

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。

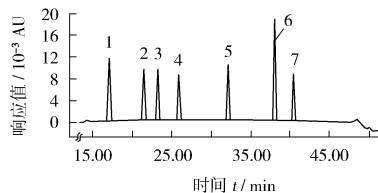
在 100 mL 空白水中添加一定量 7 种磺酰胺类除草剂标准溶液, 与样品同样方法处理, 进样体积

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 ρ /(μ g·L ⁻¹)	平均回收率 /%	RSD /%
	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 乙酸钠保存剂, 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.