

高效薄层析进行农药吸附态光解的研究*

岳永德

(安徽农业大学环境保护专业, 合肥 230036)

摘要 研究了绿麦隆和消草醚 2 种除草剂在硅胶 G 高效薄层上的光稳定性, 提出应用高效薄层析技术作为农药吸附态光解的一种试验方法。在高效薄层上直接点样, 同一薄层上包括照光、黑暗对照和定量曲线样品, 原始剂量 $400\text{--}800\text{ ng} \cdot 1 \times 5\text{ mm 斑点}^{-1}$, 照光后直接展开和扫描定量测定, 最低检测量可达 $20\text{ ng} \cdot \text{斑点}^{-1}$ 。本方法无须对样品进行提取、净化等处理, 具有快速高效、重复性好, 且可直观光解产物等优点。

关键词 高效薄层析, 农药, 光解方法。

农药的吸附态光解涉及农药在土壤和大气悬浮固体颗粒物表面的光解, 具有重要的环境学意义^[1-2]。由于土壤或大气悬浮固体颗粒是组成很复杂的非匀质体系, 存在许多影响光解的因素, 试验可控性低。因此, 经常用硅胶 G 或硅胶 G 薄层作为吸附态光解的模拟系统。Korte 等发展的 GSF 方法也是以硅胶 G 为吸附介质, 通过测定农药的光致矿化率, 预测农药在吸附态的可光解性^[3-4]。但这些方法多受需要使用同位素标记农药或定量分析上的限制。

高效薄层析 (HPTLC, High performance thin layer chromatography) 近年在欧洲发展极为迅速, 其最小检测量已达到 $10\text{--}20\text{ ng}^{[6]}$ 。本研究应用 Merck 公司生产的高效薄层析板作为非标记农药的吸附载体, 光照处理后直接展开和扫描分析。作为农药在吸附态尤其是土壤吸附态光解的预评价方法, 具有快速、简便、重复性好和直观光解产物等优点。

1 实验部分

1.1 农药标准品

绿麦隆 (Chlortoluron, 99.3%) ; 消草醚 (fluorodifen, 99.0%), 购自德国 Riedel-de Haën 公司。

1.2 高效薄层板

硅胶 G60 F254 高效薄层板, $10 \times 20\text{ cm}$, 德国 Merck 公司提供。

1.3 实验仪器

CAMAGA Linomat IV 点样仪, DESAGACD 60 薄层扫描仪, $10 \times 20\text{ cm}$ 层析缸。

1.4 实验方法

(1) 点样 用乙腈将农药标准品稀释成 $1 \times 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 系列工作溶液, 以 CAMAGA Linomat IV 点样仪于 $10 \times 20\text{ cm}$ 薄板一端 1 cm 处点样, 每斑点面积 $5 \times 1\text{ mm}^2$, 样点间距离 5 mm 。每处理在同一薄板上 2 次重复, 黑暗对照的样点同时点于薄板的一侧。点样后用铝箔封盖薄板除光照以外的所有部分, 照光部分用 1 mm 厚玻片盖上以避免农药挥发 (图 1)。经玻片过滤的光波长 $> 300\text{ nm}$ 。

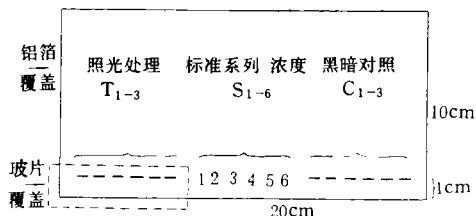


图 1 高效薄层板 ($10 \times 20\text{ cm}$) 点样示意图

(2) 照光处理 将封盖好的薄板置太阳光下 (德国萨尔布吕肯市, $N49^\circ$, 6—8 月晴好无云天气, 9—17 时), 经不同时间间隔照光后, 取薄板除去玻片和铝箔, 在点样仪上点系列浓度的标准品溶液, 作为外标法定量曲线。

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-02-28

(3) 展开 单向垂直缸不饱和展开。展开溶液系统：① 正己烷-乙酸乙酯(85+15, V/V)，② 正己烷-异丙醇-乙酸乙酯(70+15+15, V/V)，③ 甲苯-丙酮(3+1, V/V)。展开距离：6 cm。

(4) 测定 将展开后的薄板用冷风吹干溶液后，DESAGA CD60 薄层扫描仪吸收扫描测定，外标法定量，定量曲线如图 2。

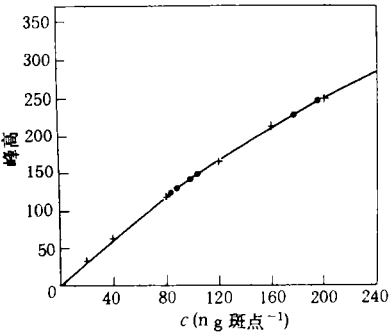


图 2 消草醚的定量曲线

2 结果和讨论

2.1 吸收光谱和最低检测量

绿麦隆和消草醚在硅胶 G60F254 高效薄层板上的吸收光谱表明，绿麦隆的最大吸收在 240 nm，消草醚的最大吸收在 300 nm(图 3)。在此波长对 2 种除草剂点样展开以后吸收扫描和外标法定量测定可获得满意的结果，最低有效检测量达 20 ng · 斑点⁻¹(图 2)。在 2 块薄板各重复点样 3 次的测定结果表明，2 种除草剂在 400—2000 ng · 斑点⁻¹不同剂量范围内，测定结果重复性良好，变异系数在 1% 左右(表 1)。

2.2 光反应动力学

绿麦隆和消草醚在硅胶 G 高效薄层板上的光化学反应均为一级动力学反应(图 4)。在太阳光下，绿麦隆和消草醚的光解半衰期分别为 26.05 h、3.96 h，表现了显著不同的光稳定性。而同时进行的对照试验结果表明在黑暗条件下，它们在硅胶 G 薄层中是稳定的。

2.3 点样剂量对光解速率的影响

由于每个点样斑点面积仅 5 mm²，随着点样量增加，单位面积农药负荷量相应增大。表 2 指出，绿麦隆和消草醚的光解率随单位面积点样量增大而降低。这种影响说明硅胶 G 上农药负荷量的增大造成农药分子的过度重叠而阻止了对光子的吸收，从而减慢光解速率。可以看出，当 5 mm² 斑点上点样量大于 800 ng 时，光

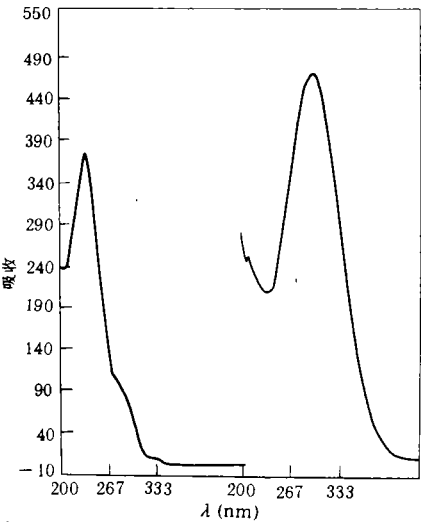


图 3 绿麦隆和消草醚的吸收光谱
1. 绿麦隆 2. 消草醚

表 1 2 种除草剂在高效薄层板上定量测定的重复性

农药	Rf ⁽¹⁾	标准剂量 (ng · 斑点 ⁻¹)	样品数 (n)	测定剂量(ng · 斑点 ⁻¹)		
				$\bar{X}$	S. D.	C. V. (%)
绿麦隆	0.40	400	6	410.0	3.10	0.76
		800	6	800.8	7.90	0.99
		2000	6	1936.2	14.52	0.75
消草醚	0.18	400	6	387.7	4.46	1.15
		800	6	776.2	6.68	0.86
		2000	6	1933.2	7.57	0.39

1) 展开系统：消草醚用展开系统①；绿麦隆用展开系统②

解率显著降低。所以，点样量宜在 400—800 ng · 斑点⁻¹之间。由于最小有效检测量可达 20ng · 斑点⁻¹，400—800 ng · 斑点⁻¹作为在高效薄层上的初始剂量是足够高的。

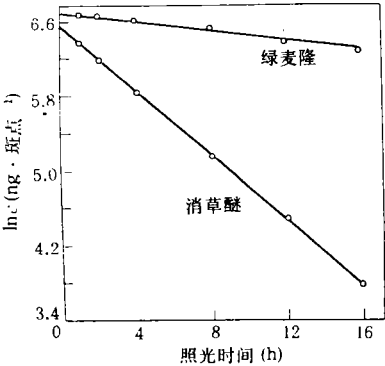


图 4 绿麦隆和消草醚在硅胶 G 薄层板上的光反应动力学曲线

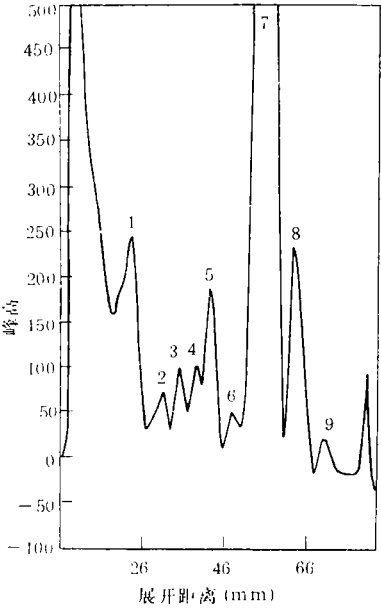


图 5 消草醚及其光解薄层析图谱(溶剂系统①, 展开 2 次, 测定波长 300 nm, 峰 7 为消草醚)

表 2 不同点样量对农药光解影响¹⁾

点样量 (ng · 斑点 ⁻¹)	光 解 率 (%)	
	绿麦隆	消草醚
400	9.68 ± 1.46	66.17 ± 1.87
800	9.42 ± 2.08	59.24 ± 1.94
2000	7.29 ± 2.01	35.52 ± 1.50
4000	2.69 ± 1.80	31.30 ± 2.11

1) 太阳光 4 h

2.4 光反应产物测定

在定量测定农药光解速率的同时，光解产物也可以通过合适的展开系统而直接显示。消草醚在硅胶 G 高效薄层板上光照 4 h 后出现 8 个产物(图 5)。而通过不同波长的吸收扫描测定，不仅可以发现在某一波长没有吸收的产物峰，如图 6 的峰 3 和峰 5 在 300 nm 没有吸收，而在 238 nm 则有显著吸收。同时还可以了解该产物的最大吸收，如图 6 的峰 4 和峰 6 在 300 nm 比 238 nm 吸收显著增大，而峰 1 和峰 5 则相反。这就为进一步的光解产物分离和鉴定提供了非常有利的基础。

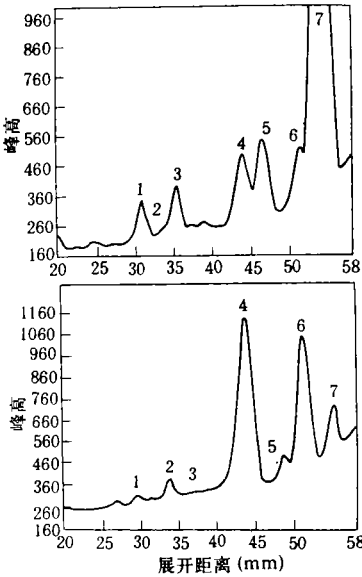


图 6 绿麦隆及其光解产物薄层析图谱
展开系统①1 次，展开系统②2 次；峰
7 为绿麦隆测定波长 A 238 nm, B300 nm

3 小结

- (1) 黑暗条件下绿麦隆和消草醚在硅胶 G 高效薄层板上是稳定的，太阳光照下，它们表现了不同的可光解性，其光解为一级动力学形式，光解半衰期分别为 26.05 h 和 3.96 h。
- (2) 农药在薄层吸附剂上的光解速率随单位面积农药负荷量增大而降低。在 1 × 5 mm 的点样斑带上农药量宜在 400—800 ng。

(下转第 66 页)

量取 200 ml 废水置于烧杯中,加 4.0 ml,

表 1 共存离子的允许量及分离后的允许量(μg)

共存离子	分离前的允许量	分离后的允许量
Na ⁺	1000	10000
K ⁺	500	10000
Al ³⁺	50	15000
Fe ³⁺	20	50000
Mn ²⁺	100	25000
Cu ²⁺	100	10000
Zn ²⁺	>1000	50000
Ca ²⁺	500	10000
Mg ²⁺	500	10000
Cr ³⁺	50	800
Ni ²⁺	100	10000
Pb ²⁺	100	10000
Ti ⁴⁺	100	10000
Sn ⁴⁺	200	1000
Cd ²⁺	500	1000
NO ₃ ⁻	500	
Cl ⁻	500	
SO ₄ ²⁻	10000	
PO ₄ ³⁻	500	
CO ₃ ²⁻	500	

3.0 mol · L⁻¹H₂SO₄ 与 2 滴 0.5 mol · L⁻¹高锰

酸钾。低温消化 1 h,滴加盐酸羟胺使过量的高锰酸钾还原,定容在 250 ml 中,吸取 2.0 ml 按实验方法测其吸光度,结果列入表 2。

3.2 饮用水分析

量取 2000 ml 饮用水,用 NaOH 溶液调 pH =8,该溶液通过预先制备好的树脂柱,控制流速在 2—3 ml/min,待溶液全部通过后,用二次蒸馏水洗涤树脂柱,洗至溶液呈中性。再以 10 ml 0.5%Na₂SO₃ 硫磷混酸溶液洗脱树脂柱上的 Cr(VI),控制其流速为 0.2—0.3 ml/min,收集脱液,将其加热,加 0.5%高锰酸钾 2 滴,再低温加热(80℃)5 min,取下冷却,滴加盐酸羟胺使过量的 KMnO₄ 还原,定容 10 ml,取 5.0 ml 按实验方法测定,结果列入表 2,与 ICP-AES 法所测的结果相吻合。

由表 2 中数据可见,本法结果与 ICP-AES 法测定结果相吻合,准确度和精密度均可,样品加标回收率较好,所得结果令人满意。

表 2 样品的分析结果

样品名称	本法结果 ¹⁾ (μg/ml)	ICP-AES 法 结果(μg/ml)	加入量 (μg)	回收率 (%)	RSD (%)
废水 I	2.45	2.48	4.0	103.2	2.89
废水 II	1.68	1.64	4.0	102.5	3.45
饮用水	0.0018	0.0019	5.0	95.6	4.34

1) 为 6 次平行实验的平均值

参考文献

1 龚海平,胡之海.分析化学.1989,17(4):349

2 施咏琴,崔文烈.分析试验室.1986,5(1):57

3 陈国树等.高等学校化学学报,1989,10(2):200

4 陈国树等.分析化学.1989,17(6):548

5 来光辉.中华预防医学杂志.1984,18(3):173

6 张孙玮,吴水生,刘绍璞.有机试剂在分析化学中的应用.北京:科学出版社,1981:54—55

7 张慧君,胡美珍.环境保护.1986,5:8

(上接第 18 页)

(3) 应用高效薄层析技术进行农药的吸附态光化学降解,省却了样品提取、净化和浓缩等一系列处理步骤,具有直接快速、经济有效、重复性好和直接分离观察光解产物等优点。可作为农药在土壤等介质中吸附态光解的预试验方法。

致谢 本工作系在德国萨尔州大学生化和

药物化学系完成,试验中得到 H. Jork 教授的许多帮助,谨此致谢。

参考文献

1 Choudhry G G et al. . Residual Reviews. 1985, 96: 80

2 Miller G C et al. . J. Toxicol-Clin. Toxicol. . 1983, 19: 707

3 Pfister G et al. . Fresenius Z. Anal. Chem. . 1983, 314: 751

4 Hulpke H et al. . Pesticide Chemistry. IUPAC pergamon Press, 1984, 3: 323

5 Sherma J. J. of Planar Chromatography. 1991, 4: 7

tive to acid deposition in this country.

Key words: sulfate ions, soils, adsorption capacity, aquatic ecosystems.

Method for Testing the Photodegradability of Herbicides Adsorbed on HPTLC Plates. Yue Yongde (Dept. of Environ. Protection, Anhui Agriculture University, Hefei 230036); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 16–18

A rapid and effective method to detect the photodegradability of herbicides in an adsorption state was developed with a high performance thin layer chromatography (HPTLC) technique. Two herbicides, chlortoluron and fluorodifen, were applied directly on a silica gel 60 F254 high performance thin layer plate (10X20cm) by Linomat IV in a dosage of 400–800 ng per slit, then irradiated under natural sunlight, and then the HPTLC plates were developed and measured with a DESAGA 60 Scanner. The photolytical dynamics of chlortoluron and fluorodifen, the optimal dosage and other test conditions were also described in this paper.

Key words: herbicides, high performance thin layer chromatography (HPTLC), chlortoluron, fluorodifen.

Treatment of Zn^{2+} Contaminated Wastewater with a Method of Sulfate Bio-reduction. Ma Xiaohang et al. (Zhejiang Institute of Microbiology, Hangzhou 310012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 19–21

A process for the treatment of Zn^{2+} containing wastewater by sulfate-reducing bacteria in an up-flow anaerobic sludge bed reactor has been studied. When the concentrations of COD and Zn^{2+} in influent were 320 mg/L and 100 mg/L, respectively, the reactor could be successfully operated. Under this condition the removal rates of COD and Zn^{2+} were 73.8% and 99.8% respectively. When the concentration of Zn^{2+} was less than 500 mg/L the reactor was operated successfully. Whereas when the Zn^{2+} concentration in influent was higher than 500 mg/L the activity of the sulfate-reducing bacteria was suppressed by Zn^{2+} . When the Zn^{2+} concentration was 500 mg/L and the retention time was 9 h, the reactor had a volume removal rate of Zn^{2+} reaching as high as 1329 mg/(L · d).

Key words: sulfate reducing bacteria; heavy metal wastewater; upflow anaerobic sludge bed reactor.

Study on the Characteristics of a New Class of Double Hydroxyl Stratified Clay Materials for

Removing SO_2 from Flue Gas. Chen Yinfei et al. (Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 22–25

An experimental study was conducted on the desulfurization characteristics of a synthesized class of double hydroxyl stratified clays as a desulfurizer of high temperature flue gases. The results show that after roasted at a high temperature the materials had a higher capacity of desulfurization, a higher rate of SO_2 adsorption, and a higher selectivity to SO_2 . By studying the reaction rates at different temperatures, the optimum temperature for each of the stratified double hydroxides (SDH) was found to be 700°C for NiAl SDH and 750°C for both ZnAl SDH and ZnMgAl SDH. The selectivity to SO_2 was found to increase with the temperature rising from 500°C to 750°C. During the first 10 minutes after a regeneration, the SDHs had essentially an unchanged reaction rate and an insignificantly decreased capacity of desulfurization.

Key words: clay, stratified double hydroxides, desulfurization, SO_2 , flue gas.

BOD/DO Mathematic Models for the Water Quality of Lake Moshuihu in Wuhan City and Their Parameters Identification. Mao Rongsheng et al. (Dept. of Rivers, Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering, Wuhan 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 26–31

In terms of hydrology, water quality and topography, the Moshuihu Lake in Wuhan City was zoned into five sub-lake areas, for each of which a BOD/DO mathematic model of a scatter structure was set up, together with a method developed for identifying the parameters of the models. The simulation study and model testing gave satisfactory results. Systematology and microcomputerized programming operation were applied as an analysis was made. The developed models were found to meet the needs for planning and managing the water quality of the lake.

Key words: lake, water quality, BOD/DO model, parameters identification, simulation.

Formation of Chloroform during Water Disinfection with Chlorine Dioxide. Wang Yongyi et al. (Dept. of Environ. Eng., Qingdao College of Architecture and Construction Engineering, Qingdao 266033); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 32–34

The results show that chlorine reacts with organic