

◆ 农药分析 ◆

高效液相色谱法测定土壤中莠去津

崔彦丽, 谭头云*, 岑江杰, 黄慧, 郑欢图, 李俊杰

(浙江省化工研究院有限公司 杭州 310023)

摘要:采用高效液相色谱法,以乙腈+水(体积比70:30)为流动相,使用Eclipse XDB-C₁₈液相色谱柱和DAD检测器,对土壤吸附/解吸试验中莠去津进行分离和定量分析。当添加质量分数为0.5~5.0 mg/kg时,莠去津在土壤中的回收率为92.2%~109.0%,相对标准偏差为0.04%~3.79%,莠去津在土壤中的最低检测浓度为 8.4×10^{-3} mg/L。该方法简单可行、准确度高,适用于土壤吸附/解吸试验中莠去津的测定。

关键词:莠去津;高效液相色谱;吸附/解吸;分析

中图分类号:TQ 450.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2019.02.009

Determination of Atrazine in Soil by HPLC

Cui Yan-li, Tan Tou-yun*, Cen Jiang-jie, Huang Hui, Zheng Huan-tu, Li Jun-jie

(Zhejiang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Hangzhou 310023, China)

Abstract: A method for separation and quantitative analysis of atrazine in adsorption-desorption study was established by HPLC, using acetonitrile and water (volume ratio of 70:30) as mobile phase, on Eclipse XDB-C₁₈ column and DAD at 210 nm wavelength. At the addition level of 0.5-5.0 mg/kg, the average recoveries were 92.2%-109.0%, the relative standard deviations were 0.04%-3.79%, the limit of quantification of atrazine in soil was 8.4×10^{-3} mg/L. The method was simple, accurate, and was suitable for determination of the atrazine content in adsorption-desorption study.

Key words: atrazine; HPLC; adsorption-desorption; analysis

莠去津(atrazine)是三嗪类内吸性除草剂,主要用于玉米、高粱、甘蔗、草坪、天门冬属植物等,防除稗草、马唐、豚草属等一年生禾本科杂草和阔叶杂草^[1-3]。20世纪50年代莠去津由先正达公司开发上市,由于其生产成本低、除草效果好,迅速占据全球市场^[4]。但由于莠去津溶解性好,残效期长且长期大量施用,在世界许多地区引起土壤和地下水的污染,引发广泛重视^[5]。此外,莠去津暴露下的雄性两栖动物会发生性别逆转^[6-7],同时莠去津干扰内分泌,对人类的生殖和发育产生不利影响^[8-9]。

莠去津在土壤中的吸附行为对其在环境中的分布、迁移转化有很大影响,是评价莠去津环境安全性的关键因素^[10],同时也是评价莠去津生物有效性的重要参数之一。莠去津的残留分析方法以气相

色谱法(GC)为主^[11],高效液相色谱(HPLC)分析方法在莠去津土壤吸附研究中鲜有报道。本研究采用高效液相色谱建立了莠去津在土壤吸附/解吸的分析方法,以期莠去津环境行为分析提供依据。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

UltiMate 3000高效液相色谱仪(DAD检测器),美国Thermo科技公司;XSE 205DU电子天平,METTLER TOLEDO公司。

乙腈(色谱纯),德国默克公司;莠去津原药(99.5%),Aladdin公司;娃哈哈纯净水。

1.2 液相色谱条件

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C₁₈(250 mm × 4.6

收稿日期:2018-09-17

作者简介:崔彦丽(1990—),女,河北省邢台市人,硕士研究生,主要从事化学品测试工作。E-mail: cuiyanli01@sinochem.com

通讯作者:谭头云(1983—),男,湖南省耒阳市人,高级工程师,主要从事农药、化学品检测工作。E-mail: tantouyun@sinochem.com

mm, 5 μ m); 柱温: 25 $^{\circ}$ C; 流动相: 乙腈+水(体积比 70:30); 流速: 1.0 mL/min; 检测波长(DAD检测器): 210 nm; 进样体积: 10.00 μ L。

在上述液相色谱条件下, 莠去津的保留时间约 3.8 min, 标样和试样溶液液相色谱图见图1、图2。

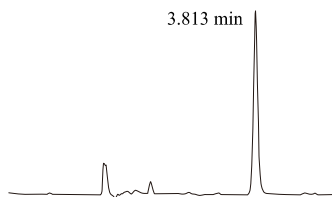


图1 标样溶液液相色谱图

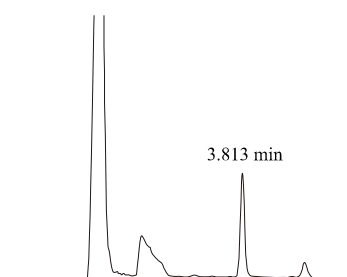


图2 试样溶液液相色谱图

1.3 测定步骤

1.3.1 标样溶液的配制

称取莠去津标样0.1 g(精确至0.01 g), 置于100 mL容量瓶中, 用甲醇溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制备得到莠去津母液(1 000 mg/L)。将母液稀释20、200倍得到质量浓度为50、5 mg/L莠去津标样溶液。

1.3.2 莠去津添加回收试验

供试土壤采自吉林蛟河、陕西汉中、浙江绍兴、湖南耒阳、上海, 土样自然风干, 过0.25 mm筛。

称取每种土壤样品各10.0 g(精确至0.01 g)于250 mL具塞三角瓶中, 分别加入质量浓度为50.0 mg/L、5.0 mg/L莠去津标样溶液1.00 mL, 使土壤样品中莠去津的添加质量分别为50.0 μ g和5.0 μ g, 静置1 h, 加入30 mL乙腈, 振荡1 h, 6 000 r/min离心5 min, 取上清液经0.45 μ m有机滤膜过滤, 得到试样溶液。每个处理设5次重复, 设土壤溶液为空白对照。

1.3.3 测定

待仪器基线稳定后, 在上述试验条件下, 连续注入莠去津标样溶液, 计算各针的响应值, 直至相邻2针标样溶液的响应值变化 \leq 1.5%后, 再按标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

1.3.4 计算

将测得的2次试样溶液及试样前后2次标样溶液中莠去津的峰面积分别进行平均, 试样中莠去津

质量分数 $w(\%)$ 按下式计算:

$$w = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \times 100$$

式中: A_1 为标样溶液中莠去津峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中莠去津峰面积的平均值; m_1 为莠去津标样的质量(g); m_2 为莠去津试样的质量(g); P 为莠去津标样的质量分数(%)。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

将莠去津样品在190~400 nm波长扫描。其在210 nm处有良好吸收, 且没有明显的干扰, 故确定检测波长为210 nm。

2.2 目标峰纯度和相邻峰分离度分析

采用DAD检测器, 提取出标样溶液和试样溶液目标色谱峰的起始峰高20%处、峰高50%处、峰高80%处的紫外扫描曲线。结果表明, 不同峰高处3条紫外扫描曲线基本重合, 说明目标峰无杂质干扰。

标样溶液目标峰与相邻峰的分离度 R 值分别为5.2、17.7, 试样溶液中目标峰与相邻峰的分离度 R 值分别为5.1、18.0, 以上 R 值均大于1.5。说明该方法具有良好的分离度。

2.3 分析方法线性相关性及其最低检测浓度(LOD)

将1.3.1中莠去津母液用甲醇逐级稀释, 配制成10.0、5.0、4.0、2.0、1.0、0.5 mg/L 6个不同质量浓度的标样溶液, 在上述色谱条件下进样测定。以莠去津的质量浓度为横坐标 x , 以其相应的响应值为纵坐标 y 绘制标准曲线。莠去津线性方程为 $y=0.6784x+0.0407$, 相关系数(R^2)为1.0000。分析方法的最低检测浓度(LOD)为 8.4×10^{-3} mg/L, 如表1所示。

表1 分析方法的 LOD

| 质量浓度/ (mg·L ⁻¹) | 信噪比 | 比值 | LOD/ (mg·L ⁻¹) |
|--------------------------------|---------|-----------------------|-------------------------------|
| 10.0 | 4 593.7 | 2.17×10^{-3} | 8.4×10^{-3} |
| | 898.0 | 1.11×10^{-4} | |
| 5.0 | 1 860.5 | 2.68×10^{-3} | |
| | 2 641.7 | 1.89×10^{-3} | |
| 4.0 | 2 033.2 | 1.96×10^{-3} | |
| | 2 003.8 | 1.99×10^{-3} | |
| 2.0 | 803.4 | 2.48×10^{-3} | |
| | 991.8 | 2.01×10^{-3} | |
| 1.0 | 534.9 | 1.86×10^{-3} | |
| | 635.4 | 1.57×10^{-3} | |
| 0.5 | 269.2 | 1.85×10^{-3} | |
| | 257.4 | 1.94×10^{-3} | |

注: 表中比值为莠去津质量浓度与信噪比的比值。

2.4 分析方法的系统重复性试验

在上述色谱条件下,对4 mg/L莠去津标样溶液平行测定7次。计算得到方法的相对标准偏差(RSD)为0.68%,表明试验方法系统重复性较好。

2.5 分析方法的准确度试验

方法准确度以添加回收率(%)表示,设2个水平添加浓度,每浓度5次重复。方法添加回收率试验结果见表2。结果表明,在0.5、5.0 mg/kg等2个添加水平下,莠去津在5种不同土壤中的添加回收率为92.2%~109.0%,相对标准偏差为0.04%~3.79%;方法具有良好的准确度。

表2 莠去津在5种土壤中的添加回收率及相对标准偏差($n=5$)

| 试验地点 | 0.5 mg/kg | | 5.0 mg/kg | |
|------|-----------|----------|-----------|----------|
| | 平均回收率/% | 相对标准偏差/% | 平均回收率/% | 相对标准偏差/% |
| 吉林蛟河 | 96.0 | 0.84 | 97.4 | 1.00 |
| 陕西汉中 | 94.1 | 2.19 | 92.2 | 1.00 |
| 浙江绍兴 | 109.0 | 2.01 | 98.1 | 0.04 |
| 湖南耒阳 | 107.2 | 3.49 | 96.8 | 0.62 |
| 上海 | 107.9 | 3.79 | 98.3 | 0.84 |

3 结论

本研究采用高效液相色谱法,以乙腈+水(体积比70:30)为流动相,使用Eclipse XDB-C₁₈液相色谱柱和DAD检测器对土壤吸附/解吸试验中莠去津进行分离和定量分析。试验结果表明,本分析方法分离效果好,且系统重复性、准确度良好,保留时间短,操作简便快速,适用于土壤吸附/解吸试验中莠去津的分析测定。

(上接第28页)

西草净的回收率为99.55%~100.14%。方法的回收率符合回收率98%~102%的要求。因此,该分析方法准确度良好,可以满足准确分析试样中有效成分

表2 准确度实验结果

| 有效成分 | 序号 | 理论量/mg | 实测量/mg | 回收率/% | 平均回收率/% |
|------|----|----------|----------|--------|---------|
| 噁草酮 | 1 | 70.013 8 | 69.808 8 | 99.71 | 99.79 |
| | 2 | 69.125 2 | 69.943 7 | 101.18 | |
| | 3 | 70.235 2 | 70.009 6 | 99.68 | |
| | 4 | 70.824 3 | 70.123 7 | 99.01 | |
| | 5 | 70.921 6 | 70.321 3 | 99.15 | |
| 西草净 | 1 | 72.130 5 | 71.929 8 | 99.72 | 99.78 |
| | 2 | 75.435 0 | 75.284 4 | 99.80 | |
| | 3 | 74.127 9 | 74.228 3 | 100.14 | |
| | 4 | 75.130 6 | 74.900 3 | 99.69 | |
| | 5 | 73.131 0 | 72.801 5 | 99.55 | |

参考文献

- [1] 柏亚罗,石凌波.三嗪类除草剂的全球市场及发展前景[J].现代农药,2018,17(3):1-8;21.
 - [2] Fan X, Song F. Bioremediation of Atrazine: Recent Advances and Promises[J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14(10): 1727-1737.
 - [3] 杨德玉,李小明,戴速航,等.一株耐盐性莠去津高效降解菌 *Halomonas* sp. SY-AD-9 的分离、鉴定及其特性[J].农药,2015,54(1):34-38.
 - [4] 严秋旭,赵平,李新,等.莠去津发展动向与应对策略[J].农药,2015,54(12):933-936.
 - [5] 胡江,代先祝,李顺鹏.两株降解菌对阿特拉津污染土壤的修复效果研究[J].土壤学报,2005,42(2):323-327.
 - [6] Hayes T B, Collins A, Lee M, et al. Hermaphroditic, Demasculinized Frogs After Exposure to the Herbicide Atrazine at Low Ecologically Relevant Doses[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002, 99(8): 5476-5480.
 - [7] Hayes T B, Khoury V, Narayan A, et al. Atrazine Induces Complete Feminization and Chemical Castration in Male African Clawed Frogs (*Xenopus laevis*) [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(10): 4612-4617.
 - [8] Jowa L, Howd R. Should Atrazine and Related Chlorotriazines Be Considered Carcinogenic for Human Health Risk Assessment? [J]. Journal of Environmental Science and Health: Part C, 2011, 29(2): 91-144.
 - [9] 许人骥,邢小茹,叶新强,等.阿特拉津暴露对女性生殖健康影响研究[J].安全与环境学报,2011,11(5):19-22.
 - [10] 蒋煜峰,慕仲锋, Uwamungu J Y, 等.我国西北黄土对阿特拉津的吸附行为及影响因素[J].环境科学研究,2016,29(4):547-552.
 - [11] 许人骥,吴国平,胡伟,等.环境样品阿特拉津及降解产物分析方法进展[J].中国环境监测,2007,23(3):32-36.
- (责任编辑:陈晨)

的要求。

3 结论

利用气相色谱,采取内标定量法对25%噁酮·西草净乳油中有效成分进行测定。方法具有准确、快速、易操作等特点,能对产品质量进行有效控制。

参考文献

- [1] 化工部农药信息总站.国外农药品种手册(新版合订本)[M].沈阳:化工部农药信息总站,1996.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 22178—2008 噁草酮乳油[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB 22173—2008 噁草酮原药[S].北京:中国标准出版社,2008.

(责任编辑:石凌波)