

Optimization of Chromatographic Conditions for Determination of Atrazine in Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography

Mengyao Li

Tongling Ecological Environment Monitoring Center, Tongling, Anhui, 244100, China

Abstract

This article focuses on the detection needs of atrazine residues in drinking water. Based on the existing high-performance liquid chromatography equipment, the pre-treatment and chromatographic analysis conditions were systematically optimized. Using dichloromethane liquid-liquid extraction combined with nitrogen blowing concentration, effectively enriching trace target substances and reducing matrix interference; ODS C18 reverse phase column was used for chromatographic separation, and methanol water was used as the mobile phase to achieve good peak shape behavior at a column temperature of 40°C and a flow rate of 1.0 mL/min. The method was detected at a wavelength of 225 nm, with a linear range of 0-1.0 $\mu\text{g/mL}$ ($r=0.9997$), a low detection limit of 0.07 $\mu\text{g/L}$, and a stable spiked recovery rate of 94.0%~110%. This indicates that the method has good sensitivity, accuracy, and precision, and the organic proportion in the mobile phase is relatively low, fully meeting the monitoring requirements of the "Sanitary Standards for Drinking Water" (GB 5749-2022) for atrazine limits, and has good promotion value.

Keywords

high-performance liquid chromatography; Atrazine; drinking water; optimize

高效液相色谱法测定饮用水中阿特拉津色谱条件的优化

李梦尧

铜陵生态环境监测中心, 中国 · 安徽 铜陵 244100

摘 要

本文针对饮用水中阿特拉津残留的检测需求,在现有高效液相色谱设备基础上,系统优化了前处理和色谱分析条件。采用二氯甲烷-液萃取结合氮吹浓缩,有效富集痕量目标物并降低基质干扰;色谱分离选用ODS C18反相柱,将甲醇-水作为流动相,在40℃柱温、1.0 mL/min流速下实现良好峰形行为。于225 nm波长处检测,方法线性范围达到0~1.0 $\mu\text{g/mL}$ ($r=0.9997$),检出限低为0.07 $\mu\text{g/L}$,加标回收率稳定在94.0%~110%,表明该方法具有良好的灵敏度、准确度、精密度,且流动相中有机相比比例较低,完全满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)对于阿特拉津限值的监测要求,具备良好的推广价值。

关键词

高效液相色谱; 阿特拉津; 饮用水; 优化

1 引言

阿特拉津化学名为 2-氯-4-乙氨基-6-异丙氨基-1,3,5-三嗪,作为一种广泛应用的三嗪类选择性除草剂,其凭借自身除草效果好、成本低廉,在玉米、高粱等大田作物管理中长期大量使用。然而,其化学结构稳定、难生物降解的特性导致在环境中持久残留,容易通过地表径流或淋溶进入水体,已经被联合国列为 27 种持久性有毒化学污染物 (PTS)

【作者简介】李梦尧 (1998-),女,中国安徽铜陵人,硕士,助理工程师,从事环境监测,阿特拉津,超高效液相色谱仪研究。

之一,并被怀疑具有内分泌干扰效应,很可能威胁水生生态系统及人体健康。基于其环境风险,阿特拉津已经成为我国地表水及饮用水水质常规监测的重要指标,目前主流检测技术包括气相色谱-质谱联用和液相色谱-质谱联用,虽然具有较高的灵敏度,但存在仪器昂贵、操作复杂、维护成本高等局限;相比之下,高效液相色谱法结合液-液萃取前处理,具备操作简便、重现性好、成本可控等应用优势。基于此,本文根据现有 HPLC 设备平台,系统优化色谱柱规格、流动相甲醇-水比例及流速等参数,在保障分离度与峰形的前提下,大幅度降低有机相比比例,提高方法的经济性,建立一种符合《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750)要求的阿特拉津检测方案。

2 试验分析

2.1 试验方法原理

本试验采用液-液萃取-高效液相色谱法测定饮用水中痕量阿特拉津,其原理基于目标物在水相和有机相间的分配平衡。在实际操作中,先利用二氯甲烷选择性萃取水样中的阿特拉津,由于其在该有机溶剂中具有较高分配系数,可实现有效富集;萃取液经过无水硫酸钠脱水处理,去除微量水分,有效避免后续浓缩过程产生乳化;随后采用氮吹仪在温和条件下将萃取液浓缩至近干,最大限度减少目标物损失,全面提高方法回收率;残渣利用甲醇复溶定容,在保证阿特拉津完全溶解的基础上,和反相色谱流动相良好兼容。在上机分析时,通过 ODS C18 色谱柱实现分离,依据阿特拉津在特定色谱条件下的保留时间进行定性识别,以其特征峰面积结合外标工作曲线进行准确定量。

2.2 仪器设备和试剂

本研究采用 Waters 2695 高效液相色谱系统,配备紫外检测器、耐高压四元泵,加强梯度洗脱的稳定性;色谱分离选用 Waters C18 反相色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm),其高键合密度和封端技术有效提升阿特拉津的保留行为。前处理环节配置 Auto EVA 20 型氮吹仪,实现温和、可控的溶剂浓缩,最大限度减少热敏性目标物损失;标准溶液配制由 Auto Prep 200E 全自动稀释配标仪完成,全面提高工作曲线配制的准确度。在试剂方面,阿特拉津标准储备液(100 μg/mL, 甲醇介质)经过认证溯源;流动相、萃取所用甲醇、二氯甲烷均为色谱纯,有助于保障低背景干扰;实验用水为市售屈臣氏蒸馏水,经过验证无目标物残留;无水硫酸钠利用 400 °C 高温灼烧,有效去除有机杂质,氯化钠被应用在盐析增强萃取效率。整套仪器、试剂配置具有较强的方法可操作性,符合《生活饮用水标准检验方法》对痕量有机污染物检测的技术要求。

2.3 测定流程

2.3.1 样品前处理

本方法采用液-液萃取结合氮吹浓缩策略,100 mL 水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后置于 250 mL 分液漏斗,加入 5 g 氯化钠以增强盐析效应,降低目标物在水相中的溶解度,提高分配系数。选用二氯甲烷作为萃取溶剂,分两次各 10 mL 萃取,依据分配平衡原理显著提升回收率,每次振荡 5 min 并手动放气,避免内压产生的乳化。等到静置分层后,有机相经过无水硫酸钠脱水去除痕量水分,防止干扰色谱峰形;随后用少量甲醇淋洗干燥剂两次,控制吸附残留完全洗脱。最后,合并淋洗液和萃取液,在 40 °C 水浴下氮吹至近干,避免高温造成热敏性降解,最终以甲醇定容至 1.00 mL,在保证良好溶解性的基础上,和反相 C18 色谱柱相互兼容,为后续高效液相色谱分析奠定可靠基础。

2.3.2 分析条件

本研究采用 Waters C18 反相色谱柱,构建高效液相色谱

分析体系,基于阿特拉津中等极性、疏水特性,优化流动相组成为甲醇-水(60:40, V/V),在保证良好保留行为的同时,有效提高其分离度。流速设定为 1.0 mL/min,柱温控制在 40 °C,检测波长选定 225 nm,对应阿特拉津分子中三嗪环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的最大吸收,保证其高灵敏度响应。进样量 10.0 μL 在不超载前提下满足痕量检测需求,整体色谱条件经系统适用性验证,理论塔板数 > 5000,拖尾因子 < 1.1,满足《生活饮用水标准检验方法》对于农药残留测定的精密度要求。

2.3.3 曲线绘制

实验将 100 μg/mL、10 μg/mL 阿特拉津储备液作为母液,利用全自动稀释配标仪精准梯度稀释,配制 0.010~1.0 μg/mL 七点浓度系列,有效覆盖饮用水中痕量残留的检测范围,该浓度区间经过方法验证可保证响应信号在线性动态范围内,避免高浓度区由于检测器饱和产生非线性偏差。等到进样分析后,将浓度作为横坐标、对应色谱峰面积为纵坐标,采用最小二乘法拟合校准曲线,强制过原点,保证其符合痕量分析背景扣除逻辑。所得线性回归方程相关系数 $R^2 \geq 0.9992$,表明响应稳定、重复性良好;同时每批次样品均同步绘制校准曲线并执行中间浓度点核查,加强定量结果的溯源性,满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)对于农药指标检测的质量控制要求^[1]。

2.3.4 样品测定

样品测定严格遵循质量控制规范,前处理完成的试样布设在自动进样盘,定量进样 10.0 μL,依据阿特拉津在优化色谱条件下的保留时间进行定性确认,结合标准曲线,利用峰面积外标法进行准确定量,每批次同步分析方法空白,应用在监控试剂、器皿、操作过程引入的背景污染。同时,设置平行样评估重复性,其相对偏差控制在 10% 以内;并至少包含一个加标回收样,有效验证方法准确度,回收率要求落在 80%~120% 可接受区间。

3 结果与分析

3.1 色谱条件的优化

本研究将甲醇-水体系作为流动相,系统考察了不同配比对于阿特拉津分离行为的影响机制。实验表明,甲醇比例过高(80:20)时,组分保留时间大幅度缩短,但主峰和相邻杂质峰分离度不足,难以实现基线分离;当甲醇比例降低为 50:50 时,虽然分离度提高,但保留时间延长,柱压升高,且峰形展宽导致检测灵敏度下降。经过综合评估,甲醇:水=60:40(V/V)的配比在分离度、分析时间、柱效间取得最佳平衡,这时理论塔板数达到 8500,对称因子为 1.05,满足定量分析要求。在此基础上,进一步优化流速参数,当流速为 0.6 mL/min 时,分析时间过长,峰形虽好但效率低下;0.8 mL/min 时各参数有所改善;最终确定 1.0 mL/min 为最佳流速,此时阿特拉津保留时间为 5.67 min,主峰和杂峰分离

度 $R=1.85$ ，且在 6min 内完成全部分析，不仅能够保证分离效果，还可提高分析效率，为饮用水中阿特拉津的快速准确定量奠定了方法学基础^[2]。

3.2 绘制标准曲线

本研究采用高效液相色谱法，定量分析饮用水中阿特拉津，通过配置 0.010–1.0 $\mu\text{g/mL}$ 七点标准系列，在优化色谱条件下获取对应峰面积响应值^[3]。其中，浓度 (X , $\mu\text{g/mL}$) 为横坐标、峰面积 (Y) 为纵坐标构建校准曲线，所得线性回归方程为 $Y = 9.52 \times 10^4 X + 2.24 \times 10^2$ ，相关系数 $r = 0.9997$ ，表明在该浓度范围内响应信号和阿特拉津含量呈高度线性关系。截距项较小且接近基线噪声水平，说明方法背景干扰可控；斜率值反映检测灵敏度良好，满足痕量农药残留分析要求（见图 1）。

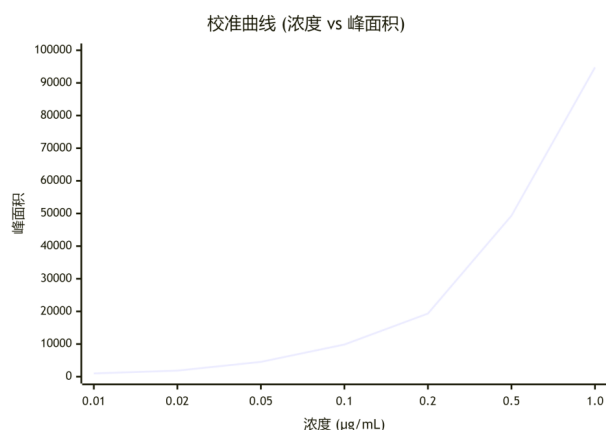


图 1 阿特拉津标准曲线

3.3 方法检出限

本研究基于高效液相色谱法对饮用水中阿特拉津的测定，通过分析 100 mL 空白样加标样的 9 个平行样品（浓度分别为 0.341、0.332、0.329、0.340、0.367、0.354、0.395、0.387、0.347 $\mu\text{g/L}$ ），计算得到标准偏差 S 为 0.0236 $\mu\text{g/L}$ 。依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2020）的规定，并采用 t 值 2.821，确定了该方法的检出限为 0.07 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.28 $\mu\text{g/L}$ ^[4]。此结果表明，和 HJ 587-2010 标准

中的 0.08 $\mu\text{g/L}$ 检出限相比，本方法具有较低的检出限和测定下限，大幅度提高了检测灵敏度，符合高效液相色谱法测定阿特拉津的技术要求（见图 2）。

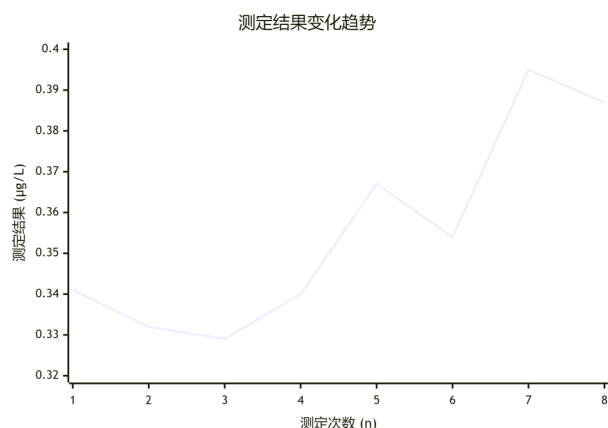


图 2 测定结果变化趋势

4 结语

本研究通过优化流动相比（甲醇：水 = 60：40）和流速（1.0 mL/min），结合 ODS C18 色谱柱、二氯甲烷液萃取前处理，有效消除基质干扰，实现阿特拉津在低保留时间下的高选择性分离。方法具有高准确度、良好精密度、低检出限等特征，满足地表水与地下水痕量监测需求，且减少有机溶剂消耗，符合绿色分析化学发展方向。

参考文献

- [1] 岳书浩,郭波,孙倩芸,等. 高效液相色谱法测定头孢西酮纯度[J]. 化学分析计量,2025,34(8):14-18.
- [2] 黄晓江,肖智心,祝丰啸,等. 高效液相色谱法测定硫酸阿托品注射液的含量[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2025,59(4):593-601.
- [3] 蔡婷,易耀江,周芳乾,等. 高效液相色谱法测定生脉饮(党参方)中五味子醇甲含量[J]. 中国药业,2025,34(3):79-81.
- [4] 朱丽娟,王岩,魏璋,等. 高效液相色谱法测定葡萄酒添加剂的测定[J]. 现代食品,2025(6):201-203.