

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱检测地表水中的三嗪类除草剂

LCMSMS-117

**摘要:** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 8 种三嗪类除草剂的方法。本方法在 7 min 内快速分离 8 种三嗪类除草剂；不同浓度的精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.01%~0.07% 和 0.18%~4.23% 之间，结果表明仪器精密度良好；基质加标校准曲线在 0.04~40 μg/L 范围内相关系数均大于 0.9972，方法检出限和方法定量限分别介于 0.01~0.07 μg/L 和 0.05~0.28 μg/L 之间。

**关键词:** 三嗪类除草剂 地表水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

三嗪类除草剂是一类广泛用于农业生产中的选择性除草剂，目前在世界范围内广泛使用，约占农用除草剂的 30%。三嗪类除草剂用量大、性质稳定、持效期长，容易在环境和农产品中残留。据报道，这类化合物可能引起人类癌症及先天性缺陷，同时能够干扰荷尔蒙的正常功能，世界多国已将其列入内分泌干扰剂化合物名单。美国环保署 (USEPA) 将莠去津、西玛津等三嗪类除草剂列入了优先控制污染物名单。目前没有三重四极杆测定地表水中三嗪类除草剂的相关检测标准，本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用，建立了地表水中三嗪类除草剂的检测方法，供相关检测人员参考。

A/B=70%/30% (V/V)，梯度洗脱程序见表 1

流速：0.35 mL/min

进样体积：5 μL

柱温：40℃

表1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	40
3.00	Pumps	Pump B Conc.	50
4.01	Pumps	Pump B Conc.	80
4.50	Pumps	Pump B Conc.	80
4.51	Pumps	Pump B Conc.	30
7.00	Controller	Stop	

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱优化条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODSIII 2.0 mm I.D. × 50 mm L., 1.6 μm

流动相：A - 0.1% 乙酸水，B - 乙腈，

#### 质谱优化条件

分析仪器：LCMS-8040

离子源：ESI，正离子扫描

离子源接口电压：4.5 kV

喷雾针位置：-0.5 mm

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：200℃

加热模块温度：400℃

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：50 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表2 MRM参数

中文名称	英文名称	CAS号	前体离子	产物离子	Q <sub>1</sub> Pre Bias (V)	CE (V)	Q <sub>3</sub> Pre Bias (V)
西玛津	Simazine	122-34-9	202.00	124.15*	-14	-18	-23
				104.05	-14	-25	-19
氰草津	Bladex	21725-46-2	241.00	214.1*	-17	-16	-22
				104.05	-17	-30	-20
西草净	Simetryne	1014-70-6	214.00	124.1*	-28	-20	-22
				68.05	-28	-35	-25
莠灭净	Ametryn	834-12-8	228.00	186.1*	-30	-18	-19
				68.05	-30	-40	-26
扑灭津	Propazine	139-40-2	230.00	146.05*	-30	-22	-27
				188.05	-30	-17	-19
特丁津	Terbutylazine	5915-41-3	230.00	174.1*	-16	-17	-30
				96.1	-16	-28	-18
扑草净	Prometryn	7287-19-6	242.00	158.05*	-30	-22	-30
				200.1	-30	-17	-20
特丁净	Terbutryn	886-50-0	242.00	186.1*	-30	-23	-30
				91.05	-30	-28	-17

\*表示定量离子

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 基质标准工作曲线配制

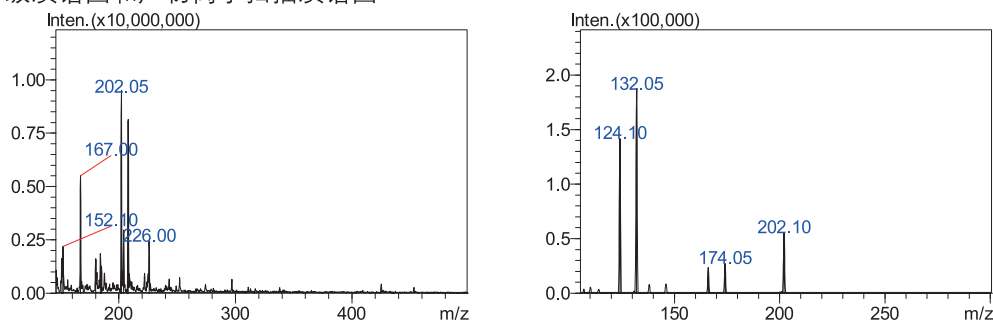
用乙腈配制浓度为 200 mg/L 的上述 8 种药物，用乙腈稀释制备得到 200 μg/L 的混合标样；再依次用水稀释得到浓度点分别为 0.04、0.1、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0、8.0、20、40 μg/L 的标准工作液用于建立基质曲线。

#### 1.3.2 样品前处理方法

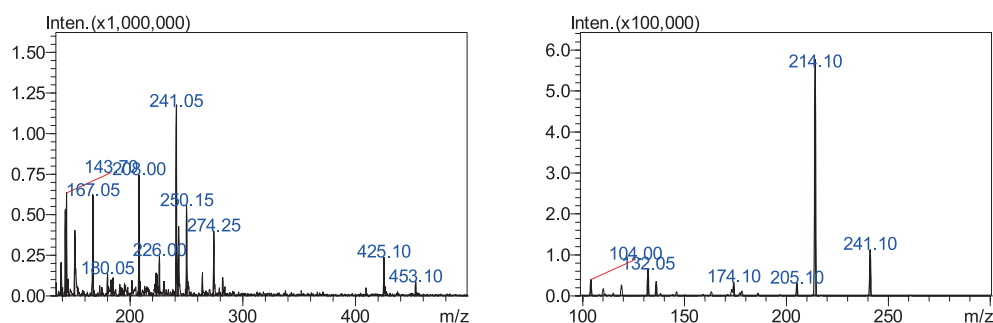
准确量取 5 mL 水样于离心管中，10000 rpm 高速离心 5 min，取上清液过 0.22 μm 滤膜后待测。

## 结果讨论

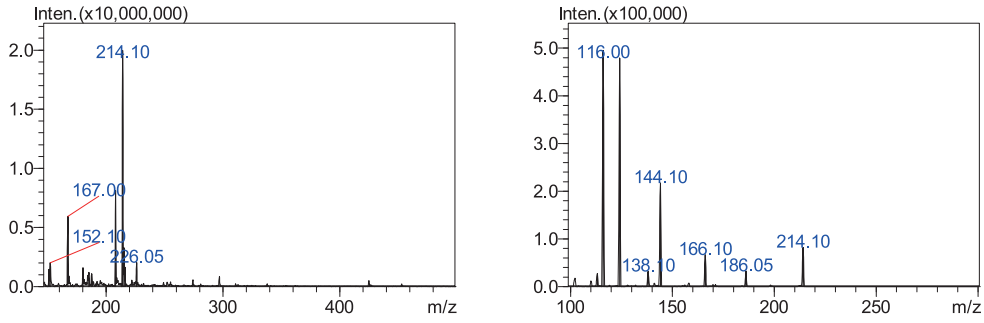
### 2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图



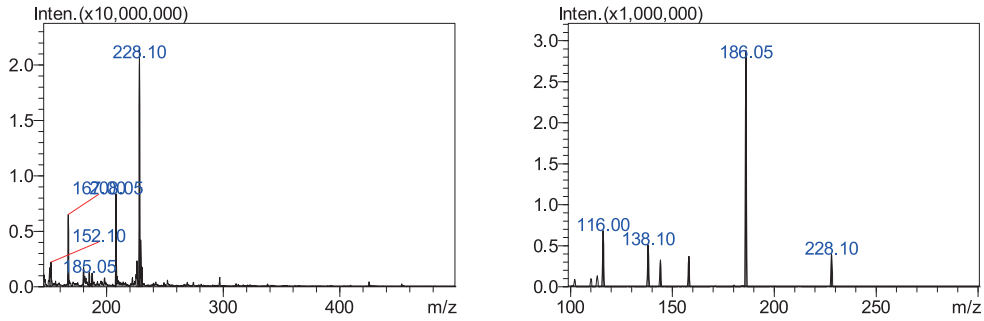
1 西玛津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-27V）（右图）



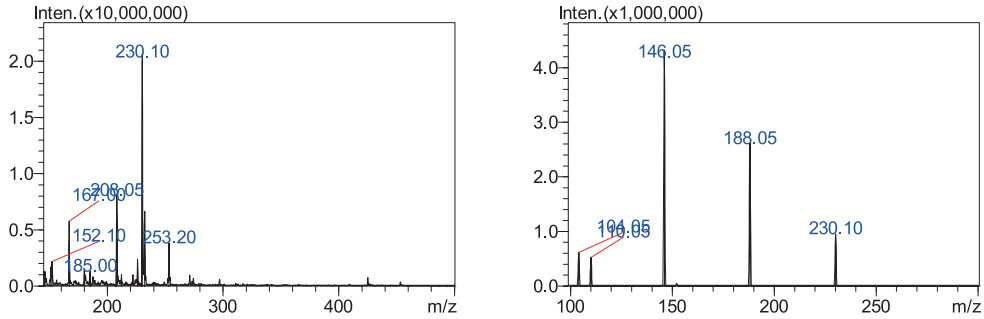
2 氰草津的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-20V）（右图）



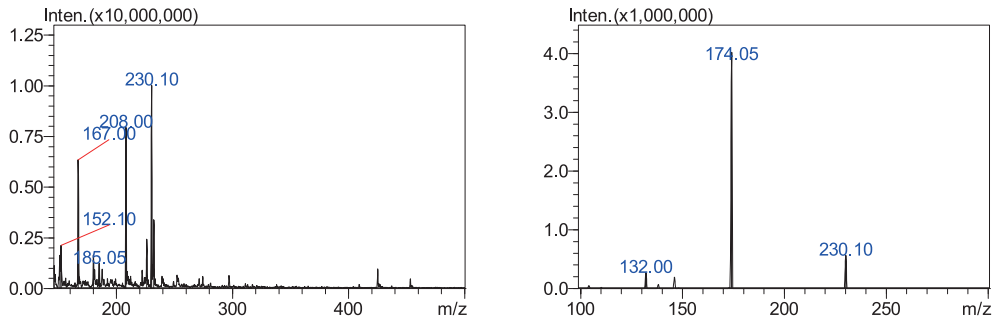
3 西草净的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值为-30V) (右图)



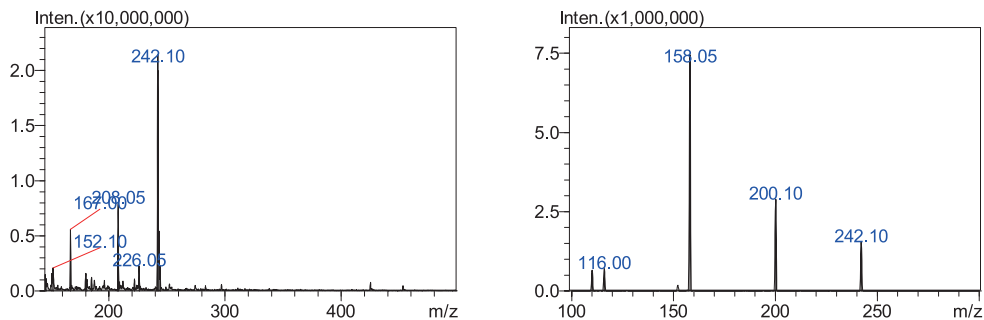
4 莼灭净的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值为-25V) (右图)



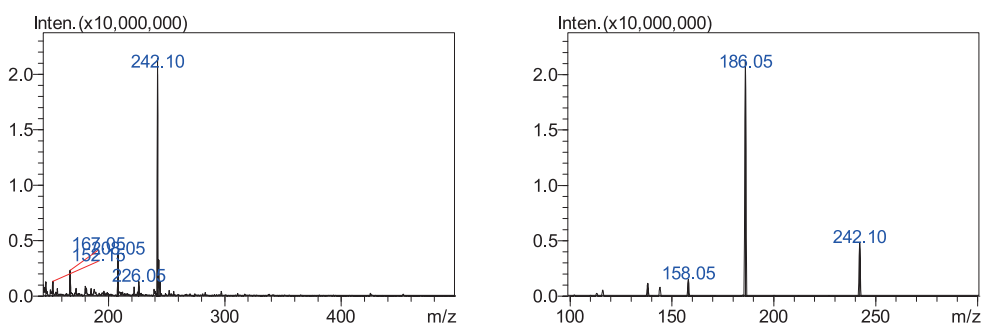
5 扑灭津的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值为-22V) (右图)



6 特丁津的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值为-18V) (右图)



7 扑草净的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值为-23V) (右图)



8 特丁净的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（CE值为-20V）（右图）

图1 三嗪类除草剂的一级质谱图和产物离子扫描质谱图

## 2.2 标准样品的 MRM 色谱图

三嗪类除草剂混合标样的 MRM 色谱图如图 2 所示。

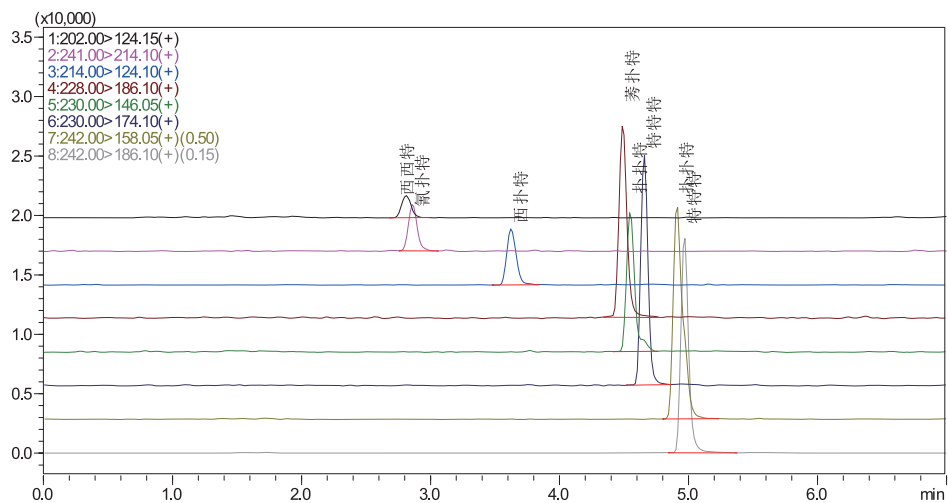
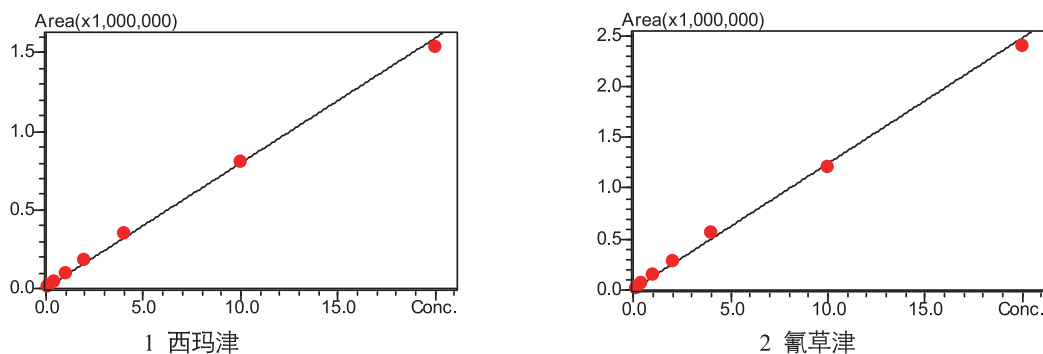


图2 三嗪类除草剂浓度为0.1 µg/L的MRM色谱图

## 2.3 线性关系

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，采用外标法建立校准曲线，如图 3 所示，8 种三嗪类除草剂在 0.04~40 µg/L 的线性浓度范围内，线性相关性良好，相关系数在 0.9972~0.9996 之间，方法检出限和定量限见表 3。



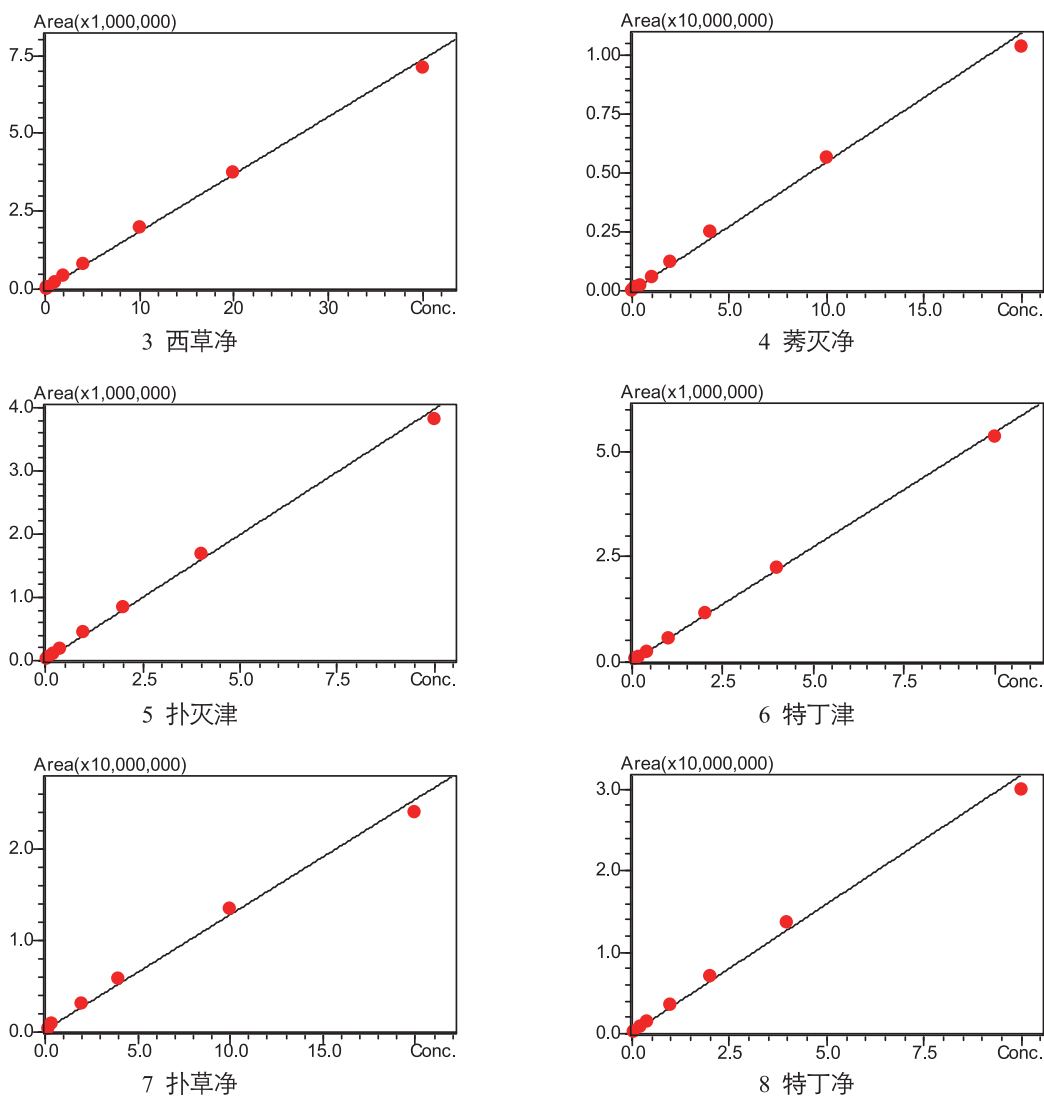


图3 8种三嗪类除草剂的标准曲线

表3 三嗪类除草剂的校准曲线参数、检出限及定量限

名称	校准曲线	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
西玛津	$Y = (79500.2)X + (4119.97)$	0.1~20	0.9985	0.05	0.20
氟草津	$Y = (123280)X + (10683.9)$	0.1~20	0.9975	0.07	0.28
西草净	$Y = (184514)X + (8056.09)$	0.1~40	0.9988	0.03	0.11
莠灭净	$Y = (546222)X + (14447.5)$	0.04~20	0.9978	0.01	0.05
扑灭津	$Y = (396450)X + (9722.11)$	0.1~10	0.9987	0.02	0.10
特丁津	$Y = (542248)X + (23185.8)$	0.1~10	0.9996	0.02	0.08
扑草净	$Y = (1.25800\text{e}+006)X + (247416)$	0.1~20	0.9972	0.03	0.12
特丁净	$Y = (3.18130\text{e}+006)X + (62287.5)$	0.04~10	0.9976	0.01	0.05

#### 2.4 精密度实验

配制低中高不同浓度的混合标样依次进样（浓度见表4），平行测定6次，8种物质的保留时间相对标准偏差和峰面积的相对标准偏差分别在0.01%~0.07%和0.38%~4.23%之间，结果表明系统具有良好的精密度。

表4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD%(0.4 μg/L)		RSD%(4 μg/L)		RSD%(40 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
西玛津	0.05	3.38	0.06	2.69	0.01	0.75
氰草津	0.07	4.23	0.06	1.03	0.02	1.35
西草净	0.06	1.91	0.03	1.35	0.02	0.18
莠灭净	0.02	0.86	0.02	1.61	0.01	0.57
扑灭津	0.02	1.73	0.02	1.16	0.01	0.66
特丁津	0.01	1.44	0.02	1.39	0.02	0.96
扑草净	0.01	1.34	0.01	1.38	0.01	0.84
特丁净	0.01	0.87	0.01	1.07	0.01	0.38

### 2.5 基质加标实验

图4 为地表水基质按照 1.3 中样品制备方法所得 MRM 色谱图。往水基质中添加 8 种三嗪类除草剂混合标样，加标 MRM 色谱图如图 5 所示，从图 5 中可以看到，基质加标样品在定量限以上均有很好的响应，加标回收率结果见表 5。

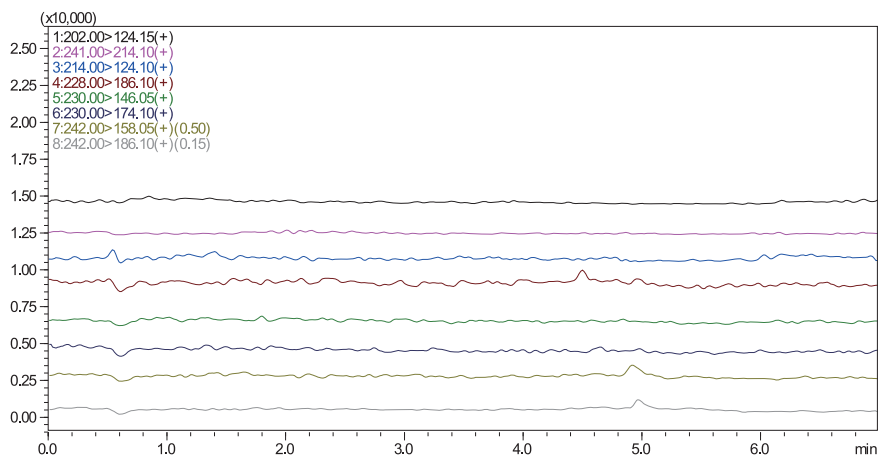


图4 空白水基质的MRM色谱图

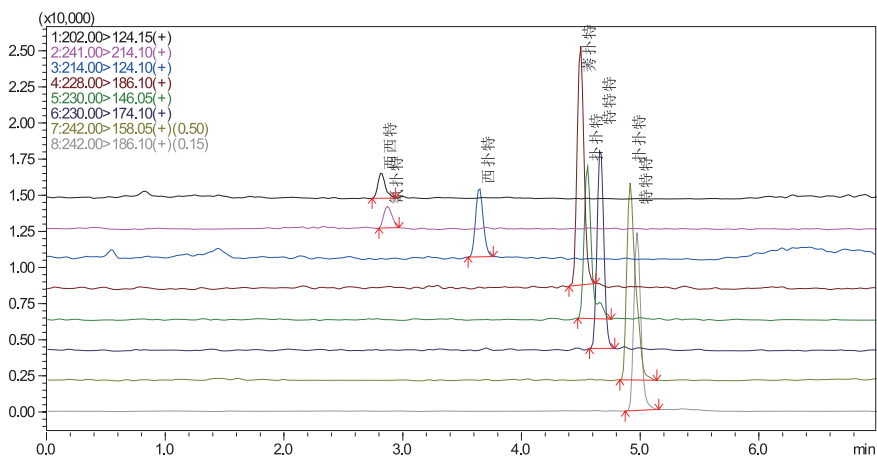


图5 水基质加标0.1 μg/L的MRM色谱图

表5 地表水中三嗪类除草剂检测与加标回收率结果 (空白水样中未检出目标物, n=3)

名称\加标浓度	0.1 $\mu\text{g/L}$		1 $\mu\text{g/L}$	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
西玛津	79.2	6.04	85.1	3.82
氰草津	83.6	5.14	82.5	3.89
西草净	80.4	6.21	95.6	1.61
莠灭净	101.1	1.03	96.8	1.88
扑灭津	106.4	5.14	100.9	1.31
特丁津	82.9	3.12	82.1	2.17
扑草净	86.5	3.93	82.2	2.28
特丁净	80.2	2.51	83.5	1.26

## 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用仪测定地表水中三嗪类除草剂的分析方法。8种三嗪类除草剂在 0.04~40  $\mu\text{g/L}$  线性范围内, 相关系数在 0.9972~0.9996 之间。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07% 和 4.23% 以下, 仪器精密度良好。8 种三嗪类除草剂方法检出限在 0.01~0.07  $\mu\text{g/L}$  之间, 定量限在 0.05~0.28  $\mu\text{g/L}$  之间; 地表水不同浓度加标回收率在 79.2%~106.4% 之间。实验结果表明该方法灵敏度高, 岛津超高效液相色谱与三重四极杆质谱联用仪可以满足地表水中三嗪类除草剂的检测需求。