

· 研究论文 ·

采用固相萃取-气相色谱法测定水中唑酮草酯的残留

董茂锋^{1,2}, 刘丰茂², 潘灿平², 韩丽君^{* 2}, 钱传范², 江树人²

(1. 上海市农业科学院 农产品质量标准与检测技术研究所, 上海 201106; 2. 中国农业大学 理学院, 北京 100193)

摘要:以 C₁₈固相萃取法 (C₁₈-SPE) 和带有电子捕获检测器的气相色谱仪 (GC-ECD) 为检测手段, 建立了水体中唑酮草酯的残留检测方法。通过对淋洗液体积、水样体积和水样 pH 值等条件的优化, 确定水样体积 500 mL, pH 7.0, 淋洗液乙酸乙酯 (3 mL) 为最佳固相萃取条件。该方法在 0.1, 0.5 和 2.0 μg/L 3 个添加水平的回收率为 81.45% ~ 108.7%, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.74% ~ 1.5%, 方法检出限为 0.02 μg/L。应用该方法对两个环境样本 (自来水和河水) 进行检测, 均未检出唑酮草酯的残留。对自来水和河水样本进行 0.5 μg/L 的添加回收实验, 其平均回收率分别为 93.8% 和 79.9%, RSD 分别为 1.3% 和 8.0%, 表明该方法适用于水体中唑酮草酯的残留检测。

关键词: 固相萃取; 唑酮草酯; 气相色谱; 水; 残留

中图分类号: TQ 450.263.0657.71

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2008)04-0460-04

Solid-phase Extraction and Gas Chromatography for Determination of Carfentrazone-ethyl Residue in Water

DONG Mao-feng^{1,2}, LIU Feng-mao², PAN Can-ping², HAN Lijun^{* 2},
QIAN Chuan-fan², JIANG Shu-ren²

(1. Institute for Agro-food Standards and Technology, Shanghai Academy of Agricultural Science, Shanghai 201106, China;
2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract The solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography connected with electron-capture detector (GC-ECD) was used for determination of carfentrazone-ethyl residue in water. Several key parameters that influence the SPE performance were studied. The results showed that good recovery was obtained using 3 mL ethylacetate as the eluent and the sample volume was 500 mL at pH 7.0. The fortified recovery of carfentrazone-ethyl at concentration of 0.1, 0.5 and 2.0 μg/L was in the range of 81.45% ~ 108.7%, with the RSD of 0.74% ~ 1.5%. The limit of detection of carfentrazone-ethyl in water was 0.02 μg/L. The established method was applied to detect two environmental water samples (tap water and river water) and the results showed that there was no detectable carfentrazone-ethyl residue in the samples. Furthermore, the fortified recovery of carfentrazone-ethyl in the tap water and river water at 0.5 μg/L was 93.8% and 79.9%, with RSD of 1.3% and 8.0% respectively. The results showed that this method was suitable for detecting carfentrazone-ethyl in environmental water samples.

Key words carfentrazone-ethyl water residue; gas chromatography; SPE

收稿日期: 2008-03-12; 修回日期: 2008-06-23.

作者简介: 董茂锋 (1983-), 男, 浙江绍兴人, 硕士; * 通讯作者 (Author for correspondence): 韩丽君 (1972-), 山西五台人, 女, 博士, 副教授. 联系电话: 010-62733219; E-mail: hlj2000@cau.edu.cn

基金项目: 农业部 948 项目 (编号: 2005-Z-34) 资助.

唑酮草酯 (carfentrazone-ethyl), 又名福农或唑草酯, 是由美国食品和机械公司 (FMC) 生产、开发的一类原卟啉氧化酶抑制剂, 属于低毒除草剂^[1], 广泛用于防除小麦、大豆和玉米等作物上的阔叶类杂草^[2]。美国 EPA (U. S Environmental Protection Agency) 将该药按毒性级别列为 II 和 IV 级, 认为唑酮草酯对鸟类无毒, 但对水生生物具有中等毒性^[3]。因此, 研究其在水体中的残留情况对于保护水生生物免受危害具有重要的现实意义。目前有关唑酮草酯的文献报道较少, 国外曾有学者采用同位素标记放射分析的方法研究过唑酮草酯的环境行为及其降解情况^[1, 4, 5], 结果表明, 唑酮草酯在小麦、玉米和土壤中都消解较快。目前尚未见有关于唑酮草酯在水体中检测方法的报道。

笔者采用简便的 C_{18} -SPE 方法, 结合带有电子捕获检测器的气相色谱法, 建立了水体中唑酮草酯的残留检测方法。对于水体中有机化合物的残留检测分析, C_{18} -SPE 方法是一种简单可靠的前处理手段^[6-8], 该方法具有操作简便快速、有机溶剂用量少、萃取效果好和富集倍数高等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

安捷伦 6890N 气相色谱仪 (配电子捕获检测器); KL-512 型氮吹仪 (北京康林科技); HSE-12D 固相萃取装置 (南京科捷仪器); SHZ-3 型水循环真空泵 (郑州长城科工贸); C_{18} 固相萃取小柱 (500 mg 6 mL) (Agilent)。

唑酮草酯标准品 (质量分数为 90.1%) 由美国 FMC 公司提供; 甲醇 (AR), 正己烷 (AR), 丙酮 (HPLC)、乙酸乙酯 (HPLC) 由北京试剂公司提供; 纯净水 (杭州娃哈哈纯净水)。

1.2 样本前处理

将水样经 9 cm 定量滤纸抽滤, 除去浮游固体杂质, 以备检测。量取 500 mL 水样, 摇匀后准备过 SPE 小柱。依次用乙酸乙酯、甲醇和去离子水各 5 mL 预淋 SPE 小柱, 每种溶剂在小柱内停留约 3~4 min。通过调节控制阀, 使水样在减压条件下以约 5~6 mL/min 的速度通过小柱 (在水样未全部通过小柱前, 小柱内要始终保持有水状态), 待水样全部通过小柱后, 继续抽真空约 10 min。然后用 3 mL 乙酸乙酯淋洗小柱, 用放有少许无水硫酸钠的 10 mL 试管收集淋洗液。将淋洗液在 30℃

下用氮吹仪浓缩至近干, 吹干, 用 1 mL 正己烷定容, 待气相色谱检测。

1.3 气相色谱条件

安捷伦 6890N 气相色谱仪 (配电子捕获检测器); 色谱柱: HP-5, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm; 进样口温度: 290℃; 检测器温度: 290℃; 进样方式: 瞬间不分流进样 (0.75 min); 进样体积: 1 μL; 载气流速 (N_2): 1 mL/min; 升温程序: 初始温度 100℃ 保持 1 min 以 25℃/min 升温到 260℃ 保持 5 min。在上述条件下, 唑酮草酯的保留时间为 10.1 min。

1.4 固相萃取过程的优化

分别对淋洗溶剂的种类和用量、水样 pH 及水样的体积等条件进行了优化。

通过对添加浓度为 1.25 μg/L 的 200 mL 水样的富集和检测, 分别考察了丙酮和乙酸乙酯的淋洗效果, 并依次用 2、4、6、8、10 mL 溶剂淋洗 C_{18} 小柱, 以确定其淋洗体积。

通过添加 1 mol/L 的盐酸或 1 mol/L 的氨水溶液来调节水样的 pH 值。考虑到实际环境水样的 pH 值一般在 3~9 的范围内, 本文考察了唑酮草酯在酸性 (pH = 3)、中性 (pH = 7) 和碱性 (pH = 9) 3 种水样中的回收率情况。

保持水样中的唑酮草酯的总量不变 (0.25 μg), 改变水样的体积从 200 mL 到 1000 mL, 通过其回收率的测定确定水样体积。

1.5 方法的准确度和灵敏度

采用以上优化的 SPE 条件, 取 500 mL 水样, 选取 3 个添加水平 (200.5 和 0.1 μg/L), 用 3 mL 乙酸乙酯作为 C_{18} -SPE 的淋洗溶剂, 对方法的添加回收率及精密度进行考察。

1.6 对实际环境水样的检测及添加回收试验

通过对自来水和河水的检测及添加回收实验, 考察该方法对实际环境水样检测的适用性。自来水样本取自中国农业大学, 河水样本取自于北京京密引水渠。按照前述测定方法进行检测。为了对方法进行进一步确证, 对这两种环境水样分别进行了添加回收实验。

2 结果与讨论

2.1 方法条件的优化

2.1.1 淋洗液及淋洗体积的选择 不同淋洗剂

及淋洗体积条件下的回收率测定结果表明,当采用丙酮或乙酸乙酯为淋洗液时,唑酮草酯的提取效果都很理想,平均回收率分别为 98.4% 和 97.5%,淋洗体积分别为 6 mL 和 2 mL(图 1)。综合考虑,本研究选择乙酸乙酯为淋洗剂,淋洗体积为 3 mL。

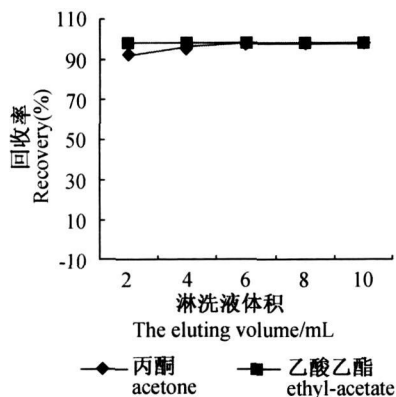


图 1 不同淋洗剂及体积对回收率的影响 ($n = 5$)

Fig 1 Effect of eluent and its volume on recovery of carfentrazone-ethyl ($n = 5$)

2.1.2 pH 值的选择 实验结果表明,水样 pH 值的改变对唑酮草酯的回收率无很大影响(见表 1)。当 pH 值从 3 变到 9 时,唑酮草酯的回收率在 92.99% ~ 107.9% 之间,在 3 个 pH 条件下的回收率均完全满足残留分析检测的要求。只是当 pH 为 3 或 9 时,回收率的相对标准偏差 (RSD) 较大,分别为 9.9% 和 6.3%,而当 pH 为 7 时,其相应的 RSD 只有 1.8%。考虑到大部分环境水样都在中性范围,以下实验均选择 pH = 7。

表 1 水样 pH 值对唑酮草酯回收率的影响 ($n = 4$)

Table 1 The fortified recovery of carfentrazone-ethyl in distilled water with different pH ($n = 4$)

水样 pH pH of water sample	平均回收率 Average recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
3	107.9	9.88
7	92.99	1.78
9	100.5	6.30

注 (Note): 添加浓度 (Fortified level) 1.25 $\mu\text{g/L}$ 。

2.1.3 水样体积的选择 不同水样体积下唑酮草酯的回收率结果见图 2。可见,在水样体积为 200~1000 mL 内,唑酮草酯回收率在 86.3% ~ 95.6% 之间,其中当水样体积为 1000 mL 时,回收率最高 (95.6%), RSD 为 4.9%,当水样体积为

200 mL 和 500 mL 时,回收率分别为 92.9% 和 91.3%, RSD 分别为 1.8% 和 4.7%。可以看出,水样体积的变化对样品的回收率几乎无影响。一般当水样体积较大时,样品的检测灵敏度可以提高,但是样品的前处理时间也较长。在本实验中,完成 200、500、750 和 1000 mL 水样的固相萃取过程所花费的时间大约分别为 35、90、130 和 170 min。综合考虑,本实验选择水样体积为 500 mL。

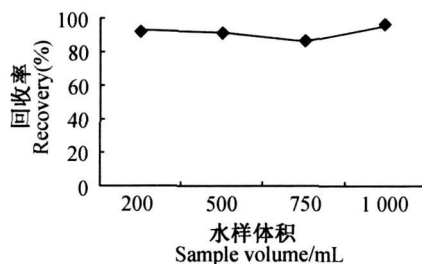


图 2 水样体积对回收率的影响 ($n = 4$)

Fig 2 Effect of volume of water samples on the recovery of carfentrazone-ethyl ($n = 4$)

2.2 方法准确度、线性范围和检出限

添加回收实验结果列于表 2。3 个添加水平的平均回收率在 81.4% ~ 108.7% 之间,相应的 RSD 范围为 0.74% ~ 1.5%。结果表明,所建立的方法完全满足农药残留分析添加回收率的要求。

表 2 水样中唑酮草酯的添加回收率 ($n = 3$)

Table 2 The fortified recovery of carfentrazone-ethyl in distilled water ($n = 3$)

添加浓度 Fortified level ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 Average recovery (%)	相对标准偏差 RSD (%)
2	108.7	1.2
0.5	92.2	0.7
0.1	81.4	1.5

注:水样 pH = 7。Note pH value of water sample was 7.

图 3 为唑酮草酯在前述条件下 GC-ECD 响应的检测校正曲线及回归方程。在 0.005 到 1 mg/L 浓度范围内,仪器相应值 (峰面积) 与样品浓度成良好的线性关系,相关系数 $R^2 = 0.9986$ 。

图 4 为唑酮草酯的水样色谱图,唑酮草酯的仪器检出限为 2.5 $\mu\text{g/L}$; 根据添加回收样本 (0.1 $\mu\text{g/L}$) 的仪器响应,以仪器噪音的 3 倍计算,方法对水体中唑酮草酯的最低检出浓度可达到 0.02 $\mu\text{g/L}$, 低于欧盟对单个农药的最高残留限量 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。欧盟规定水中单个农药不得

超过 $0.1 \mu\text{g/L}$, 所有农药的总残留量不得超过 $0.5 \mu\text{g/L}$ [16]。

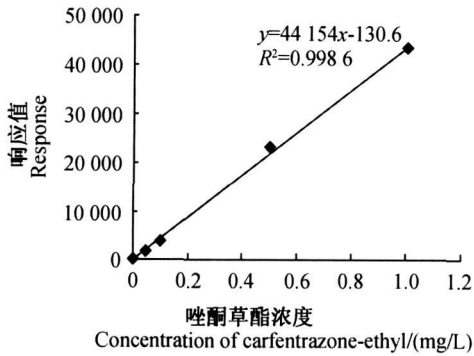


图3 唑酮草酯检测校正曲线

Fig. 3 Calibration curve of carfentrazone-ethyl

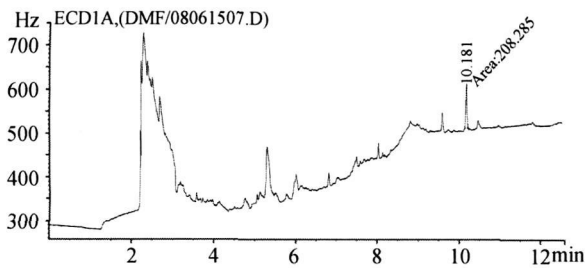


图4 唑酮草酯水样色谱图(添加浓度 $0.1 \mu\text{g/L}$)

Fig. 4 Chromatogram of carfentrazone-ethyl (fortified concentration at $0.1 \mu\text{g/L}$)

2.3 对实际环境水样的检测及添加回收试验

按照前述测定方法对河水和自来水中的唑酮草酯进行检测, 均未检出唑酮草酯的残留。对两种环境水样进行的添加回收实验结果显示, 唑酮草酯在自来水和河水中的平均回收率分别是 93.8% 和 79.9%, RSD 分别是 1.3% 和 8.0% (见表 3)。说明该方法可以应用于环境水样中唑酮草酯的痕量检测。

表 3 自来水和河水中唑酮草酯的添加回收率 (n = 3)

Table 3 The recovery of carfentrazone-ethyl in tap water and river water (n = 3).

水样 Water sample	回收率 (%) Recovery (%)	RSD (%)
自来水 Tap water	93.8	1.3
河水 River water	79.9	8.0

注 (Note): 添加浓度 (Fortified level) $0.5 \mu\text{g/L}$, pH = 7

3 结论

唑酮草酯作为一种国内新推出的除草剂, 建

立其在水体中的残留量检测方法, 对于了解其在水体及环境中的污染情况具有重要的现实意义。本文采用 C_{18} 固相萃取方法, 从淋洗液的种类和用量、水样 pH 和水样体积的影响等方面对实验条件进行了优化, 建立了水体中唑酮草酯的残留检测方法, 该方法操作简便、结果可靠、灵敏度高, 方法的检出限为 $0.02 \mu\text{g/L}$, 低于目前欧盟规定的水体中农药残留的最大残留限量值 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。通过对实际环境水样 (自来水和河水) 的检测和添加回收试验, 对方法进一步进行了应用和验证, 结果表明, 该方法可以适用于环境水样本中唑酮草酯的残留检测。

参考文献:

- [1] ELMARAKBY S A, SUPPLEE D, COOK R. Degradation of [^{14}C] Carfentrazone-ethyl under Aerobic Aquatic [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 5285-5293
- [2] DAYAN F E, DUKE S O, WEETE J D, et al. Selectivity and Mode of Action of Carfentrazone-ethyl a Novel Phenyl Triazolone [J]. Pestic Sci, 1997, 51: 65-68
- [3] United States Environmental Protection Agency, Office of Prevention Pesticides and Toxic Substances (7501C). Pesticide Fact Sheet 128712 [EB/OL]. (1998-09-30). <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/carfentrazone.pdf>
- [4] THOMPSON W M, NISSEN S J. Absorption and Fate of Carfentrazone-ethyl in Zea mays, Glycine max and Abutilon theophrasti [J]. Weed Sci, 2000, 48: 15-19.
- [5] HAN L J, XU Y J, QIAN C F, et al. Dissipation and Residue of Carfentrazone-ethyl in Wheat and Soil [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2007, 79: 445-447.
- [6] SABIK H, JEANNOT R, RONDEAU B. Multiresidue Methods Using Solid-phase Extraction Techniques for Monitoring Priority Pesticides Including Triazines and Degradation Products in Ground and Surface Waters [J]. J Chromatography A, 2000, 885: 217-236.
- [7] LAGANA A, BACALONIA, LEVA ID, et al. Occurrence and Determination of Herbicides and their Major Transformation Products in Environmental Waters [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 462: 187-198.
- [8] PEREIRO I R, RIMAR G, CANO E R, et al. Optimization of a Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Method for the Determination of Phenoxy Acid Herbicides in Water Samples as Silyl Derivatives [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 524: 249-256

(Ed JIN SH)