

• 监测技术 •

## SPE - HPLC 法测定水中除草剂苯噻草胺残留量

李东颖, 俞志刚, 牛古丹

(哈尔滨理工大学化学与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:** 采用固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中除草剂苯噻草胺残留量, 优化了试验条件。方法在 0 mg/L ~ 50.0 mg/L 线性关系良好, 检出限为 0.05 mg/L, RSD 为 0.9%, 加标回收率为 82.0% ~ 104%。

**关键词:** 苯噻草胺; 固相萃取; 高效液相色谱法; 水质; 除草剂

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)04-0026-02

## Determination of Herbicide Mefenacet Residue in Water by SPE - HPLC

LI Dong-ying YU Zhigang NIU Gu-dan

(Chemistry and Environmental Engineering College, Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150040, China)

**Abstract** A SPE - HPLC method has been established for the determination of herbicide mefenacet residue after experimental condition optimized. The linear relationship within the range of 0 mg/L ~ 50.0 mg/L was satisfactory. The limit detection was 0.05 mg/L, the relative standard deviation was 0.9% and the average recovery was within 82.0% ~ 104%.

**Key words** Mefenacet; SPE; HPLC; Water quality; Herbicide

苯噻草胺 (Mefenacet) 是一种低毒高活性除草剂<sup>[1]</sup>, 隶属于酰替苯胺类, 是细胞生长和分裂抑制剂, 通过抑制细胞分裂、增大, 从而阻碍稗草的生长直至死亡<sup>[2]</sup>。苯噻草胺会因生产、施用或环境介质传递进入水体造成污染, 进而直接或间接影响饮用水质量, 危害人体健康。目前苯噻草胺的测定主要采用液相色谱法, 大多用 C<sub>18</sub>柱分离测定, 主成分保留时间长且分析灵敏度不高<sup>[3-5]</sup>。今采用固相萃取<sup>[6-7]</sup> - 高效液相色谱法测定, 线性范围宽, 灵敏度高, 适用于环境水体中苯噻草胺残留量的检测。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1100 型液相色谱仪, 配 UV 检测器, 美国 Agilent 公司; U-3010 型紫外分光光度计, 日本日立公司; 固相萃取装置, 北京康林科技有限公司; SK-1 型快速混匀器, 荣华仪器公司; KL-512 型氮吹仪, 北京康林公司。

苯噻草胺标准品 (98%), 农业部环境保护科研监测所; 甲醇 (HPLC/SPECTRO), TEDIA 公司; 固相萃取小柱, Supelclean<sup>TM</sup> ENV I<sup>TM</sup> - 18 柱 (3 mL); 超纯水。

#### 1.2 色谱条件

色谱柱: Hypersil ODS (5 μm, 4.6 mm × 250 mm, Agilent 公司); 流动相: 体积比为 4:1 的甲醇 (含 2 mmol/L 甲酸铵) 与水, 经超声波脱气处理; 流量 1 mL/min; 进样量 5 μL; 检测波长 230 nm。

#### 1.3 样品制备

水样分别取自松花江桥上游 1 000 m、桥下、下游 1 000 m, 取样体积不少于 1 000 mL。样品取回后立即用快速定量滤纸过滤, 再取 200 mL 滤液于杯式过滤器中经 0.45 μm 滤膜真空过滤上柱。使用前先用 1 mL 甲醇活化萃取小柱, 再用 1 mL pH 值

收稿日期: 2006-11-20 修订日期: 2007-06-14

基金项目: 黑龙江省教育厅基金资助项目 (11511082)

作者简介: 李东颖 (1972-), 女, 辽宁沈阳人, 工程师, 在读硕士, 研究方向为化工残留物检测。

为 3.0 的水溶液平衡。样品过柱后用 1 mL pH 值为 3.0 的水溶液清洗小柱,再用 1 mL 丙酮洗脱,收集洗脱液。调整萃取装置的真空度,控制样品过柱流量为 4 mL/min~5 mL/min<sup>[8]</sup>。用氮吹仪向洗脱液瓶内缓缓通入氮气流,吹动蒸发近干,加入 2 mL 甲醇。在漩涡混合器中混匀瓶内样品溶液,再经 0.45 μm 滤膜过滤,制成待测样品溶液。

#### 1.4 样品测定

按上述色谱条件平衡系统,待基线稳定后测定样品,以外标法定量。苯噻草胺标准样品(20 mg/L)和实际水样(松花江桥上游 1 000 m)色谱峰见图 1 图 2。

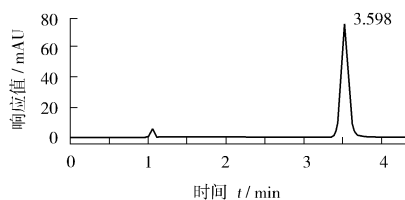


图 1 苯噻草胺标准样品色谱峰

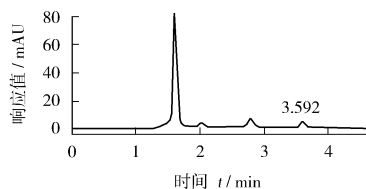


图 2 实际水样色谱峰

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

#### 2.1.1 紫外检测波长的选择

取 500 mg/L 苯噻草胺标准溶液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度混匀后,在 190 nm~400 nm 扫描其紫外吸收光谱,结果表明 230 nm 波长处有最大吸收。考虑到与甲醇的最大吸收波长相差 > 20 nm,该试验选择 230 nm 为测定波长。

#### 2.1.2 流动相与流量的选择

通过对不同类型的流动相(乙腈、甲醇)与水配比的试验比较,选定体积比为 4:1 的甲醇(含 2 mmol/L 甲酸铵)与水为流动相,因为甲醇为常见试剂,价格相对便宜。考察了 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 流量对试验的影响,结果表明,当流量为 0.5 mL/min 时,苯噻草胺保留时间约 7 min,出

峰时间长且峰形对称性不好;当流量为 1.0 mL/min 时,保留时间约 3.5 min,色谱峰形较好。该试验选择流量为 1.0 mL/min。

#### 2.2 标准曲线与检出限

配制 0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L、40.0 mg/L、50.0 mg/L 苯噻草胺标准溶液系列,按上述色谱条件测定,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,回归方程为:  $Y = 10.34X + 3.53$   $r = 0.9998$ 。

按信噪比  $SN = 3$  确定方法最低检出限为 0.05 mg/L。

#### 2.3 精密度试验

连续测定 40.0 mg/L 苯噻草胺标准溶液 6 次, RSD 为 0.9%。

#### 2.4 加标回收试验

在 6 份自来水样中加入不同质量浓度的苯噻草胺标准溶液,按上述色谱条件测定,结果见表 1。

表 1 加标回收试验结果

样品编号	加标量 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收率/%
1	—	—	—
2	1.00	0.82	82.0
3	2.00	1.82	91.0
4	3.00	2.78	92.7
5	4.00	4.16	104
6	5.00	4.68	93.6

#### 2.5 实际水样测定

用该方法测得松花江桥上游 1 000 m、桥下、下游 1 000 m 水样中苯噻草胺质量浓度分别为 0.30 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L。

## 3 结论

采用固相萃取-高效液相色谱法测定水中苯噻草胺,分析速度快,操作简单,线性范围宽,检出限低,精密度和准确度均符合要求,适用于环境水体中苯噻草胺残留量的检测。

[参考文献]

- [1] 冯峰,高松亭,韩朔睽.固相微萃取-高效液相色谱法测定除草剂苯噻草胺[J].农业环境科学学报,2003,22(2):242-243
- [2] 耿贺利,张宗俭,崔季方,等.苯噻草胺的生物活性与应用技术研究[J].农药,1999,38(1):15-18

(下转第 57 页)

乙酰丙酮试剂的纯度越高, 空白值测定值越小。乙酰丙酮试剂为无色透明溶液, 否则应对其进行蒸馏精制。

### 3.2 试剂存放时间

乙酰丙酮试剂经长时间贮存后其灵敏性会有改变。按照国家标准配制乙酰丙酮试剂, 分别放置 24 h ( $R_1$ ) 和 200 h ( $R_2$ ) 后进行实验, 结果见图 1。当样品甲醛浓度相同时, 使用贮存时间不同的乙酰丙酮试剂, 测得的空白吸光值亦不相同。为了保证实验结果的准确性, 应注意试剂的贮存时间, 并及时予以校正, 所以建议每周重新制作标准工作曲线。

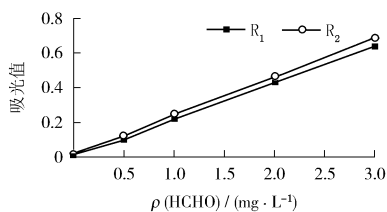


图 1 不同存放时间乙酰丙酮试剂标准工作曲线

### 4 加热温度

方法要求待测试样在 45 °C ~ 60 °C 水浴中加热 30 min, 实验过程中多采用恒温水浴锅控制温度, 而恒温水浴锅的可控温度亦是在一定范围内波动, 无法准确控制。在相同条件下, 测得的不同加热温度的空白值见表 2。由表 2 可知, 随着温度的增加, 空白值也随之增大。为了使实验结果准确, 在实验过程中应控制加热温度, 在分析不同批次的样品时制作标准曲线, 并适当增加空白样品的测定数目。

表 2 不同加热温度对空白测定的影响

温度 $t/^\circ\text{C}$	45	50	55	60
吸光值	0.027	0.029	0.034	0.037

### 5 显色时间

图 2 为乙酰丙酮法的显色时间与空白吸光度的关系曲线。实验表明, 在 45 °C ~ 60 °C 水浴条件下经过 30 min 基本能显色完全, 且有色溶液可稳定 12 h。

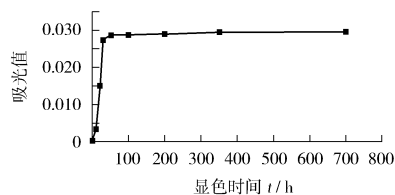


图 2 显色时间对空白吸光值的影响

综上所述, 在测定水中甲醛时, 选用不同试剂水对测定结果影响不大。但溶液的 pH 值、水浴温度和显色时间可能会不同程度地干扰测定, 建议: (1) 缓冲溶液体系 pH 值与显色最佳值一致; (2) 严格控制反应加热温度, 且不同批次测定水浴温度应相同; (3) 按要求选择不同纯度的乙酰丙酮试剂, 且每周制作标准曲线。

### 【参考文献】

- [1] 葛兴, 郑燕英, 罗蓓. 甲醛的几种测定方法 [J]. 大众科技, 2004 6(11): 18-20
- [2] 李捷. 三个国标中甲醛测定方法的比较和探讨 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2004 25(10): 25-28
- [3] 常薇. 水溶液中甲醛的快速测定方法研究 [J]. 工业水处理, 2003 23(8): 54-55
- [4] 国家环境保护总局. GB 13197-91 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1991
- [5] 李桂花, 刘功斌, 王燕芬. 空气温度对甲醛释放影响浅析 [J]. 环境监测管理与技术, 2006 18(4): 48
- [6] 武汉大学. 分析化学 [M]. 3 版. 北京: 人民教育出版社, 1978 101-183.

(上接第 27 页)

- [3] 姜欣, 侯青春, 李世忠. 苯噻草胺的分析方法 [J]. 农药, 1999, 38(7): 9.
- [4] 伍全红, 陈钧. 苯噻草胺·苄嘧磺隆可湿性粉剂的分析 [J]. 精细化工中间体, 2001, 31(1): 45-47
- [5] 徐大高, 吴建辉, 罗建军. 吡嘧磺隆和苯噻草胺的高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2003, 42(3): 24
- [6] AGUILAR C, FERRER I, BORRULL F, et al Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid

chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta 1999 386: 237-248.

- [7] 王梅, 张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2004 16(1): 13-16
- [8] TANABE A, M ITOBE H, KAWATA K, et al Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 754: 159-168.