

# 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

冯媛<sup>1</sup> 杨丽丽<sup>1</sup> 周静博<sup>1</sup> 杨志杰<sup>2</sup>

(1. 石家庄市环境监测中心, 河北 石家庄 050022; 2. 石家庄市环境保护局, 河北 石家庄 050022)

**摘要:** 用二氯甲烷萃取水中的甲萘威和阿特拉津, 经旋转蒸发和氮吹富集浓缩后, 采用高效液相色谱二极管阵列检测器在 222 nm 波长下测定。甲萘威和阿特拉津在 0.100 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内线性良好, 检出限分别为 0.031 μg/L 和 0.027 μg/L, 空白水样加标平均回收率为 78.5% ~ 91.7%, 平行测定 3 次的 RSD < 5%。

**关键词:** 甲萘威; 阿特拉津; 液液萃取; 高效液相色谱法; 水质

中图分类号: O657.7<sup>+</sup>2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)05-0038-03

## Simultaneous Determination of Carbaryl and Atrazine in Water by HPLC

FENG Yuan<sup>1</sup>, YANG Li-li<sup>1</sup>, ZHOU Jing-bo<sup>1</sup>, YANG Zhi-jie<sup>2</sup>

(1. Shijiazhuang Environmental Monitoring Center, Shijiazhuang Hebei 050022, China;

2. Shijiazhuang Environmental Protection Bureau, Shijiazhuang Hebei 050022, China)

**Abstract:** Carbaryl and atrazine in water were extracted by dichloromethane and then the samples were enriched by rotary evaporator and nitrogen blowing instrument. The extracts were determined by HPLC and detected by a diode array detector at 222 nm. The results indicated that the good linear ranges for carbaryl and atrazine were 0.100 mg/L to 5.00 mg/L and the detection limits were 0.031 μg/L and 0.027 μg/L respectively. For blank samples, the standard addition recovery was repeatedly determined for 3 times, and the recoveries of the two target compounds were from 78.5% to 91.7%, and RSD were less than 5%.

**Key words:** Carbaryl; Atrazine; Liquid-liquid extraction; High performance liquid chromatography; Water quality

甲萘威 (Carbaryl, 又名西维因) 和阿特拉津 (Atrazine, 又名莠去津) 分别作为杀虫剂和除草剂被广泛应用<sup>[1-2]</sup>。随着地表径流, 它们极易对水体造成污染<sup>[3]</sup>, 因而测定水中的甲萘威和阿特拉津尤为重要。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中规定甲萘威和阿特拉津的限值分别为 0.05 mg/L 和 0.003 mg/L<sup>[4]</sup>; 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) 中规定阿特拉津的限值为 0.002 mg/L, 而对甲萘威未做规定<sup>[5]</sup>。水中甲萘威和阿特拉津的测定方法主要有气相色谱法和液相色谱法<sup>[6-9]</sup>。今采用液液萃取-高效液相色谱法同时测定水中的甲萘威和阿特拉津, 取得了满意结果。

### 1 试验

— 38 —

#### 1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1260 型高效液相色谱仪, 配二极管阵列检测器 (DAD), 美国安捷伦科技有限公司; 旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; N-EVAP 111 型氮吹浓缩仪, 美国 Organomation 公司。

甲萘威、阿特拉津标准溶液 (100 mg/L), 农业部环境保护科研监测所; 二氯甲烷 (色谱纯), 德国 Merck 公司; 甲醇、环己烷、正己烷 (色谱纯), 美国 Fisher 公司; 磷酸 (色谱纯), 德国 CNW 公司; 无水硫酸钠、氯化钠 (分析纯, 于 400 °C 下烘焙 4 h), 天津科密欧化学试剂有限公司; 超纯水, 电阻率 ≥ 18.2 MΩ · cm; 高纯氮气 (纯度 > 99.999%)。

收稿日期: 2012-09-13; 修订日期: 2013-07-10

作者简介: 冯媛 (1982-), 女, 河北石家庄人, 工程师, 学士, 从事环境监测工作。

## 1.2 样品采集与保存

用棕色磨口玻璃瓶采集水样,用磷酸将 pH 值调至 3,水样应充满样品瓶并加盖密封。样品采集后应尽快分析,若不能及时分析,则于 4 °C 低温下冷藏,避光保存,并在 7 d 内完成样品萃取<sup>[10]</sup>。

## 1.3 样品预处理

取 200 mL 水样置于 500 mL 分液漏斗中,加入 10 g 氯化钠,振荡使固体完全溶解。用 40 mL 二氯甲烷分 2 次萃取,每次 20 mL,静置,分层后,将有机相通过装有无水硫酸钠的漏斗干燥,并转入 100 mL 蒸馏烧瓶中。用旋转蒸发仪在 40 °C 水浴加热下将萃取液浓缩至近干,再加入 10 mL 甲醇旋蒸至近干,进行溶剂置换。将烧瓶内剩余物转入氮吹浓缩管,用 3 mL 甲醇荡洗烧瓶,洗出液一并转入浓缩管,用高纯氮气吹至近干,再用甲醇定容至 1 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤至 2 mL 进样小瓶中,待 HPLC 分析。

## 1.4 色谱分析条件

流动相为甲醇 - 水混合溶液(体积比为 60:40),流量为 1.0 mL/min;进样体积为 10 μL;ZORBAX SB - C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 150 mm × 5 μm),柱温 25 °C;检测器波长为 222 nm。以保留时间定性,外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验条件的选择

#### 2.1.1 萃取溶剂

于 200 mL 超纯水中加入甲萘威和阿特拉津各 100 ng,分别以二氯甲烷、正己烷、环己烷作为萃取溶剂,按分析步骤做加标回收试验,重复测定 3 次,结果见表 1。

表 1 不同萃取溶剂对回收率的影响 %

Table 1 Influence of different solution on recoveries %

萃取溶剂	甲萘威		阿特拉津	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
二氯甲烷	82.2	3.7	89.8	2.0
正己烷	42.3	6.9	70.1	6.6
环己烷	44.1	7.3	76.5	4.7

由表 1 可见,二氯甲烷对 2 种农药的萃取效果最好,回收率均可达到 80% 以上;正己烷和环己烷对阿特拉津的萃取效果较好,但对甲萘威的萃取效果差。故选择二氯甲烷作为萃取剂。

### 2.1.2 水样 pH 值

取 2 份 200 mL 超纯水,其中一份 pH 值不做调整(pH 值为 7),另一份用磷酸将 pH 值调至 3。在 2 份水样中分别加入甲萘威和阿特拉津标准物质各 100 ng,以二氯甲烷为萃取剂做加标回收试验,重复测定 3 次,结果见表 2。

表 2 不同 pH 值对回收率的影响 %

Table 2 Influence of different pH on recoveries %

pH 值	甲萘威		阿特拉津	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
7	82.2	3.7	89.8	2.0
3	85.6	3.0	91.7	3.5

由表 2 可见,水样 pH 值为 3 或 7 2 种农药的回收率差别不大,当 pH 值为 3 时回收率略高。甲萘威遇碱易分解<sup>[11]</sup>,样品采集后应将 pH 值调至 3 左右,在酸性条件下保存。上述试验表明,酸性条件对阿特拉津的分析无干扰,因而甲萘威和阿特拉津可以共同采样,同时分析。

### 2.2 色谱分析条件的选择

#### 2.2.1 检测波长

用 DAD 检测器对甲萘威和阿特拉津进行紫外吸收图谱采集,紫外吸收峰见图 1。由图 1 可见,甲萘威和阿特拉津在 222 nm 处均有最大吸收峰,故选择 222 nm 作为二者的检测波长。

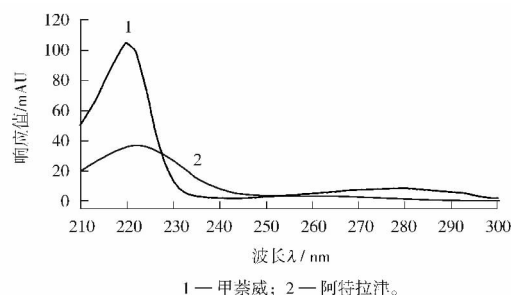


图 1 紫外吸收峰

Fig. 1 Ultraviolet absorption peak

#### 2.2.2 流动相

选择不同体积比(70:30、65:35、60:40、50:50、40:60)的甲醇 - 水混合溶液为流动相分别试验,结果表明,在 5 种不同的体积比条件下,甲萘威和阿特拉津均能得到分离。当体积比为 65:35 时,甲萘威在 3.2 min 出峰,阿特拉津在 4.4 min 出峰;当体

积比为 50:50 时,甲萘威在 8.8 min 出峰,阿特拉津在 12.8 min 出峰。随着甲醇体积分数减少,甲萘威和阿特拉津的分离效果趋好,但峰形变宽,保留时间延长。综合考虑,选择体积比为 60:40 的甲醇 - 水混合溶液作为流动相,2 种农药分离效果好,峰形尖锐,保留时间适宜。4.00 mg/L 甲萘威和阿特拉津混合标准溶液的 HPLC 色谱峰见图 2。

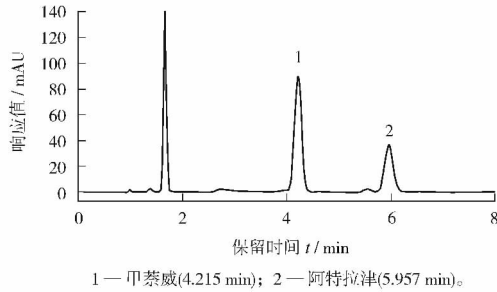


图 2 混合标准溶液的 HPLC 色谱峰

Fig. 2 HPLC chromatogram of mixed standard solution

2.2.3 流动相流量与柱温

对 0.5 mL/min、0.8 mL/min、1.0 mL/min 3 种流动相流量进行比对试验,根据 2 种物质峰的分离度和峰形,选择最佳流量 1.0 mL/min。对 25 °C、30 °C、35 °C 3 种色谱柱柱温进行比对试验,结果差别不大,保留时间随柱温升高仅稍有缩短,因而选择柱温为 25 °C。

2.3 标准曲线

配制 0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 甲萘威和阿特拉津混合标准溶液系列,在 1.4 条件下测定,以各组分色谱峰面积为纵坐标,对应的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。甲萘威的线性回归方程为  $y = 220x + 4.12$ ,相关系数  $R$  为 0.999 8;阿特拉津的线性回归方程为  $y = 106x + 0.539$ , $R$  为 0.999 9。

2.4 方法检出限

在 200 mL 空白水样中添加甲萘威和阿特拉津标准物质各 30 ng,按上述方法重复测定 7 次,测定均值分别为 0.100 μg/L 和 0.109 μg/L,标准偏差分别为 0.009 7 μg/L 和 0.008 6 μg/L。参照文献 [12] 方法计算检出限,甲萘威为 0.031 μg/L,阿特拉津为 0.027 μg/L,均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 中规定的限值。

2.5 精密度与加标回收试验

按上述方法对空白水样进行加标回收试验,重复测定 3 次,精密度与准确度良好,回收率与 RSD 见表 3。

表 3 精密度与加标回收试验结果

Table 3 The precision and the results of recovery test

农药	加标质量 $m/\mu\text{g}$	平均回收率/%	RSD/%
甲萘威	0.10	85.6	3.0
	0.20	78.5	4.9
阿特拉津	0.10	91.7	3.5
	0.20	87.5	3.9

2.6 实际水样测定

用该方法测定石家庄市某饮用水源地样品,甲萘威和阿特拉津均未检出。

[参考文献]

[1] 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.

[2] 李在田. 气相色谱测定土壤中微量阿特拉津[J]. 中国环境监测 2005 21(2): 22 - 23.

[3] 黄薇,刘祥萍. 水中甲萘威和莠去津的固相萃取 - 高效液相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志 2009 26(1): 73 - 74.

[4] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2002.

[5] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5479 - 2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社 2006.

[6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.9 - 2006 生活饮用水标准检验方法 农药指标[S]. 北京: 中国标准出版社 2006.

[7] 环境保护部. HJ 587 - 2010 水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2010.

[8] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2012: 598 - 602.

[9] 张平奇,杨丽莉,雷天学,等. 气相色谱/质谱联用法测定水中甲萘威[J]. 环境监测管理与技术 2009 21(5): 52 - 53.

[10] 环境保护部. HJ 493 - 2009 水质 样品的保存和管理技术规定[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2009.

[11] 江苏省环境监测中心,国家环境保护地表水环境有机污染物监测分析重点实验室. 地表水环境质量 80 个特定项目监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 139 - 141.

[12] 环境保护部. HJ 168 - 2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京: 中国环境科学出版社 2010.