

# 水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的高效液相色谱测定法

莫婉湫, 刘健明, 陈明, 巢猛

东莞市东江水务有限公司水质监测站, 广东 东莞 523109

**摘要:**目的 建立了水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的固相萃取-高效液相色谱(SPE-HPLC)同时测定法。方法 选用 Waters Sunfire™ C<sub>18</sub> 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm), 以磷酸盐缓冲溶液+乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 流量为 0.5 ml/min, 柱温 35 °C, 检测波长 230 nm。水样经 Oasis® HLB 3cc SPE 柱进行固相萃取后进行高效液相色谱分析。结果 在 0.05~2.00 mg/L 线性范围内, 所得 2,4-滴、灭草松和莠去津的回归方程均呈较好的线性关系, 相关系数>0.999 5。该方法所得 2,4-滴、灭草松和莠去津的检出限分别为 0.1、0.2、0.2 μg/L, 平均回收率分别为 98.30%~99.40%, 98.60%~101.40%和 101.10%~102.00%, RSD<1.5%。结论 该方法操作简便、快速, 精密度和准确度均较好, 分离效果理想, 灵敏度高, 适用于地表水和饮用水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的同时测定。

**关键词:** 色谱法, 高效液相, 固相萃取, 2,4-滴, 灭草松, 莠去津, 水

中图分类号: O657.6 文献标志码: A 文章编号: 1001-5914(2011)05-0532-03

**Determination of 2,4-D, Bentazone and Atrazine in Water by High Performance Liquid Chromatography** MO Wan-qiu, LIU Jian-ming, CHENG Ming et al. *Water Quality Monitoring Station of Dongjiang Shuiwu Co.Ltd Dongguan Guangdong 523109, China*

**Abstract Objective** To establish a solid extraction and high performance liquid chromatography method for simultaneous determination of 2,4-D, bentazone and atrazine in water. **Methods** The HPLC separation was conducted by using a Waters Sunfire™ C<sub>18</sub> column (150 mm×4.6 mm, 5 μm). Mobile phase were phosphate buffer solution and acyanide, flow rate was 0.5 ml/min, column temperature was 35 °C, the UV detector was used with wavelength of 230 nm. The samples were extracted by Oasis HLB 3cc SPE, and then determined by HPLC. **Results** There were good linear relationships of 2,4-D, bentazone and atrazine over the range of 0.05 to 2.00 mg/L,  $r > 0.999 5$ , the limits of detection for 2,4-D, bentazone and atrazine were 0.1, 0.2 and 0.2 μg/L. The average recovery rates were 98.30% to 99.40% for 2,4-D, 98.60% to 101.40% for bentazone, and 101.10% to 102.00% for atrazine, with the relative standard deviations of below 1.5%. **Conclusion** The method is simple, rapid, accurate and is applicable to simultaneous determination of 2,4-D, bentazone and atrazine both in surface water and drinking water with high sensitivity and high selectivity.

**Key words:** Chromatography, high performance liquid, Solid phase extraction, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, Bentazone, Atrazine, Water

2,4-滴常被用作单子叶植物(如小麦、玉米、高粱等)田间的除草剂, 中等毒性, 大剂量使用时易造成药害而使作物减产。人误食或经皮肤吸收 2,4-滴后, 可对中枢神经系统造成影响, 产生腿部僵硬、运动系统失衡、乏力、厌食、昏迷等症状。灭草松是触杀性兼有内吸收性的除草剂, 被广泛用于水旱田农作物杂草的防除, 为低毒或中等毒性。莠去津又名阿特拉津, 是内吸选择性苗前、苗后除草剂, 易被雨水淋洗至土壤较深层, 可产生药害; 其持效期长, 对后茬敏感作物(如小麦、大豆、水稻等)有害, 对人畜低毒。我国对水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的含量均有严格的限制。GB 3838—2002《地表水环境质量标准》<sup>[1]</sup>规定, 地表水中莠去津的标准限值为 0.003 mg/L; GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》<sup>[2]</sup>规定, 饮用水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的标准限值分别为 0.03、0.3 和 0.002 mg/L。目前, 测定水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的方法主要包括气相色谱法<sup>[3]</sup>、液相色谱法<sup>[4-6]</sup>和液质联用法<sup>[7,8]</sup>, 其中, 气相色谱法不适用于热稳定性差、强极性和高分子量的物质, 且液-液萃取法操作繁琐, 所用的大量有机溶剂容易对环境造成二次污染, 液相色谱法操作简单、灵

敏度高、稳定性好, 但仅对其中一种物质进行测定; 液相色谱-质谱联用法方便快捷, 灵敏度高, 能够对复杂体系或混合物中化合物进行鉴别和测定, 但所需设备昂贵制约了其在我国的普及。因此, 本研究建立了水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的固相萃取-高效液相色谱(SPE-HPLC)同时测定方法。

## 1 材料与试剂

**1.1 主要仪器与试剂** Waters 2695 型高效液相色谱仪、Waters 2489 紫外检测器均购自美国 Waters 公司, Superco Visipred 24™ DL 型固相萃取仪(美国 Supelco Park Bellefonte 公司), N-EVAP112 型氮吹仪(美国 Organomation Associates Inc 公司)。

2,4-滴、灭草松和莠去津标准溶液(浓度均为 100 μg/ml, 由农业部环境保护科研监测站提供), 甲醇(色谱纯, 美国 Tedia 有限公司), 乙腈(色谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司), 磷酸二氢钾(AR 级, 汕头西陇化工厂)。

2,4-滴、灭草松和莠去津标准储备液的配置: 分别准确称取适量的灭草松、2,4-滴和莠去津标准溶液, 用甲醇配制成浓度为 10 mg/L 的标准储备液, 在 4 °C 保存。

磷酸盐缓冲溶液的配制: 准确称取 2.72 g 磷酸二氢钾, 用纯

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07423-002)  
作者简介: 莫婉湫(1985-), 女, 助理工程师, 从事水质检测工作。

水溶解并定容至 1 000 ml,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后备用。

**1.2 色谱条件** Oasis<sup>®</sup> HLB 3cc 固相萃取柱(美国 Waters 公司),Sunfire<sup>™</sup> C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm×150 mm,5 μm,美国 Waters 公司)柱温为 35 ℃,进样体积为 10 ml,检测波长为 230 nm,流量为 0.5 ml/min。流动相梯度洗脱条件见表 1。

表 1 色谱分析流动相梯度洗脱条件 (%)

时间(min)	磷酸盐缓冲溶液	乙腈
0	80	20
8	35	65
15	35	65
17	80	20

**1.3 标准曲线的绘制** 分别准确量取适量的 10 mg/L 灭草松、2,4-滴和莠去津标准储备液,用甲醇配制成浓度为 0.05、0.10、0.20、0.40、1.00、2.00 mg/L 的标准混合系列溶液,现用现配。在设定色谱条件下,对混合标准系列进行高效液相色谱分析。以质量浓度(x)对峰面积(y)绘制标准曲线。见图 1。

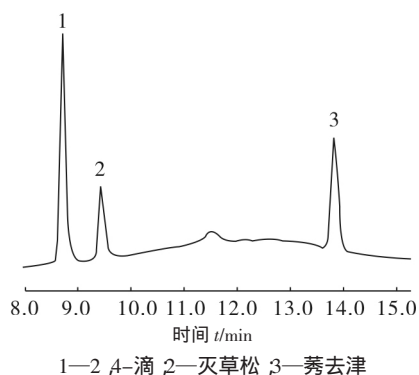


图 1 2,4-滴、灭草松和莠去津的混合标准溶液色谱图

**1.4 样品预处理和测定** 依次用 2 ml 甲醇和 5 ml 纯水活化 Oasis<sup>®</sup> HLB3cc 柱。取 200 ml 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后的水样,以 5 ml/min 的流速流经小柱、富集,然后用 5 ml 高纯水淋洗,再用 1.5 ml 甲醇分两次将目标化合物洗脱,回收洗脱液,氮吹定容到 1.0 ml 作为待测样品。

在设定的色谱条件下,对待测样品进行高效液相色谱分析。如样品的质量浓度超出线性范围,应稀释处理后再进行测定,同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取条件的优化

**2.1.1 固相萃取柱的选择** 分别用 Supelcean<sup>™</sup> Envi<sup>™</sup>-18 柱、Waters Oasis<sup>®</sup> HLB 3cc 柱和 Cnwbond HC-C<sub>18</sub> 柱对加标水样进行固相萃取,其加标回收率见表 2。

表 2 三种固相萃取柱对 2,4-滴、灭草松和莠去津的加标回收率 (%)

组分	Envi <sup>™</sup> -18 柱	HLB 3cc 柱	HC-C <sub>18</sub> 柱
2,4-滴	1.85	100.80	0.00
灭草松	24.80	98.25	0.00
莠去津	103.75	104.75	102.60

表 2 可见,Supelcean<sup>™</sup> Envi<sup>™</sup>-18 柱和 Cnwbond HC-C<sub>18</sub> 柱的回收率偏低,效果不很理想。仅 Oasis<sup>®</sup> HLB 3cc 柱对三种物质的回收率均大于 98%,且其操作简单、方便、快速、稳定性高,

并具有较大吸附能力。因此,选用 Oasis<sup>®</sup> HLB 3cc 柱进行固相萃取。

**2.1.2 洗脱溶剂的选择** 由于 2,4-滴、灭草松和莠去津具有不同的极性,因此,不同洗脱溶剂对其洗脱效果有所不同。分别选用 1.0、1.5 和 2.0 ml 的甲醇和乙腈作为洗脱溶剂进行对比试验,结果表明,采用乙腈作为洗脱溶剂时,不同洗脱体积对 2,4-滴和灭草松的回收率均在 30%~60% 之间,对莠去津的回收率在 78%~99% 之间;而采用甲醇作洗脱溶剂时,三种不同洗脱体积的回收率均在 90%~110% 之间。可见甲醇对三种物质的洗脱效果较好。考虑到氮吹定容操作的方便,因此,选择 1.5 ml 甲醇作为洗脱溶剂。

**2.2 流动相的选择** 考察了不同体积比的乙腈和磷酸盐缓冲溶液为流动相时 2,4-滴、灭草松和莠去津的分离情况,结果表明,用等度流动相时 2,4-滴和灭草松的分离效果不太理想。为使三种物质更好地分离,试用梯度流动相进行试验,结果发现,三种物质分离效果较好,且峰型理想,稳定性高,可有效抑制其他杂峰的影响。因此,采用梯度流动相进行洗脱。

**2.3 检测波长的选择** 试验发现,2,4-滴、灭草松和莠去津分别在 210、230 和 220 nm 时达到较高的响应值。在实际样品的测定过程中发现,选用低波长时杂峰较多,综合考虑峰型和基线情况,选择检测波长为 230 nm。

**2.4 线性范围、回归方程及检出限** 在 0.05~2.00 mg/L 线性范围内,3 种物质所得的回归方程均呈较好的线性关系,相关系数 >0.999 5,测量结果准确,灵敏度较高。以 3 倍信噪比计算方法的检出限,得到该方法测定 2,4-滴、灭草松和莠去津的检出限分别为 0.1、0.2、0.2 μg/L。

水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的 SPE-HPLC 法的线性范围、回归方程、相关系数及检出限见表 3。

表 3 水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的 SPE-HPLC 法的线性范围、回归方程、相关系数及检出限

化合物	线性范围(mg/L)	回归方程	相关系数	检出限(μg/L)
2,4-滴	0.05~2.00	$y=1.36 \times 10^5 x - 6.94 \times 10^2$	0.999 7	0.1
灭草松	0.05~2.00	$y=4.57 \times 10^4 x - 3.26 \times 10^2$	0.999 5	0.2
莠去津	0.05~2.00	$y=7.96 \times 10^4 x - 1.08 \times 10^3$	0.999 8	0.2

**2.5 精密度和准确度试验** 向不含 2,4-滴、灭草松和莠去津的水样中加入低(2.5 μg/L)、中(5.0 μg/L)、高浓度(10.0 μg/L)标准溶液进行加标回收试验,结果见表 4。

表 4 水中 2,4-滴、灭草松和莠去津的 SPE-HPLC 法的加标回收试验结果 (n=6,%)

化合物	低浓度加标		中浓度加标		高浓度加标	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
2,4-滴	98.60	0.92	99.40	0.70	98.30	0.48
灭草松	98.60	0.53	101.40	0.47	100.60	0.76
莠去津	101.40	1.48	102.00	0.38	101.10	0.48

表 4 可见,该方法得到的 2,4-滴、灭草松和莠去津的平均回收率分别为 98.30%~99.40%、98.60%~101.40% 和 101.10%~102.00%,RSD<1.5%。

**2.6 实际样品的测定** 采用该方法对东江水源水和出厂水中 2,4-滴、灭草松和莠去津进行检测,结果显示,东江水源水和出厂水中均未检出 2,4-滴、灭草松和莠去津。

壳聚糖负载 Ag-TiO<sub>2</sub> 微球对水中六价铬的去除研究

朱启红, 夏红霞

重庆文理学院化学与环境工程学院, 重庆 永川 402168

**摘要:**目的 研究负载 Ag-TiO<sub>2</sub> 壳聚糖微球对水中 Cr(VI) 的去除效果。方法 在 50.0 ml 含 Cr(VI) 25.00 mg/L 的水样中, 测定不同载 Ag-TiO<sub>2</sub> 壳聚糖微球投加量( $x_1$ , 15~25 g/L)、溶液 pH 值( $x_2$ , 5~10)、反应时间( $x_3$ , 60~180 min)、光照强度( $x_4$ , 2 000~6 000 lx)时溶液中 Cr(VI) 的含量, 并计算去除率。采用二次回归正交旋转组合设计优化试验条件。结果 建立了 Cr(VI) 的潜在去除率正交回归模型  $y=86.263 23+1.343 47x_1+0.513 49x_2-1.019 10x_3-0.159 79x_4-0.880 98x_1^2-0.829 71x_2^2+0.094 83x_3^2-1.096 65x_4^2-0.992 50x_1x_2-2.892 50x_1x_3-2.322 50x_1x_4$ 。推知最佳实验条件: 微球投加量为 20.253 g/L, 溶液的 pH 值为 7.5, 反应时间为 113.346 min, 光照强度 3 011.5 lx。在此条件下, 水中 Cr(VI) 的去除率可达 99.39%。结论 负载 Ag-TiO<sub>2</sub> 壳聚糖微球可用于处理水中 Cr(VI)。

**关键词:** 壳聚糖; 银; 二氧化钛; 六价铬; 废水; 去除率

中图分类号: R123.6 文献标志码: A 文章编号: 1001-5914(2011)06-0534-03

**Study on Removal of Chromium (VI) in Wastewater by Chitosan Supported Ag-TiO<sub>2</sub> Microspheres** ZHU Qi-hong, XIA Hong-xia. *Chongqing University of Arts and Sciences*, Chongqing 402168, China

**Abstract Objective** To study the removal effect of Cr(VI) in wastewater by chitosan supported Ag-TiO<sub>2</sub> microspheres. **Methods** 50.0 ml solution which contained Cr(VI) 25.00 mg/L was taken to simulate wastewater sample in 250 ml tapered bottle. The Cr(VI) contents in different solutions were determined with different supported Ag-TiO<sub>2</sub> microspheres dosages( $x_1$ , 15-25 g/L), different solution pH values ( $x_2$ , 5-10), different reaction times ( $x_3$ , 60-180 min), different light intensities ( $x_4$ , 2 000-6 000 lx), meanwhile the removal rate was calculated. The experimental conditions were optimized by quadratic regression orthogonal rotation combination design. **Result** The quadratic orthogonal regression model of potential removal rate of Cr(VI) ( $y$ ) to four factors of microsphere dosage( $x_1$ ), pH value( $x_2$ ), reaction time( $x_3$ ) and light intensity( $x_4$ ) was established as  $y=86.263 23+1.343 47x_1+0.513 49x_2-1.019 10x_3-0.159 79x_4-0.880 98x_1^2-0.829 71x_2^2+0.094 83x_3^2-1.096 65 x_4^2-0.992 50 x_1x_2-2.892 50 x_1x_3-2.322 50x_1x_4$ . It was concluded from the model that the best experimental condition was got when microsphere dosage was 20.25 g/L, pH value was 7.5, reaction time was 113.35 min and light intensity was 3 011.5 lx. Under this condition the removal rate of Cr(VI) reached 99.39%. **Conclusion** Chitosan supported Ag-TiO<sub>2</sub> microspheres can be used to treat Cr(VI) in wastewater.

**Key words:** Chitosan; Silver; Titanium dioxide; Chromium(VI); Wastewater; Removal rate

壳聚糖对许多物质具有螯合吸附作用, 其分子中的氨基和与氨基相临的羟基与许多金属离子(如 Hg<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup> 等)能形成稳定螯合物<sup>[1]</sup>。此外, 壳聚糖能通过络合及离子交换作用对染料、蛋白质、氨基酸、核酸、酶、卤素等进行吸附, 可用于染料废水、印染废水、食品工业废水的处理<sup>[2-4]</sup>。与此同时, TiO<sub>2</sub> 以其廉价、催化活性高、无毒、性质稳定等优点在废水的光解方面得到广泛使用<sup>[5]</sup>。但 TiO<sub>2</sub> 光量子的低效率成为制约该技术工业化应用

的主要因素, 如何提高 TiO<sub>2</sub> 的有效利用率已成为一个重要的研究课题<sup>[6]</sup>。掺杂金属可有效地改善催化剂的催化性能, 如掺杂金属离子 Ag、Fe、Au、Pt、Pd 等可以在半导体 TiO<sub>2</sub> 的表面引入缺陷位置或改变结晶度, 使其获得可见光催化活性<sup>[7]</sup>。与 Au、Pt 和 Pd 相比, Ag 成本较低、毒性较小, 且适当浓度的 Ag<sup>+</sup> 对细菌和病毒具有杀灭作用, 是进行深度净化的一种有效物质<sup>[8]</sup>。因此, 掺 Ag 改性提高 TiO<sub>2</sub> 活性对于污染物的光催化降解具有重要意义。笔者采用浸渍法制得 Ag-TiO<sub>2</sub>, 再与壳聚糖混合制备载 Ag-TiO<sub>2</sub> 壳聚糖微球, 并以太阳光为光源进行光解作用, 以去除水中的 Cr(VI)。

基金项目 重庆市教委资助项目(KJ091210)

作者简介 朱启红(1978-) 男, 副教授, 从事水环境修复的教学和研究。

### 3 小结

本研究建立了水中 2, 4-滴、灭草松和莠去津的 SPE-HPLC 法。该方法操作简便、快速, 精密度和准确度均较好, 分离效果理想, 灵敏度高, 适用于地表水和饮用水中 2, 4-滴、灭草松和莠去津的同时测定。

参考文献:

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].
- [2] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [3] GB/T 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S].
- [4] 张建玲, 赵辉, 邱尚志. 固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中酚类化合物和 2, 4-滴[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 240-241.

- [5] 李竺, 陈玲, 郝洪文, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物[J]. 色谱, 2006, 24(3): 267-270.
- [6] 桂学琴. 固相萃取富集-高效液相色谱法测定土壤、水质中的莠去津[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(1): 6-35.
- [7] 陈砚朦, 钟淑婷, 甘凤娟, 等. 超高效液相色谱/串联质谱分析生活饮用水中莠去津和灭草松[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(4): 590-592.
- [8] 郑和辉, 李洁, 魏建荣, 等. 液相色谱串联质谱法直接进样测定水中呋喃丹、草甘膦、灭草松和 2, 4-滴[J]. 卫生研究, 2009, 38(3): 302-303.

(收稿日期 2010-12-29 修回日期 2011-04-25)

(本文编辑 韩威)