

固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中磺酰脲类除草剂

陈军, 张宗祥, 卜伟, 程滢

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要: 建立了固相萃取 - 高效液相色谱测定水中 7 种磺酰脲类除草剂的方法, 考察了解吸作用及滤膜对测定的影响。方法在 0.30 mg/L ~ 5.00 mg/L 之间线性关系良好, 7 种磺酰脲类除草剂的检出限为 0.32 μ g/L ~ 0.62 μ g/L, RSD 为 4.4% ~ 7.6%, 平均加标回收率为 87.9% ~ 102%。

关键词: 固相萃取; 高效液相色谱法; 磺酰脲类除草剂; 水质

中图分类号: O657.7⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)05-0032-03

Detem ination Sulphur Ureide in the Water by SPE - HPLC

CHEN Jun, ZHANG Zong-xiang, BO Wei, CHENG Ying

(Taizhou Environmental Monitoring Central Station, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract The method was established for detem ination of 7 kinds of sulphur ureides herbicides by solid phase extraction-high effective liquid chromatography. The influence of degradation action and filters were observed. There were good linear relationships between the instrumental responds and compounds in range of 0.30 mg/L and 5.00 mg/L of the method. The detective limits of 7 kinds of sulphur ureides herbicides were 0.32 μ g/L ~ 0.62 μ g/L, RSD 4.4% ~ 7.6%, avenge recoveries 87.9% ~ 102%.

Key words Solid phase extraction; HPLC; Sulphur ureides herbicides; Water quality

磺酰脲类除草剂属于内吸传导型选择性除草剂, 通过作用于植物体内的乙酰乳酸合成酶 (ALS), 抑制支链氨基酸的合成, 使植物生长受到抑制, 最后枯萎死亡。因其用量少, 选择性强, 对人畜无毒, 现已广泛应用于农作物的田间除草, 对环境的影响也越来越大^[1]。磺酰脲类除草剂由于挥发性低和热不稳定性, 不宜采用气相色谱法分析, 而多用液相色谱法, 毛细管电泳法、酶联免疫测定法^[2-5]也有报道。样品提取技术是分析的关键, 液-液提取法使用较多, 但操作繁琐且需消耗大量有机试剂。今采用固相萃取^[6] - 高效液相色谱法同时测定水中 7 种磺酰脲类除草剂, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 型高效液相色谱仪, 2996 型二极管阵列检测器; Waters Symmetry C18 色谱柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m); Waters Oasis HLB 6 mL

固相萃取小柱 (0.2 g); Waters 0.45 μ m 水相滤膜。

烟嘧磺隆、噻磺隆、甲磺隆、氯磺隆、苯磺隆、氯嘧磺隆、环胺磺隆固体标准品, 美国 Supelco 公司; 甲醇、乙腈, 色谱纯; 冰乙酸、乙酸铵, 分析纯; Milli-Q 纯水。

1.2 样品采集与保存

用玻璃瓶采集样品, 采样时不得留有顶上空间和气泡。若水中有余氯, 则每升样品中加入 80 mg 硫代硫酸钠, 再加 10 mL 1.0 mol/L 乙酸铵溶液作保存剂, 于冷藏柜中 0 $^{\circ}$ C ~ 4 $^{\circ}$ C 保存。

1.3 样品制备

若水样混浊, 则先用 0.45 μ m 滤膜过滤, 水样清洁则直接过固相萃取小柱。依次用 5 mL 甲醇、5 mL 纯水活化小柱, 再取 100 mL 样品上样, 上样流量 < 3 mL/min。水样加完后, 减压抽干小柱, 再

收稿日期: 2007-03-09 修订日期: 2007-08-01

作者简介: 陈军 (1966-), 男, 江苏泰州人, 工程师, 学士, 从事环境监测工作。

用 6 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 氮吹浓缩至 0.5 mL, 加乙腈定容至 1.0 mL, 进高效液相色谱仪分析, 进样体积 10 μ L。

1.4 色谱条件

脱气方式为在线脱气; 柱温 38 $^{\circ}$ C; 检测波长 240 nm; 流动相为甲醇和 5 mmol/L 冰乙酸水溶液, 梯度淋洗。流动相梯度见表 1。

表 1 流动相梯度

| 时间 <i>t</i> /min | 流量 <i>q_v</i> /(mL·min ⁻¹) | φ (甲醇) /% | φ (冰乙酸水 溶液) % |
|---------------------|---|----------------------|--------------------------|
| 1.00 | 1.00 | 25.0 | 75.0 |
| 10.00 | 1.00 | 25.0 | 75.0 |
| 24.00 | 1.00 | 40.0 | 60.0 |
| 45.00 | 1.00 | 65.0 | 35.0 |
| 46.00 | 1.00 | 90.0 | 10.0 |
| 51.00 | 1.00 | 90.0 | 10.0 |
| 52.00 | 1.00 | 25.0 | 75.0 |

2 结果与讨论

2.1 标准色谱峰

7 种磺酰胺类除草剂的标准色谱峰见图 1。

2.2 标准曲线与方法检出限

配制 0.30 mg/L ~ 5.00 mg/L 7 种磺酰胺类除草剂标准溶液系列, 以峰面积为纵坐标, 质量浓度为横坐标作标准曲线, 结果见表 2。

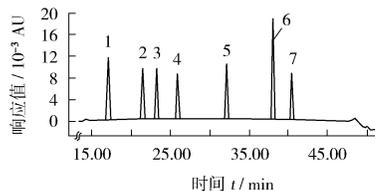
在 100 mL 空白水中添加一定量 7 种磺酰胺类除草剂标准溶液, 与样品同样方法处理, 进样体积

表 3 精密度与加标回收试验结果

| 化合物 | 理论值 | | 测定值 | | | | | | 测定均值 | | 平均回收率 | RSD |
|------|-------------------------------------|------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|-------------------------------------|------|-------|-----|
| | ρ /(μ g·L ⁻¹) | | ρ /(μ g·L ⁻¹) | | | | | | ρ /(μ g·L ⁻¹) | | % | % |
| 烟嘧磺隆 | 38.0 | 37.4 | 37.6 | 41.1 | 37.2 | 35.0 | 36.1 | 35.3 | 37.1 | 97.6 | 5.4 | |
| 噻磺隆 | 32.0 | 31.5 | 32.7 | 34.8 | 31.8 | 28.9 | 30.8 | 30.4 | 31.6 | 98.8 | 5.8 | |
| 甲磺隆 | 23.5 | 24.9 | 21.2 | 23.6 | 21.9 | 24.8 | 25.3 | 25.9 | 23.9 | 102 | 7.6 | |
| 氯磺隆 | 36.0 | 34.9 | 40.0 | 35.8 | 33.2 | 33.7 | 34.9 | 38.5 | 35.9 | 99.7 | 7.0 | |
| 苯磺隆 | 24.0 | 21.2 | 23.1 | 19.9 | 20.5 | 21.8 | 21.1 | 20.4 | 21.1 | 87.9 | 4.4 | |
| 氯嘧磺隆 | 30.0 | 28.5 | 31.9 | 30.3 | 26.6 | 27.3 | 31.8 | 28.6 | 29.3 | 97.7 | 7.0 | |
| 环胺磺隆 | 26.8 | 25.4 | 26.3 | 25.2 | 26.3 | 26.7 | 23.5 | 22.4 | 25.1 | 93.7 | 6.0 | |

2.4 降解试验

向每升长江水样中加入 10 mL 1.0 mol/L 乙酸铵保存剂, 于冷藏柜中 0 $^{\circ}$ C ~ 4 $^{\circ}$ C 分别保存 2 h、18 h、24 h 后测定, 结果表明, 在 18 h 内, 7 种磺酰胺类除草剂均无降解; 24 h 后, 苯磺隆和环胺磺隆存在一定程度的降解。降解试验结果见表 4。



1 — 烟嘧磺隆 (17.065 min); 2 — 噻磺隆 (21.460 min); 3 — 甲磺隆 (23.251 min); 4 — 氯磺隆 (25.917 min); 5 — 苯磺隆 (32.149 min); 6 — 氯嘧磺隆 (38.050 min); 7 — 环胺磺隆 (40.443 min)

图 1 7 种磺酰胺类除草剂的标准色谱峰

10 μ L, 平行测定 7 份, 计算检出限, 结果见表 2。

表 2 标准曲线与方法检出限

| 化合物 | 标准曲线 | 相关系数 | 检出限 ρ |
|------|---|----------|-----------------------------|
| | | <i>r</i> | (μ g·L ⁻¹) |
| 烟嘧磺隆 | $y = 2.224 \times 10^4 x + 7.552 \times 10^2$ | 0.9997 | 0.58 |
| 噻磺隆 | $y = 1.821 \times 10^3 x + 3.333 \times 10^2$ | 0.9996 | 0.51 |
| 甲磺隆 | $y = 2.445 \times 10^4 x + 1.924 \times 10^2$ | 0.9992 | 0.34 |
| 氯磺隆 | $y = 2.256 \times 10^4 x + 3.718 \times 10^2$ | 0.9996 | 0.62 |
| 苯磺隆 | $y = 2.232 \times 10^4 x + 3.057 \times 10^2$ | 0.9998 | 0.56 |
| 氯嘧磺隆 | $y = 3.109 \times 10^4 x - 3.082 \times 10^2$ | 0.99998 | 0.32 |
| 环胺磺隆 | $y = 2.509 \times 10^4 x + 6.918 \times 10^2$ | 0.9995 | 0.53 |

2.3 精密度与加标回收试验

在 100 mL 空白水样中添加一定量 7 种磺酰胺类除草剂标准溶液, 与样品同样方法处理, 进样体积 10 μ L, 平行测定 7 份, 结果见表 3。

2.5 滤膜对测定结果的影响

使用 WAT 200538 d 47 mm ϕ 45 μ m 水相滤膜, 将悬浮物较多的长江水样分别采用加标后过滤、过滤后加标两种方式测定, 结果表明, 所用滤膜对 7 种磺酰胺类除草剂的测定均无影响。滤膜影响试验结果见表 5。

表 4 降解试验结果

| 化合物 | 理论值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 2 h | | 18 h | | 24 h | |
|------|---|--|------|--|------|--|------|
| | | 测定值 | 回收率 | 测定值 | 回收率 | 测定值 | 回收率 |
| | | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | % | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | % | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | % |
| 烟嘧磺隆 | 38.0 | 36.5 | 96.1 | 37.4 | 98.4 | 36.1 | 95.0 |
| 噻磺隆 | 32.0 | 31.7 | 99.1 | 31.5 | 98.4 | 30.8 | 96.2 |
| 甲磺隆 | 23.5 | 24.7 | 105 | 24.9 | 106 | 21.9 | 93.2 |
| 氯磺隆 | 36.0 | 34.1 | 94.7 | 34.9 | 96.9 | 33.7 | 93.6 |
| 苯磺隆 | 24.0 | 20.0 | 83.3 | 21.2 | 88.3 | 18.4 | 76.7 |
| 氯嘧磺隆 | 30.0 | 28.0 | 93.3 | 28.5 | 95.0 | 27.3 | 91.0 |
| 环胺磺隆 | 26.8 | 24.8 | 92.5 | 25.4 | 94.8 | 23.5 | 87.7 |

表 5 滤膜影响试验结果 ($n=5$)

| 化合物 | 理论值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | 加标后过滤 | | 过滤后加标 | |
|------|---|--|-----|--|-----|
| | | 测定均值 | RSD | 测定均值 | RSD |
| | | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | % | $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | % |
| 烟嘧磺隆 | 38.0 | 40.8 | 7.7 | 39.3 | 7.9 |
| 噻磺隆 | 32.0 | 33.0 | 5.1 | 35.7 | 2.6 |
| 甲磺隆 | 23.5 | 25.7 | 2.4 | 24.8 | 3.7 |
| 氯磺隆 | 36.0 | 39.0 | 1.9 | 35.2 | 1.6 |
| 苯磺隆 | 24.0 | 21.6 | 5.2 | 20.6 | 4.1 |
| 氯嘧磺隆 | 30.0 | 31.4 | 3.0 | 29.0 | 1.9 |
| 环胺磺隆 | 26.8 | 26.2 | 2.3 | 25.3 | 1.9 |

3 结论

(1) 水样加 1.0 mol/L 乙酸铵保存剂, 于冷藏柜中 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存 18 h 内, 7 种磺酰脲类除草剂均无降解, 24 h 后苯磺隆和环胺磺隆存在一定程度的降解。

(2) 对混浊水样, 使用 WAT 200538 d 47 mm $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水相滤膜过滤, 对 7 种磺酰脲类除草剂的测定均无影响。

(上接第 14 页)

构造, 建立了自然通风和纵向通风状态下隧道内 PM_{10} 的扩散模型, 并以玄武湖隧道内 PM_{10} 排放因子为例, 验证了模型的可靠性, 结果表明模型计算值与实际测定值的一致性较好。

通过已知的隧道口的 PM_{10} 浓度、风速, 隧道内通行的机动车污染源强及隧道的建筑结构等资料, 可预测自然通风和纵向通风隧道内不同深度的 PM_{10} 浓度, 评价隧道内空气质量。

[参考文献]

[1] 胡宇峰, 陆志良. 汽车隧道内气流及污染问题研究 [J]. 中

(3) 采用梯度淋洗方法, 缺点是分析时间长, 优点是分离效果好, 抗干扰能力强。

(4) 采用固相萃取 - 高效液相色谱法同时测定水中 7 种磺酰脲类除草剂, 操作简便, 分离完全, 峰形好, 线性范围宽, 灵敏度高, 精密度和准确度均符合要求。

[参考文献]

- [1] 朱良天. 农药 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 380-385.
- [2] 王志举, 吴晓东. 液相色谱 - 质谱联用法测定水中氯磺隆的研究 [J]. 现代农业科技, 2005(10): 21-22.
- [3] 杨俊柱. 反相高效液相色谱法分析噻磺隆 [J]. 安徽化工, 2001, 109(1): 33-34.
- [4] 刘海燕, 黄超. 甲磺隆 - 氯磺隆 - 噻吩磺隆混剂液相色谱分析 [J]. 农药科学与管理, 2005, 26(12): 5-7.
- [5] 程薇, 陈祖义, 洪良平. 14C - 苯嘧磺隆在土壤中的吸附与解吸研究 [J]. 南京农业大学学报, 1994, 18(4): 100-104.
- [6] 李娟, 赵永刚, 丁曦宁. 固相萃取 / 高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 27-28.

国公路学报, 2004, 17(4): 109-113

- [2] 匡江红, 常健. 城市地下交通隧道的废气排放问题 [J]. 城市公共事业, 2004, 18(1): 18-19.
- [3] SENFELD JH. Atmospheric chemistry and physics of air pollution [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [4] 邓顺熙, 梁鹏. 公路汽车排气污染物扩散模式的研究 [J]. 西安公路交通大学学报, 1997, 17(3): 80-84.
- [5] 邓顺熙, 刘人通. 公路隧道空气质量模式及应用 [J]. 西安公路交通大学学报, 2000, 20(2): 27-30.
- [6] 徐振涛, 蒋维楣. 南京鼓楼隧道汽车排气对环境的影响 [J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(6): 22-24.
- [7] 吴焯, 郝吉明, 李伟, 等. 利用 PART5 模式计算机动车尾气管的颗粒物排放 [J]. 环境科学, 2002, 23(1): 6-10.