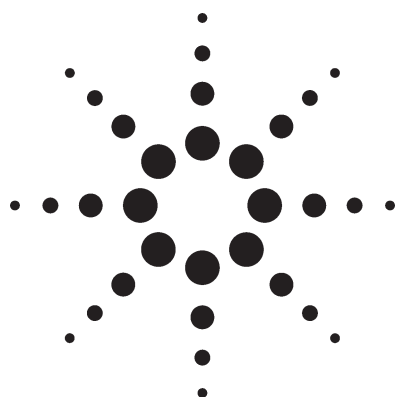


# 用液相色谱/质谱选择离子检测模式检测饮用水和地下水中苯脲类、三嗪类除草剂的确认方法



应用

环境

## 作者

Neil Cullum & Paul Stephens

## 摘要

本文描述了一种使用液相色谱/质谱联用仪检测饮用水和地下水中苯脲类、三嗪类除草剂的确认方法，离子源采用大气压电喷雾源（同时应用正离子及负离子模式）。方法所研究了16种除草剂。分析结果完全符合饮用水监察员所设立标准偏差、偏差及总误差的要求。

## 前言

本文描述了一个分析一系列除草剂的方法，它们分别是五个苯脲类除草剂、八个三嗪类除草剂、长杀草（氨基甲酸酯类除草剂）、杀草敏（哒嗪酮类除草剂）和苯嗪草（三嗪酮类除草剂）。苯脲类除草剂，如异丙隆，广

泛应用于作物的杂草防治。三嗪类除草剂，如莠去津，是一类应用极为广泛的杂草控制剂。这两大类除草剂在环境样品和饮用水中均被检测到。

在英国，自来水（水质）法令所规定的饮用水中一个单独农药的法定浓度或法定值(PCV)被设定为0.1 µg/L。理想的分析方法应该能够检测出PCV的10%到20%，也就是0.01 ~ 0.02 µg/L。

检测水基质中的除草剂的标准方法一般使用液液萃取或近年来更流行的固相萃取制备方法，然后使用高效液相色谱（HPLC），紫外检测器（UV）或二极管阵列检测器来检测；但对于三嗪类除草剂，气相色谱/氮磷检测器（GC/NPD）或气相色谱/质谱联用（GC/MS）更为常用。苯脲类除草剂由于热不稳定，不适合气相色谱分析。本文详细描述了固相萃取和液相色谱/质谱联用技术分析方法，用于水中的除草剂。



Agilent Technologies

## 实验

所有分析均使用 Agilent 1100 系列液质联用，包括四极杆质谱与 1100 液相系统由二元泵、自动进样器、柱温箱及真空脱气机组成。

## LC 条件

色谱柱:	Zorbax Eclipse XDB-C8 50 mm 长 × 2.1 mm 内径, 填料粒径 3.5 μm, 40°C																		
流速:	0.5 mL/min																		
进样体积:	25 μL																		
流动相:	A = 0.001% 甲酸水溶液 B = 甲醇																		
梯度程序:	<table><thead><tr><th></th><th>A</th><th>B</th></tr></thead><tbody><tr><td>初始</td><td>90%</td><td>10%</td></tr><tr><td>2.0 min</td><td>90%</td><td>10%</td></tr><tr><td>15.0 min</td><td>30%</td><td>70%</td></tr><tr><td>15.1 min</td><td>90%</td><td>10%</td></tr><tr><td>22.0 min</td><td>90%</td><td>10%</td></tr></tbody></table>		A	B	初始	90%	10%	2.0 min	90%	10%	15.0 min	30%	70%	15.1 min	90%	10%	22.0 min	90%	10%
	A	B																	
初始	90%	10%																	
2.0 min	90%	10%																	
15.0 min	30%	70%																	
15.1 min	90%	10%																	
22.0 min	90%	10%																	

## 质谱条件

离子化模式:	正离子 / 负离子 API-ES
干燥气流速:	13.0 L/min
喷雾压力:	40 psig
干燥气温度:	350°C
锥孔电压:	3000 V (正离子), 2500 V (负离子)

在表 1 列出了选择离子检测(SIM)的离子和碰撞电压。所有的参数采用流动注射分析(FIA)进行优化。每种除草剂的 10 mg/L 标准溶液用于流动注射分析，使用扫描模式(150-400 amu)，碰撞电压从 70 V 到 150 V，以 5 V 步进。

## 样品制备

固相萃取(SPE)使用自动设备和 Baker SDB1 200 mg, 3 mL 的固相小柱。固相萃取柱依次用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 甲醇和 2 mL 色谱纯水进行活化。将 50 mL 样品用去离子水稀释到 200 mL。将 100 mL 稀释的样品以 10 mL/min 的速度泵入活化的固相小柱中，继续抽真空干燥固相小柱 25 min，用 1 × 1.5 mL 和 1 × 1 mL 乙酸乙酯进行洗脱。最终的提取液在 45°C 加热块中用

表 1. SIM 表参数，正离子模式

化合物序号	化合物	时间	分组	SIM 离子，定量，定性 (q)	碰撞电压
1	苯噻草	2.50	1	203.0, 204.0q	70
2	杀草敏			222.0, 224.0q	100
3	灭草隆	7.50	2	199.0, 201.0q	115
4	西玛津			202.0, 204.0q	70
5	长杀草			237.0, 238.0q	95
6	草净津			241.0, 243.0q	130
9	异丙隆	10.25	3	207.0, 208.0q	140
7	绿麦隆			213.0, 215.0q	130
8	氟代异丙隆 莠去津			216.0, 218.0q	135
12	扑灭津	12.40	4	230.0, 232q	130
13	特丁津				
15	草达津				
14	扑草净			242.0, 243.0q	130
16	去草净				

SIM 表参数，负离子模式					
10	敌草隆	2.50	1	231.0, 233.0q	130
11	利谷隆			247.0, 249.0q	115

q 定性离子

空气流慢慢蒸发至干。残渣用250  $\mu\text{L}$  90:10的色谱纯水/甲醇重新溶解。最终的溶液组成包含浓度为0.1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的内标物。内标使用氘代异丙隆。在校正标准曲线中,所有校正水平都包含以上浓度的氘代异丙隆。

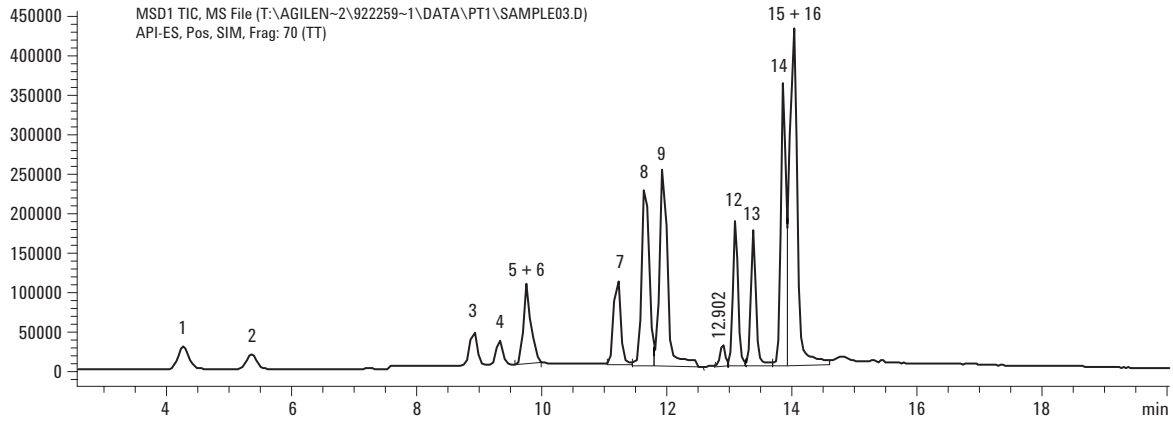


图 1. 正离子模式, 低浓度标样色谱图。

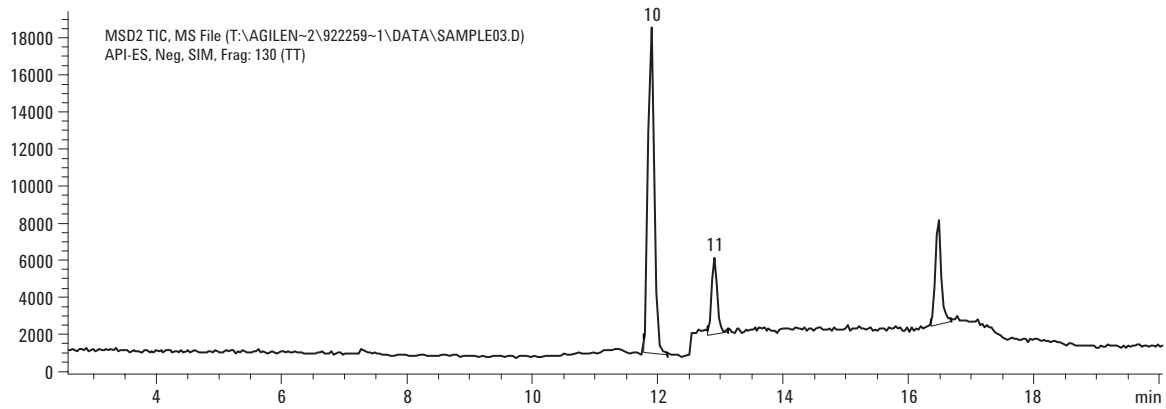


图 2. 负离子模式, 低浓度标样色谱图。

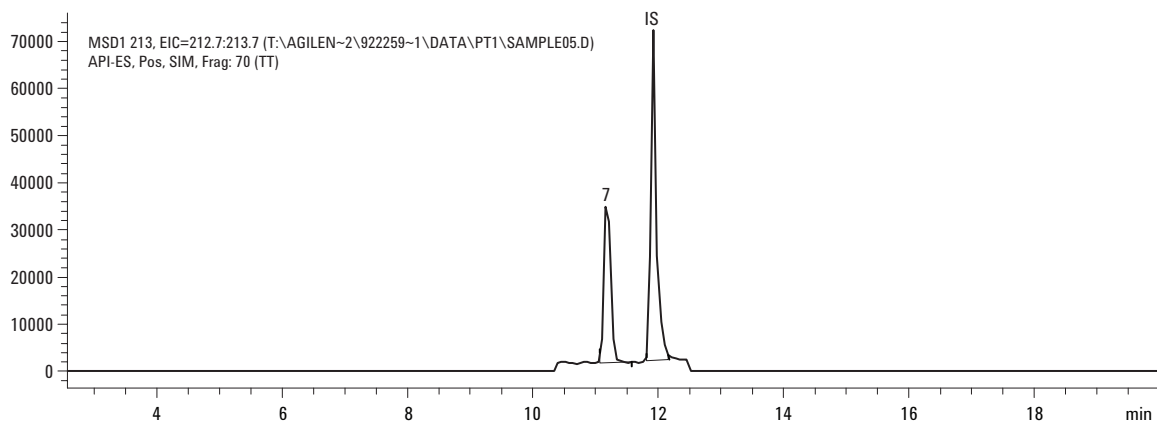


图 3. 含 0.10  $\mu\text{g}/\text{L}$  绿麦隆的自来水添加样品的提取离子色谱图。内标氘代异丙隆 (IS) 也在图中。

## 结果

低浓度标样 (每个化合物浓度均为0.1 µg/L) 的正离子模式和负离子模式的典型色谱图依次分别为图 1 和图 2。图 3 所示为一个添加了 0.10 µg/L 绿麦隆和氘代异丙隆内标的自来水样品的提取离子色谱图。

方法的确认由 11 批样品得到。标准化合物添加分为三个水平: 0.01、0.10 和 0.40 µg/L。未处理的地下水添加两个水平: 0.01 和 0.10 µg/L。可饮用的自来水 (来自地表水源) 也添加两个水平: 0.01 和 0.10 µg/L。所有的样品按随机顺序分析, 每一批样品重复两次。参看表 2。

每个除草剂的检测限 (LOD) 按照添加标样水平为 0.01 µg/L 的批内标准偏差进行计算。地下水和饮用水样品的回收率均由 0.10 µg/L 添加样品扣除 0.01 µg/L 后进行计算, 因此回收率的值是基于 0.09 µg/L 计算的。

校正曲线是用三个校正水平: 0.1、0.3 和 0.5 µg/L 计算得到。校正曲线均使用二次方拟合、强制过原点, 并参照内标进行。一系列除草剂的典型相关系数值为 0.9997 或更好。

## 讨论

所有的 16 个化合物均可在正离子电离模式下进行分析; 但是敌草隆和利谷隆使用负离子电离模式进行分析, 原因是在 0.01 µg/L 水平附近有某些干扰存在。而这两个化合物在负离子电离模式下没有干扰, 并且可得到良好的检测限。

在不同水基质中所检测的所有化合物的回收率值均保持一致。这表明本方法不存在其他方法中提到的离子化抑制作用[1], 即指在某些基质中有单个化合物电离被抑制, 从而导致回收率的降低。

本方法无法将 16 种化合物的完全分离。化合物 5 和 6、15 和 16 都是共流出的。然而, 共流出化合物由于分子量的差异均可进行定量分析。例如, 化合物 5 (西玛津) 的分子量为 201 amu ( $[M+H]^+ = 202 m/z$ ), 化合物 6 (草净津) 的分子量为 240 amu ( $[M+H]^+ = 241 m/z$ ), 二者可以用选择离子质谱来区分。同样可以用选择离子质谱区分化合物 15 和 16。化合物 12、13 和 15 这三个是同分异构体, 分子量均为 229, 但是这三个化合物有良好的色谱分离情况。

表 2. 结果

化合物	地下水样品		饮用水样品		LOD µg/L
	回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %	
莠去津	83.4	5.1	83.3	5.6	0.00146
长杀草	92.0	7.5	88.5	7.8	0.00544
杀草敏	94.8	5.8	94.0	4.6	0.00293
绿麦隆	89.5	3.9	89.5	4.6	0.00219
草净津	95.1	4.3	96.3	4.7	0.00352
敌草隆	92.7	4.6	94.3	4.5	0.00348
异丙隆	93.0	2.6	93.2	3.3	0.00209
利谷隆	89.4	4.9	91.0	4.6	0.00330
苯噻草	102.4	2.8	102.8	3.1	0.00257
灭草隆	96.6	4.6	97.3	4.8	0.00221
扑草净	81.8	4.6	82.6	4.4	0.00208
扑灭津	85.8	5.8	85.6	6.2	0.00218
西玛津	91.0	4.7	91.1	4.8	0.00179
特丁津	78.1	8.3	80.2	6.8	0.00397
去草净	81.9	4.4	83.6	4.6	0.00268
草达津	79.1	4.7	78.7	4.8	0.00179

图 4 给出了化合物 12、13 和 15 的  $m/z$  230 ( $[M+H]^+$ ) 提取离子色谱图。另外两个化合物 14 和 16 也有相同的分子量 241 amu ( $[M+H]^+$ )，它们也可用色谱分离。

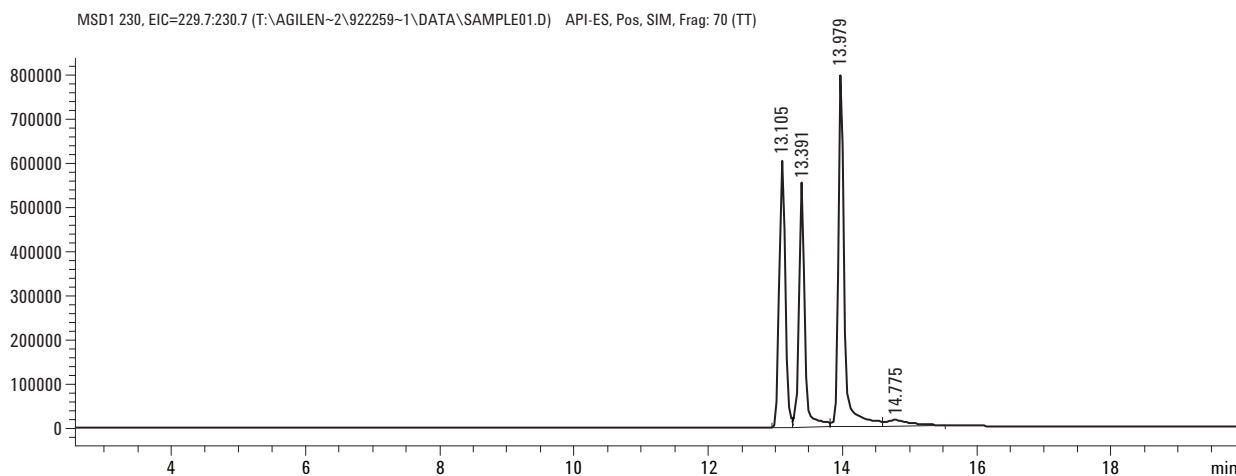


图 4. 化合物 12、13 和 15 的提取正离子色谱图， $m/z$  230。

## 结论

以上的数据表明本方法能够用于 16 种除草剂作为一个单系列的定量分析。方法的表现能完全满足饮用水监察员 (DWI) 所设立每一种除草剂的标准偏差、偏差及总误差的要求。尽管添加回收率在 90-110% 之间的目标未能完全达到，但是在应用中，可以通过结果数据计算得到的回收因子来进行补偿。

## 参考文献

1. N. Cullum, P. Stephens and S. Evans, "Determination of Acidic Herbicides in Groundwater and Potable Water by LC/MSD Using Selective Ion Monitoring." Agilent Technologies, publication 5988-5882EN [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

## 其他信息

如需了解更多我们的产品和服务信息，请访问 [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

安捷伦公司对本资料中所包含的错误, 及因提供、使用本资料所造成的后果或相关损失概不负责。

本资料的内容、说明及指标如有更改, 恕不另行通告。

© 安捷伦科技公司版权所有, 2004 年

中国印刷  
2004 年 5 月 10 日  
5988-8595CHCN