

水中阿特拉津测定的干扰消除研究

王玉祥¹, 杨文武¹, 朱小梅¹, 张宗祥¹, 陈军²

(1. 江苏省泰州环境监测中心, 江苏 泰州 225300; 2. 南京理工大学泰州科技学院, 江苏 泰州 225300)

摘要:建立了使用硅胶净化小柱净化、氮磷检测器检测水中阿特拉津的方法。结果表明, 经过硅胶柱净化后的生活污水, 基本消除基质干扰。采用具有氮磷检测器的气相色谱仪检测阿特拉津, 其质量浓度在 0.10 ~ 2.0 mg/L 范围内线性良好, 相关系数 $R^2 = 0.999$, 方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$, 测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$ 。空白样品加标回收率为 90.0% ~ 93.5%, 实际样品加标回收率为 88.5% ~ 90.3%, 相对标准偏差均 < 10%。该方法简单、快速、准确, 可以消除阿特拉津测试中基质和同系物的干扰。

关键词:阿特拉津; 干扰; 消除; 气相色谱

中图分类号: X832; O657.7⁺¹

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2018)05-0030-03

Study on Interference Elimination of Atrazine Determination in Water

WANG Yu-xiang¹, YANG Wen-wu¹, ZHU Xiao-mei¹, ZHANG Zong-xiang¹, CHEN Jun²

(1. Jiangsu Taizhou Environmental Monitoring Center, Taizhou, Jiangsu 225300, China; 2. Taizhou Institute of Sci. & Tech., NUST., Taizhou, Jiangsu 225300, China)

Abstract: A method for detecting atrazine in water by means of silica gel purification column purifying - gas chromatography with nitrogen phosphorus detector was established. The results show that the waste water purified by silica gel purification column basically eliminates the matrix interference. Gas Chromatography with nitrogen phosphorus detector can better detect atrazine and distinguish homologues interference. The method showed good linearity in the mass concentration range of 0.10 to 2.00 mg/L, and the correlation coefficient $R^2 = 0.999$. The detection limit of the method was 0.2 $\mu\text{g/L}$ and the limit of quantitation was 0.8 $\mu\text{g/L}$. The recovery rates of blank samples and actual samples were 90.0% ~ 93.5% and 88.5% ~ 90.3%, the relative standard deviations were less than 10%. This method is not only simple, fast and accurate to determine atrazine in water, but also can eliminate the interference of matrix and homologues.

Key words: Atrazine; Interference; Elimination; Gas chromatography

阿特拉津 (Atrazine) 为三氮苯类除草剂, 又叫莠去津、园去尽等。阿特拉津对水环境和生物体的风险不容忽视^[1-4], 是评价水体中有机物污染的重要指标。我国制定的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523—2008) 和《城市供水水质标准》(GB/T 206—2005) 都对阿特拉津的标准限值做了规定, 相应的标准监测方法也在逐步建立。目前水中阿特拉津的测定主要有气相色谱法^[5-6]、气相色谱-质谱法^[7-8]和高效液相色谱法^[9-11], 样品预处理有液液萃取和固相萃取。

当水体中基质比较复杂或同时存在多种三氮苯类农药时, 水中的阿特拉津经液液萃取后, 会产生基质干扰或同系物 (结构类似物) 干扰, 影响测定结果。若检测器选择不当, 对阿特拉津响应不

高, 会导致方法灵敏度降低, 数据准确度和精密度下降。阿特拉津在氮磷检测器上响应良好, 当水中同时含有多种结构类似的三氮苯类农药时, 虽然阿特拉津的出峰位置也是其同系物 (如扑灭津) 的出峰位置, 但仍然可以分离。现使用硅胶净化小柱和氮磷检测器, 两者结合, 消除了阿特拉津测定中的干扰问题。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器: 7890A 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司),

收稿日期: 2018-08-28; 修订日期: 2018-08-31

基金项目: 2007 年度国家环境保护标准制修订项目 (917)

作者简介: 王玉祥 (1986—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事环境有机监测工作。

CN11161117 氮磷检测器(美国 Agilent 公司), EFAA-DC12-RT 氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司), Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司)。固相净化小柱(83.33 mg/mL, 美国 Agilent 公司), HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司)。

试剂: 阿特拉津标准溶液(100 mg/L, 美国 AccuStandard 公司), 溶剂为丙酮; 二氯甲烷、丙酮、正己烷、乙酸乙酯(均为农残级, 韩国德山药品工业公司); 无水硫酸钠和氯化钠(均为分析纯, 无锡市亚盛化工有限公司), 使用前均在马弗炉中 400 °C 下灼烧 4 h, 冷却后装入磨口玻璃瓶中, 置于干燥器中保存。

1.2 仪器工作条件

色谱柱进样体积 1.0 μL, 载气为氮气(纯度为 99.99%), 载气流量 1.5 mL/min; 进样口温度 240 °C, 分流进样(分流比 10:1); 柱箱程序升温: 40 °C (3 min) → 30 °C/min → 190 °C (5 min) → 30 °C/min → 250 °C (5 min); 载气流量: 1.0 mL/min; 检测器温度 300 °C, 进样 4 min 后打开检测器, 氢气流量 3.0 mL/min, 空气流量 60.0 mL/min。

1.3 测定方法

(1) 样品提取: 量取 100 mL 样品至 250 mL 分液漏斗中, 加入 5 g 氯化钠, 溶解后加入 15 mL 二氯甲烷, 手动振荡放气后, 振荡萃取 5 min, 静置 15 min 分层, 收集有机相, 重复萃取一次, 合并萃取液, 并用无水硫酸钠脱水干燥。

(2) 样品净化: 对于成分复杂的样品, 可将萃取液浓缩至近干后加入正己烷约 1 mL, 供净化。净化步骤为: 用 10 mL 正己烷活化净化柱, 待柱上的正己烷近干时, 将正己烷浓缩液转移至净化柱中, 用 5 mL 正己烷分 2~3 次洗涤浓缩管, 一并上柱, 控制淋洗速度约为 2.5 mL/min(约 1 滴/s), 弃去淋洗液; 再用 10 mL 的正己烷和乙酸乙酯溶液(V:V=9:1)洗脱, 控制洗脱速度约为 1 滴/s, 收集洗脱液。

(3) 浓缩和更换溶剂: 采用浓缩装置将萃取液或净化洗脱液浓缩并转换溶剂为丙酮, 定容至 1.0 mL。

2 结果与讨论

2.1 净化方法的选择

当浓缩液有颜色或浑浊时, 不仅会污染气相色

谱仪, 还会干扰测定结果, 所以在上机前必须对浓缩液进行净化。比较了 Al₂O₃(中性)、佛罗里达和硅胶 3 种净化小柱(表 1)。由表 1 可知, 硅胶净化小柱可以满足实验要求, 当收集 10~15 mL 洗脱液时, 回收率最高。

表 1 3 种常见的净化小柱的比较

净化小柱	洗脱剂体积/mL	净化效果
Al ₂ O ₃ (中性)	2~5	基质和目标物一起洗脱
佛罗里达	7~9	基质洗脱一部分
硅胶	10~15	基质基本不洗脱

2.2 水体基质对阿特拉津干扰的消除

较为清洁的地下水、地表水和成分相对单一的工业废水的萃取液可以不经净化, 直接按浓缩和更换溶剂步骤进行处理。当检测某些生活污水厂废水时, 水体的基质对阿特拉津测定会产生干扰。图 1(a) 是某生活污水厂未经净化的废水色谱图, 污水中有大量的含磷、含氮物质和生物物质, 成分比较复杂, 在阿特拉津出峰位置有许多杂峰; 图 1(b) 是经过硅胶柱净化后的废水色谱图。由图 1 可知, 净化后比净化前的色谱峰单一、干扰少、准确性高。

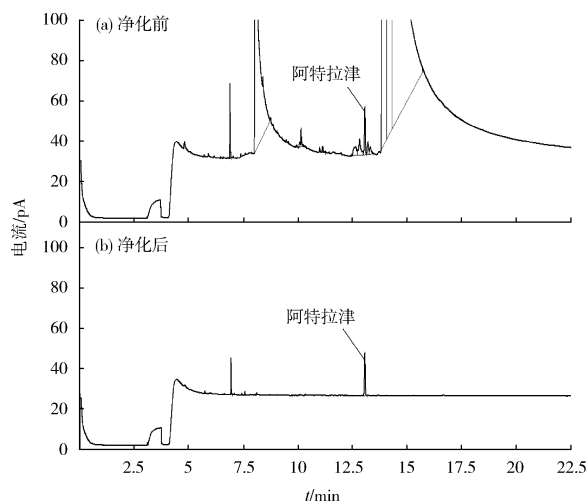
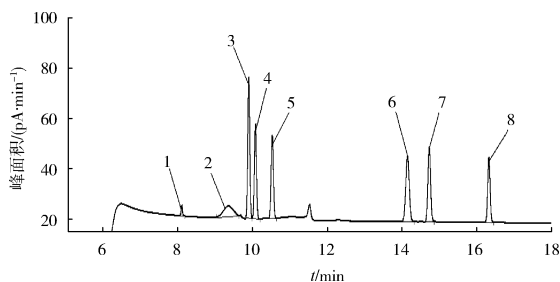


图 1 某生活污水厂废水净化前与净化后测定阿特拉津的色谱图

2.3 三氯苯类农药对阿特拉津干扰的消除

在实际检测中, 当所采集的水样含有结构类似的三氯苯类农药时, 往往对阿特拉津的测定会产生干扰。现选择草净津、盖草津、扑灭津、特丁津、西

草净、扑草津、丁嗪草酮 7 种三氮苯类农药, 配制 0.1 g/L 混合溶液, 分别取上述溶液 1.0, 4.0 和 20.0 μL 加入 100 mL 水中 (不含阿特拉津), 再向 3 种水溶液中分别加入质量浓度为 100 mg/L 的阿特拉津 1.0, 4.0 和 20.0 μL , 进行干扰实验 (图 2)。由于氮磷检测器对含氮、含磷的有机物具有较好的响应和选择性, 所以 7 种三氮苯类农药均可以在色谱图上一一响应, 结构相差较大的农药分离度较好, 结构相差较小的农药, 如扑草津与阿特拉津分离度不大, 但仍可以分离。



1. 草净津, 2. 盖草津, 3. 阿特拉津, 4. 扑草津, 5. 特丁津, 6. 西草净, 7. 扑草津, 8. 丁嗪草酮。

图 2 阿特拉津与 7 种三氮苯类农药色谱图

2.4 标准曲线及方法检出限

将阿特拉津标准溶液稀释为 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 和 2.0 mg/L 的工作溶液, 并按仪器工作条件进行测定。以阿特拉津的质量浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明: 阿特拉津的质量浓度在 0.10 ~ 2.0 mg/L 范围内线性良好, 其线性回归方程为 $y = 112.1x - 1.951$, 相关系数 $R^2 = 0.999$ 。

为确定方法检出限, 首先计算仪器的信噪比对应的浓度, 仪器的检出限即为 3 倍信噪比对应的浓度, 再以仪器检出限 1 ~ 5 倍对应的浓度加入到 100 mL 空白样品中。按照确定的前处理和分析步骤进行操作, 重复 7 次实验, 测得阿特拉津的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 测定下限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.5 准确度和精密度实验

2.5.1 空白样品加标回收实验

配制阿特拉津质量浓度为 2.00, 10.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的空白样品, 各平行测定 6 次, 测得 3 组平均加标回收率见表 2。由表 2 可知, 通过在不同浓度水平进行空白加标实验, 均取得了较好的加标回收率。

表 2 空白样品加标回收实验 ($n = 6$)

序号	加标质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均检测结果/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标 回收率/%
1	2.00	1.80	90.0
2	10.0	9.32	93.2
3	20.0	18.7	93.5

2.5.2 实际样品加标回收实验

在做实际样品时, 水中的阿特拉津浓度低于检出限, 所以在做实际样品加标时, 实验室根据实际情况分别对地表水 (长江水)、工业废水 (某生产杂环类农药厂的排口废水)、生活污水 (某生活污水处理厂进口污水, 含少量工业废水) 进行加标, 加标质量浓度分别为 0.50, 5.00 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, 实验结果见表 3。由表 3 可知, 在模拟的样品中进行加标实验, 依然可取得较好的回收率, 进一步说明该方法的实际可操作性强。

表 3 实际样品加标回收实验 ($n = 6$)

序号	加标质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均检测结果/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标 回收率/%
1	0.50	0.42	88.5
2	5.00	4.12	90.3
3	20.0	17.9	89.5

2.5.3 精密度实验

配制阿特拉津质量浓度分别为 1.00, 10.0 和 20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的样品做精密度测定, 每个浓度各平行测定 6 次, 相对标准偏差分别为: 5.2% ~ 6.2%, 4.3% ~ 5.9%, 2.3% ~ 3.1%, 精密度良好。

3 结语

(1) 使用硅胶净化小柱对浓缩液净化, 可以消除水中基质的干扰, 准确定量, 减轻气相色谱仪的工作负担, 为水中阿特拉津的测定扩大了适用范围。

(2) 运用具有氮磷检测器的气相色谱仪检测阿特拉津, 操作简单、污染少、快速方便; 同时检测器专一性强、选择性高、线性好, 不仅可以得到较低检出限, 而且可以消除同系物干扰, 提高准确性。

[参考文献]

- [1] 刘海英. 除草剂不良影响会隔代遗传[N]. 科技日报, 2017-09-22(2)[2018-07-28].

(下转第 35 页)

续表

有证参考物质及有证参考值/(mg·kg ⁻¹)	方法	测定结果/(mg·kg ⁻¹)	相对误差/%
GSD-12 (285 ± 11)	XRF 法	24.1	-3.6
	FAAS 法	292	2.5
	ICP-OES 法	281	-1.4
	XRF 法	283	-0.7

表 4 3 种方法实际样品分析结果

样品	测定结果/(mg·kg ⁻¹)			ICP-OES 法与 AAS 法比较的相对偏差/%	ICP-OES 法与 XRF 法比较的相对偏差/%
	AAS 法	ICP-OES 法	XRF 法		
1	90.6	89.2	101	-1.6	-11.9
2	122	125	131	2.2	-4.9
3	566	550	552	-2.8	-0.4
4	158	157	163	-0.6	-3.7
5	141	144	150	1.9	-3.7
6	5 852	5 787	5 753	-1.1	0.6
7	47.7	47.9	49.7	0.4	-3.7
8	37.0	36.8	38.5	-0.5	-4.5
9	45.2	46.7	51.3	3.3	-9.4
10	96.0	98.6	104	2.7	-4.9
11	68.8	69.2	77.0	0.6	-10.7
12	243	238	259	-2.2	-8.6
13	278	249	243	-11.1	2.4
14	63.5	66.2	67.3	4.2	-1.6
15	44.0	43.1	46.2	-2.2	-6.9

3 结语

采用 AAS 法、ICP-OES 法和 XRF 法测定污染土壤中铅,3 种方法检出限、精密性、准确度均满

足规范要求。3 种方法中,不同质量比的样品测定值的重现性以 XRF 法为最佳;高质量比样品测定值的重现性 ICP-OES 法优于 AAS 法。GFAAS 法和 XRF 法分析低质量比的样品为佳,采用 ICP-OES 法和 XRF 法适用于高质量比样品的分析。3 种方法中 ICP-OES 法和 XRF 法可同时测定多元素,但 XRF 法更快速简便。

[参考文献]

[1] 国家环境保护局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:GB/T 17141—1997[S]. 北京:中国标准出版社,1997.

[2] 宋国辉,宋彦辉,范晓华. 土壤中铅的测定方法研究[J]. 中国卫生工程学,2013,12(2):160-161,163.

[3] 曹恩伟,王宾,王敏,等. 再生铅企业土壤-地下水中重金属污染迁移特征[J]. 环境监控与预警,2016,8(5):54-58.

[4] 国家环境保护局. 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法:GB/T 17140—1997[S]. 北京:中国标准出版社,1997.

[5] 环境保护部. 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法:HJ 780—2015[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.

[6] 环境保护部. 土壤和沉积物 22 种无机元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体发射光谱法(征求意见稿)[Z]. 2018.

[7] 江治,陈素兰. 电感耦合等离子体质谱法分析土壤及沉积物中的 32 个微量元素[J]. 地质学刊,2010,34(4):415-418.

[8] 陈素兰,陈波,章勇. X-荧光光谱法在土壤调查中的应用[J]. 中国环境监测,2007,23(1):19-21,22.

栏目编辑 周立平

(上接第 32 页)

[2] JENNIFER J W, MICHAEL E, ROBERT E M, et al. Hypospadias and maternal exposure to atrazine via drinking water in the National Birth Defects Prevention study[J]. Environmental Health, 2016,15(1):76.

[3] 孟顺龙,胡庚东,瞿建宏,等. 阿特拉津在水环境中的残留及其毒理效应研究进展[J]. 环境污染与防治,2009,31(6):64-68,83.

[4] 叶新强,鲁岩,张恒. 除草剂阿特拉津的使用与危害[J]. 环境科学与管理,2006,31(8):95-97.

[5] 乐洋. 气相色谱法测定水中六种有机磷农药和阿特拉津[J]. 净水技术,2013,32(1):52-54,78.

[6] 卜伟,陈军. 水中除草剂阿特拉津的测定[J]. 安全与环境工程,2007,14(3):22-24.

[7] 王春燕,袁悦,王倩,等. 分散液相微萃取联合气相色谱质谱

检测水中 11 种有机磷农药和阿特拉津方法的建立[J]. 四川大学学报(医学版),2017,48(5):763-767.

[8] 王艳丽,周阳. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中痕量有机磷和阿特拉津农药[J]. 中国环境监测,2013,29(1):112-115.

[9] 冯媛,杨丽丽,周静博,等. 液液萃取-高效液相色谱法同时测定水中甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术,2013,25(5):38-40.

[10] 贺小敏,葛洪波,李爱民,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(4):46-48.

[11] 王乔,李鱼,徐自力. 高效液相色谱法测定水体中的阿特拉津[J]. 生态环境,2006,15(6):1160-1164.