

固相萃取-高效液相色谱法测定 水体中苄嘧磺隆的残留量^①

岳霞丽^② 张新萍 董元彦

(华中农业大学理学院 武汉市 430070)

摘要 建立了固相萃取-高效液相色谱(SPE-HPLC)测定水体中苄嘧磺隆残留量的方法。实验确定了固相萃取方法,优化了萃取条件,有效去除干扰成分。高效液相色谱采用 Eclipse XDB-C₁₈(4.6×150mm, 5μm)柱分离,以甲醇:水:冰醋酸(70:29.5:0.5, V:V)为流动相,紫外检测波长为 250nm。结果表明该方法简便、快速、准确、灵敏度高,能满足水体中苄嘧磺隆残留分析要求。

关键词 固相萃取, 高效液相色谱, 苄嘧磺隆, 残留量。

中图分类号: O657.7⁺ 2

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)02-0321-03

1 前言

苄嘧磺隆是磺酰胺类除草剂中活性较高的一种,化学名为 2-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基氨基]磺酰基甲基}苯甲酸甲酯,又称苄磺隆,商品名为农得时(Londax),以其高效、广谱、对人畜低毒等特征广泛用于禾谷类作物防除阔叶杂草及某些禾本科杂草^{1,2}。但是随着磺酰胺类除草剂的开发和广泛应用,由残留物引起的环境问题及对后茬作物的危害亦引起人们的高度重视³。目前,国内外研究者对磺酰胺类除草剂在土壤中的残留研究较多,主要有生物测定法、酶联免疫法和仪器分析法^{4,5},而在水体中的残留研究相对较少,且各种方法均有一定的缺陷,得不到满意的结果。本文研究了水体中苄嘧磺隆的固相萃取-高效液相色谱法残留分析方法,样品前处理简单,不需要复杂的净化步骤,溶剂与样品用量少;测定灵敏度高,回收率较好,能满足水体中农药残留分析要求。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Agilent 1100 液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司,配有紫外检测器和化学工作站); GM-0.33 II 隔膜真空泵(天津市腾达过滤器件厂);微孔滤膜 0.45μm(天津市腾达过滤器件厂); SUPELCLEAN ENVI-18 固相萃取柱(美国 Supelco 公司, 3mL)。

甲醇为色谱纯,冰乙酸、二氯甲烷为分析纯,苄嘧磺隆标样(质量分数为 99.1%,上海农药研究所),实验用水为超纯水。

2.2 样品前处理

取含苄嘧磺隆的水样,经 0.45μm 微孔滤膜过滤,滤液避光保存。依次用 3mL 超纯水、3mL 甲

① 基金项目:国家自然科学基金资助课题(49831005)

② 联系人,电话:(027)87288247; E-mail: yxl@mail.hzau.edu.cn

作者简介:岳霞丽(1966—),女,湖北省天门市人,副教授,主要从事水体富营养化的生物化学防治方面的研究。

收稿日期:2005-11-23;接受日期:2005-12-05

醇和 3 mL 超纯水活化固相萃取小柱。然后加入 20 mL 的待测水样,通过调节真空度来控制流速,使苯嘧磺隆富集到 SPE 柱上,最后用 3 mL CH_2Cl_2 洗脱待测组分,用 N_2 吹干 CH_2Cl_2 ,用流动相定容供 HPLC 测定。

2.3 色谱条件

色谱柱: ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈(4.6 × 150 mm, 5 μm) (美国, Agilent 公司); 流动相: 甲醇: 水: 冰醋酸(70:29.5:0.5, V:V); 流速: 0.8 mL · min⁻¹; 检测波长: 250 nm; 柱温: 30 °C; 进样量: 10 μL; 外标法定量。

3 结果与讨论

3.1 固相萃取条件的选择

将 20 mL 10 mg · L⁻¹ 苯嘧磺隆溶液分别以不同的流速(1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL · min⁻¹) 通过 ENVI-18 固相萃取小柱,然后用 3 mL 二氯甲烷进行洗脱,测定洗脱液。由测得的回收率可知吸附流速越大,回收率越低。这可能是因为未达到分配平衡,目标组分未被完全吸附而影响萃取回收率。但当流速小于 3.0 mL · min⁻¹对回收率影响不大,而且降低吸附流速则会增加处理时间,由此选择最佳吸附流速为 3.0 mL · min⁻¹。洗脱剂则比较了甲醇和二氯甲烷,等体积的二氯甲烷的回收率明显高于甲醇,故以二氯甲烷做洗脱剂。且洗脱流速越低,回收率越高,由于洗脱剂用量只有 3 mL,洗脱流速对处理时间的影响不大,因而选择最佳洗脱流速为 0.3 mL · min⁻¹。

3.2 检测波长的确定

根据紫外光谱扫描可知,在 235 nm 有最大吸收,但在 250 nm 处能得到较好的峰高和峰面积,且干扰较少。故以 250 nm 作为检测波长。

3.3 流动相的选择

检测波长为 250 nm 时,对流动相中甲醇与水的比例进行多种配比试验,发现其响应值大小随甲醇比例的增大而增大,但甲醇含量过多时溶剂峰对主峰可能产生影响。另外,加入少量冰醋酸能使峰形得到改善,峰形尖锐、对称。故确定流动相为甲醇:水:冰醋酸 70:29.5:0.5(体积比)。

3.4 柱温和流速的选择

因为流速与柱温对苯嘧磺隆响应值影响不大,本实验选择了 0.8 mL · min⁻¹作为本实验的流速,柱温 30 °C。

3.5 线性关系与检出限

准确称取苯嘧磺隆标样 10.0 mg,用甲醇溶解,流动相定容,配成浓度为 100 mg · L⁻¹ 的标准溶液,再以此标准溶液依次稀释成 20.0, 15.0, 10.0, 5.0, 1.0 mg · L⁻¹ 系列标准溶液,按上述色谱条件测定。峰面积 y 对相应质量浓度 x (mg · L⁻¹) 的直线回归方程为 $y = 12.09x + 6.44$, 相关系数 $r^2 = 0.9988$, 可见峰面积和苯嘧磺隆的浓度之间有良好的线性相关性。

通过稀释 1.0 mg · L⁻¹ 标准溶液,测得最低检出限(以 $S/N = 3$ 计)为 0.01 mg · L⁻¹。

3.6 方法的回收率及精密度

表 1 苯嘧磺隆的回收率及精密度($n = 5$)

苯嘧磺隆浓度 (mg · L ⁻¹)	测定值 (mg · L ⁻¹)	回收率 (%)	RSD (%)
1.0	0.75	75.0	9.8
5.0	3.81	76.2	8.7
10.0	8.02	80.2	6.0
15.0	12.84	85.6	4.6
20.0	17.62	88.1	3.5

取, 色谱条件测定, 计算回收率(表 1)。其回收率在 75.0%—88.1% 之间, 显然回收率受待测物浓度的影响, 浓度越大, 回收率越高, 其相对标准偏差也越小。

4 结论

本文建立的固相萃取-高效液相色谱(SPE-HPLC)测定水体中苯嘧磺隆残留量的方法, 预处理操作简单, 溶剂用量少, 测定灵敏度高, 回收率较好, 且峰面积和苯嘧磺隆的浓度之间有良好的线性相关性, 提高了分析结果的准确度, 可用于水体中苯嘧磺隆残留的测定。

参考文献

- 1] 邓金保编译. 磺酰脲类除草剂综述[J]. 世界农药, 2003, 25(3): 24—29.
- 2] 司友斌, 张瑾, 岳永德, 周东美. 除草剂苯嘧磺隆在环境中的降解转化研究进展(综述)[J]. 安徽农业大学学报, 2002, 29(4): 359—362.
- 3] 魏东斌, 张爱茜, 韩朔睽, 王连生. 磺酰脲类除草剂研究进展[J]. 环境科学进展, 1999, 7(5): 34—42.
- 4] Li Z L, Xu J M, Muhammad A, Ma G R. Effect of Bound Residues of Metsulfuron-Methyl in Soil on Rice Growth[J]. *Chemosphere*, 2005, 58: 1177—1183.
- 5] 崔云, 吴季茂, 蒋可. 磺酰脲类除草剂的残留分析[J]. 上海环境科学, 1998, 17(10): 22—25.

Determination of Bensulfuron-Methyl Residues in Water by High Performance Liquid Chromatography with Solid Phase Extraction

YUE Xia-Li ZHANG Xin-Ping DONG Yuan-Yan

(College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, P. R. China)

Abstract Bensulfuron-methyl residues in water was determined by high performance liquid chromatography(HPLC) with solid phase extraction(SPE). The techniques of SPE including the activation of the SPE column, elution conditions of samples and elimination of interference were optimized. The separation was performed in a Eclipse XDB-C₁₈(4.6 mm i. d×250mm, 5μm) and methanol, water and acetic acid as mobile phase, and detected at 250nm. The method is convenient, rapid, sensitive and accurate, and was used to analyze the residues of Bensulfuron-methyl in water.

Key words Solid Phase Extraction, High Performance Liquid Chromatography, Bensulfuron-Methyl, Residues.

《光谱实验室》实际售价连续 3 年下降

由于投稿数量不断增加, 为了保证出版周期, 《光谱实验室》从 2006 年第 1 期开始, 在 2005 年的基础上, 每期正文增加页码 16 页, 而售价保持不变:

2003 年售价: 20 元/册, 页码为 160 页/册, 平均 0.125 元/页;

2004 年售价: 25 元/册, 页码为 208 页/册, 平均 0.120 元/页。

2005 年售价: 25 元/册, 页码为 224 页/册, 平均 0.112 元/页。

2006 年售价: 25 元/册, 页码为 240 页/册, 平均 0.104 元/页。

因此, 实际售价连续 3 年下降。

《光谱实验室》编辑部