

二氯甲烷液液萃取-超高压液相色谱法测定阿特拉津含量

Determination of Atrazine by Ultra High Performance Liquid Chromatography Method

何日安, 田 霆, 曾 绍

HE Ri-an, TIAN Ting, ZENG Shao

(南宁市环境保护监测站, 广西南宁 530012)

(Nanning Environmental Monitoring Station, Nanning, Guangxi, 530012, China)

摘要:采用二氯甲烷液液萃取-超高压液相色谱法测定阿特拉津的含量, 确定的色谱条件是以甲醇-水溶液(60:40)为流动相, 检测波长 225nm, 流速为 0.300 ml/min, 柱温 28℃, 进样量 5 μ l。方法的检出限为 0.05 μ g/L, 相对标准偏差为 1.173%~1.874%, 加标回收率在 86.0%~100%, 能够满足环境监测的测定要求, 可以用于饮用水和水源水中阿特拉津的测定。

关键词:阿特拉津 饮用水 二氯甲烷 超高压液相色谱

中图分类号: O657.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2012)04-0256-02

Abstract: Atrazine in water was extracted by dichloromethane and determined by Ultra high pressure liquid chromatography. The mobile phase was methanol-water (60:40) with 225nm detection wavelength and 0.300 ml/min flow rate, and the column temperature was 28 °C. The results showed that the detection limit was 0.05 μ g/L. The relative standard deviation was 1.173% ~ 1.874%. Recoveries were between 86.0% to 100%, This method fulfilled the requirement of environmental monitoring and could be used for the trace detection of Atrazine in water environment.

Key words: Atrazine, drinking water, dichloromethane, Ultra high pressure liquid chromatography

阿特拉津, 又名莠去津, 难溶于水, 微溶于多数有机溶剂, 主要用作农用除草剂, 曾被认为是生态安全的除草剂。由于阿特拉津使用量大、残留期长, 农田施用后随着地表径流、淋溶、沉降等多种途径进入地表水和地下水, 对环境造成了污染, 在世界许多国家和地区的地表水和地下水中已有检出^[1]。阿特拉津被世界野生动物基金会(WWF)列为环境荷尔蒙(内分泌干扰剂)的可疑物质, 有扰乱内分泌的作用^[2]。目前, 欧美等一些发达国家都禁止使用该农药。我国新《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—

2006)和《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)分别对生活饮用水及地表水中阿特拉津规定的限值为 0.002 mg/L 和 0.003 mg/L。本文建立液液萃取-超高压液相色谱法测定阿特拉津。该方法简便快速, 能够减少有机溶剂的使用量。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

二氯甲烷(色谱纯, 经检测对阿特拉津测定无干扰)。阿特拉津标准样品(购买国家有证标准样品): 浓度为 100 mg/L。氯化钠、无水硫酸钠(分析纯, 450℃烘 2h 以上)。甲醇(色谱纯, 默克公司出品)。超纯水(经过 Millipore Q 水处理系统处理, 18.2M Ω ·cm)。

收稿日期: 2012-07-20

修回日期: 2012-08-13

作者简介: 何日安(1983-), 男, 硕士, 主要从事环境监测分析工作。

高效液相色谱仪:LC-20ADXR型,附带紫外检测器(SPD-20A),日本岛津公司出品,色谱柱为岛津公司生产的 Shim-pack XR-ODS II (75mm×2.0mm×2 μ m)。

1.2 实验方法

水样品预处理:取 10ml 水样于 10ml 具塞试管中,加入 0.5g 氯化钠,混匀,加入 1ml 二氯甲烷振荡萃取 5min,静置分层,取下层有机相进行分析。
校准曲线:取有证标准阿特拉津储备液(100mg/L),以甲醇为溶剂,分别配制成 0.01mg/L、0.03mg/L、0.05mg/L、0.1mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L 的系列浓度点以及 0.002mg/L、0.004mg/L、0.008mg/L、0.016mg/L、0.024mg/L 系列浓度点的 2 条曲线。
检出限的测试:难以找到能检出有阿特拉津的水样品,取有证标准阿特拉津储备液(100mg/L),以甲醇为溶剂,配制成 0.0025mg/L 的浓度点,重复进样 11 次,按照中华人民共和国环境保护行业标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/168-2010)进行测定计算。
精密度和准确度试验:分别配制 0.015mg/L、0.2 mg/L、0.8 mg/L(该浓度按最终萃取出定容的体积计算)3 个不同浓度的样品,按水样品预处理步骤处理样品,重复进样 10 次,进行精密度的测试计算;在浓度水平为 0.05mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L 浓度水平的模拟水样品中加标 0.1 mg/L,进样 10 次,进行加标回收率计算,以确定实验的准确度。

色谱条件:流动相:甲醇/水=60/40(V/V);流速 0.300ml/min;柱温 28 $^{\circ}$ C;检测波长 225nm;进样量 5 μ l。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

通过对流动相甲醇/水的不同配比、流速、柱温等参数试验,最终确定的色谱条件为:流动相:甲醇/水=60/40(V/V);流速=0.300ml/min;柱温 28 $^{\circ}$ C;检测波长=225nm;进样量 5 μ l。由图 1 可知,阿特拉津的保留时间为 2.75min,能与溶剂峰分开,干扰少。因此利用超高压液相色谱分析测定阿特拉津,有进样量少、使用流动相少、出峰时间快的优点。

2.2 校准曲线的绘制

按照上述实验方法中的校准曲线方法绘制低浓度(A)和高(B)浓度 2 条曲线(图 2)。2 条曲线的回归方程 A: $y=99768x-126$, 相关系数 $R=0.9998$; B: $y=95856x+21$, 相关系数 $R=0.9999$ 。两曲线

的线性范围分别为 0.002~0.024mg/L 和 0.01~1.0mg/L,相关系数均很好,可以分别用于方法检出限及精密度、准确度的计算。

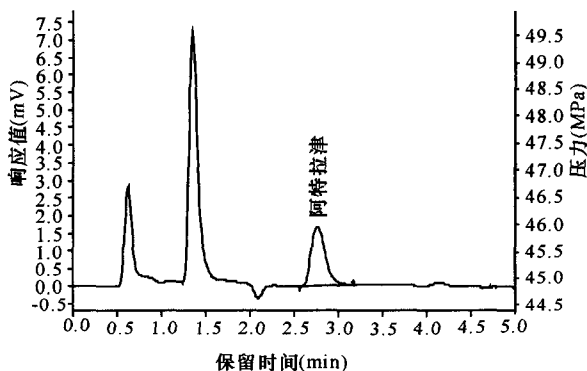


图 1 阿特拉津的色谱曲线

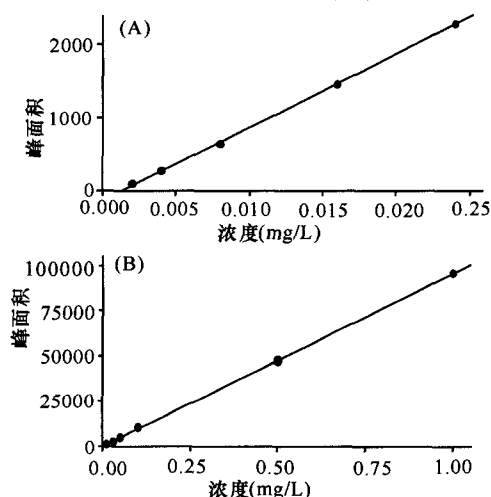


图 2 阿特拉津的校准曲线

A:低浓度,B:高浓度。

2.3 方法的检出限

按照上述实验方法中检出限的计算方法,取 10ml 水样品分析,阿特拉津浓度(μ g/L)为 2.84, 2.95, 2.71, 3.11, 2.88, 2.61, 3.07, 2.75, 2.83, 2.70;标准偏差 $S=0.00016$, $T_{(9,0.99)}$ 值=2.821,方法的检出限为 0.05 μ g/L,满足了环境监测分析的要求。

2.4 精密度及准确度结果

按照上述实验方法中精密度和准确度的计算方法,对低、中、高 3 个不同浓度水平的水样品,分别重复进样 10 次,计算相对标准偏差(RSD)为 1.173%~1.874%(表 1);对低、中、高 3 个不同浓度水平的模拟水样中加标 0.1 mg/L,进样 10 次,加标回收率为 86.0%~100%(表 2)。表 1 和表 2 结果显示,精密度和加标回收率都能够满足环境监测的测定要求。

(下转第 260 页)

表1 标准不确定度

不确定度来源	标准不确定度分量	灵敏系数	标准不确定度(ml)	自由度
重复检定引起不确定度	u_1	$c=1$	0.002	5
天平称量引起不确定度	u_2		7.9×10^{-4}	4.5
操作者引起不确定度	u_3		2.6×10^{-3}	12
温度计引起不确定度	u_4		6.9×10^{-4}	50
水温与室温之差引起不确定度	u_5		5.8×10^{-4}	50

以 $v_{eff} = 11$, 置信度为 $P = 0.95$, 查 t 分布表^[1] 得 $k = 2.20$ 。则扩展不确定度 $U = k \cdot u_c = 2.20 \times 0.003 = 0.007 \text{ ml}$ 。

2.4 检定结果

根据 JJG196-2006《常用玻璃量器检定规程》及测量不确定度评定的表示方法, 编号为 40-A 的 15.00 ml 单标线吸量管的检定结果表示为: $V_{20} = (14.997 \pm 0.007) \text{ ml}$, $v_{eff} = 11$, $P = 0.95$ 。

3 结束语

通过对 15.00ml 单标线吸量管检定不确定度的分析表明, 检定结果的不确定性主要来源于重复性检定引起的不确定度及操作者视觉误差引入的不确定, 而用天平称量纯水质量时引入的不确定度、温度计本身的测量允许误差引入的不确定度、水温与室温之差引入的不确定度对检定结果的不确定度贡献相对较小, 并为从事该项计量检定工作提供了可靠的依据。在实际检定工作中, 应对影响重复性测量过程中的各种因素严格控制, 尽量减少结果的不确定度。

参考文献:

- [1] JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S].
[2] JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程[S].

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 257 页)

表1 阿特拉津精密度测试结果

测试样品浓度(mg/L)	测定值(mg/L)										标准偏差	相对标准偏差(%)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			平均值
低浓度(0.0150)	0.0151	0.0147	0.0150	0.0150	0.0155	0.0155	0.0148	0.0151	0.0152	0.0153	0.0151	0.0003	1.874
中浓度(0.2000)	0.1971	0.2052	0.1961	0.1968	0.1993	0.1955	0.1985	0.1964	0.1968	0.1979	0.1980	0.0028	1.397
高浓度(0.8000)	0.8064	0.8044	0.7876	0.7850	0.7865	0.8075	0.8066	0.8061	0.8035	0.8046	0.7998	0.0094	1.173

表2 阿特拉津加标回收率结果

样品	测定值(mg/L)									加标量(mg/L)	加标回收率(%)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值			
1 样品	0.051	0.050	0.050	0.053	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.100	97.0
加标样品	0.148	0.146	0.147	0.147	0.146	0.148	0.147	0.146	0.147	0.147		
2 样品	0.113	0.112	0.112	0.114	0.113	0.112	0.112	0.113	0.113	0.113	0.100	86.0
加标样品	0.198	0.198	0.200	0.197	0.198	0.200	0.202	0.201	0.199	0.199		
3 样品	0.200	0.201	0.202	0.202	0.198	0.199	0.197	0.198	0.200	0.200	0.100	100.0
加标样品	0.298	0.299	0.298	0.300	0.299	0.300	0.303	0.300	0.300	0.300		

3 结束语

上述试验结果表明, 采用液液萃取-超高压液相色谱测定阿特拉津, 具有有机溶剂萃取用量少、流速低、流动相用量少、分析时间快等优点。而且方法的检出限、精密度、加标回收率等都能满足环境监测的测定要求, 可以用于饮用水和水源水中阿特拉津的测定。

参考文献:

- [1] Hayes T B, Collins A C, Lee M. Hermaphroditic demasculinized frogs after expose to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2002, 99(8): 5476-5480.
[2] 齐文启, 孙宗光, 汪志国. 环境荷尔蒙研究的现状及环境监测分析[J]. 环境监测仪器及应用, 2000(4): 32-38.

(责任编辑: 邓大玉)