

# UPLC-MSMS 法研究地下水中莠去津及其代谢物的残留

耿岳<sup>1</sup>, 薛利琴<sup>1</sup>, 于素娟<sup>1</sup>, 陶传江<sup>2</sup>, 李重九<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学, 北京 100193; 2. 农业部农药检定所, 北京 100026)

## The Residues Analysis Method of Atrazine and Its metabolites in Groundwater by UPLC- MS/MS

GENG Yue<sup>1</sup>, XUE Li-qin<sup>1</sup>, YU Su-juan<sup>1</sup>, TAO Chuan-jiang<sup>2</sup>, LI Chong-jiu<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China;

2. Institute of the Control of Agrochemical, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China)

**Abstract:** UPLC-ESI-MSMS was used to study the residues analysis method of atrazine (herbicide) and its main metabolites in groundwater. The recoveries were 69.69-101.12, and LOD was  $\leq 3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . With this method, the natural groundwater samples in Jilin province were determined.

**Key words:** UPLC-MSMS; groundwater; atrazine; metabolite

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1694-2997 (2008) 增刊-113-02

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器设备

12管固相萃取装置: 美国 supelco 公司产品; WATERS ACQUITY Ultra Performance LC-TQD 液相色谱质谱联用仪: 美国 Waters 公司产品; 一次性过滤头: Acrodisc 13CR PTFE(13mm) 0.2  $\mu\text{m}$ ; 流动相过滤装置: 含 0.2  $\mu\text{m}$  PTFE 47mm 滤膜。

#### 1.2 实验材料

莠去津标准品: 由药检所提供; 莠去津代谢物(脱异丙基莠去津, 94%; 脱乙基莠去津, 98.3%; 羟基莠去津, 97%); 先正达公司产品; 甲醇、乙腈(色谱纯): Fisher Scientific 公司产品; 甲醇、乙酸乙酯(分析纯): 北京化工厂产品; 石墨化炭黑: 150~200目。

#### 1.3 实验方法

**1.3.1 样品前处理** 称取 0.50 g 石墨化炭黑填入 SPE 柱中, 将 SPE 柱与 12 管固相萃取装置衔接。用 40 mL 甲醇对 SPE 柱进行柱净化, 然后用 40 mL 水对 SPE 柱进行柱活化(活化过程中水不能走干), 活化结束加水至 SPE 柱将满。取 1 L 水样, 安装虹吸管, 调节流速约为  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。待水样抽干, 用 40 mL V(甲醇):V(乙酸乙酯)=1:1 洗柱, 淋洗液收集于鸡心瓶, 旋转蒸发至近 1 mL。将鸡心瓶中残余液转移至进样小瓶, 用适量甲醇洗涤鸡心瓶, 洗涤液一并转入进样小瓶, 用氮气吹干。色谱 V(甲醇):V(纯净水)=80:20 定容至 0.5 mL, 超声, 过 0.2  $\mu\text{m}$  膜过滤头, 滤液收集至装有衬管的进样小瓶, 待测。

**1.3.2 色谱质谱条件** 超高效液相色谱条件: WATERS ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(1.7  $\mu\text{m}$  × 2.1 mm × 50 mm); 柱温 45  $^{\circ}\text{C}$ ; 流动相为 V(乙腈):V(水)=40:60, 恒流, 流速  $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 进样 10  $\mu\text{L}$ , UPLC-MSMS (MRM) 检测。

质谱条件: 电喷雾电离(ESI)离子源; 源温度 110  $^{\circ}\text{C}$ ; 毛细管电压 3.5 kV; 脱溶剂温度 350  $^{\circ}\text{C}$ ; 脱溶剂气(氮气)流量  $600 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ; 锥孔气流  $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。采用多反应检测模式, 碰撞气(氩气)流速  $350 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。莠去津及其代谢物的采集参数列于表 1。

表 1 莠去津及其代谢物的质谱采集条件

Table 1 MS optimization conditions of atrazine and its metabolites

| 化合物名称   | 母离子( $m/z$ ) | 子离子( $m/z$ ) | 驻留时间/s | 锥孔电压/V | 裂解电压/V |
|---------|--------------|--------------|--------|--------|--------|
| 脱异丙基莠去津 | 174          | 132*         | 0.05   | 35     | 15     |
|         | 174          | 146          | 0.05   | 35     | 15     |
| 脱乙基莠去津  | 188          | 104          | 0.05   | 35     | 22     |
|         | 188          | 146*         | 0.05   | 35     | 15     |
| 羟基莠去津   | 198          | 114          | 0.05   | 38     | 18     |
|         | 198          | 156*         | 0.05   | 38     | 18     |
| 莠去津     | 216          | 146          | 0.05   | 38     | 20     |
|         | 216          | 174*         | 0.05   | 38     | 17     |

注: \* 为定量离子

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析条件的优化

**2.1.1 质谱条件的优化** 采用流动注射泵连续进样,在正离子模式下对莠去津及其 3 个代谢物的质谱条件进行优化,各物质的特征离子(定性、定量)和碰撞能量列于表 1。

**2.1.2 液相分离条件的优化** 本实验选取甲醇/水、甲醇/0.1%甲酸和乙腈/水 3 种流动相分别进样分析。发现甲醇/水作流动相时,DEA 和 DIA 出峰过早且 HA 峰形很差;当甲醇/0.1%甲酸作流动相时,峰形有所改善,但 DEA 和 DIA 保留时间未有明显改善;当乙腈/水作流动相,且  $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=40:60$ ,恒流,流速  $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  时,4 个目标物的保留时间和峰形满足实验要求。

### 2.2 方法评价

DIA 的质量浓度在  $10\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,莠去津及其他代谢物在  $1\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,具有较好的线性关系,其相关系数  $R$  均大于 0.999。仪器检出限  $\leq 3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,定量限  $\leq 10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。设置  $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $500 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  两个添加水平,分别进行 7 次重复实验,莠去津及其代谢物的添加实验质量色谱图示于图 1。添加回收率结果列于表 2。

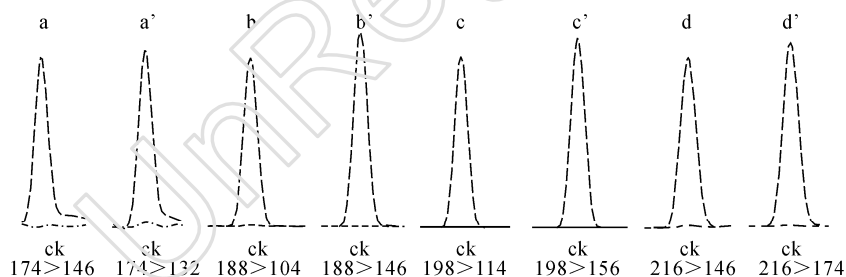


图 1 地下水中莠去津及其代谢物的添加试验质量色谱图

a. a' 脱异丙基莠去津 (DIA); b. b' 脱乙基莠去津 (DEA); c. c' 羟基莠去津 (HA); d. d' 莠去津 (ATZ)

Fig.1 The mass chromatogram of atrazine and its metabolites in spiked sample

表 2 莠去津及其代谢物的添加回收率

Table 2 Recovery of atrazine and its metabolites

| 添加水平( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |         | DIA   | HA     | DEA   | ATZ   |
|---------------------------------------|---------|-------|--------|-------|-------|
| 100                                   | 平均回收率/% | 78.43 | 69.69  | 71.43 | 82.85 |
|                                       | RSD/%   | 13.01 | 7.15   | 10.88 | 13.89 |
| 500                                   | 平均回收率/% | 99.43 | 101.02 | 94.18 | 96.23 |
|                                       | RSD/%   | 5.67  | 6.31   | 18.54 | 8.28  |

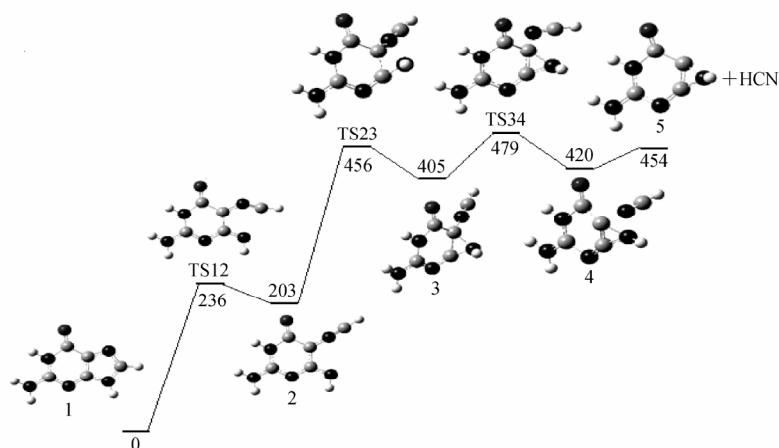


图 4 鸟苷脱去 HCN 的势能面( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Fig. 4 Potential energy diagram( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) for loss of HCN

#### 参考文献:

- [1] JERRY M, RICE, GERALD O. Mass spectra of nucleic acid derivatives. II. guanine, adenine, and related compound[J]. J Am Chem Soc, 1967, 89: 2 719.
- [2] CHENG P, DIETHARD K. BOHME. Gas-phase formation of radical cations of Monomers and dimers of guanosine by Collision-Induced Dissociation of Cu(II)-guanosine complexes[J]. J Phys Chem B, 2007, 111: 11 075.
- [3] CHENG X H, FRANTISEK T. Protonated adenine: tautomers, solvated cluaters, and dissociation mechanisms[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2005, 16: 1 713.
- [4] CHEN X H, ERIK A S, MINH T N, et al. Distonic Isomers and tautomers of the adenine cation radical in the gas phase and aqueous solution[J]. J Phys Chem A, 2004, 105: 9 283-9 293.
- [5] JOHN M, GREGSON, JAMES A. et al. Collision-induced dissociation of protonated guanine[J]. Int J Mass Spectro Ion Processes, 1997, (165/166): 475-485.

\*\*\*\*\*

(上接第 114 页)

### 3 结论

本方法符合农药残留试验要求,应用本方法对吉林省乾安和公主岭两地地下水中莠去津及其代谢物进行测定,两地总检出率达到 75%。

#### 参考文献:

- [1] BELTUCK D A, BENJAMIN S L, DAWSON T. Groundwater contamination by Atrazine and its metabolites[J]. ACS Symp Ser, 1991, 459: 254-273.
- [2] BUSTER H R. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and rains in Switzerland[J]. Environ Sci Technol, 1990, 24: 1 049-1 058.