

高效液相色谱法测定水中 7 种三嗪类除草剂

杨文武¹, 马永刚², 张宗祥¹

(1 泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300 2 泰州职业技术学院, 江苏 泰州 225300)

摘要: 采用液液萃取和固相萃取两种方法预处理, 高效液相色谱二极管阵列检测器测定水中 7 种三嗪类除草剂, 选择了合适的检测波长和梯度淋洗条件。方法在 0.100 mg/L ~ 2.00 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.06 μg/L ~ 0.15 μg/L, 水样平行测定的 RSD 为 1.6% ~ 6.5%, 加标回收率为 95.0% ~ 106%。

关键词: 三嗪类除草剂; 液液萃取; 固相萃取; 高效液相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7+2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)06-0055-03

Detem ination of Seven K inds of Triazine Herbicide Residues in W ater by HPLC

YANG Wen-wu¹, MA Yong-gang², ZHANG Zong-xiang¹

(1 Taizhou Envirom ental Monitor Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China;

2 Taizhou Vocational and Technical College, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract Seven kinds of triazine herbicide residues in water were detem ined by HPLC-diode array detector with liquid-liquid extraction or solid-phase extraction. By optimizing condition of detective wavelength and gradient elution, the results showed good linearity for the triazine herbicide residues ranging from 0.100 mg/L to 2.00 mg/L, method detection limits between 0.06 μg/L and 0.15 μg/L, sample RSD by parallel tests between 1.6% and 6.5%, and spiked recoveries between 95.0% and 106%.

Key words Triazine herbicides; LLE; SPE; HPLC; Water quality

三嗪类除草剂具有高度除草活性、杀草谱广等特点, 在世界范围内广泛使用, 其中阿特拉津年产量曾居世界除草剂年产量之冠^[1-2]。由于大范围长期施用, 其对土壤、地表径流、地下水、生物体等造成了不利影响, 引起了一系列危害人类健康及农业生态安全的问题^[3-5]。最新研究表明, 阿特拉津、西玛津等三嗪类除草剂可使哺乳动物乳腺癌发病几率增大, 也可能引起人体垂体功能紊乱, 美国环保署 (USEPA) 已将其列入优先控制污染物名单。环保部门对环境中三嗪类除草剂的监测非常重视, USEPA 规定饮用水中三嗪类除草剂标准限值为 3 μg/L, 欧盟标准限值为 0.1 μg/L^[6], 而我国只对饮用水中部分三嗪类除草剂做出规定, 如阿特拉津的限值为 3 μg/L。目前, 三嗪类除草剂常用的检测方法有气相色谱法^[7]、气相色谱-质谱法^[8]、高效液相色谱法^[9]、离子色谱法^[10]和酶联免

疫吸附测定法^[11]等。前处理技术除了传统的液液萃取 (LLE) 外, 最常用的是固相萃取 (SPE) 技术。今将水样经液液萃取和固相萃取两种方法预处理, 采用高效液相色谱二极管阵列测定, 方法灵敏、准确。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 型高效液相色谱仪 (包括四元梯度泵、在线真空脱气机、二极管阵列检测器、自动进样器), 美国 Waters 公司; MMV-1000W 型振荡器, 日本东京理化器械株式会社; TDL-60B 型离心机, 上海安亭科学仪器厂。

收稿日期: 2010-03-15; 修订日期: 2010-07-22

作者简介: 杨文武 (1979-), 男, 江苏泰州人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

100 mg/L 西玛津、阿特拉津、扑灭通、莠灭净、扑灭津、扑草净、去草净标准品(甲醇溶剂), 美国 SUPELCO 公司; 乙腈, 色谱纯; 甲醇、二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠, 均为农残级; 试验用水为 Milli-pore 超低有机物纯水。

1.2 色谱条件

Waters Symmetry[®] C₁₈ 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈和水, 梯度淋洗; 柱流量 1.0 mL/min; 柱温 35 °C; 检测波长 224 nm。

1.3 样品预处理

采集某农药厂下游河段水样, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 供处理分析。

1.3.1 液液萃取

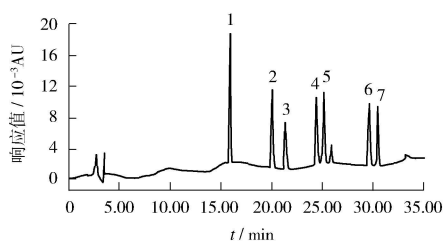
取水样 100 mL 于 250 mL 分液漏斗中, 加入 5 g 氯化钠溶解, 再加入 10 mL 二氯甲烷, 轻摇放气后振荡萃取 5 min, 静置 10 min 分层。萃取两次, 合并有机相, 用适量无水硫酸钠脱水。将有机相完全转移至氮吹管中, 氮吹浓缩至近干, 用乙腈定容至 1.0 mL 供液相色谱分析。

1.3.2 固相萃取

依次用 5 mL 甲醇、5 mL 纯水活化 Waters HILB Oasis 小柱 (6 mL, 200 mg), 控制上样流量为 3 mL/min ~ 5 mL/min, 水样体积为 100 mL。上样完毕, 用离心机甩干小柱水分, 收集 10 mL 甲醇洗脱液, 氮吹浓缩至 1.0 mL 供液相色谱分析。

1.4 定性定量分析

配制 7 种三嗪类除草剂混合标准溶液系列, 在试验确定的最佳色谱条件下测定, 绘制标准曲线, 以峰面积定量, 其标准色谱峰见图 1。



1—西玛津 (15.826 min); 2—阿特拉津 (20.034 min);
3—扑灭通 (21.326 min); 4—莠灭净 (24.449 min);
5—扑灭津 (25.116 min); 6—扑草净 (29.607 min);
7—去草净 (30.438 min)。

图 1 7 种三嗪类除草剂标准色谱峰

Fig 1 Chromatogram of 7 kinds of triazine herbicide residues

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

2.1.1 检测波长的选择

二极管阵列检测器波长扫描表明, 7 种三嗪类除草剂的最大吸收波长分别为: 西玛津 222 nm、阿特拉津 224 nm、扑灭通 218 nm、莠灭净 224 nm、扑灭津 220 nm、扑草净 218 nm、去草净 224 nm。在保证目标化合物有较好响应的同时, 为了降低干扰, 试验选择 224 nm 作为检测波长。色谱图表明 7 种三嗪类除草剂在该波长下响应理想, 能避免杂质干扰, 满足定性定量的要求。

2.1.2 流动相的选择

由于待分离的 7 种除草剂的化学结构和性质相似, 在色谱柱中保留时间相近, 采用等度洗脱不能逐一完全分离。经试验探索, 采用表 1 中的梯度淋洗程序, 可以获得良好的分离效果。

表 1 流动相梯度淋洗程序

Table 1 Mobile phase gradient eluting procedure

时间 <i>t</i> /min	流量 q_V /(mL·min ⁻¹)	φ(乙腈) %	φ(水) %
	1.00	20	80
2.00	1.00	20	80
11.00	1.00	35	65
12.00	1.00	43	57
16.00	1.00	43	57
30.00	1.00	60	40
31.00	1.00	65	35
38.00	1.00	75	25
43.00	1.00	100	0
55.00	1.00	20	80

2.2 标准曲线

在上述条件下测定 7 种三嗪类除草剂混合标准溶液系列, 以峰面积对质量浓度绘制标准曲线, 回归方程与相关系数见表 2。

2.3 方法检出限

在 100 mL 纯水中添加 7 种三嗪类除草剂各 0.05 μg, 在上述条件下平行测定 7 份, 以 3s 确定方法检出限, 10s 确定定量限, 结果见表 3。

2.4 精密度与加标回收试验

分别采用液液萃取和固相萃取两种方法预处理水样后, 在上述条件下平行测定, 并于 100 mL 水样中分别添加 7 种三嗪类除草剂 0.20 μg 和 1.0 μg 做加标回收试验, 结果见表 4。

表 2 7 种三嗪类除草剂的回归方程与相关系数

Table 2 Regression equations and coefficients for 7 kinds of triazine herbicide residues

化合物	线性范围		回归方程	相关系数
	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
西玛津	0.100~2.00		$A = 1.09 \times 10^5 \rho - 5.19 \times 10^2$	0.999 7
阿特拉津	0.100~2.00		$A = 1.01 \times 10^5 \rho - 1.12 \times 10^3$	0.999 7
扑灭通	0.100~2.00		$A = 7.98 \times 10^4 \rho + 1.53 \times 10^3$	0.999 4
莠灭净	0.100~2.00		$A = 9.44 \times 10^4 \rho + 5.24 \times 10^2$	0.999 6
扑灭津	0.100~2.00		$A = 9.78 \times 10^4 \rho - 3.67 \times 10^2$	0.999 2
扑草净	0.100~2.00		$A = 9.56 \times 10^4 \rho + 8.63 \times 10^3$	0.999 8
去草净	0.100~2.00		$A = 9.13 \times 10^4 \rho - 1.18 \times 10^3$	0.999 6

表 3 7 种三嗪类除草剂的检出限与定量限 $\mu\text{g/L}$ Table 3 Detection limits and limit of quantitation for 7 kinds of triazine herbicide residues $\mu\text{g/L}$

化合物	添加质量浓度	平均测定值	标准偏差 s	检出限	定量限
				$3s$	$10s$
西玛津	0.50	0.53	0.04	0.12	0.40
阿特拉津	0.50	0.53	0.02	0.06	0.20
扑灭通	0.50	0.49	0.05	0.15	0.50
莠灭净	0.50	0.48	0.04	0.12	0.40
扑灭津	0.50	0.54	0.03	0.09	0.30
扑草净	0.50	0.50	0.03	0.09	0.30
去草净	0.50	0.51	0.03	0.09	0.30

表 4 精密度与加标回收试验结果 ($n = 7$) %Table 4 Test results of precision and spiked recovery ($n = 7$) %

化合物	添加质量 0.20 μg				添加质量 1.0 μg			
	平均回收率		RSD		平均回收率		RSD	
	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE	LLE	SPE
西玛津	104	105	5.5	5.0	101	98.9	4.9	4.9
阿特拉津	102	100	3.0	3.1	102	102	3.2	2.3
扑灭通	101	99.0	5.9	4.8	100	103	4.6	2.1
莠灭净	106	105	6.5	6.2	96.1	104	4.9	3.7
扑灭津	95.3	95.0	2.0	3.4	97.0	99.2	2.2	2.4
扑草净	100	98.7	1.6	2.3	101	101	3.2	2.9
去草净	96.1	97.7	5.5	4.7	98.0	99.3	3.1	3.8

2.5 实际水样测定

分别采用液液萃取和固相萃取两种方法预处理某农药厂下游河水样品后,在上述条件下测定 7 种三嗪类除草剂,阿特拉津质量浓度分别为 1.63 $\mu\text{g/L}$ 和 1.65 $\mu\text{g/L}$,其他化合物均未检出。水样色谱峰见图 2。

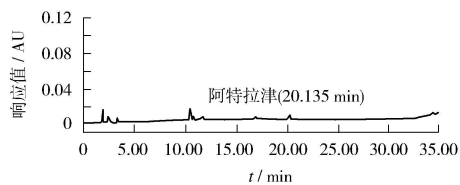


图 2 水样色谱峰

Fig 2 Chromatogram of water samples

3 结语

(1) 采用高效液相色谱法测定水中 7 种三嗪类除草剂,选择了合适的检测波长和梯度淋洗条件,获得了满意的分离检测效果。

(2) 分别采用液液萃取和固相萃取两种预处理方法,均取得了较好的效果。

(3) 水样加标试验回收率良好,精密度较高,方法检出限低,能满足环境水体的监测要求。

(4) 虽然试验水样中的阿特拉津残留量低于我国的排放标准 (I、II、III 类地表水中阿特拉津残留不得超过 3 $\mu\text{g/L}$),但超过了欧盟 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的标准,应引起足够重视。

[参考文献]

- [1] 朱良天. 农药 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 448-461
- [2] 苏少泉. 除草剂概论 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 206
- [3] 王友华, 王成业, 张海申, 等. 除草剂药害产生的原因及预防 [J]. 农业与技术, 2005, 25(1): 120-122
- [4] 张玉聚, 张德胜, 张俊涛, 等. 均三氮苯类除草剂的药害与安全应用 [J]. 农药, 2003, 42(4): 42-44
- [5] 潘学冬, 虞云龙, 花日茂. 均三氮苯类除草剂微生物降解与转化 [J]. 安徽农业大学学报, 2001, 28(3): 246-250
- [6] 林玲. 新型固相萃取小柱用于三嗪类除草剂及代谢物的样品预处理 [J]. 环境化学, 1996(6): 564-565
- [7] KANHAOKA H, 汤江海. 用气相色谱火焰光度检测器测定除草剂草甘膦及其代谢物(胺甲基)磷酸 [J]. 农业环境与发展, 1992(4): 40-42
- [8] 杨梅, 马永安, 林忠胜, 等. 环境水体中三嗪和酰胺类除草剂的固相萃取/气相色谱-质谱测定 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(1): 38-41
- [9] 陈军, 张宗祥, 卜伟, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中磺酰胺类除草剂 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 32-34
- [10] 蒋银土, 朱岩, 郭莹莹, 等. 离子色谱法测定三嗪类除草剂 [J]. 浙江大学学报, 2001, 28(5): 533-536
- [11] 单国民, 钱传范. 三氮苯类除草剂的酶联免疫吸附测定 [J]. 中国农业大学学报, 1996, 1(3): 52-58