

固相萃取 - 高效液相色谱法测定环境水体中多菌灵和苯菌灵

陈军, 张宗祥, 朱宇芳

(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

摘要:建立了固相萃取 - 高效液相色谱测定环境水体中多菌灵和苯菌灵的方法。方法在 $5.0 \mu\text{g/L} \sim 50.0 \mu\text{g/L}$ 线性良好, 多菌灵和苯菌灵的方法检出限分别为 $0.26 \mu\text{g/L}$ 和 $0.38 \mu\text{g/L}$, RSD 分别为 4.1% 和 4.5%, 平均加标回收率分别为 99.6% 和 85.1%。

关键词:固相萃取; 高效液相色谱法; 多菌灵; 苯菌灵; 水质

中图分类号: O657.7⁺2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2006)06-0030-02

Determination of Carbendazim and Benomyl in Ambient Water by HPLC

CHEN Jun, ZHANG Zong-xiang, ZHU Yu-fang

(Environmental Monitor Center of Taizhou Municipal, Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: A HPLC method was developed for the determination of Carbendazim and Benomyl in ambient water with SPE. The average recovery rates of Carbendazim and Benomyl by SPE are 99.6% and 85.1%, and the limits of detection $0.26 \mu\text{g/L}$ and $0.38 \mu\text{g/L}$, the RSD 4.1% and 4.5%.

Key words: SPE; HPLC; Carbendazim; Benomyl; Water quality

多菌灵即 N-(2-苯并咪唑基)-氨基甲酸甲酯, 是一种广谱、内吸性杀菌剂, 苯菌灵在生物体内降解或体外水解后会转变为多菌灵。多菌灵和苯菌灵毒性低, 残效期比较长, 对哺乳动物有一定的毒性。目前环境中多菌灵和苯菌灵残留量的测定方法主要有荧光分析法^[1]、红外光谱法^[2]、薄层-紫外光谱法^[3-5]、高效液相色谱法 (HPLC)^[6]等, 但大多有灵敏度低、操作繁琐、易受干扰等缺点。今采用固相萃取 - 高效液相色谱法^[7-11]测定环境水体中的多菌灵和苯菌灵, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 HPLC 仪, Waters 2996 二极管阵列检测器, Waters w31811 C₁₈ 色谱柱 (Nova-Pak C₁₈, 3.9 mm × 150 mm), 美国 Waters 公司; 固相萃取装置, 美国 Agilent 公司; TDL-60B 离心机, 上海安亭科学仪器厂; N-EVAPTM 112 氮吹浓缩仪, Organomation Associates 公司; AccuBand SPE ODS-C₁₈ 固相萃取柱 (1 000 mg, 6 mL), 美国 AccuBand

公司。

400 mg/L 苯菌灵标准溶液 (Sigma-Aldrich, 99.4%), 甲醇溶剂; 100 mg/L 多菌灵标准溶液, 甲醇溶剂; 甲醇、二氯甲烷 (色谱纯), 美国 TEDIA 公司; 无水硫酸钠, 使用前在马福炉中于 400 °C 灼烧 4 h; 水经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后使用。

1.2 样品采集与保存

采用螺口玻璃瓶 (盖子带有聚四氟乙烯衬垫) 采集水样, 密封后于 4 °C 保存。样品采集后应尽快处理, 最长不超过 14 d。

1.3 样品前处理

取 1 000 mL 水样混合均匀后用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤。若样品只测定多菌灵, 则直接固相萃取; 若需同时测定苯菌灵, 则另取水样, 加入聚四氟乙烯包裹的磁搅拌子和 10 mol/L 硫酸溶液, 调节 pH 值 1.0, 室温搅拌 16 h ~ 24 h, 使苯菌灵水解成多菌灵 (测定结果以多菌灵计), 用 NaOH 调节 pH 值为

收稿日期: 2006-05-16; 修订日期: 2006-10-18

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

6~8,再固相萃取。

将 ODS - C₁₈固相萃取小柱填料,依次用 2 mL 甲醇、2 mL 50%甲醇溶液和 2 mL 纯水缓慢抽过萃取小柱,活化备用。在抽干前加 80 mL 水样,调整萃取装置压力,控制流速 < 5 mL /min。抽完后,用离心机将萃取小柱以 5 000 转 /min 离心 1 min,然后用 2 mL 甲醇依靠重力作用洗脱,收集洗脱液,加纯水定容至 4 mL,供 HPLC 测定。

1.4 色谱条件

流动相为 V(甲醇) V(水) = 70 30,流速 1.0 mL /min;检测器为二极管阵列检测器;波长 280 nm;进样量 10 μL。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

配制 5.0 μg/L ~ 50.0 μg/L 多菌灵标准溶液,在上述色谱条件下测定,其响应值与质量浓度呈线性关系,回归方程为 $y = 4.898 \times 10^3 x + 1.124 \times 10^2$,相关系数 $r = 0.9999$ 。苯菌灵经水解后转变为多菌灵,其定量用多菌灵的标准曲线。多菌灵的标准色谱峰见图 1。

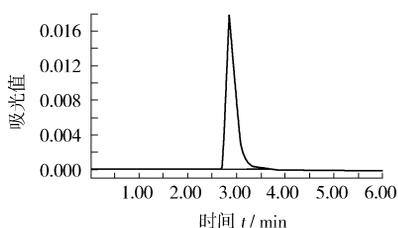


图 1 多菌灵标准色谱峰

2.2 方法检出限

在样品中添加低浓度多菌灵和苯菌灵标准后测定 7 组,方法检出限与定量限见表 1。

表 1 方法检出限与定量限 (n=7) μg/L

项目	添加值	平均测定值	标准偏差	方法检出限	定量限
多菌灵	1.50	1.35	0.085	0.26	0.85
苯菌灵	2.50	1.92	0.127	0.38	1.27

2.3 精密度与加标回收试验

取河水 80 mL,分别加入 400 ng 多菌灵和 664 ng 苯菌灵标准,前处理后分析。精密度与加标

回收试验结果见表 2。

表 2 精密度与加标回收试验结果 (n=6)

项目	加标值 / (μg · L ⁻¹)	平均测定值 / (μg · L ⁻¹)	平均回收率 / %	RSD / %
多菌灵	5.0	4.98	99.6	4.1
苯菌灵	8.3	7.06	85.1	4.5

3 结论

该试验改进美国 EPA 631 方法^[6],采用固相萃取 - HPLC 法测定水中的多菌灵和苯菌灵,精密度、准确度和最低检出限均优于 EPA 631 方法。采用固相萃取,与有机溶剂液 - 液萃取法相比,可避免大量使用有机溶剂,操作过程更加简便^[12]。在测定苯菌灵样品时,水解过程要充分,样品过固相萃取柱的流速应控制低于 5 mL /min,以保证较高的回收率和精密度。

[参考文献]

[1] 蒋新田,丁明. 多菌灵的荧光法测定研究 [J]. 分析化学, 1989, 17(9): 823 - 825.

[2] 丁明. 多菌灵红外光谱定量分析研究 [J]. 农药, 1989, 28(1): 16 - 17.

[3] 陈建立,姜敏怡. 多菌灵薄层 - 紫外分析方法研究 [J]. 农药, 1986(4): 6 - 7.

[4] 刘勤东,侯玉娥. 薄层 - 紫外法测定水稻种衣剂中多菌灵和福美双含量 [J]. 安徽化工, 1998(5): 38 - 39.

[5] 李俊凯,易金兰,程玲. 柑桔中多菌灵残留量紫外光谱分析 [J]. 湖北农学院学报, 2001, 21(2): 131 - 134.

[6] EPA 631, The determination of Benomyl and Carbendazim in municipal and industrial wastewater[S].

[7] 陈夏娇. 40% 苯菌·福美可湿性粉剂的液相色谱分析 [J]. 农药科学与管理, 2001, 22(4): 16 - 17.

[8] 孔祥虹,何学文,张妮华,等. 高效液相色谱法测定浓缩苹果汁中的多菌灵残留量 [J]. 化学分析计量, 2003, 12(1): 13 - 14.

[9] 刘凌. 微波辅助溶剂提取法对土壤中残留苯并咪唑类农药的测定 [J]. 分析实验室, 2004, 23(4): 34 - 37.

[10] 王明月,袁宏球,王秀兰. 高效液相色谱法测定多菌灵农药中的有效成分含量 [J]. 热带农业科学, 2004, 24(1): 23 - 26.

[11] 黄映君. 多菌灵与三环唑的 HPLC 分析 [J]. 农药, 2005, 44(1): 23 - 24.

[12] 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.