil; Acetochlor; Pretiachlor; Butchlor; Water quantity

酰胺类除草剂在近代农田化学除草剂中占据重要地位, 具有一定的毒性, EPA 规定地下水中乙草胺残留质量浓度不得超过 $0.1 \mu\text{g/L}^{[1]}$ 。采用气相色谱法测定酰胺类除草剂易受杂质峰干扰^[2], 而且热稳定性不好, 易降解, 因而多用高效液相色谱法 (HPLC) 检测。水中单种除草剂的 HPLC 检测方法已见报道, 同时测定多种除草剂的研究较少。今采用 HPLC 法同时测定水中敌稗、乙草胺、丙草胺和丁草胺, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 高效液相色谱仪, 配 2996 二极管阵列检测器; K-D 浓缩器; Agilent 固相萃取仪; Agilent 弗罗里硅土 SPE 小柱 (AccuBond SPE FLORISIL Cartridges 1 000 mg/6 mL); 氮吹仪。

敌稗、乙草胺、丙草胺、丁草胺标准品, 纯度大于 99.9%; 无水硫酸钠, 优级纯, 于 300 °C 加热 4 h

冷却后装入磨口瓶, 在干燥器内保存; 甲醇、乙腈, 色谱纯; 石油醚、丙酮、冰醋酸, 分析纯。

1.2 色谱条件

C18 反相色谱柱 (Nova-Pak C18 150 mm \times 3.9 mm \times 4 μm); 流动相: $V(\text{乙腈}):V(\text{水}) = 70:30$ 用水用冰醋酸调节 pH 值为 3.0 ± 0.2 , 流量 0.8 mL/min; 柱温 30 °C; 检测波长 230 nm。

1.3 样品预处理

取 200 mL 水样于 500 mL 分液漏斗中, 分别用 50 mL、30 mL、20 mL 石油醚振摇提取 3 次, 合并提取液过无水硫酸钠, 在 60 °C 水浴用 K-D 浓缩器浓缩至约 3 mL, 氮吹仪吹至近干, 用甲醇定容至 1 mL 待测。如果测定有干扰, 则用弗罗里硅土 SPE 小柱净化。将小柱洗涤、活化后, 吸取 3 mL 石油醚浓缩液转移到小柱上, 再用 2 mL 石油醚洗涤浓缩

收稿日期: 2006-05-08 修订日期: 2007-03-26

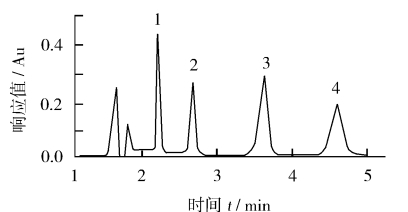
作者简介: 陆梅 (1975-), 女, 江苏淮安人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

瓶,使转移完全,弃去淋出液。以 5 mL 石油醚洗柱,弃去淋出液,再用 15 mL 石油醚/丙酮(体积比为 95:5)冲洗小柱,将流量调至 5 mL/min,收集淋洗液于 60℃ 水浴中浓缩至约 3 mL,直接吹氮气至近干,用甲醇定容至 1 mL 待测。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

HPLC 分析中,柱流量的影响主要体现在出峰时间和分离度上,试验证明流量为 0.8 mL/min 时可满足测定要求。常用的流动相为甲醇/水^[1]或乙腈/水^[3],用不同体积比的甲醇/水(pH 值为 3.0)、乙腈/水(pH 值为 3.0)作为流动相对样品进行分离度试验,结果表明,在分离度基本相同的情况下,用乙腈/水作流动相操作压力低,分离时间短,色谱峰形好。流动相中随着水体积分数增加,4 种除草剂的分离度也逐步加大,但峰形变差(特别是丙草胺和丁草胺),试验证明 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}) = 70:30$ 时分离效果和峰形都较好。4 种酰胺类除草剂标准色谱峰见图 1。



1—敌稗; 2—乙草胺; 3—丙草胺; 4—丁草胺

图 1 4 种酰胺类除草剂标准色谱峰

2.2 提取和净化方法

通过试验,确定采用石油醚萃取水样,无水硫酸钠除水, K-D 浓缩(必要时弗罗里硅土除杂),氮吹后用甲醇定容的方法处理样品^[4]。在无干扰的情况下,液液萃取的加标回收率一般能达到 90%^[1],存在干扰时则需柱净化。

洗脱液的组成直接关系到洗脱效率。在水样中添加 0.05 mg/L 敌稗、乙草胺、丙草胺、丁草胺标准溶液,分别取 200 mL 萃取、浓缩后过柱,选择 7 种不同组成的洗脱液(石油醚和丙酮的体积比分别为 99:1, 97:3, 95:5, 93:7, 90:10, 85:15, 80:20)各 15 mL 洗脱柱子,收集淋出液,浓缩、氮吹、定容后 HPLC 分析,结果表明,4 种除草剂的回收率在

丙酮体积分数为 5% 时达到峰值,均超过 90%。该试验选择石油醚和丙酮的体积比为 95:5。

2.3 标准曲线

测定 0.00 mg/L~50.0 mg/L 4 种酰胺类除草剂混合标准溶液系列,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,线性关系良好。各组线性方程分别为:敌稗 $Y = 1.51 \times 10^6 X + 2.77 \times 10^5$, $r^2 = 0.999$; 乙草胺 $Y = 1.21 \times 10^6 X + 7.77 \times 10^4$, $r^2 = 0.998$; 丙草胺 $Y = 4.81 \times 10^5 X + 2.37 \times 10^5$, $r^2 = 0.998$; 丁草胺 $Y = 6.70 \times 10^5 X + 1.60 \times 10^4$, $r^2 = 0.998$ 。

2.4 方法检出限

根据低浓度平行测定的 3 倍标准差计算检出限^[5]。当取样体积为 200 mL 时,敌稗、乙草胺、丙草胺、丁草胺检出限分别为 0.000 5 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.005 mg/L。

2.5 精密度试验

对 50.0 mg/L 敌稗、乙草胺、丙草胺、丁草胺标准溶液平行测定 6 次, $RSD \leq 5\%$ 。

2.6 准确度试验

在水样中分别添加 0.050 mg/L 敌稗、乙草胺、丙草胺、丁草胺标准溶液,平行测定 6 次,平均加标回收率为 84.1%~95.1%。

2.7 实际水样测定

应用该方法测得某实际地表水样中敌稗和乙草胺的质量浓度分别为 2.4 $\mu\text{g/L}$ 和 7.1 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

采用 HPLC 法同时测定水中敌稗、乙草胺、丙草胺和丁草胺,方法简便、快速,精密度和准确度均符合要求,适用于水中酰胺类除草剂的监测。

[参考文献]

- [1] 郑和辉,叶常明. 环境样品中乙草胺和丁草胺的残留分析[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 217-220
- [2] 夏雨,孙敏,宋秀玲. 42% 甲草、异丙草、莠悬乳剂的气相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2004, 25(1): 8-10
- [3] 郑萍,谢笑天,刘颖. 高效液相色谱法同时测定三元混配除草剂中的甲黄隆、苄嘧黄隆与乙草胺[J]. 色谱, 1997, 15(6): 539-540
- [4] 安琼,骆永明,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
- [5] 陈军,张宗祥,朱宇芳. 固相萃取-高效液相色谱法测定环境水体中多菌灵和苯菌灵[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 30-31.