

分析与测试

化学试剂,2010,32(4),325~327;344

水样中几种酰胺类除草剂的 SPE-GC/ECD 法检测

陈虹*, 韩勇, 钟明, 靳伟, 王曦, 陆国兴, 孙晓丽, 倪俊

(中国科学院南京土壤研究所 土壤与环境分析测试中心, 江苏 南京 210008)

摘要:采用固相萃取-气相色谱/电子捕获检测法(SPE-GC/ECD)对水样中的几种酰胺类除草剂(含两种三嗪类除草剂)进行了残留量检测。并对实验过程中涉及的一系列条件进行了优化,结果表明:C18小柱经5 mL 甲醇-5 mL 水活化后,将样品以约4~5 mL/min的速率过柱富集;再用13~15 mL 丙酮、以约0.4~0.5 mL/min的速率进行洗脱,洗脱液旋转蒸发浓缩 N_2 吹除水后用正己烷定容后上机测定,结果良好,符合有机分析要求。仪器的检出限为0.003~0.056 mg/L。

关键词:水样;酰胺类除草剂;残留量;检测

中图分类号:0657.7 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2010)04-0325-03

除草剂作为农药的主要组成部分,其广泛使用为人们的生活质量提高提供了一定的保证,但其残留同样也给人们的饮食健康及生存环境带来潜在的危害,这使得对除草剂的残留量检测成为必要。酰胺类除草剂作为国内除草剂使用量三大之一,其在土壤及水环境中的残留不容小觑,对其残留量的检测对后茬作物生产、人们的生存环境及作物的安全性具有积极的意义。

常用的除草剂检测方法有气相色谱法(GC)、液相色谱法(HPLC)及气相色谱-质谱联用法(GC/MS)^[1-6]。而对于水样中的除草剂前处理方法除了传统的液-液萃取法外,最常用的就是固相萃取法。杨梅等^[7]用固相萃取法对环境水体中的三嗪和酰胺类除草剂进行了GC/MS检测。Xu等^[8]用固相萃取-气相色谱-质谱联用(SPE-GC/MS)对水样中的氯乙酰胺类除草剂残留量进行了分析。Tran等^[9]用固相萃取(SPE)的方法对澳大利亚农业用水排水中的多种常用的极性除草剂进行了高效液相色谱分析。Rocha等^[10]则用固相微萃取-气相色谱-质谱联用(SPME-GC/MS)的方法对美国排污沟水中痕量的三嗪类和氯乙酰胺类除草剂进行了检测。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6820型气相色谱仪(GC/ECD,美国安捷伦科技有限公司);HP-5型毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm,美国安捷伦科技有限

公司);Visiprep™ DL自动固相萃取仪(美国Supelco公司);RE-3000型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);GM-0.33 II型真空泵(天津市津腾实验设备有限公司);HSC-12A型氮吹仪(南京科捷分析仪器有限公司);RJ-TDL-5A型离心机(无锡市瑞江分析仪器有限公司)。

丙酮(分析纯,南京化学试剂有限公司);乙酸乙酯(分析纯,南京化学试剂有限公司);正己烷(色谱纯,美国Tedia公司);甲醇(色谱纯,美国Tedia公司);超纯水(由Millipore纯水机制得);C18固相萃取小柱(1 g/6 mL,美国Supelco公司);氮气(99.999%,上海BOC气体工业有限公司);定性滤纸(中速,杭州新华纸业有限公司)。

标准品:甲草胺(≥99.2%)、乙草胺(≥92.6%)、丁草胺(≥92.2%)、异丙甲草胺(≥96.6%)、阿特拉津(≥98.1%)和嗪草酮(≥96.2%)(上海市农药研究所)。

1.2 仪器条件

色谱柱:HP-5, 30 m×0.32 mm×0.25 μm;载气:高纯氮气;柱流速:~1.5 mL/min;进样口温度:220 ℃;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL。

升温程序:初温150 ℃,保持3 min,再以5 ℃/min的速度升至250 ℃,保持1 min。

收稿日期:2009-05-13

基金项目:中国科学院南京土壤研究所基金支撑课题(20752010028)。

作者简介:陈虹(1977-),女,江苏沐阳人,硕士,工程师,从事仪器分析及研究工作。

1.3 水样准备

采集的实际水样装于棕色玻璃瓶中,4℃保存,7 d内分析。本方法研究多采用超纯水加标所得。

1.4 实验条件优化

1.4.1 提取方法选择

水样中半挥发性有机污染物通常采用传统的液-液(L-L)萃取法,若水样中干扰杂质太多,还需进行净化。该方法前处理过程操作繁琐,当样品浓度较低时可操作性差。

固相萃取(SPE)法是近些年来除L-L法外较常用的方法,该法在选择合适类型的固相萃取小柱后,将其活化,再进行样品富集,最后将所富集的目标物洗脱下来,进行仪器测定。该法需购置一个自动固相萃取辅助装置,富集由固相萃取装置自动控制,可操作性强,可根据样品中目标物含量的多少来调节样品使用量,尤其是对低含量样品的可操作性强,其次是整个过程中使用的有机溶剂量要远低于传统的L-L法,且样品无需再次净化。

本研究采用SPE法对水样中的酰胺类除草剂残留量进行检测,着重对其前处理过程中的各项条件进行优化。

1.4.2 样品富集

固相萃取小柱多种多样,有C18柱、硅酸镁柱、氧化铝柱等。根据每种类型小柱的使用范围,本研究采用Supelco C18小柱,1 g/6 mL规格。

固相萃取C18小柱经5 mL甲醇-5 mL水活化,样品以约4~5 mL/min^[7]的速率过柱进行富集。

实际所采水样若为饮用水或地下水可直接过柱,其他水样需先经0.45 μm孔径的膜过滤,而后才可过柱富集。

富集样品后的小柱用滤纸包裹在离心机(带10 mL样品管的离心管托)上以4 800 r/min离心5 min,取出换上干滤纸再以同样的条件离心一次,以除去小柱中残留的大部分水份。

1.4.3 洗脱剂及其用量选择

样品进行富集后,分别采用丙酮、不同比例的丙酮+正己烷进行洗脱,结果如表1所示,丙酮洗脱与V(丙酮):V(正己烷)=6:4洗脱效果均较好,但总体来讲丙酮对每一种目标物的洗脱效果略好于后者,故选用丙酮洗脱。

当采用13~15 mL丙酮进行洗脱时、浓缩后进行换相(正己烷相)定容测定,测定回收率在80%~115%之间,均符合检测要求,而当低于10 mL(包括10 mL)洗脱后结果不稳定,各目标物有的回收率可达要求,有的则低于70%,而选择20 mL丙酮洗脱效果与13~15 mL丙酮洗脱无太大差别,故最终选定13~15 mL。

表1 不同溶剂洗脱回收率的比较¹⁾

Tab.1 Compare of recovery rates by different solvent's elution

洗脱溶剂 ²⁾	丙酮	V(丙酮):V(正己烷)为6:4	V(丙酮):V(正己烷)为4:6
阿特拉津	102.8	105	76.6
乙草胺	96.7	93.7	97.1
嗪草酮	87.5	92.1	95.3
甲草胺	97.9	95.3	99.5
异丙甲草胺	98.2	92.7	99.7
丁草胺	91.9	85.9	91.9
CV/%	6.5	7.6	10.7

注:1)该表为每一条件下同水平加标样品回收结果;2)洗脱溶剂的总体积皆为15 mL。

1.4.4 洗脱速率与时间优化

富集后的样品用13~15 mL的丙酮洗脱,但洗脱时间的长短对回收率有影响,若太快,易造成不能洗脱完全,若太慢,溶剂挥发损失大,需补充溶剂,否则也会造成洗脱不完全,通过实验发现洗脱时间在25~40 min之间洗脱效果(回收率)无显著性差异,故最终选择洗脱流速为约0.4~0.5 mL/min。

1.4.5 洗脱液处理

样品洗脱液经旋转蒸发仪浓缩,发现最后总有少许溶液使浓缩不能进行至近干的状态,这部分应是小柱中残留的水份,故需进一步将该水份除去,以使用正己烷将其定容并上机测定。

可采取边加热边N₂吹的方式或以无水硫酸钠进行脱水,前者处理方式相对较慢些,可适当提高加热温度;后者可在洗脱液中加入适量高温烘过的无水硫酸钠后,再将溶液转至另一浓缩瓶中,缺点是增加了一道处理工序,易造成样品损失。故本实验采用边加热边N₂吹的除水方式。

1.4.6 水样培养实验

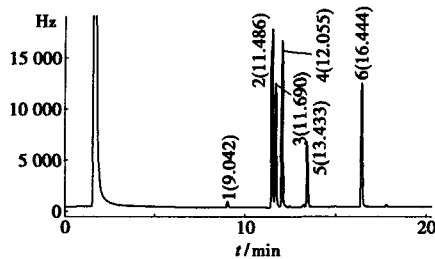
在试验水样中加标,加标浓度为8 μg/L,放置3 d,并以前述最优化条件进行前处理,定容后上机测定,测定结果如表2所示,标准样品气相色谱图和加标水样气相色谱图如图1、2所示。

表 2 加标水样放置 3 d 后测定结果^注

Tab.2 Determination result of added herbicide standard water sample kept for three days

除草剂	回收率/%	平均回收率/%	标准差/%	CV/%
阿特拉津	80 ~ 120	104.0	17.85	17.16
乙草胺	86 ~ 120	107.9	15.53	14.39
噻草酮	88 ~ 121	110.0	15.25	13.87
甲草胺	94 ~ 125	116.3	15.22	13.09
异丙甲草胺	82 ~ 117	106.2	16.36	15.40
丁草胺	95 ~ 122	113.0	12.29	10.88

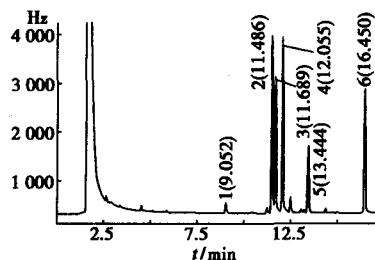
注:该表为 6 个同水平加标样品回收结果。



出峰顺序:1. 阿特拉津;2. 乙草胺;3. 噻草酮;4. 甲草胺;
5. 异丙甲草胺;6. 丁草胺

图 1 6 种除草剂混标气相色谱图

Fig.1 Chromatography spectrum of six kinds of herbicide



出峰顺序:1. 阿特拉津;2. 乙草胺;3. 噻草酮;
4. 甲草胺;5. 异丙甲草胺;6. 丁草胺

图 2 加标水样气相色谱图

Fig.2 Chromatography spectrum of water sample added herbicide standard

1.4.7 仪器精密度及准确度

仪器精密度:以 1 mg/L 的 6 种混合标样连续进样 7 次,相应面积的精密密度为 7.4% ~ 14.9%。

仪器检出限:以 $S/N = 5$, 并与较低的相近浓度的标样信号值相比较,算得仪器的检出限为 0.003 ~ 0.056 mg/L。

表 3 标准曲线及线性相关性

Tab.3 Standard curve and linear dependence relation

目标物	线性方程	相关系数 r
阿特拉津	$y = 872.9x + 118.87$	0.996 4
乙草胺	$y = 12\ 265x - 313.88$	0.998 4
噻草酮	$y = 32\ 351x - 2\ 098.1$	0.999 1
甲草胺	$y = 14\ 657x - 381.3$	0.999 6
异丙甲草胺	$y = 5\ 964.3x - 139.64$	0.999 6
丁草胺	$y = 12\ 092x - 512.38$	0.999 7

各目标物外标法定量的标准曲线(线性范围为 0 ~ 5 mg/L)的线性关系如表 3。

2 结果与讨论

综上所述,根据样品性质选用 C18 小柱,小柱经 5 mL 甲醇-5 mL 水活化,样品以约 4 ~ 5 mL/min 的速率过柱富集;再用 13 ~ 15 mL 的丙酮、以约 0.4 ~ 0.5 mL/min 的速率进行洗脱,洗脱液浓缩并 N₂ 吹除水至近干后用正己烷定容测定。结果满足有机分析要求,且该法可操作性强,前处理方法的环保性也优于传统的液-液萃取法。该法的仪器检出限为 0.003 ~ 0.056 mg/L。

参考文献:

[1] 李建中,储晓刚,蔡会霞,等.高效液相色谱法同时测定大豆中 12 种酰胺类除草剂的残留量[J].色谱,2006,24(6):585-588.

[2] 张洪玲,张品,王莹,等.谷物中 6 种除草剂的气相色谱检测方法[J].世界农药,2007,29(2):50-52.

[3] 谢雨琪,蓝芳,林黎,等.气相色谱-质谱法同时测定粮谷及油籽中多种酰胺类除草剂残留量[J].分析测试学报,2007,26(3):365-367.

[4] SN/T 1737.1—2006.除草剂残留量检测方法第 1 部分:气相色谱串联质谱法测定粮谷及油籽中酰胺类除草剂残留量[S].2006,中华人民共和国出入境检验检疫行业标准.

[5] 权伍英,栾燕,迂君,等.GC-MS 法测定蔬菜中乙草胺的残留量[J].中国卫生检验杂志,2005,15(4):446-447.

[6] XU Xiao-qin, LI Qing-ling, YUAN Ji-duan, et al. Determination of three kinds of chloroacetanilide herbicides in radix pseudostellariae by accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin. J. Anal. Chem., 2007, 35(2):206-210.

[7] 杨梅,马永安,林忠胜,等.环境水体中三嗪和酰胺类除草剂的固相萃取/气相色谱-质谱测定[J].分析测试学报,2008,27(1):38-41.

[8] XU Xiao-qin, YANG Huang-hao, WANG Ling, et al. Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 2007, 591(1):87-96.

[9] TRAN A T K, HYNE R V, DOBLE P. Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC[J]. Chemosphere, 2007, 67(5):944-953.

[10] ROCHA C, PAPPAS E A, HUANG Chi-hua. Determination of trace triazine and chloroacetamide herbicides in tile-fed drainage ditch water using solid-phase microextraction coupled with GC-MS[J]. Environ. Pollut., 2000, 152(1):239-244.

(下转第 344 页)

选择性。

3.3 重复使用实验结果表明, 催化剂可以重复使用, 多次使用后, 催化活性相有所损失, 但仍具有较强的催化活性。

参考文献:

- [1] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学[M]. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 12.
- [2] CHOUDARY B M, SATEESH M, LAKSHMI K M, et al. Selective nitration of aromatic compounds by solid acid catalysts [J]. *Chem. Commun.*, 2000, 1: 25-26.
- [3] MATHEW S M, BIRADAR A V, UMBARKAR S B, et al. Regioselective nitration of cumene to 4-nitro cumene using nitric acid over solid acid catalyst [J]. *Catal. Commun.*, 2006, 7 (6): 394-398.
- [4] 叶志文, 钱华, 吕春绪. 负载型杂多酸催化下 N_2O_5 对甲苯的选择性硝化[J]. *应用化学*, 2008, 25(2): 185-188.
- [5] VASSENA D, KOGELBAUER A, PRINS R. Potential routes for the nitration of toluene and nitrotoluene with solid acids [J]. *Catal. Today*, 2000, 60(3/4): 275-287.
- [6] 蔡春, 吕春绪. Azsm-5 沸石的改性及在硝化反应中的应用[J]. *化学试剂*, 1995, 17(3): 137-138.
- [7] DAGADE S P, KADAM V S, DONGARE M K. Regioselective nitration of phenol over solid acid catalysts [J]. *Catal. Commun.*, 2002, 3(2): 67-70.
- [8] 奚立民, 李晓敏, 于红艳. 纳米固体超强酸 ZrO_2/SO_4^{2-} 的制备及其苯催化硝化[J]. *精细化工中间体*, 2006, 32(2): 53-55.
- [9] 史鸿鑫, 陈华, 项斌, 等. 分子筛催化芳烃硝化反应性能研究[J]. *工业催化*, 2003, 11(4): 32-34.
- [10] 刘希尧, 陈皓, 张全信, 等. 一种硝酸硝化苯生产一硝基苯的方法: 中国, 101 033 192A[P]. 2007-09-12.
- [11] 辛俊娜, 郭方, 侯洁, 等. 磷钨酸催化低沸点芳烃液相硝化反应[J]. *石油化工*, 2006, 35(10): 998-1 002.
- [12] 韩岩涛, 赵新强, 刘择收, 等. 负载型杂多酸催化苯硝化反应研究[J]. *精细石油化工*, 2005, 22(5): 1-4.
- [13] 赵公大, 李军, 张恒耘, 等. 磷钨杂多酸盐/ SiO_2 可逆负载催化剂催化氯丙烯环氧化制环氧氯丙烷[J]. *催化学报*, 2008, 28(6): 509-512.
- [14] 汪关才, 卢忠远, 胡小平, 等. 磷钼杂多酸铵的合成、表征及其阻燃、抑烟性能研究[J]. *功能材料*, 2008, 39(2): 307-310.

Nitration of benzene catalyzed by supported ammonium phosphotungstate catalyst GONG Shu-wen^{*1}, WANG Xiang-yu², LIU Li-jun¹, LI Kao-zhen¹, CUI Qing-xin¹, TIAN Hai-wen¹ (1. Department of Chemistry, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China; 2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China), *Huaxue Shiji*, 2010, 32(4), 341 ~ 344

Abstract: A series of supported ammonium phosphotungstate catalysts with different loading were prepared by the sol-gel method and characterized by X-ray diffractometry (XRD) and IR spectroscopy. The catalytic activity of these catalysts for nitration of benzene was tested. Experimental results indicated that the supported catalyst still retained the Keggin structure of ammonium phosphotungstate catalyst and exhibited high nitration reactivity and high selectivity of mononitrobenzene. After nitration reaction, there was no obvious changes in catalyst phase and structure, despite some losses of active components during the reaction process.

Key words: ammonium phosphotungstate; catalyst; benzene; nitration

(上接第 327 页)

Method for detection of acetanilide herbicide residues in water sample by SPE-GC/ECD CHEN Hong^{*}, HAN Yong, ZHONG Ming, JIN Wei, WANG Xi, LU Gu-xing, SUN Xiao-li, NI Jun (Soil and Environment Analysis Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China), *Huaxue Shiji*, 2010, 32(4), 325 ~ 327; 344

Abstract: Several kinds of acetanilide herbicide residues in water sample were detected by SPE-GC/ECD (solid phase extraction-gas chromatography/electron capture detector). Correlative test conditions were optimized during experimentation. The results showed that the said SPE-GC/ECD method was an appropriate one for detecting acetanilide herbicide residues in water sample

under the following conditions: The SPE C18 column was activated by injecting 5 mL of methanol-5 mL of ultra-pure water; then the water sample was routed through the C18 column at a rate of 4 ~ 5 mL/min in order to retain the target compounds in the column; and then 13 ~ 15 mL of acetone passed through the column at a rate of 0.4 ~ 0.5 mL/min for desorption of target compounds; finally, the washing solution was concentrated and purged by nitrogen until being approximately dry, and then was diluted to a constant volume with hexane prior to detection by GC/ECD. The detection limits of these acetanilide herbicides on GC/ECD varied from 0.003 ~ 0.056 mg/L.

Key words: water sample; acetanilide herbicide; residual content; detection