

# 超高效液相三重四极杆质谱法测定水中阿特拉津的含量

LCMSMS-011

**摘要：**本文建立了使用岛津超高效液相三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 测定水中阿特拉津的方法。该法前处理用二氯甲烷作为萃取剂，使用多反应监测 (MRM) 正离子方式对阿特拉津进行含量测定。建立了 0.3~500 ng/mL 浓度范围的标准曲线，线性相关系数达 0.9999 以上，保留时间和峰面积的精密密度分别在 0.027 % 和 1.82 % 以下，具有良好的重复性。

**关键词：**水阿特拉津三重四极杆质谱

阿特拉津 (Atrazine) 又称莠去津，园去津等，其结构式如图 1 所示。分子式为  $C_8H_{14}ClN_5$

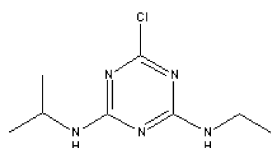


图1 阿特拉津(Atrazine)

阿特拉津是一种广泛应用的三氮苯类除草剂。它主要适用于玉米高粱果园和林地等，可防除一年生禾本科杂草，对某些多年生杂草也有一定的抑制作用。我国从 20 世纪 80 年代初开始使用阿特拉津，近年来使用面积不断扩大。阿特拉津虽然是一种低毒除草剂，但它在环境中不易降解，水溶性强，持效期长，喷洒到土壤和作物表面后，仅有一小部分落到靶标上，大部分进入到土

壤，易被雨水、浇灌水淋溶至较深土层，或是随地表径流进入河流、湖泊，对地下水 and 地表水造成污染。目前的研究发现阿特拉津是一种环境雌激素，在低浓度长期暴露下会对人和生物体的内分泌系统产生干扰作用，引起一系列病症，甚至引发癌症等。阿特拉津被列为环境荷尔蒙的可疑物质，受到各国政府的监控。所以水中的阿特拉津的分析是环境分析中的一项重要内容。由于阿特拉津对环境的危害较大，它已被我国列入水中优先控制的污染物【1】。国家环保部编写的《水质阿特拉津的测定》(HJ 587-2010) 中使用高效液相色谱法。

本文在岛津 LCMS-8030 三重四极杆质谱仪上建立水中阿特拉津的含量测定方法。方法检测限为 0.004 ng/mL。

## 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂：

甲醇，乙腈为 HPLC 级

阿特拉津标准储备液( 100 $\mu$ g/mL )：准确称取 0.0100 g 阿特拉津标准品，用少量二氯甲烷溶解后，甲醇定容至 100 mL，作为阿特拉津的标准储备液，在 4 $^{\circ}$ C 冰箱中保存。

#### 1.1.2 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A<sub>3</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8030 三重四极杆质谱仪，LabSolutions ver. 5.41 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS2.0 mm I.D. $\times$ 5 mm L., 2.2  $\mu$ m

流动相：0.1 % 甲酸水溶液 / 乙腈 (A/B v/v)

梯度程序

Time(min) BConc.

0.01 15

1.0 70

1.5 70

1.6 15

2.5 15

流速: 0.4 mL/min  
柱温: 40°C  
进样量: 1 μL  
质谱条件  
离子化模式: ESI 源, 正离子  
离子喷雾电压: 4.5 kV  
雾化气: 氮气 3.0 L/min  
干燥气: 氮气 15 L/min  
碰撞气: 氩气  
DL 温度: 250°C  
加热模块温度: 400°C  
扫描模式: 多反应监测 (MRM)  
驻留时间: 100 ms

延迟时间: 1 ms  
碰撞能量: 见表 1

### 1.3 样品处理

#### 1.3.1 阿特拉津标准品的配制

用甲醇稀释成浓度分别为 0.3、1、3、10、30、50、100 和 500 ng/mL 的标准工作溶液。

#### 1.3.2 试样的制备

用量筒量取 100 mL 样品于 250 mL 分液漏斗中, 加入 5 g 氯化钠摇匀, 用 20 mL 二氯甲烷分两次萃取, 每次 10 mL。将有机相通过装有无水氯化钠的漏斗, 接至浓缩瓶中, 合并两次二氯甲烷萃取液, 用浓缩仪浓缩至近干, 甲醇定容至 1.00 mL, 过 0.45 μm 滤膜后待测。

表 1 MRM 参数列表

名称	前体离子	产物离子	作用	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
阿特拉津	216.1	174.0	定量分析	-24	-20.0	-24.0
		96.1	定性分析	-23	-25.0	-20.0

## 结果讨论

### 2.1 标准溶液的色谱图

3 ng/mL 的标准工作液色谱图如图 1 所示, 本实验中以 m/z 174.0 的碎片离子的峰面积做定量分析, m/z 96.1 的碎片离子为定性离子。

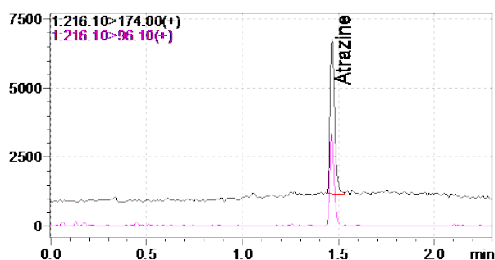


图 2 3 ng/mL 的阿特拉津色谱图

### 2.2 线性关系

将浓度为 0.3、1、3、10、30、50、100 和 500 ng/mL 的标准工作溶液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线。所得校准曲线线性关系良好, 标准曲线方程  $Y = (3138.728)X - 142.2207$ , 线性相关系数  $r=0.9999$ 。

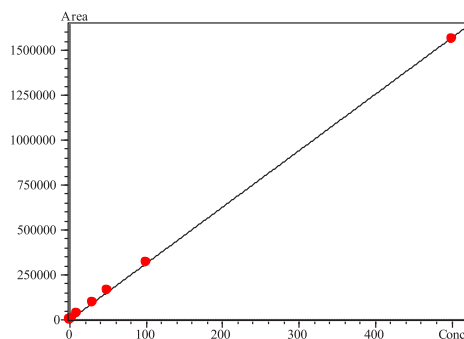


图 3 阿特拉津的标准曲线

### 2.3 重复性试验

对标准工作溶液低, 中, 高三个浓度 0.3 ng/mL, 10 ng/mL 和 500 ng/mL 分别连续测定 6 次, 考察阿特拉津保留时间和峰面积的重复性, 结果良好, 如表 2 所示。

表 2 阿特拉津保留时间与峰面积的重复性(n=6)

0.3 ng/mL	保留时间 (min)	峰面积
1	1.466	876
2	1.465	855
3	1.468	865
4	1.467	839
5	1.464	883
6	1.466	866
平均	1.466	864
RSD (%)	0.09	1.82

10 ng/mL	保留时间 (min)	峰面积
1	1.465	31,424
2	1.465	31,869
3	1.465	31,091
4	1.465	31,349
5	1.465	31,372
6	1.466	31,081
平均	1.465	31,364
RSD (%)	0.027	0.92

500ng/mL	保留时间 (min)	峰面积
1	1.465	1,577,718
2	1.465	1,566,740
3	1.465	1,556,191
4	1.466	1,554,615
5	1.465	1,541,562
6	1.466	1,558,467
平均	1.465	1,559,216
RSD (%)	0.015	0.78

## 2.4 方法检测限

样品水按 1.3.2 方法制备浓缩，实际样品水的检测限为 0.004 ng/mL

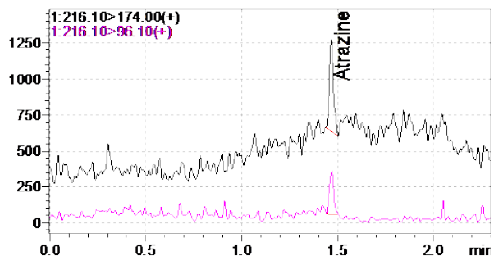


图4 浓度为 0.004 ng/mL 水的谱图

## 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱 LCMS-8030 测定水中阿特拉津的方法。该方法分析速度快，灵敏度高，重现性好；线性范围宽 (0.3~500 ng/mL)，校准曲线的相关系数在 0.9999 以上；水中阿特拉津含量测定的方法检测限为 0.004 ng/mL。