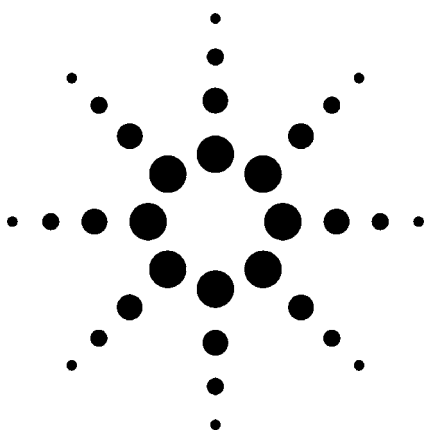




采用LC/MS 大气压电喷雾离子源(API-ESI) 选择离子和液体样品直接大体积进样技术检测 饮用水和地下水中的苯基脲类和三嗪类除草剂 应用

环境分析

作者

Neil Cullum
Anglian Water Services Laboratories
Huntingdon, UK

Pete Stone
Agilent Technologies Ltd
Cheadle, UK

前言

本文介绍了采用液体样品大体积进样技术分析一组苯基脲类和三嗪类除草剂多残留的简便分析方法。苯基脲类除草剂广泛地应用于农作物田的杂草防治，如异丙隆。三嗪类除草剂也是广泛使用的除草剂，莠去津就是一例。这两类除草剂都曾在饮用水中检出。

在英国，按照供水系统水质标准，饮用水中单个农药的限定浓度或限量值(PCV)定为 $0.1\mu\text{g/L}$ ；分析方法必须能够检测到该值(PCV)的25%，即 $0.025\mu\text{g/L}$ 。

通常，这些除草剂可用液相色谱/紫外(LC/UV)或二极管阵列检测器(DAD)并采用离线固相萃取(SPE)技术进行分析，水样体积介于 $500\text{ mL} \sim 1\text{ L}$ 之间。随着液质联用(LC/MS)技术的应用，检测系统的灵敏度不断提高，水样体积可减少到 $25 \sim 50\text{ mL}$ ^[1]。本文采用液体样品直接进样对化合物进行分析，省去了常规的样品前处理步骤，与离线SPE方法相比，节约了时间，降低了成本。

实验方法

所有分析工作都采用了安捷伦1100系列液相色谱/四极杆(G1956B)质谱检测器(LC/MSD)，该1100液相色谱系统带有二元泵、真空脱气机、温控多孔板自动进样器和安装有一个10通阀的柱温箱。见表1和图1。该系统还在质谱前面装有一个在线可变波长检测器，主要用于监测和故障排除。四极杆质谱带有大气压电喷雾离子源(API-ESI)，可采用正、负两种离子化模式进行分析。见表2。



Agilent Technologies

表1. 液相色谱条件

色谱柱	ZORBAX Eclipse XDB-C8 50 mm × 2.1 mm; 3.5 μm @ 40 °C 流速0.5 mL/min																																																		
预柱	ZORBAX SB C18 快速分离 30 mm × 2.1 mm; 3.5 μm @ 20 °C																																																		
进样量	500 μL																																																		
流动相	A = 0.001% 甲酸水溶液 B = 甲醇																																																		
泵程序	泵1(分析柱) <table> <tr> <th>时间 (min)</th><th>流动相 A</th><th>流动相 B</th><th>流速 (mL/min)</th></tr> <tr> <td>初始</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>4.5</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>17.5</td><td>30</td><td>70</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>17.6</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>22.0</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> </table> 泵2(预柱) <table> <tr> <th>时间 (min)</th><th>流动相 A</th><th>流动相 B</th><th>流速 (mL/min)</th></tr> <tr> <td>初始</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>5.0</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> <tr> <td>5.1</td><td>90</td><td>10</td><td>0.1</td></tr> <tr> <td>18.0</td><td>90</td><td>10</td><td>0.1</td></tr> <tr> <td>18.1</td><td>90</td><td>10</td><td>0.5</td></tr> </table>			时间 (min)	流动相 A	流动相 B	流速 (mL/min)	初始	90	10	0.5	4.5	90	10	0.5	17.5	30	70	0.5	17.6	90	10	0.5	22.0	90	10	0.5	时间 (min)	流动相 A	流动相 B	流速 (mL/min)	初始	90	10	0.5	5.0	90	10	0.5	5.1	90	10	0.1	18.0	90	10	0.1	18.1	90	10	0.5
时间 (min)	流动相 A	流动相 B	流速 (mL/min)																																																
初始	90	10	0.5																																																
4.5	90	10	0.5																																																
17.5	30	70	0.5																																																
17.6	90	10	0.5																																																
22.0	90	10	0.5																																																
时间 (min)	流动相 A	流动相 B	流速 (mL/min)																																																
初始	90	10	0.5																																																
5.0	90	10	0.5																																																
5.1	90	10	0.1																																																
18.0	90	10	0.1																																																
18.1	90	10	0.5																																																
柱切换阀	<table> <tr> <th>时间 (min)</th><th>阀门 位置</th><th>温度 (L) (°C)</th><th>温度 (R) (°C)</th></tr> <tr> <td>初始</td><td>1</td><td>20.0</td><td>40.0</td></tr> <tr> <td>3.0</td><td>2</td><td>20.0</td><td>40.0</td></tr> <tr> <td>20.0</td><td>1</td><td>20.0</td><td>40.0</td></tr> </table>			时间 (min)	阀门 位置	温度 (L) (°C)	温度 (R) (°C)	初始	1	20.0	40.0	3.0	2	20.0	40.0	20.0	1	20.0	40.0																																
时间 (min)	阀门 位置	温度 (L) (°C)	温度 (R) (°C)																																																
初始	1	20.0	40.0																																																
3.0	2	20.0	40.0																																																
20.0	1	20.0	40.0																																																
多孔板自动进样器	针座上另外安装一个400 μL定量环 5 × 100 μL进样量: 共500 μL 吸液速度 = 200 μL/min 排液速度 = 500 μL/min 冲洗口 = 5.0 s(甲醇)																																																		

流路示意图

图1描述了流动相通过10通阀柱温箱和六通阀自动进样器的流动路线。

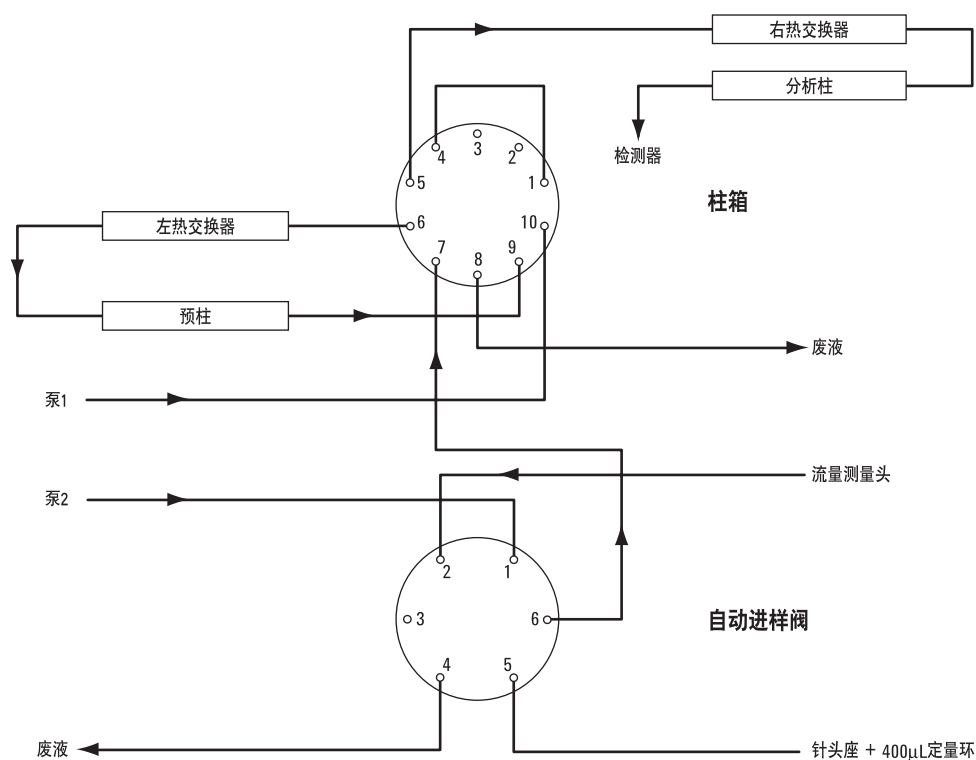


图1 流路示意图

在进样过程中，柱温箱的切换阀设在位置1，泵1(分析梯度泵)用于平衡分析柱。泵2(装载泵)的流动相以恒溶剂组成，流过自动进样器、预柱，最后到达废液瓶。此时两泵流动相的成分是相同的，均设为梯度起点组成，为分离作好准备。

当注入的样品已经全部通过了预柱(或捕集柱)，切换阀转到位置2，从泵1(分析梯度泵)流出的流动相直接

向后流经预柱和分析柱，最后带着捕集的待测物经过梯度洗脱到达质谱检测器。泵2(样品装载泵)则直接通向废液瓶，此时其流速适当减小以节约流动相。

二位六通或二位十通阀可用于此目的。

表2. 质谱条件

MS 条件

离子化模式:	正/负离子 API-ES
干燥气体流速:	13.0 L/min
雾化气压力:	40 psig
干燥气体温度:	350 °C
V _{cap} 电压:	3000V (正); 2500 (负)

选择离子检测 (SIM) 设定参数 (正离子模式)

化合物	时间	组别	SIM 离子	碰撞诱导解离电压	增益
苯噻草酮	0.00	组 1	203.0 204.0 q*	70 70	2
氯草敏			222.0 224.0 q	100 100	
灭草隆	10.25	组 2	199.0 201.0 q	115 115	2
西玛津			202.0 204.0 q	70 70	
双酰草胺			237.0 238.0 q	95 95	
氰草津			241.0 243.0 q	130 130	
异丙隆	13.0	组 3	207.0 208.0 q	140 140	2
绿麦隆			213.0 215.0 q	130 130	
莠去津			216.0 218.0 q	135 135	
扑灭津 特丁津 草达津	15.15	组 4	230.0 232.0 q	130 130	2
扑草净			242.0	130	
特丁净			243.0 q	130	

选择离子检测 (SIM) 设定参数 (负离子模式)

敌草隆	0.00	组 1	231.0 233.0 q	130 130	2
利谷隆	15.15	组 2	247.0 249.0 q	115 115	2

*q 定性离子

SIM 设定参数表列出的选择离子检测 (SIM) 的离子和碰撞诱导解离电压都采用流动注射分析 (FIA) 方法进行了优化。注射含有每种除草剂 10 mg/L 的标准溶液，采用 150~400 amu 模式进行扫描，碰撞诱导解离电压从 70V 以 5V 的幅度逐渐递增至 150V。

结果

图2、3、4为添加莠去津、异丙隆和敌草隆的自来水样品的选择离子色谱图，浓度均为 $0.1\ \mu\text{g/L}$ 。图5为添加扑草净和特丁净的自来水样品的选择离子色谱图，浓度为 $0.01\ \mu\text{g/L}$ (5 pg柱上)。

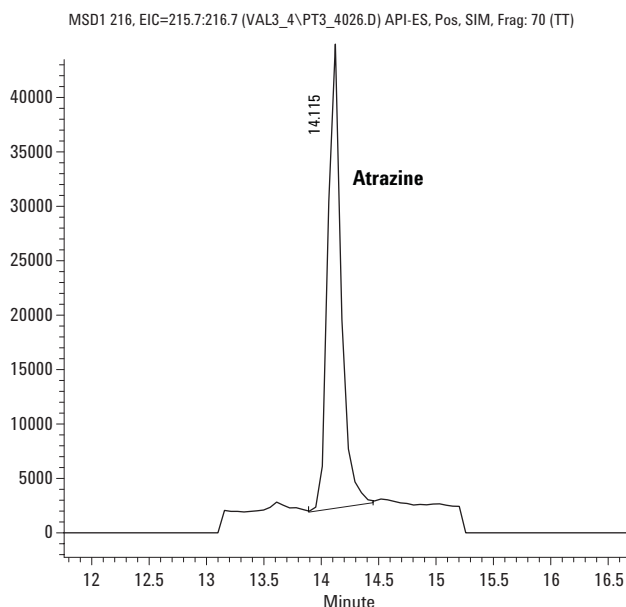


图 2. 添加 $0.1\ \mu\text{g/L}$ 莠去津的自来水样品

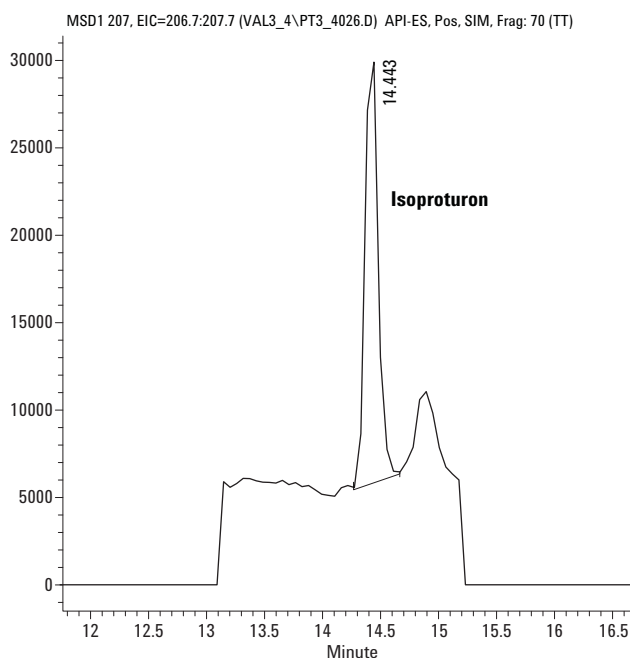


图 3. 添加 $0.1\ \mu\text{g/L}$ 异丙隆的自来水样品

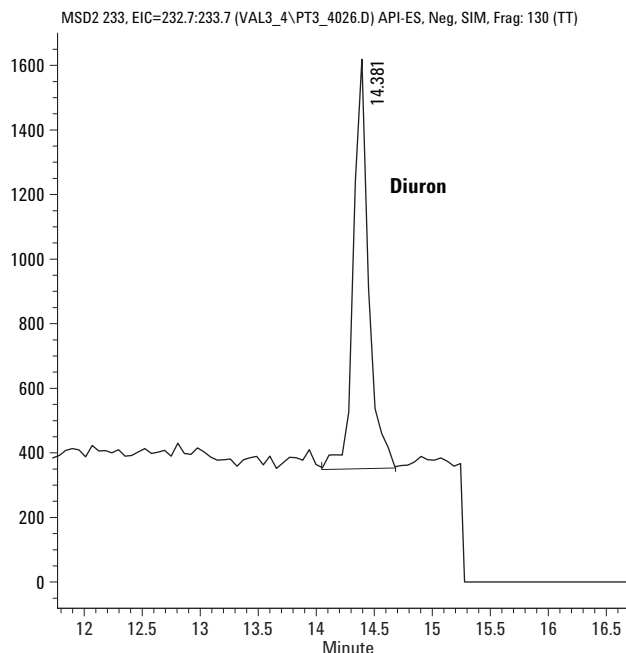


图 4. 添加 $0.1\ \mu\text{g/L}$ 敌草隆的自来水样品

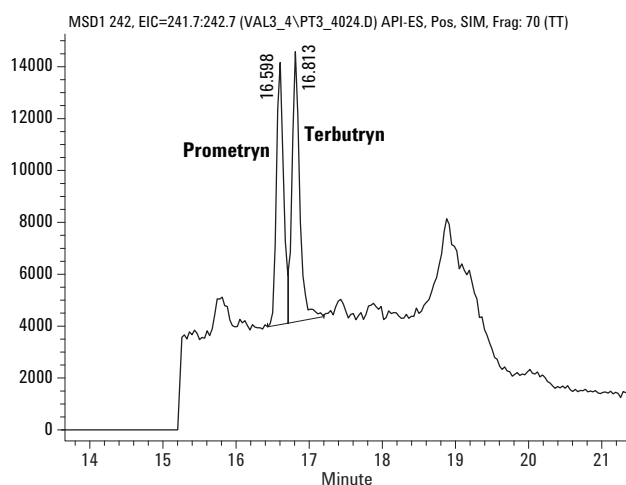


图 5. 添加 $0.01\ \mu\text{g/L}$ 扑草净和特丁净的自来水样品

采用11个批次样品进行了方法的验证。标准品配制了 0.01 , 0.10 与 $0.40\ \mu\text{g/L}$ 三个水平，未经净化的井水添加了 0.01 和 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 两个水平，适于饮用的自来水(源自地表水源)也添加 0.01 和 $0.10\ \mu\text{g/L}$ 两个水平。每批中的所有样品均按随机顺序重复分析两次。

每种除草剂的检出限(LOD)都由添加水平为0.01 $\mu\text{g/L}$ 的样品的批内标准偏差计算得到。井水和饮用水样品的回收率是由添加0.10 $\mu\text{g/L}$ 的值减去添加 0.01 $\mu\text{g/L}$ 的值得到，因此回收率值是基于0.09 $\mu\text{g/L}$ 得到的。表3列出了方法的性能数据。

表 3. 方法的性能数据

化合物	未经净化的井水		经过处理的饮用水		检出限 ($\mu\text{g/L}$)
	%回收率	%RSD	%回收率	%RSD	
苯噻草酮	101.0	4.9	101.5	3.8	0.0039
氯草敏	99.4	6.7	98.4	4.1	0.0055
灭草隆	102.1	4.7	98.4	4.9	0.0038
双酰草胺	100.6	6.4	96.4	6.2	0.0054
西玛津	101.7	5.1	98.2	4.0	0.0049
氰草津	99.5	4.2	99.3	5.3	0.0073
绿麦隆	99.2	5.3	99.3	5.3	0.0044
莠去津	99.1	3.4	97.0	3.3	0.0020
敌草隆	100.8	4.6	97.7	3.8	0.0042
异丙隆	100.8	4.3	98.5	4.9	0.0037
利谷隆	102.5	5.1	99.9	3.1	0.0075
扑灭津	101.4	5.0	100.5	4.3	0.0035
特丁津	100.5	6.3	99.5	3.8	0.0038
草达津	102.5	5.4	100.5	4.3	0.0043
扑草净	102.0	4.8	101.1	4.5	0.0045
特丁净	102.3	6.0	100.8	4.0	0.0054

校正曲线采用0.1, 0.3 和0.5 $\mu\text{g/L}$ 三个校正水平得到。校正曲线采用二次曲线拟合并强制通过原点。本实验中检测的所有除草剂得到的相关系数均 ≥ 0.999 。图6为一个典型的校正曲线。

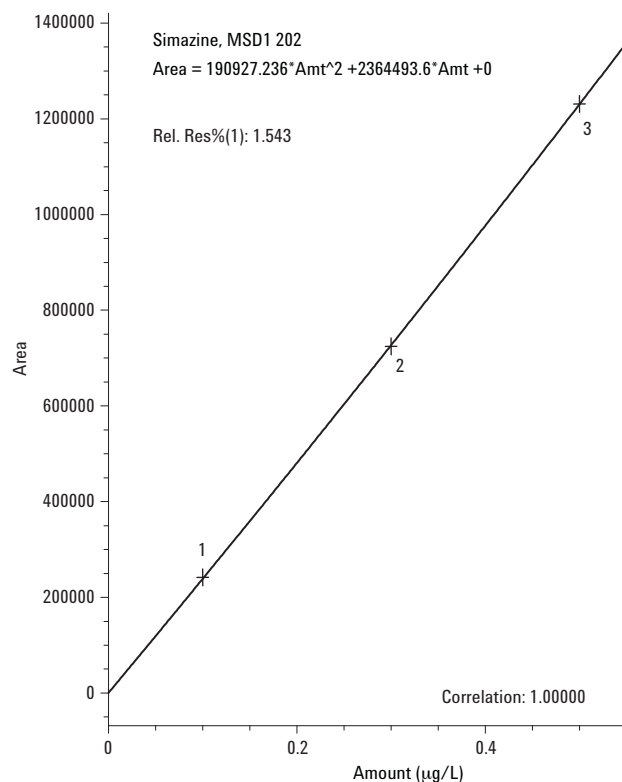


图6. 校正曲线

结论

上述数据说明本方法可以简便地同时对16种除草剂在水中的残留进行定量分析，直接进样500 μL 液体样品，不需要采用离线预浓缩步骤。通过预柱完成了待测化合物的在线捕集，该方法中基质水样直接流入废液瓶。方法的标准偏差、偏差、回收率和总误差均符合饮用水监察部门(DWI)规定的要求。

参考文献

1. 饮用水和地下水中苯基脲类和三嗪类除草剂的LC/MS选择离子检测技术的有效分析方法。安捷伦科技 5988-8595EN www.agilent.com/chem。

如需详细信息

有关我们的产品和服务的更多信息，请查询我们的网站：www.agilent.com/chem。

安捷伦科技公司对本文中可能有的错误，或与装置、性能即材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本文内容如有变动，恕不另行通知。

安捷伦科技公司©，2004

中国印刷
2004年3月29日
5989-0813CHCN



Agilent Technologies