

Direct Injection—ultra High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry for the Determination of Ultra-trace Atrazine in Surface Water of Zhenjiang City, China

Shuangshuang Li Yuanyuan He Ziwei Yang

Jiangsu Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang, Jiangsu, 212000, China

Abstract

A direct injection ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS / MS) method was established for the analysis of atrazine in water. During pretreatment, a small amount of methanol is added to the water sample and mixed evenly. After simple filtration, the sample can be injected directly. The method is simple, rapid, sensitive and stable. It is suitable for the qualitative and quantitative analysis of Ultra Trace Atrazine in surface water of Zhenjiang city, China.

Keywords

UPLC-MS / MS; Atrazine; China Zhenjiang city

直接进样——超高效液相色谱串联质谱测定中国镇江市地表水中超痕量阿特拉津

李双双 何媛媛 杨紫薇

江苏省镇江环境监测中心, 中国·江苏·镇江 212000

摘要

建立了直接进样——超高效液相色谱串联质谱 (UPLC-MS/MS) 的方法分析水中阿特拉津。前处理时在水样中加少量甲醇混匀, 经简单过滤后可直接进样。方法简便、快速、灵敏度高、稳定性好, 适用于中国镇江市地表水中超痕量阿特拉津定性定量分析。

关键词

高效液相色谱串联质谱; 阿特拉津; 中国镇江市

1 引言

阿特拉津 (Atrazine, ATZ): 2-氯-4-乙胺基-6-异丙氨基-1, 3, 5-三氮苯, 属于三嗪类除草剂, 成本低, 除草效果好。20世纪50年代被广泛应用于农作物除草^[1]。三氮苯的结构赋予了ATZ一定的水溶性, 易在土壤或沉积物中迁移而进入水体^[2], 被周围植物和藻类吸收, 会抑制光合作用; 被动物吸收, 会影响神经、内分泌和生殖系统等, 是一类典型内分泌干扰物^[3-5]。ATZ随食物链富集进入人体,

会破坏免疫系统, 引发肥胖症、癌症等多种疾病, 已被列为国际环境优先控制污染物^[6,7]。

经过近50年的管控, 环境中的ATZ基本处于衡量水平^[8], 国家生态环境部将ATZ列为饮用水106项指标中的每月必测项目, 并规定地表水中ATZ的限值 $3\mu\text{g/L}$ (GB 3838—2002《地表水环境质量标准》), 生活饮用水中ATZ的限值 $2\mu\text{g/L}$ (GB 5749—2006生活饮用水卫生标准)^[9,10]。目前, ATZ检测大多采用仪器法, 国家环保部关于ATZ监测的规范标准有HJ 587—2010、HJ 754—2015、HJ 1052—2019, 介质为水和土, 涉及方法为高效液相色谱法和气相色谱法^[11-13]。除此外, 经文献调研, 还有气质^[14]、液质^[15]等方法也被研究。论文基于中国镇江市地表水, 建立一种经简

【作者简介】李双双 (1985—), 女, 中国江苏仪征人, 硕士, 工程师, 从事环境中痕量有机物的监测分析研究。

单过滤后直接进样,用UPLC-MS/MS测定ATZ的方法。

2 仪器与试剂

Acquity Ultra 超高效液相色谱(Waters公司)串联API4000+三重四极杆质谱(AB SCIEX);0.2 μm 孔径聚四氟乙烯(PTFE)针式过滤器(CNW安谱科技);Oream2000标准溶液稀释仪(兰博科技);甲醇(色谱纯,德国默克);100 mg/L ATZ标准溶液(美国Accustandard公司);蒸馏水(屈臣氏)。

2.1 分析方法

第一,色谱方法。色谱柱:Waters Acquity UPLC BEH C18(1.8 μm ,2.1mm \times 50mm);流动相:甲醇/水=50%/50%;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;流速:0.4mL/min;进样量:5.0 μL 。

第二,质谱方法。电喷雾正离子扫描(ESI⁺):碰撞气(CAD)为4.00KPa;气帘气(CUR)、雾化气(GS1)和辅助加热气(GS2)均为25.0KPa;喷雾电压(IS)为5500KV;离子源温度(TEM)为450 $^{\circ}\text{C}$ 。扫描采用多反应监测(MRM)模式,参数详见表1。

表1 MRM参数

化合物	母离子(m/z)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	驻留时间(ms)	DP(V)定量	CE(V)定量
ATZ	216	174	146	300	74/74	24/30

2.2 校准曲线绘制

用标准溶液稀释仪配置0、5.0、10.0、50.0、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的ATZ标准溶液(超纯水:甲醇=1:1)系列,经0.2 μm PTFE滤膜过滤于棕色进样小瓶,直接进样。在2.1所述仪器方法下分析,外标法定量,以定量离子的峰面积对ATZ质量浓度做曲线,线性关系良好,线性回归方程为 $Y=1392.81X+1810.3$,相关系数 $r > 0.999$ 。ATZ在1.1min

就可以出峰,分析时长不超过3min,所得ATZ标准图谱见图1。

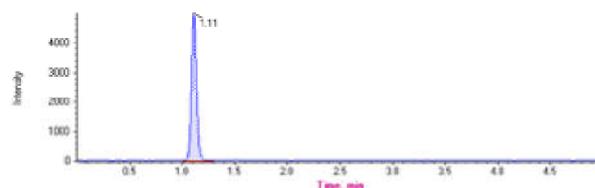


图1 10 $\mu\text{g/L}$ ATZ的标准图谱

2.3 检出限和定量限

按照环境监测标准HJ 168—2020^[11]规定,以2~5倍信噪比(S/N)为估计检出限(EDL),为0.2 $\mu\text{g/L}$ (S/N=3.6)。在7个空白样品中加入约5倍EDL的ATZ标液(1.0 $\mu\text{g/L}$),经0.2 μm PTFE滤膜过滤后,按照2.1方法分析,方法检出限(MDL)=3.143 \times S(S为重复测定7次测定的标准偏差),测定下限(LDL)=4 \times MDL,见表2。

由表2可见,UPLC-MS/MS测定ATZ的MDL为0.07 $\mu\text{g/L}$,低于生活饮用水卫生标准中ATZ的限值(2 $\mu\text{g/L}$)近30倍,且不用对水样进行富集。

2.4 精密度和准确度

配置浓度为5.0、50.0和200 $\mu\text{g/L}$ 的低中高三个水平的空白ATZ加标样品,每个浓度平行测定6次,按照HJ 168—2020规定,以测定的相对标准偏差(RSD%)表示精密度,以加标回收率表示准确度,结果满足水质监测的要求,计算见表3。

2.5 方法比较

现行水中ATZ分析标准有HJ 587—2010、HJ 754—2015。本方法与其相比,不需要使用大量溶剂萃取,需简单过滤后可直接检测。在满足质控要求的同时,分析时间短,操作方便,灵敏度高。具体对比结果见表4。

表2 ATZ各检出限的计算结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7
浓度($\mu\text{g/L}$)	1.015	1.052	0.9897	0.9989	1.022	0.9868	0.9921
s				0.02346			
MDL($\mu\text{g/L}$)				0.07372			
LDL($\mu\text{g/L}$)				0.2949			

表3 准确度和精密度 (单位: $\mu\text{g/L}$)

测次	1	2	3	4	5	6
低	4.68	4.59	4.55	4.43	4.89	4.42
回收率 %	93.6	91.8	91.0	88.6	97.8	88.4
RSD%	3.82					
中	52.2	48.7	46.9	49.5	47.8	51.0
回收率 %	104	97.4	93.8	99.0	95.6	102
RSD%	4.02					
高	181	211	195	178	184	171
回收率 %	90.5	106	97.5	89.0	92.0	85.5
RSD%	7.66					

表4 对比结果

前处理	仪器分析	出峰 / 分析时长	质量保证			适用范围	方法
			MDL	RSD%	加标回收 %		
	高效液相色谱法—紫外检测器	5.82min/7.0min	0.08 $\mu\text{g/L}$	低 3.0~15 高 1.7~5.9	低 81.3~92.1 高 85.9~104	地表水 地下水	HJ587—2010
	气相色谱法—氮磷检测器	9.93min/20min	0.07 $\mu\text{g/L}$	低 4.1~6.7 中 3.1~6.1 高 2.0~3.3	低 85.5~111 中 88.5~108 高 88.3~102	地表水 地下水 工业废水 生活污水	HJ754—2015
	高效液相色谱串联质谱	1.1min/3.0min	0.0002 $\mu\text{g/L}$	低 3.06 中 4.02 高 7.66	低 91.0~98.2 中 93.8~104 高 85.5~106	清洁地表水	本研究

2.6 实验分析

用高效液相色谱法 (HJ 587—2010) 和本方法同时分析中国镇江市 2021 年 8 月部分地表水样中的 ATZ, 按照 2.5 所述方法分别进行前处理和仪器分析。所涉 8 个采样点位均为中国镇江市国控和省控断面水体, 测定结果见表 5 (ND 表示化合物未检出)。

表5 不同方法测定结果

采样点位	HJ587-2010 ($\mu\text{g/L}$)	本研究 ($\mu\text{g/L}$)
征润州水源地	ND	ND
金山湖备用水源地	ND	ND
铁皮港取水口	ND	ND
紫阳桥	ND	1.06
枫庄桥	ND	0.69
龙靖线	ND	0.75
东港桥	ND	ND
大七桥	ND	1.02

由表 5 可见, 使用 HJ 587—2010 方法分析, 结果均为

未检出, 而本方法中, 部分水样中 ATZ 有一定浓度的检出, 但均低于生活饮用水限值 (0.002mg/L)。

3 结语

第一, 建立了 UPLC-MS/MS 测定水中超痕量 ATZ 的方法, 与现行标准方法相比, 在前处理时, 不需要用高毒二氯甲烷萃取富集水样, 需简单过滤后可直接分析, 降低了分析人员所面临的健康威胁和实验成本, 分析时间短、准确度和精密度均能满足水质监测的要求。

第二, 论文在水样中加入少量甲醇混匀后再过滤的目的是可以保持与流动相对一致的同时更利于 ATZ 的电离, 使背景噪音更稳定, 目标物峰型更尖锐。本方法尝试纯水进样, 背景噪声太高, 压制目标化合物, 无法准确获得相关信息, 添加 10% 左右的甲醇, 可在不改变目标物浓度的基础上, 解决噪音和峰型的问题。

第三, 论文报道的方法, 仅适用相对较清洁的水样, 不适用工业废水或污染程度重的水体。中国镇江市地表水体均属于较清洁水样, 所以本方法可成功运用在中国镇江市地表水 ATZ 的监测中。结果表明, 本方法的灵敏度比高效液相色谱法更高, 可检测的浓度更低, 更适用于水中 ATZ 超痕量监测要求。

参考文献

- [1] Zai_Tian LI . Make use of the gas chromatography method to mensurate the minim atranize in the soil[J]. Environmental Monitoring In China, 2005, 21(2):20-21.
- [2] 李清波, 黄国宏, 王颜红, 等. 阿特拉津生态风险及其检测和修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2002, 13(5): 625-628.
- [3] 于晓宁, 徐冰冰, 李会仙, 等. 淡水水生生物对阿特拉津除草剂的敏感度[J]. 环境科学研究, 2013, 26(4): 7.
- [4] Wolanski E , Boorman L A , L Chicharo, et al. Ecohydrology as a new tool for sustainable management of estuaries and coastal waters[J]. Wetlands Ecology & Management, 2004, 12(4): 235-276.
- [5] Wang J , Zhu L , Liu A , et al. Isolation and characterization of an *Arthrobacter* sp. strain HB-5 that transforms atrazine[J]. Environ Geochem Health, 2011, 33(3): 259-266.
- [6] 王岙, 李鱼, 徐自力. 高效液相色谱法测定水体中的阿特拉津[J]. 生态环境学报, 2006(6): 34-38.
- [7] 吴柳, 豆小文, 孔维军, 等. 阿特拉津残留快速检测技术研究进展[J]. 分析科学学报, 2017, 33(6): 6.
- [8] 毛应明, 蒋新, 王正萍, 等. 阿特拉津在土壤中的环境行为研究进展[J]. 环境工程学报, 2004, 5(12): 11-15.
- [9] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].
- [10] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [11] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
- [12] HJ 587—2010 水质阿特拉津的测定高效液相色谱法[S].
- [13] HJ 754—2015 水质阿特拉津的测定气相色谱法[S].
- [14] 王万红, 王颜红, 王世成, 等. GC-MS测定土壤中阿特拉津、六氯苯等十种农药残留[J]. 环境化学, 2009(6): 5.
- [15] 张明, 唐访良, 徐建芬, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中联苯胺、苦味酸、甲萘威、阿特拉津和溴氰菊酯[J]. 色谱, 2018(9): 866-872.