

水质中除草剂--百草枯、杀草快的测定 高效液相色谱法

【仪器与试剂】

1. 仪器与设备: 悟空 K2025 高效液相色谱仪; 固相萃取装置; 浓缩装置; pH 计 (精确至小数点后 1 位)。

试剂与材料: 百草枯 ($C_{12}H_{14}Cl_2N_2$, CAS NO.1910-42-5) 和杀草快 ($C_{12}H_{12}Br_2N_2$, CAS NO.85-00-7); 标准溶液甲醇、乙腈、甲酸 (色谱纯); 甲酸铵、硫代硫酸铵、氢氧化钠 (优级纯); 硫酸 (1.84g/mL); 弱阳离子交换柱 (150mg/6.0mL 或 500mg/6.0mL); 滤膜 (0.45 μ m 尼龙滤膜)。

【实验方法】

样品采集:

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定使用聚氯乙烯或聚丙烯材质采样瓶采集样品, 于 0-4 $^{\circ}$ C 避光保存。

样品前处理:

用硫酸溶液 (或氢氧化钠溶液) 调节 pH 至 6~7, 依次用 4mL 甲醇、水以 1 滴/s (约 3mL/min) 的速度活化固相萃取柱 (活化过程中应确保萃取柱填料表面不露出液面)。

将水样用滤膜过滤, 取 500mL 过滤后水样以 2mL/min 的速度通过萃取柱, 在柱填料刚要暴露于空气之前, 依次用 2mL 水、2mL 甲醇淋洗, 弃去流出液。然后用 5mL 含 2% 甲酸的乙腈溶液以 1 滴/s (约 3 mL/min) 的速度洗脱固相萃取柱, 收集洗脱液于洗脱液接收管中, 用浓缩装置将洗脱液浓缩定容至 1.0mL, 转移至样品瓶待测。

用实验用水替代样品, 按照与试样制备相同的步骤进行空白试样的制备。

标准曲线:

移取一定量的标准使用液, 用含 2% 甲酸的乙腈稀释、定容于聚氯乙烯或聚丙烯材质容量瓶, 配制浓度分别为 0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、5.0mg/L 和 10.0mg/L 的系列标准溶液, 由低浓度到高浓度依次进样, 建立标准曲线。

色谱条件:

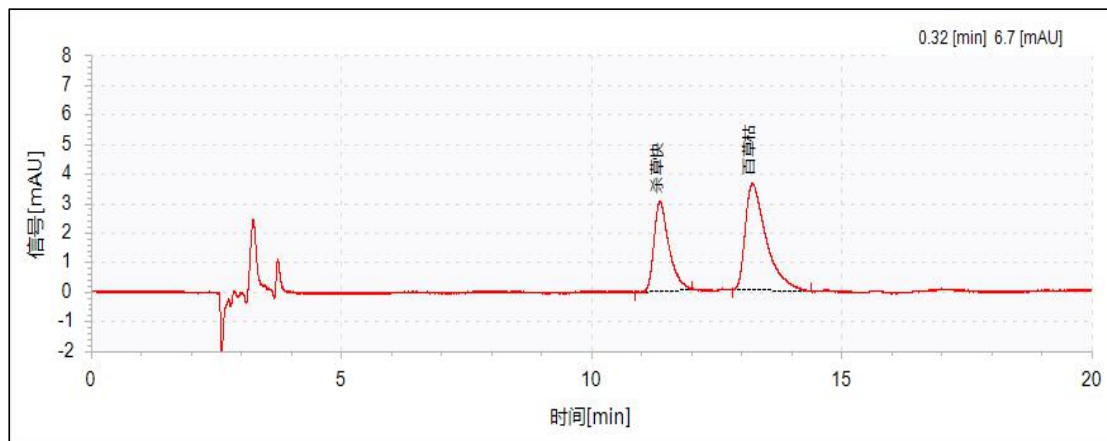
- a) 色谱柱: SILICA-SG120 250×4.6mm, 5 μ m
- b) 流动相: 甲酸铵溶液/乙腈=6/4 (V/V)
- c) 柱温: 40 $^{\circ}$ C
- d) 进样量: 50 μ L
- e) 流速: 1.0mL/min
- f) 波长: 波长时间程序, 如下表:

表 1 波长时间程序表

开始时间/min	保持时间/min	波长/nm
0	12.4	309
12.4	4.0	257
16.4	3.6	309

【结果与讨论】:

1. 百草枯、杀草快的标准溶液色谱图如图 1 所示

图 1 百草枯、杀草快标准溶液 (0.5 μ g/mL) 色谱图

2. 将浓度为 0.5 μ g/mL 百草枯、杀草快标准溶液逐级稀释至信噪比 S/N 为 3 左右, 计算仪器的检出限, 数据结果见表 2。经计算仪器针对百草枯的仪器最低检出限为 4.564ng/mL, 最低定量限为 15.214ng/mL; 杀草快的仪器最低检出限为 5.390ng/mL, 最低定量限为 17.968ng/mL。

表 2 灵敏度测试结果

	浓度(mg/L)	峰高(mAU)	噪声(mAU)	S/N	LOD(ng/mL)	LOQ(ng/mL)
杀草快	0.5	3.061	0.011	278.272	5.390	17.968
百草枯	0.5	3.615	0.011	328.636	4.564	15.214

3. 将系列百草枯、杀草快标准溶液在 HPLC 上进行测定，绘制校准曲线，线性方程及相关系数见图 2 和图 3，百草枯、杀草快标准曲线的相关系数 R^2 值分别为 0.9997 和 0.9993，线性关系良好。

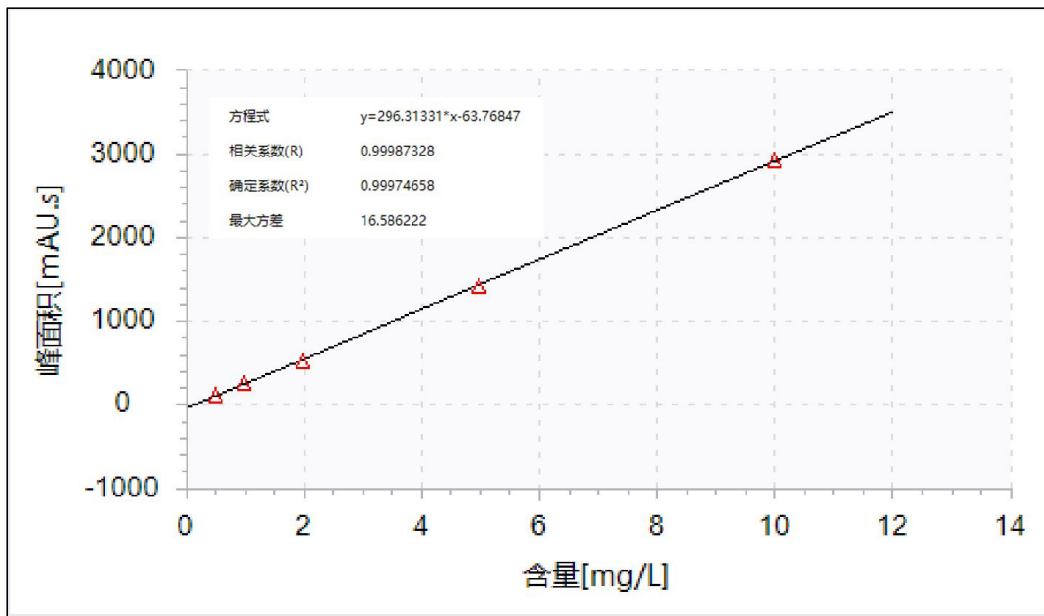


图 2 百草枯标准溶液校准曲线

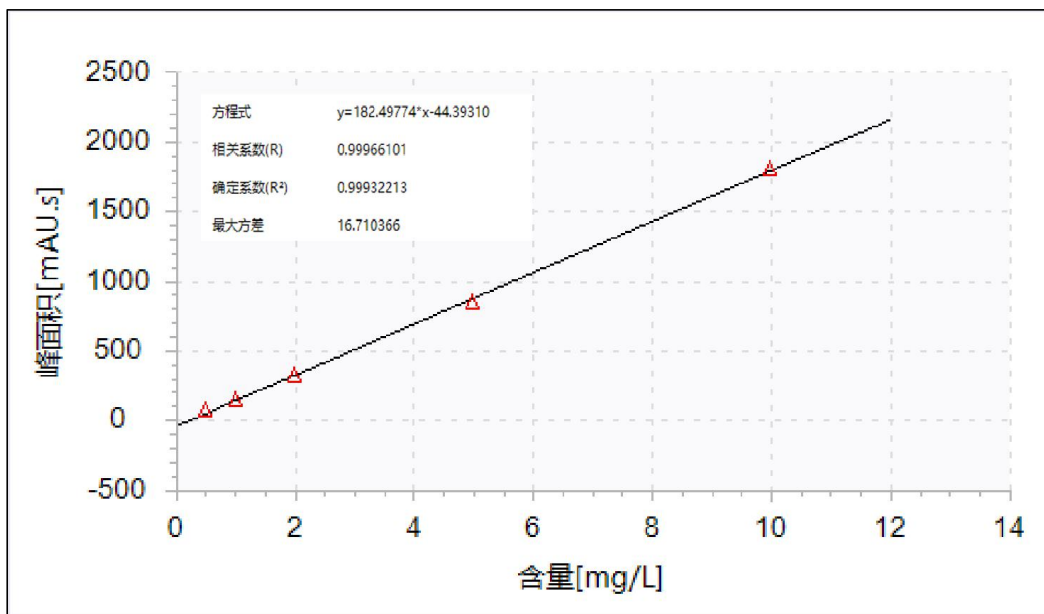


图 3 杀草快标准溶液校准曲线

【结论】

通过对除草剂百草枯、杀草快溶液的灵敏度、重现性、标准曲线线性进行分析,使用 K2025 高效液相色谱仪测定水质中百草枯、杀草快具有良好的线性关系,确定系数 R^2 值分别为 0.9997 和 0.9993; 连续进样 7 针,百草枯、杀草快的保留时间 RSD 值分别为 0.053% 和 0.045%,具有良好的重现性;百草枯的检出限为 4.564ng/mL,杀草快的检出限为 5.390ng/mL;因此,Wooking K2025 高效液相色谱仪完全可以满足对水质中除草剂百草枯、杀草快测定的需求。