

固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中 呋喃丹、甲萘威和阿特拉津

贺小敏, 葛洪波, 李爱民, 马先锋, 宋国强
(湖北省环境监测中心站, 湖北武汉 430072)

摘要: 采用固相萃取 - 高效液相色谱 (SPE - HPLC) 二极管阵列检测器同时测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津, 以甲醇 - 水为流动相, 采用梯度洗脱方式, 选择 220 nm 为检测波长, 二氯甲烷为洗脱剂。呋喃丹在 0.200 mg/L ~ 5.00 mg/L、甲萘威和阿特拉津在 0.020 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 检出限分别为 0.24 $\mu\text{g/L}$ 、0.019 $\mu\text{g/L}$ 和 0.035 $\mu\text{g/L}$, 两个质量水平水样加标平均回收率为 84.0% ~ 103%, RSD 为 1.6% ~ 8.5%。

关键词: 呋喃丹; 甲萘威; 阿特拉津; 固相萃取; 高效液相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7⁺2 摇摇摇文献标识码: B 摇摇摇文章编号: 1006 - 2009 (2011) 04 - 0046 - 03

Determination of Carbofuran, Carbaryl and Atrazine in Water by SPE-HPLC

HE Xiao-min, GE Hong-bo, LI Ai-min, MA Xian-feng, SONG Guo-qiang
(Environmental Monitoring Center of Hubei Province, Wuhan, Hubei 430072, China)

Abstract: A method was established for determination of carbofuran, carbaryl and atrazine in water samples by solid phase extraction (SPE) and high performance liquid chromatograph (HPLC) using methanol-water as the mobile phase with gradient elution. The detection was made on a diode array detector at 220 nm. Dichloromethane was selected as eluting solvent. The results indicated that the good linear ranges were 0.200 mg/L ~ 5.00 mg/L for carbofuran, and 0.020 mg/L ~ 5.00 mg/L for carbaryl and atrazine. The detection limits of the method were 0.24 $\mu\text{g/L}$, 0.019 $\mu\text{g/L}$ and 0.035 $\mu\text{g/L}$ for carbofuran, carbaryl and atrazine, respectively. The average recoveries of spiked standard materials at two quantity levels were from 84.0% to 103%, and RSD was from 1.6% to 8.5%.

Key words: Carbofuran; Carbaryl; Atrazine; SPE; HPLC; Water quality

摇摇呋喃丹 (Carbofuran, 又名克百威) 和甲萘威 (Carbaryl, 又名西维因) 属于高效广谱氨基甲酸酯类杀虫剂, 广泛用于各种粮食作物的害虫防治, 对环境生物毒性很强, 在我国被列为不得使用 and 限制使用的农药品种。阿特拉津 (Atrazine, 又名莠去津) 主要用作除草剂, 性质稳定, 残留期长, 其残留物在许多国家和地区的水体中均有检出。因此, 快速、准确地测定水体中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津残留量对于环境监测工作具有重要意义。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749 - 2006) 中呋喃丹和阿特拉津限值分别为 0.007 mg/L 和 0.002 mg/L^[1], 《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 中甲萘威和阿特拉津的限值分别为 0.05 mg/L 和

0.003 mg/L^[2]。

目前, 环境水体中呋喃丹和甲萘威的测定方法主要有气相色谱/质谱法 (GC/MS)^[3]、液相色谱紫外检测法 (HPLC - UV)^[4]、柱后衍生液相色谱荧光检测法 (HPLC - FLD)^[5] 和液相色谱/质谱法 (HPLC/MS)^[6], HPLC - FLD 法操作较为繁琐, 且很多监测部门未配备衍生装置; GC/MS 法和 HPLC/MS 法仪器价格昂贵, 推广使用受到限制。水体中阿特拉津的测定方法有酶法^[7]、气相色谱法 (GC - NPD)、HPLC - UV 法^[8] 和 HPLC/MS

收稿日期: 2010 - 10 - 27; 修订日期: 2011 - 05 - 05

作者简介: 贺小敏 (1982 -), 女, 湖北天门人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

法^[9]等,酶法所用的酶价格昂贵,保存期短;GC-NPD法和HPLC-UV法操作简单,应用较多。采用液相色谱同时测定水体中这3种农药的方法目前尚未见报道。今采用固相萃取(SPE)-高效液相色谱二极管阵列检测器同时测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津,方法快速、准确。

1 摇试验

1.1 摇主要仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪,配自动进样器和二极管阵列检测器;AutoTrace 自动固相萃取装置;TurboVap II 型氮吹浓缩仪;C₁₈固相萃取小柱(Sep-pak 柱,500 mg,6 mL);500 mL 玻璃烧杯;2 mL 进样小瓶。

100 mg/L 呋喃丹、甲萘威、阿特拉津标准溶液,农业部环境保护科研监测所;二氯甲烷、甲醇、丙酮、正己烷,色谱纯;无水硫酸钠,分析纯。

1.2 摇样品采集与保存

用棕色磨口玻璃瓶采集水样,用硫酸调节 pH 值 < 2,采样时不得留有顶空和气泡。水样采集后应尽快分析,若不能及时分析,则于冷藏室 4 °C 避光保存,但不能超过 7 d。

1.3 摇样品预处理

取 500 mL 水样注入 C₁₈ 固相萃取小柱进行富集,小柱使用前依次用 10 mL 甲醇和 15 mL 纯水预活化。控制水样流量为 10 mL/min,富集完毕用 15 mL 二氯甲烷洗脱。洗脱液用无水硫酸钠干燥后,于 45 °C 氮吹浓缩至近干,用甲醇定容至 1 mL 待 HPLC 分析。

1.4 摇色谱分析条件

流动相 A 为甲醇,B 为超纯水,流量为 0.8 mL/min,采用梯度洗脱:0 min ~ 25 min,30% A + 70% B → 80% A + 20% B;25 min ~ 26 min,80% A + 20% B → 30% A + 70% B。Eclipse XDB - C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm × 5 μm),检测波长 220 nm,进样体积 20 μL,柱温 30 °C。以保留时间定性,外标法定量。

2 摇结果与讨论

2.1 摇色谱分析条件的选择

通过二极管阵列检测器对呋喃丹、甲萘威和阿特拉津进行三维波谱采集,结果见图 1。由图 1 可见,呋喃丹在 210 nm ~ 240 nm 范围内,吸收值随波

长增大而减小,在 280 nm 处出现一明显吸收峰,响应值与 230 nm 处相当,但均低于 220 nm 处响应值;甲萘威在 220 nm 和 280 nm 处均有较大吸收峰,但 220 nm 处的响应值明显高于 280 nm 处;阿特拉津在 220 nm 处的响应值也明显较高。综合考虑以上因素,该试验选择 220 nm 作为检测波长。

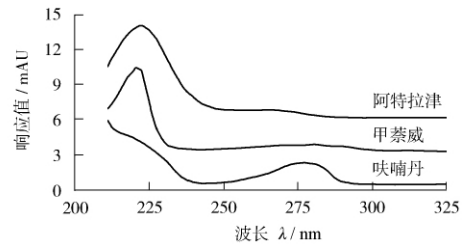


图 1 摇紫外吸收光谱

Fig. 1 摇 Ultraviolet absorption spectrum

分别以不同配比的甲醇-水作为流动相,考察对 3 种农药的分离效果,结果表明,当流动相配比恒定时,3 种农药很难达到良好分离。若甲醇体积分数较低 (< 50%),则甲萘威和阿特拉津的峰形较宽,信号质量不高;通过提高甲醇体积分数来改善峰形时,呋喃丹和甲萘威又无法较好分离。该试验选择梯度洗脱的方式,3 种农药的分离效果较好,峰形尖锐,信号质量高,出峰时间适宜。1.00 mg/L 呋喃丹、甲萘威和阿特拉津混合标准溶液 HPLC 色谱峰见图 2。

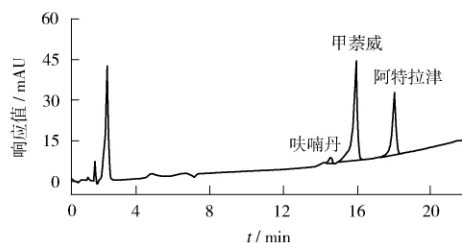


图 2 摇 HPLC 标准色谱峰

Fig. 2 摇 HPLC chromatography of standard materials

2.2 摇洗脱液的选择

洗脱液与洗脱效率直接相关。在 4 份 500 mL 纯水中分别加入 100 μL 10.0 mg/L 3 种农药混合标准溶液,通过 SPE 柱富集后,用不同的溶剂洗脱,收集洗脱液,氮气吹干,用甲醇定容至 1 mL 后上机测定,计算回收率,结果见表 1。

表 1 摇不同洗脱液对回收率的影响

Table 1 摇Influence of different eluents on recoveries

洗脱液	回收率/%		
	呋喃丹	甲萘威	阿特拉津
甲醇	83.8	85.6	83.8
二氯甲烷	93.8	88.7	95.5
丙酮	90.9	54.1	87.9
正己烷	23.3	1.4	6.6

由表 1 可见, 甲醇和二氯甲烷对 3 种农药的洗脱效果较好, 回收率均可达到 80% 以上。但在相同的氮吹条件下, 甲醇洗脱液需要较长时间才能浓缩至所需体积, 特别是在接近氮吹管窄端时, 溶剂不易挥发, 耗时较长。而二氯甲烷洗脱液可较快浓缩至近干, 尽管存在溶剂转换过程, 但总耗时相对

较短, 且二氯甲烷对 3 种农药的洗脱效率较甲醇更高。综合考虑以上因素, 该试验选择二氯甲烷为洗脱剂。

2.3 摇标准曲线

将 3 种农药混合标准溶液逐级稀释, 配制成 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 标准溶液系列, 在优化的色谱条件下分析, 以峰面积 (y) 对质量浓度 (x) 作线性回归, 结果见表 2。

2.4 摇方法检出限

在 500 mL 空白水中添加低浓度农药标准, 按照样品分析步骤平行测定 7 份, 根据标准偏差计算 3 种农药的方法检出限^[10], 均低于地表水标准限值^[1-2], 结果见表 2。

表 2 摇标准曲线与方法检出限

Table 2 摇Standard curve and method detection limits

化合物	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
呋喃丹	0.200 ~ 5.00	$y = 21.5x + 1.32$	0.999 4	0.24
甲萘威	0.020 ~ 5.00	$y = 605x - 19.0$	0.999 9	0.019
阿特拉津	0.020 ~ 5.00	$y = 325x + 1.59$	0.999 9	0.035

2.5 摇精密度与加标回收试验

分别将 50 μL 和 100 μL 10.0 mg/L 3 种农药混合标准溶液加入 500 mL 水样中, 按照优化的试验条件平行测定 6 次, 计算 RSD 和加标回收率, 结果见表 3。

表 3 摇精密度与加标回收试验结果

Table 3 摇Test results of precision and spiked recovery

化合物	本底值 $m/\mu\text{g}$	加标量 $m/\mu\text{g}$	平均回收率/%	RSD/%
呋喃丹	—	0.5	97.4	1.6
		1.0	86.0	5.1
甲萘威	—	0.5	103	6.3
		1.0	92.9	6.0
阿特拉津	—	0.5	84.9	8.5
		1.0	84.0	5.1

2.6 摇实际样品测定

用该方法测定湖北省部分饮用水源地样品, 呋喃丹、甲萘威和阿特拉津均未检出。

[参考文献]

[1] 摇中华人民共和国卫生部. GB/T 5749 - 2006 摇生活饮用水卫

生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[2] 摇国家环境保护总局. GB 3838 - 2002 摇地表水环境质量标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

[3] 摇张平奇, 杨丽莉, 雷天学, 等. 气相色谱/质谱联用法测定水中甲萘威 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21 (5): 52 - 53.

[4] 摇戴秀丽, 周怡. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定环境水体中甲萘威 [J]. 中国环境监测, 2009, 25 (4): 32 - 34.

[5] 摇李娟, 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.

[6] 摇陈剑刚, 赵倩铃, 连宗衍, 等. 高效液相色谱 - 质谱法分析测定水中氨基甲酸酯 [J]. 分析化学, 2005, 33 (8): 1167 - 1170.

[7] 摇邓安平, MILAN F. 酶联免疫吸附分析法测定水样中的阿特拉津 [J]. 分析化学, 1998, 26 (1): 29 - 33.

[8] 摇国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[9] 摇任晋, 蒋可, 徐晓白. 土壤中莠去津及其降解产物的提取及高效液相色谱 - 质谱分析 [J]. 色谱, 2004, 22 (2): 147 - 150.

[10] 摇中华人民共和国环境保护部. HJ 168 - 2010 摇环境监测摇分析方法标准制订技术导则 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.