

文章编号 :1002-1124(2010)02-0032-03

# 快速溶剂萃取 - 液相色谱法测定 土壤中多菌灵残留量

鞠福龙,孙长华,郭春景

(黑龙江省质量监督检测研究院,黑龙江 哈尔滨 150050)

**摘要** 建立了快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中多菌灵残留量的分析方法。土壤样品经快速溶剂萃取、SPE- $C_{18}$ 小柱净化后,再用高效液相色谱紫外检测器于282nm条件下分析测定,研究了土壤中多菌灵在不同萃取温度下的回收率。试验结果表明,在萃取压力10MPa、温度80℃条件下,平均回收率均大于91%,相对标准偏差小于1.8%,检出限 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,线性范围为 $0.01\sim 10.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。该方法具有操作简便,干扰小,灵敏度高特点,可满足土壤中多菌灵残留检测的要求。

**关键词** 快速溶剂萃取;高效液相色谱;多菌灵;土壤;残留量

中图分类号 O657.7

文献标识码 A

## Determination of carbendazim in soil by rapid pressure organic solvents extraction-HPLC

JU Fu-long, SUN Chang-hua, GUO Chun-jing

(The Academy of Quality Inspection and Research in Heilongjiang Province, Harbin 150050, China)

**Abstract:** A rapid pressure organic solvents extraction-high performance liquid chromatography method was build to determination the residual of carbendazim in soil. The soil sample is extracted by organic solvents, cleaned up by  $C_{18}$  soild-phase extraction. Then analyte is determinated at 282nm with UV detector. This paper studied the recovery of determination of carbendazim at different extraction temperature. The results show that the average recovery of method was greater than 91%, the relative standand deviation was less than 1.8%, the lowest detection limit was  $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , the liner range was between  $0.01\sim 10.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  when the extraction pressure was 10MPa at 80℃. This method can meet the requirements of determination because of its simple operation, small interfering and high sensitivity.

**Key words:** rapid pressure organic solvents extraction; HPLC; carbendazim; soil; residue

多菌灵(carbendazim, 1-N-(2-苯并咪唑基)-氨基甲酸甲酯)主要防治水稻、棉花、蔬菜、果树等多种农作物病害,它的残效期比较长,对哺乳动物有一定的毒性<sup>[1]</sup>。通过直接散布、大气沉降、地表径流,农药进入到土壤中,直接或间接影响人体和生态系统健康。因此,高效准确的提取、测定方法是研究土壤中多菌灵残留量的关键。

国内关于土壤中多菌灵残留量的检测研究的报道很少,而其在土壤中残留量的提取检测方法只有振荡提取和超声波萃取,这些方法一般要用大量的有机溶剂、所用时间较长,且往往回收率不高(一般小于85%)<sup>[2,3]</sup>。本文研究了快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中多菌灵残留量的方法,与传统方法比较,其回收率高于超声波萃取和振荡提取,

其重现性和回收率与索氏萃取相当甚至更好且节省时间,而且快速溶剂萃取避免了使用超声波萃取和振荡提取所带来的多次清洗的问题,节省溶剂。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

美国 Agilent 1200 液相色谱仪(UV);快速溶剂萃取仪(美国戴安公司);固相萃取 SPE- $C_{18}$ 柱(广州菲罗门公司);ZFQ28型旋转蒸发器;恒温水浴锅。

甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚(60~90℃)、NaCl、无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、冰乙酸均为分析纯,色谱纯甲醇和乙腈;

多菌灵标准物质(纯度 $\geq 99\%$  迪马公司);多菌灵标准储备液:准确称取多菌灵标准品10mg,滴加1mL冰乙酸溶解,用甲醇定容至100mL,使其浓度为 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,4℃存放,存放时间不超过1个月。

收稿日期 2010-01-11

作者简介:鞠福龙(1966-),男,黑龙江省五常市人,高级实验师,主要从事质量监督与实验室管理工作。

## 1.2 样品采集和保存

采集的表层土壤样品(0~20cm)过1mm筛,放置于自封袋中于-10℃保存。样品提取液在4℃以下暗处保存。

## 1.3 样品提取

称取新鲜土壤样品10g(烘干土样)置于快速压力溶剂萃取釜中,加入5g无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,在加速溶剂萃取系统中进行萃取,萃取液用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 脱水,在50℃下浓缩至1mL,再用 $\text{N}_2$ 吹干,待净化。

萃取条件如下:溶剂为分析纯甲醇;系统压力为10MPa;加热时间为2min;稳定时间为5min;清洗时间为1min; $\text{N}_2$ 吹除时间为1min。采用炉体温度分别为50、60、70、80、90和100℃。

## 1.4 样品净化

取SPE- $\text{C}_{18}$ 小柱,用10mL甲醇预淋活化,再用去离子水预淋。样品用10mL石油醚和乙酸乙酯混合液(80:20 V/V)分3次转入柱内,淋洗液弃去。再用乙酸乙酯和石油醚混合液(8:2 V/V)10mL淋洗,收集淋洗液,50℃下减压浓缩至2mL, $\text{N}_2$ 吹干,用甲醇定容5mL。待液相色谱测定。

## 1.5 样品分析

色谱柱  $\text{C}_{18}$  (5  $\mu\text{m}$  4.6 mm $\times$  150 mm),或相当型号的色谱柱;

柱温 30℃;

检测器 紫外检测器;

检测波长 282 nm;

流动相: 甲醇 25 mL+0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液 75 mL,用前过0.45  $\mu\text{m}$  滤膜,并超声脱气;

流速 :1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$ ;

进样体积 :10  $\mu\text{L}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 快速溶剂萃取条件确定

快速溶剂萃取影响因素主要是压力和温度。在压力为10MPa条件下,研究了温度变化对多菌灵回收率的影响。3个添加浓度(0.1、0.5和1.0mg $\cdot$ kg $^{-1}$ )在50、60、70、80、90和100℃条件下,回收率随温度的升高先增加,到80℃最大,再升高温度到90℃回收率有所下降。在50℃和60℃条件下,结果偏差较大,80℃条件下,回收率高,偏差小,因此,选择80℃为萃取温度最为合适。

### 2.2 SPE条件的选择

在SPE萃取过程中,不同的洗脱剂、洗脱剂用

量和速度对分离的效果有很大的影响。实验表明,用乙酸乙酯和石油醚混合液(8:2)洗脱的回收率比用甲醇高,且回收率随着洗脱液体积增加而增加,到一定体积后不再增加。当乙酸乙酯和石油醚(8:2)混合液洗脱时,体积从2~10mL,回收率逐渐提高,10mL以后随体积增加,回收率几乎保持不变。由于本实验采用的SPE小柱为正相柱,适当降低SPE洗脱剂流速,有利于柱填料对极性干扰物质的吸附,减少HPLC测定时其他物质对待测组分的干扰,改善整体分离效果。考虑到样品处理时间和回收率,实验确定了SPE洗脱液最佳流速为1.0mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。因此,通过试验确定洗脱液为乙酸乙酯和石油醚混合液(8:2),洗脱体积为10mL,流速为1.0mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。

### 2.3 色谱条件的优化

实验考察了甲醇 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液和乙腈 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液体系及不同浓度磷酸盐缓冲溶液作为流动相对多菌灵的分离效果。结果发现,在柱温为30℃、波长282nm条件下,甲醇 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液和乙腈 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液体系都能够将多菌灵和杂质实现较好的分离,但甲醇 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液体系下,基线稳定,灵敏度高,峰形好。因此,本实验选择甲醇 0.02 mol $\cdot$ L $^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液体系作为流动相。在等梯度洗脱条件下,经多次反复试验并综合分离效果和分析时间,选取流动相流速为1.0mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。在此条件下多菌灵可获得较满意的分离和较好的灵敏度。

### 2.4 方法分析

2.4.1 方法检出限与线性范围 标准曲线 吸取适量多菌灵标准储备液,用甲醇稀释,配制浓度为0.01、0.05、0.5、2.0、5.0、10.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的标准溶液,绘制标准曲线。在上述色谱条件下,多菌灵的保留时间约为17.2 min。标准品的色谱图见图1。

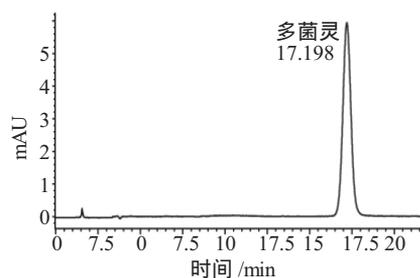


图1 多菌灵标准品色谱图

Fig.1 Chromatogram of carbendazim standard sample

(下转第44页)

- merization of styrene:Pseudo- semicontinuous approach[J].Polymer Sci.(part A): Polym.Chem. ,2003 ,41(6):804- 820.
- [7] 梁建锋,杨青芳,张爱军,等.有机硅改性丙烯酸酯乳液压敏胶的研究进展[J].2007,16(11):39- 44.
- [8] 尹朝辉.有机硅改性丙烯酸酯压敏胶有机硅材料[J].2004,18(1):41.
- [9] 孟季茹,梁国正,赵磊,等.环氧改性有机硅复合材料的研制[J].化工新型材料,2000(9):33- 35.
- [10] 陈志华,章永化,胡长存,等.有机硅改性聚合物的研究进展[J].化工新型材料,2006(3):14- 17.
- [11] 郑平萍,王国建.有机硅改性丙烯酸酯树脂的研究进展[J].上海涂料,2005,42(5):16- 20.
- [12] MAZUREK M ,KINNING D J ,KINOSHITA T. Novel materials based on silicone - acrylate copolymer networks[J].Journal of Applied Polymer Science ,2001 ,80(2) :159- 180.
- [13] 余锡宾,王华林.丙烯酸树脂与聚硅氧烷接枝改性的研究[J].高分子材料科学与工程,1998,14(2):129- 131.
- [14] 张伟,杨慕杰.有机硅改性丙烯酸树脂的制备[J].科技通报,2004,20(4):321- 323.
- [15] 刘长利,吴文建,张学警,等.光敏性有机硅丙烯酸酯的合成及表征[J].化工新型材料,2006,34(6):4- 44.
- [16] CHEN M J ,OSRERHOLTZ F D ,POHI E R ,et al. Silance in highsolids and waterborne coating [J].J.Coat.Tech. ,1997,69(870):43- 51.
- [17] 郭明,孙建中,周其云.聚硅氧烷/聚丙烯酸酯共聚乳的合成与表征[J].高校化学工程学报,2002,16(2):1840- 1841.
- [18] 黄世强,彭慧,李盛彪,等.含氢聚甲基硅氧烷/丙烯酸丁酯/羟甲基丙烯酸酰胺复合乳液的研究-原料配比对乳液及胶膜性能的影响[J].高分子学报,1998,12(6):692- 697.
- [19] Turner JS ,Cheng YI ,Preparation of PDMS- PMMA interpenetrating Polymer Network Membranes Using the MonomerImmersion method[J].Macromolecules,2000,33(10):3714- 3718.
- [20] 王铺先.聚有机硅氧烷-聚丙烯酸酯 IPN 涂料的合成[J].应用化学,1997,14(4):33- 36.

(上接第 33 页)

回归方程为  $y=295x(R^2=0.9998)$  ;以  $S/N=3$  时测出检出限为  $0.10\text{ng}$  ,折算成样品中的含量为  $0.01\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  。线性范围为  $0.01\sim 10.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  。

2.4.2 回收率测定 在一定量对照土壤中,添加已知不等量的多菌灵标准品,按照上述优化的提取、净化、测定步骤进行试验,计算回收率和标准偏差。多菌灵在土壤中添加浓度分别为:  $0.10$ 、 $0.25$ 、 $0.50$ 、 $1.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ,结果表明平均回收率均大于  $91\%$  ,相对标准偏差小于  $1.8\%$  (表 1),该分析方法符合农药残留分析要求。

表 1 多菌灵在土壤中的添加回收率  
Tab.1 Recovery of carbendazim adding to soil

添加水平 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%					平均回收率 /%	标准偏差 /%
	1	2	3	4	5		
	89.9	90.6	92.8	91.3	91.9	91.3	1.84
0.1	94.0	92.2	94.8	92.0	92.7	93.2	1.47
0.25	93.6	94.0	93.2	92.5	93.5	93.6	0.93
0.5	93.4	93.1	94.2	93.7	94.6	93.8	0.96

### 3 结论

采用快速溶剂萃取、SPE-  $C_{18}$  柱净化、液相色谱测定土壤中多菌灵:在萃取压力  $10\text{MPa}$  条件下,在

$50\sim 100^\circ\text{C}$  温度范围内,回收率在  $80^\circ\text{C}$  条件下最大,平均回收率均大于  $91\%$  ,相对标准偏差小于  $1.8\%$  ;SPE-  $C_{18}$  净化时,采用  $10\text{mL}$  乙酸乙酯和石油醚(8:2)混合液洗脱;甲醇  $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  磷酸盐缓冲溶液等梯度淋洗条件下得到很好分离效果。快速溶剂萃取-高效液相色谱分析方法在检测灵敏度、可信度和重复性等方面均符合农药残留检测技术要求。与以往的从土壤中提取多菌灵的传统方法比较,其回收率高于超声波萃取和振荡提取,其重现性和回收率与索氏萃取相当甚至更好且节省时间,而且此方法避免了使用超声波萃取和振荡提取所带来的多次清洗的问题,明显降低了有机溶剂用量,减少了环境污染。因此,快速溶剂萃取——高效液相色谱法是简便、快速、准确测定土壤中多菌灵残留的检测方法。

### 参 考 文 献

- [1] 食品中农药化学品残留限量·药品卷[M].北京:中国标准出版社,2006.758.
- [2] 刘文杰,万英,庞新安,张利莉.高效液相色谱法同时测定土壤中多菌灵、吡虫啉和甲基托布津的残留[J].分析测试学报,2007(1).
- [3] 张浩,王岩,逯忠斌.40%多菌灵 SC 在大豆和土壤中的残留动态[J].农药,2006(10).