

高效液相色谱法测定土壤中三嗪类除草剂

李爱强,陈军,张宗祥

(泰州市环境监测中心站,江苏 泰州 225300)

摘要:建立了索氏提取、中性氧化铝小柱净化、高效液相色谱二极管阵列检测器测定土壤中 7 种三嗪类除草剂的方法,优化了检测波长、提取方法和溶剂、梯度淋洗程序等试验条件。7 种三嗪类除草剂在 0.10 mg/L ~ 2.00 mg/L 范围内线性良好,检出限为 0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 2.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, RSD 为 1.2% ~ 5.6%, 加标回收率为 95.0% ~ 107%。

关键词:三嗪类除草剂;高效液相色谱法;索氏提取;土壤

中图分类号:O657.7+2

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2008)03-0044-03

Simultaneous Determination of Triazine Herbicides Residues in Soil by HPLC

LIAI-qiang, CHEN Jun, ZHANG Zong-xiang

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

Abstract: A HPLC with PAD, Soxlet extraction and neutral alumina clean up cartridge method was established for the simultaneous determination of seven triazine herbicides in the soil. The detection wavelength, solvent and extraction methods, procedures of gradient leaching were optimized. The good linearities of the 7 triazine herbicides were achieved in 0.10 mg/L ~ 2.00 mg/L. The detection limits were 0.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 2.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$, RSD 1.2% ~ 5.6%, and the recoveries 95.0% ~ 107%.

Key words: Triazine herbicides; HPLC; Soxlet extraction; Soil

三嗪类除草剂(又称均三氮苯类)属于有机杂环类,具有高度除草活性、杀草谱广、适用范围大等优点,已成为现代除草剂发展的主流产品,其中阿特拉津年产量曾居世界除草剂年产量之冠^[1-2]。由于大范围长期施用,对土壤、地表径流、地下水、生物体等造成了不利影响,引起了一系列危害人类健康及农业生态安全的问题^[3-5]。因此,美国环保署(USEPA)将阿特拉津、西玛津等三嗪类除草剂列入优先控制污染物名单。目前,除草剂残留的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[6]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[7]、高效液相色谱法(HPLC)^[8-10]、离子色谱法^[11]、酶联免疫吸附法^[12]等。今采用 HPLC 法测定土壤中 7 种三嗪类除草剂残留量,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 型高效液相色谱仪,包括四元梯

度泵、在线真空脱气机、二极管阵列检测器、自动进样器; Waters Symmetry C₁₈ 色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm); 中性氧化铝小柱(3 mL、1 000 mg); JL-120DT 型超声波清洗器,上海杰理科技有限公司; B-811 型索氏提取装置,瑞士步琦实验室设备贸易(上海)有限公司。

100 mg/L 西玛津、阿特拉津、扑灭通、莠灭净、扑灭津、扑草净、去草净标准品,溶剂为甲醇,美国 Supelco 公司; 乙腈、甲醇、正己烷、丙酮、二氯甲烷、无水硫酸钠均为农残级(色谱流动相的乙腈为色谱纯); 试验用水为 Millipore 超低有机物纯水。

1.2 提取和净化浓缩

提取溶剂为 $V(\text{正己烷})/V(\text{丙酮}) = 1/1$ 、乙腈、 $V(\text{甲醇})/V(\text{乙腈}) = 3/7$ 。对研磨过 100 目筛的土壤样品分别采用超声提取和索氏提取两种

收稿日期:2007-12-10; 修订日期:2008-03-19

作者简介:李爱强(1973—),女,江苏泰州人,工程师,本科,从事环境监测工作。

方法。

超声提取:称取土壤样品和无水硫酸钠各 10 g,混合均匀,移入 50 mL 具塞棕色螺口瓶中,加 30 mL 提取溶剂浸泡 24 h,超声提取 30 min。

索氏提取:称取土壤样品和无水硫酸钠各 10 g,混合均匀,移入索氏提取圆底烧瓶中,加入 150 mL 提取溶剂和两三粒沸石,提取 20 h。

将上述提取液过无水硫酸钠小柱脱水,移入旋转蒸发器的烧瓶中,于 50 ℃ 水浴减压旋蒸至 5 mL,氮吹近干,加入 6 mL 二氯甲烷溶解,以 1 mL/min 的流量过中性氧化铝柱净化,收集流出液,氮吹近干,用甲醇定容至 1 mL 待测。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

二极管阵列检测器波长扫描结果表明,7 种三嗪类除草剂的最大吸收波长分别为:西玛津 222 nm、阿特拉津 224 nm、扑灭通 218 nm、莠灭净 224 nm、扑灭津 220 nm、扑草净 218 nm、去草净 224 nm。在保证目标化合物有较好响应的同时,为降低干扰,试验选取 224 nm 为检测波长。7 种三嗪类除草剂在该波长条件下响应理想,能避免杂质干扰,满足定性定量的要求。7 种三嗪类除草剂标准色谱峰见图 1。

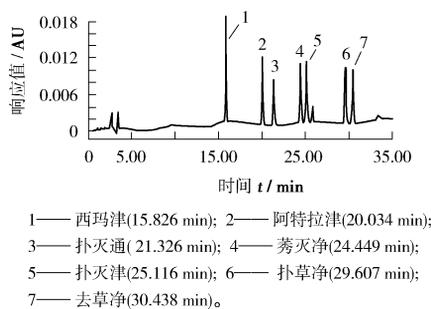


图 1 7 种三嗪类除草剂标准色谱峰

2.2 提取方法和溶剂的选择

采用超声提取和索氏提取两种方法对土壤中的三嗪类除草剂进行比对试验,并考察 $V(\text{正己烷})/V(\text{丙酮})=1/1$ 、 $V(\text{甲醇})/V(\text{乙腈})=3/7$ 、乙腈等 3 种溶剂的提取效果,结果表明,超声提取效果不理想,索氏提取中 $V(\text{正己烷})/V(\text{丙酮})=1/1$ 的提取效果较差, $V(\text{甲醇})/V(\text{乙腈})=3/7$ 和乙腈的提取效果较好且相近。两种提取方式回收率对比见

表 1。

表 1 两种提取方式回收率对比

化合物	超声提取回收率 / %			索氏提取回收率 / %		
	溶剂 1	溶剂 2	溶剂 3	溶剂 1	溶剂 2	溶剂 3
西玛津		7.20	7.60	59.2	105	107
阿特拉津	8.40	22.3	25.4	71.6	103	97.8
扑灭通				56.2	101	101
莠灭净		9.50	9.70	62.8	100	97.1
扑灭津	27.7	61.3	60.4	82.0	95.3	95.0
扑草净	11.6	40.1	37.7	109	100	101
去草净	6.50	19.1	20.1	76.4	96.5	98.0

溶剂 1、2、3 分别为 $V(\text{正己烷})/V(\text{丙酮})=1/1$ 、 $V(\text{甲醇})/V(\text{乙腈})=3/7$ 、乙腈。

2.3 流动相的选择

由于待分离的 7 种除草剂化学结构和性质相似,在色谱柱上的保留时间相近,采用等度淋洗不能将其完全分离。试验表明,采用表 2 的梯度淋洗程序可获得良好的分离效果。

表 2 梯度淋洗程序

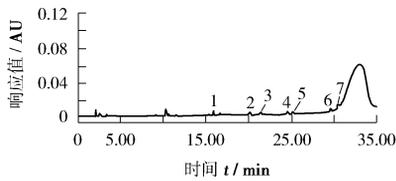
时间 t/min	流量 $q_v / (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	(乙腈) / %	(水) / %
	1.00	20	80
2.00	1.00	20	80
11.00	1.00	35	65
12.00	1.00	43	57
16.00	1.00	43	57
30.00	1.00	60	40
31.00	1.00	65	35
38.00	1.00	75	25
43.00	1.00	100	0
55.00	1.00	20	80

2.4 中性氧化铝小柱的净化效果

土壤样品经中性氧化铝小柱净化后,基质对扑草净、去草净的测定仍有干扰。通过调整流动相配比,有效去除了干扰,且 7 种除草剂均可获得满意的回收率。等度淋洗和梯度淋洗色谱峰分别见图 2 和图 3。

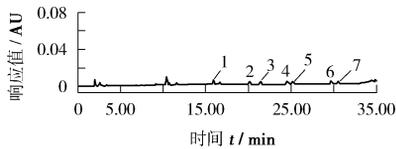
2.5 标准曲线

配制 7 种三嗪类除草剂混合标准溶液系列,按试验方法测定,以峰面积对质量浓度绘制标准曲线,线性关系良好,回归方程与相关系数见表 3。



1—西玛津(15.877 min); 2—阿特拉津(20.106 min);
3—扑灭通(21.416 min); 4—莠灭净(24.526 min);
5—扑灭津(25.187 min); 6—扑草净(29.679 min);
7—去草净(30.529 min)。

图 2 等度淋洗色谱峰



1—西玛津(15.904 min); 2—阿特拉津(20.135 min);
3—扑灭通(21.421 min); 4—莠灭净(24.551 min);
5—扑灭津(25.218 min); 6—扑草净(29.696 min);
7—去草净(30.528 min)。

图 3 梯度淋洗色谱峰

表 3 回归方程与相关系数

化合物	线性范围 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数 r^2
西玛津	0.10 ~ 2.00	$y = 1.07 \times 10^5 x - 7.03 \times 10^2$	0.999 7
阿特拉津	0.10 ~ 2.00	$y = 1.01 \times 10^5 x + 2.22 \times 10^3$	0.999 7
扑灭通	0.10 ~ 2.00	$y = 7.99 \times 10^4 x - 2.53 \times 10^3$	0.999 2
莠灭净	0.10 ~ 2.00	$y = 9.45 \times 10^4 x - 5.65 \times 10^2$	0.999 6
扑灭津	0.10 ~ 2.00	$y = 9.78 \times 10^4 x - 3.84 \times 10^2$	0.999 0
扑草净	0.10 ~ 2.00	$y = 9.57 \times 10^4 x - 1.37 \times 10^3$	0.999 7
去草净	0.10 ~ 2.00	$y = 9.13 \times 10^4 x - 1.06 \times 10^3$	0.999 6

2.6 检出限

在 10 g 土壤中添加 7 种三嗪类除草剂各 0.1 μg , 按试验方法平行处理测定 7 份, 计算方法检出限 (3s) 和定量限 (10s), 结果见表 4。

表 4 7 种三嗪类除草剂的检出限和定量限 $\mu\text{g}/\text{kg}$

化合物	添加量	平均测定值	标准偏差 s	检出限	定量限
西玛津	10.0	10.5	0.56	1.68	5.6
阿特拉津	10.0	10.3	0.28	0.84	2.8
扑灭通	10.0	10.1	0.69	2.07	6.9
莠灭净	10.0	10.0	0.55	1.65	5.5
扑灭津	10.0	9.50	0.28	0.84	2.8
扑草净	10.0	10.0	0.56	1.68	5.6
去草净	10.0	9.60	0.59	1.77	5.9

2.7 精密度与加标回收试验

— 46 —

对 7 种三嗪类除草剂作精密度与加标回收试验, 结果见表 5。

表 5 精密度与加标回收试验结果 (n = 7)

化合物	添加 0.1 μg		添加 0.5 μg	
	平均回收率 / %	RSD / %	平均回收率 / %	RSD / %
西玛津	105	5.3	107	5.0
阿特拉津	103	2.7	97.8	2.3
扑灭通	101	6.8	101	5.6
莠灭净	100	5.5	97.1	3.9
扑灭津	95.3	3.0	95.0	1.2
扑草净	100	5.6	101	5.2
去草净	96.5	6.2	98.0	5.1

3 结论

以乙腈或 V(甲醇) V(乙腈) = 3 : 7 为提取溶剂, 采用索氏提取法能有效提取土壤中 7 种三嗪类除草剂。使用中性氧化铝小柱净化, 选择合适的检测波长和梯度淋洗程序, 可以排除土壤基质等杂物的干扰, 获得满意的分离检测效果。

[参考文献]

[1] 朱良天. 农药 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 448 - 461.
 [2] 苏少泉. 除草剂概论 [M]. 北京: 科学出版社, 1989: 206.
 [3] 王友华, 王成业, 张海申, 等. 除草剂药害产生的原因及预防 [J]. 农业与技术, 2005, 25(1): 120 - 122.
 [4] 张玉聚, 张德胜, 张俊涛, 等. 均三氮苯类除草剂的药害与安全应用 [J]. 农药, 2003, 42(4): 42 - 44.
 [5] 潘学冬, 虞云龙, 花日茂. 均三氮苯类除草剂微生物降解与转化 [J]. 安徽农业大学学报, 2001, 28(3): 246 - 250.
 [6] KANHAOKA H, 汤江海. 用气相色谱火焰光度检测器测定除草剂草甘膦及其代谢物 (胺甲基) 膦酸 [J]. 农业环境与发展, 1992(4): 40 - 42.
 [7] 杨云, 栾伟, 罗学军, 等. 微波辅助提取 - 固相微提取联用气相色谱 - 质谱法测定土壤中的扑草净 [J]. 分析化学, 2004, 32(6): 775 - 778.
 [8] 慕卫, 刘峰, 王金信, 等. 反相高效液相色谱法同时测定土壤中莠去津、氰草津残留量方法研究 [J]. 分析化学, 1998, 26(5): 571 - 573.
 [9] 陈军, 张宗祥, 卜伟, 等. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定水中磺酰胺类除草剂 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 32 - 34.
 [10] 刘峰, 慕卫, 王金信, 等. 对土壤及玉米植株中均三氮苯类除草剂的残留分析 [J]. 色谱, 1998, 16(6): 543 - 544.
 [11] 蒋银土, 朱岩, 郭莹莹, 等. 离子色谱法测定三嗪类除草剂 [J]. 浙江大学学报, 2001, 28(5): 533 - 536.
 [12] 单国民, 钱传范. 三氮苯类除草剂的酶联免疫吸附测定 [J]. 中国农业大学学报, 1996, 1(3): 52 - 58.