

HPSE 提取-高效液相色谱法测定土壤中的阿特拉津

李双双 何媛媛 杨紫薇

江苏省镇江环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v4i6.1501

[摘要] 本研究验证了HJ 1052-2019《土壤和沉积物11种三嗪类农药的测定高效液相色谱法》的适应性,建立了快速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中的阿特拉津的方法。样品经二氯甲烷:丙酮(1:1)混合溶剂快速萃取,脱水浓缩后经硅胶小柱净化,再次浓缩后,用高效液相色谱测定。实验结果表明,当样品量为10g,定容体积为1.0mL,进样体积为10 μ L时,在0.05~10.0mg/L浓度范围内,线性关系良好。方法检出限、测定下限、精密度和准确度均符合HJ 1052-2019的质控要求。

[关键词] 快速压力溶剂萃取; 高效液相色谱; 土壤; 阿特拉津

中图分类号: S15 文献标识码: A

Determination of Atrazine in Soil by High Performance Liquid Chromatography Extracted by HPSE

Shuangshuang Li Yuanyuan He Ziwei Yang

Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Jiangsu Province

[Abstract] This study verified the adaptability of HJ 1052-2019 *High Performance Liquid Chromatography for the Determination of 11 Triazine Pesticides in Soil and Sediment*, and established a rapid solvent extraction-high performance liquid chromatography method for the determination of atrazine in soil. The sample was quickly extracted with dichloromethane: acetone (1:1) mixed solvent, dehydrated and concentrated, purified by silica gel column, concentrated again, and determined by HPLC-DAD. The experimental results show that when the sample volume is 10 g, the constant volume is 1.0 ml and the injection volume is 10 μ L, the linear relationship is good in the concentration range of 0.05 ~ 10.0 mg / L. The detection limit, lower determination limit, precision and accuracy of the method meet the quality control requirements of HJ 1052-2019.

[Key words] rapid pressure solvent extraction; HPLC; soil; atrazine

阿特拉津(Atrazine)又名莠去津,属于一种典型农药除草剂,常用于玉米、甘蔗、棉花等阔叶类农作物^[1]。因其低毒高效,被大面积大量使用^[2],但阿特拉津含三氮苯结构,化学性质较稳定,残留期长,迁移率高,长期富集,易造成土壤和水体的污染^[3]。当阿特拉津富集到一定浓度后,会影响周围动植物包括人体的神经和内分泌系统,已被联合国确认为27种持久性有毒污染物之一^[4]。

土壤阿特拉津属于建设用地土壤污染风险筛选和管制项目^[5],其分析方法比较成熟,有气相色谱^[6]、气质联用^[7]、液相色谱^[8]、液质联用^[9]等方法。但对于基质较为复杂的土壤样品,高效的样品前处理方法更为重要,环境标准中常

用的土壤农残样品提取主要有索氏提取法^[7]和快速压力溶剂萃取法^[10]等。索提法装置繁琐,耗时较长,溶剂使用量较大,本研究选择自动化程度高,萃取时间短,效率高的快速压力溶剂萃取法,依据GB 36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》要求^[5],通过试验和核查,验证HJ 1052-2019《土壤和沉积物11种三嗪类农药的测定高效液相色谱法》^[11]的适应性。

1 仪器与试剂

仪器:配DAD检测器的高效液相色谱仪(安捷伦1200);快速压力溶剂萃取仪(莱伯泰科Flex-HPSE);半自动固相萃取仪(LCTech Eluvac);平行蒸发仪(步琦 Sncore Analyst);0.45 μ m 孔径聚四氟

乙烯(PTFE)针式过滤头(CNW安谱科技);Oream2000标准溶液稀释仪(兰博科技)。

试剂:丙酮(色谱纯,国药);二氯甲烷(色谱纯,国药);甲醇(色谱纯,德国默克);石英砂(分析纯,80-40目,使用前置马弗炉中450 $^{\circ}$ C烘烤4小时);蒸馏水(屈臣氏);硅藻土(100-60目,使用前置马弗炉中450 $^{\circ}$ C烘烤4小时);无水硫酸钠(分析纯,使用前置马弗炉中450 $^{\circ}$ C烘烤4小时)。

标准有证物质:100 mg/L阿特拉津标准乙腈溶液(美国Accustandard公司);土壤阿特拉津标准质控样(坛墨质检科技)

2 分析步骤

2.1 仪器方法

色谱柱: RX-C18 (5.0 μ m, 2.1mm \times 50mm); 流动相: 甲醇/水=45%/55%; 柱温: 30 $^{\circ}$ C; 流速: 1.0 mL/min; 进样量: 10 μ L; DAD: 检测波长: 220nm, 参比波长360nm。

2.2 校准曲线绘制

使用标准溶液配置仪, 配制7个浓度点的阿特拉津标准系列, 质量浓度分别为0.05, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0 mg/L, 贮存于棕色进样瓶中, 依次由低浓度到高浓度直接进高效液相色谱分析。以目标化合物浓度为横坐标, 以其对应峰面积为纵坐标, 建立标准曲线。在0.05~10.0mg/L浓度范围内, 线性关系良好。Y=96.759X-0.323, 相关系数r=0.9999

2.3 试样制备

2.3.1 试样提取

称取10g新鲜样品, 加入一定量的硅藻土, 充分混匀, 在研钵中反复研磨成细小颗粒, 充分拌匀, 直至成散粒装试样, 全部装进22ml萃取池中进行快速压力溶剂萃取^[12]。

设置萃取条件: 载气压力0.8MPa, 加热温度100 $^{\circ}$ C, 萃取池压力1200-2000 Psi, 预加热平衡5min, 静态萃取时间5min, 溶剂淋洗体积20%池体积。以丙酮: 二氯甲烷=1:1的混合溶剂为提取剂, 静态萃取2次, 收集合并萃取液。在称量提取样品时, 另称取一份样品进行水分的测定。

2.3.2 过滤和脱水

在砂芯漏斗中, 加入适量烘烤后的无水硫酸钠, 将提取液过滤到浓缩容器中。再用2-3mL提取溶剂(丙酮/二氯甲烷(1:1))洗涤萃取收集瓶并冲洗漏斗, 一并收集到浓缩容器中。

2.3.3 浓缩

设置平行蒸发仪浓缩条件: 温度45 $^{\circ}$ C, 真空度150bar, 转速250转/min, 将提取液浓缩至约0.5mL, 加入5mL正己烷再次浓缩至1.0mL待净化。

2.3.4 净化

将硅胶固相萃取柱固定在半自动固相萃取仪上, 依次用5mL丙酮和10mL正己烷活化萃取柱, 保持柱头湿润状态。在溶剂流干之前, 将浓缩后的1mL提取液转入

表1 方法检出限、测定下限测试数据表

单位: mg/kg

测次	1	2	3	4	5	6	7
浓度	0.0091	0.0071	0.0081	0.0124	0.0080	0.0090	0.0078
平均值	0.0088						
7次测定标准偏差S	0.0017						
计算的方法检出限	0.0055						
方法检出限	0.01						
测定下限	0.04						

表2 精密度和准确度测试数据

单位: mg/kg

测次	1	2	3	4	5	6
低	0.044	0.043	0.052	0.059	0.059	0.054
回收率%	88.0	86.0	104	118	118	108
RSD%	14					
中	0.215	0.211	0.215	0.209	0.211	0.213
回收率%	108	106	108	104	106	106
RSD%	2.6					
高	5.792	5.819	5.829	5.834	5.827	5.830
回收率%	96.5	97.0	97.2	97.2	97.1	97.2
RSD%	2.7					

表3 有证标准物质测试数据

单位: mg/kg

测次	1	2	3	4	5	6
浓度	3.597	3.620	3.613	3.611	3.627	3.621
平均值	3.62					
有证标准物质	3.95					
不确定度	0.84					
相对误差 (%)	8.4					

柱内, 开始收集流出液, 用3mL正己烷分3次洗涤浓缩容器, 并全部转移至柱内, 用10mL丙酮: 正己烷=1: 9的混合溶剂进行洗脱, 收集全部洗脱液。

若样品基质比较干净, 得到的提取液澄清透明无杂质, 可忽略净化步骤, 直接浓缩转化溶剂至1.0mL乙腈待测。

2.3.5 浓缩定容

设置平行蒸发仪浓缩条件: 温度45 $^{\circ}$ C, 真空度150bar, 转速250转/min, 将净化后的洗脱液浓缩至约0.5mL, 加入约3mL乙腈, 再浓缩至0.5mL, 将溶剂完全转化为乙腈, 并用乙腈定容至1.0mL进HPLC按照2.1的方法分析。

2.3.6 空白试样制备

取10g纯化后的石英砂替代试样, 按照与试样相同步骤进行空白试样制备。

3 实验结果与讨论

3.1 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤, 对浓度值为估计方法检出限值5倍的目标样品(0.01mg/kg)进行n(n \geq 7)次平行测定。计算n次平行测定的标准偏差^[13], 按下公式计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

实验结果表明, 试样中目标化合物浓度在1~10倍计算出的方法检出限的范围内, 因此, 选择0.01mg/kg作为土壤阿特拉津的MDL比较合适。

3.2 方法精密度和准确度

(1) 根据HJ1052-2019中规定的质控要求, 以低、中、高浓度分别为0.05、0.20和6.00的硅藻土样品, 制备试样, 进行了

6次重复测定,计算其精密度和加标回收率,结果如下:

(2)以有证标准物质为样品,制备试样分析,计算相对误差。

3.3实验结论

经实验确认,检出限、精密度、正确度等均符合HJ1052-2019要求:

(1)当样品量为10g,定容体积为1.0mL,进样体积为10 μ L,测定土壤阿特拉津的方法检出限为0.01mg/kg,测定下限为0.04mg/kg。

(2)实验室对含量为0.05mg/kg,0.2mg/kg,6.0mg/kg的硅藻土加标样品进行了6次重复测定。实验室内标准偏差分别为:2.6%~14%。

(3)实验室对含量为0.05mg/kg,0.2mg/kg,6.00mg/kg的硅藻土加标样品进行了6次重复测定。加标回收率平均值分别为:86.0%~118%,104%~108%,78.8%~81.4%。

(4)实验室对含量为3.95 \pm 0.84mg/kg的标准有证物质进行了6次重复测定,相对误差RE%分别为:8.4%。

[参考文献]

[1]李博.土壤中阿特拉津环境行为

及降解转化研究[J].环境科学与管理,2017,42(5):141-145.

[2]高远,杨帆,秦景.阿特拉津环境危害及污染防治对策[J].水利技术监督,2014,(3):15-18.

[3]刘爱菊,朱鲁生,王军,等.除草剂阿特拉津的环境毒理研究进展[J].土壤与环境,2002,11(4):405-408.

[4]Jintong Liu, Jing Hua Zhou, Qian Nan Guo, et al. Physiochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds[J].Chemosphere,2021,262:127830.

[5]GB36600-2018,土壤环境质量建设用地污染风险管控标准[S].北京:生态环境部,2018.

[6]陈虹,韩勇,钟明,等.水样中几种酰胺类除草剂的SPE-GC/ECD法检测[J].化学试剂,2010,32(4):325-327.

[7]李丽君,马健生,王娜,等.气相色谱质谱法测定土壤中的阿特拉津[J].环境化学,2013,32(6):1111-1114.

[8]刘喜,古丽娜尔·艾合坦木,管雪

丽,等.超高效液相色谱法测定土壤中微量阿特拉津[J].干旱环境监测,2021,31(1):23-28.

[9]Xingqiang Wu, Shigang Shen, Hongyuan Yan, et al. Efficient enrichment and analysis of atrazine and its degradation products in Chinese Yam using accelerated solvent extraction and pipette tip solid-phase extraction followed by UPLC-DAD[J]. Food Chemistry, 2021,337:127752.

[10]杨会会,宋国强,李爱民,等.ASE萃取-GPC净化-HPLC法测定土壤中阿特拉津[J].环境监测管理与技术,2013,25(6):24-29.

[11]HJ1052-2019,土壤和沉积物11种三嗪类农药的测定高效液相色谱法[S].北京:生态环境部,2020.

[12]HJ783-2016,土壤和沉积物有机物的提取加压流体萃取法[S].北京:生态环境部,2015.

[13]HJ168-2020,环境监测分析方法标准制订技术导则[S].北京:生态环境部,2020.