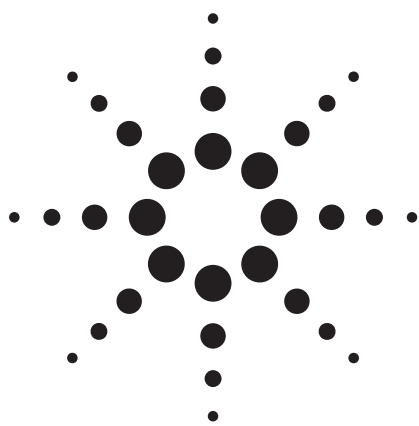




采用液相色谱-串联质谱法对土壤中的氯代酸类除草剂进行定量分析

应用简报

环境

作者

Chin-Kai Meng

安捷伦科技

2850 Centerville Road

Wilmington, DE 19808-1601

美国

摘要

在不经任何衍生化的情况下，对柱上 pg 水平的氯代酸类除草剂进行液相色谱串联质谱（LC/MS/MS）分析。所有目标分析物从柱上量极低的 pg 到 ng 级水平，均呈现良好的线性关系。

前言

氯代酸类除草剂广泛用于草坪和粮食作物种植中阔叶杂草的去除。由于其应用甚广，所以因其流失而造成的水体和土壤等环境污染也成为人们密切关注的问题。

气相色谱（GC）和/或质谱（MS）的传统分析方法需要对分析物进行衍生。将液相色谱与负离子模式下的电喷雾离子化（ESI）联用，无需衍生即可对这些除草剂进行分析。串联质谱作中的多反应监测操作中的多反应监测（MRM）模式可实现低至 pg 级的检测限。

本文所述的方法是根据位于蒙大拿州波兹曼市的蒙大拿农业局颁布的样品制备过程及其标准品建立的。

实验部分

标准溶液和样品制备

用甲醇制备 200 ppm 浓度的各分析物贮备液。精密量取适量单个标准贮备液并混合，制备加标土壤样品和校准标准液。本研究使用的工作溶液中各分析物的浓度见表 1。

表 1. 甲醇溶液中酸性除草剂混合标样

二氯吡啶酸	5930 (pg/μL)	3,6-二氯-2-吡啶羧酸
毒莠定	1800	4-氨基-3,5,6-三氯吡啶羧酸
麦草畏	8200	3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸
2,4-D	1740	2,4-二氯苯氧乙酸
MCPA	5480	2-甲基-4-氯苯氧乙酸
定草酯	1240	[(3,5,6-三氯-2-吡啶)氧]乙酸
2,4-DP	1410	2,4-二氯苯氧丙酸或滴丙酸
MCPP	2710	2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸
2,4-DB	6900	2,4-二氯苯氧丁酸



Agilent Technologies

样品提取和净化过程如下。

仪器

样品提取过程

- 1. 称取土壤 20 ± 0.1 g
- 2. 向每份样品中加入 50 mL 含 0.5N KOH 的 10% KCl 提取溶液。振摇使其充分混合
- 3. 将样品置于沸水浴中加热 15 min
- 4. 将样品置于水平摇床中振荡 15 min
- 5. 将样品以 1200-1500 rpm 的速度离心 15 min
- 6. 将 3.0 mL 上清液转移到 13 mL 锥形离心管中，加入 150 µL 12 N 硫酸
- 7. 涡旋并确证 pH < 1.5。如果 pH 值不低于 1.5，再加入一些酸溶液

样品净化过程

- 1. 在酸性提取物中加入 2 mL 氯仿
- 2. 涡旋 30 s 并以 3000 rpm 的速度离心 2 min
- 3. 移取下面的氯仿层置另一离心管中。重复操作上述三个步骤两次
- 4. 蒸干氯仿提取物
- 5. 立即加入 4.0 mL HPLC-级水，短暂涡旋后超声 5 min，再短暂涡旋一次。将样品液装入自动进样器样品瓶中

请浏览参考文献 1 了解样品制备的更多详细信息。

液相色谱:	1200 液相色谱	
色谱柱:	ZORBAX Extend-C18, RRHT, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 µm	
柱温:	60 °C	
流动相:	A: 0.04% 乙酸溶液	
	B: 乙腈 (ACN)	
流速:	0.3 mL/min	
进样体积:	1.0 µL	
梯度程序:	时间 (min)	%B
	0	0
	1	40
	2	52
	3	60
	4	100
	8	100
	9	0
质谱:	G6410A QQQ	
离子化模式:	ESI (-)	
质量范围:	120 to 400 amu	
毛细管电压:	3500 V	
雾化器压力:	40 psi	
干燥气流速:	9 L/min	
干燥气温度:	200 °C	
截取锥电压:	35 V	

MRM 参数见表 2。

表 2. MRM 的方法参数

名称	保留时间	分子量	定量离子	定性离子	碎裂电压	碰撞池电压	驻留时间	时间段
二氯吡啶酸	3.47	191	190 > 146	192 > 148	80	5	70	1
毒莠定	3.69	240	239 > 195	241 > 197	80	5	70	1
麦草畏	4.31	220	219 > 175	219 > 145	60	0	150	2
2,4-D	5.02	220	219 > 161	221 > 163	80	15	25	3
MCPA	5.09	200	199 > 141	201 > 143	100	10	25	3
定草酯	5.26	255	254 > 196	256 > 198	80	10	25	3
2,4-DP	5.42	234	233 > 161	235 > 163	80	5	25	3
MCPP	5.46	214	213 > 141	215 > 143	100	10	25	3
2,4-DB	5.66	248	247 > 161	249 > 163	80	10	25	3

由于这些分析物在工作溶液（表 1）中的浓度不同，故将麦草畏的浓度选做“浓度水平”，见表 3。

表 3. 本研究中使用的浓度水平 (8000-10 pg/μL)

溶液浓度水平	8000	800	400	200	80	40	20	10
二氯吡啶酸	5930	593	296.5	148.2	59.3	29.7	14.8	7.4
毒莠定	1800	180	90	45	18	9.0	4.5	2.3
麦草畏	8200	820	410	205	82	41.0	20.5	10.3
2,4-D	1740	174	87	43.5	17.4	8.7	4.4	2.2
MCPA	5480	548	274	137	54.8	27.4	13.7	6.9
定草酯	1240	124	62	31	12.4	6.2	3.1	1.6
2,4-DP	1410	141	70.5	35.2	14.1	7.1	3.5	1.8
MCPD	2710	271	135.5	67.7	27.1	13.6	6.8	3.4
2,4-DB	6900	690	345	172.5	69	34.5	17.3	8.6

例如，浓度水平为 8000 的是工作液原浓度，浓度水平为 20 的是工作液 1：400 的稀释液。

结果与讨论

图 1 展示了这九种除草剂 MRM 分析的重叠色谱图。运行时间少于 6 min。使用一根 1.8 μm 填料的色谱柱分析，这些分析物的峰宽在 0.1-0.2 min 范围内。较窄的峰宽有助于获得更高的信噪比。

这九种除草剂在柱上量 1.6-10.3 pg 范围内的 MRM 结果见图 2。

如表 3 所示，各农药线性范围（柱上量分别 10、20、40、80、200、400、800 和 8000 pg 时）与麦草畏的浓度类似。

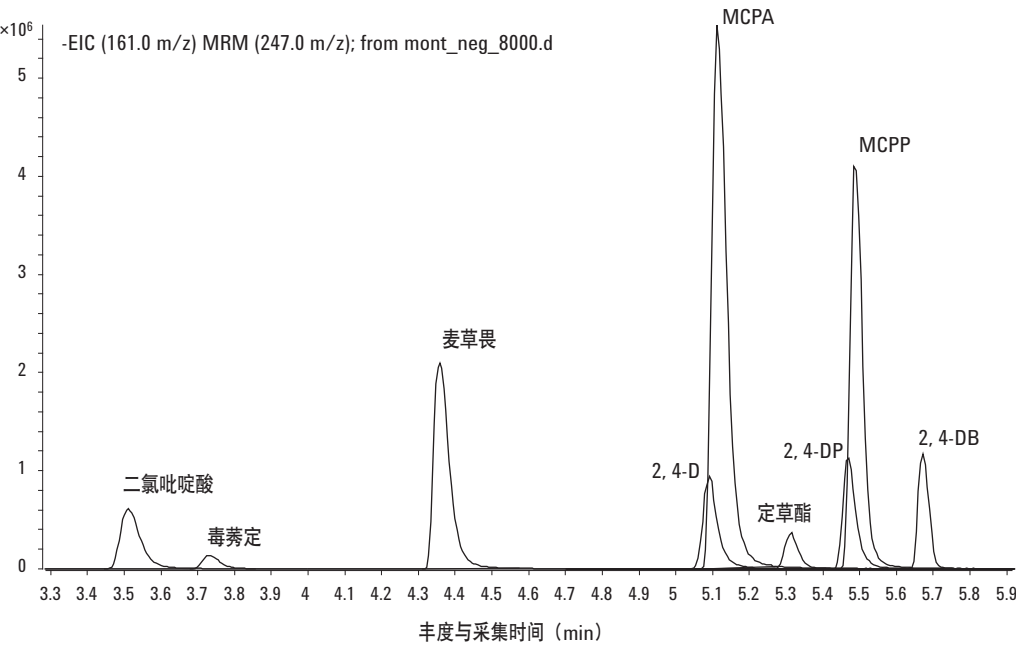


图 1. 九种目标除草剂 MRM 分析的叠加色谱图

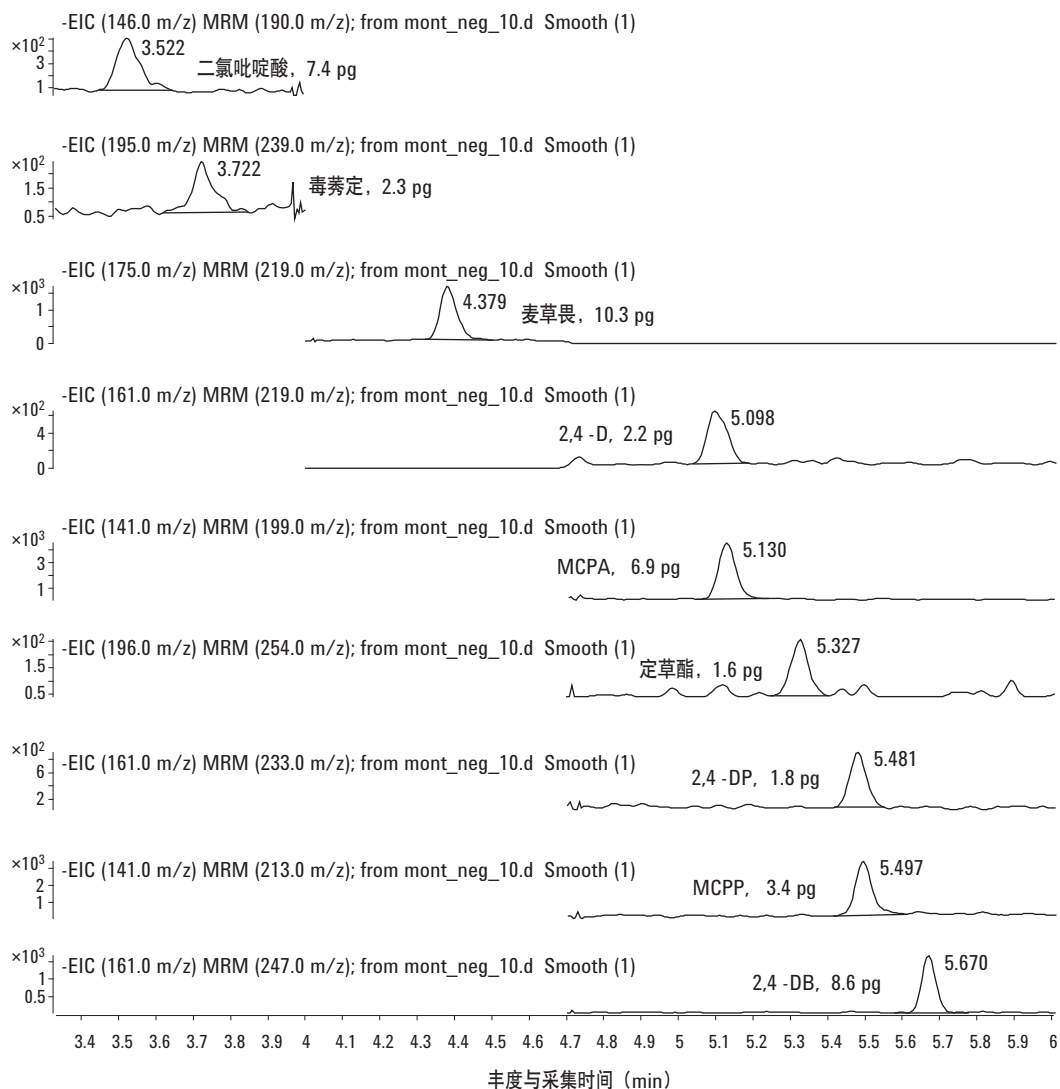


图 2. MRM 结果

因此，定草酯相应的柱上量是：1.6、3.1、6.2、12.4、31、62、124 和 1240 pg。所用校准模型均为包括原点不加权重的线性模型。所有分析物均呈现良好的线性关系。

在重复性实验中，连续七次进样浓度水平为 40 的溶液（表 4）1 μL 进行分析并计算其相对标准偏差（RSD）。在这种低浓度水平下，所有分析物的相对标准偏差均在 15% 以下，其中大多数不超过 9%。

对三种不同的基质进行基质效应评价。取除草剂标准品对水体和土壤提取物加标（将 50 μL 浓度为 400 水平的标准液加到 950 μL 水、淤泥、泥土或泥沙中）。最终的分析物浓度相当于浓度水平为 20 的溶液（表 3）。

表 4. 线性（10-8000 $\text{pg}/\mu\text{L}$ ）和重复性

化合物	R^2 （线性拟合系数，包括原点）	重复性，%RSD（n=7）	柱上量
二氯吡啶酸	0.9995	3.5	29.7 pg
毒莠定	0.9991	13.1	9.0
麦草畏	0.9999	2.4	41.0
2,4-D	0.9998	6.5	8.7
MCPA	0.9999	2.2	27.4
定草酯	0.9993	11.9	6.2
2,4-DP	0.9998	4.5	7.1
MCPP	0.9999	5.0	13.6
2,4-DB	0.9973	8.4	34.5

表 5 展示了在三种基质中八次连续进样 1 μL 浓度水平为 20 的样品溶液的相对标准偏差，每种分析物的柱上量均低于 20 pg 。如预期所料，较低绝对响应的分析物有较高的相对标准偏差值。

表 5. 柱上量低于 20 pg 的各分析物在三种基质中连续进样八次的相对标准偏差

	泥土	泥沙	淤泥	柱上
定草酯	27	22	22	3.1 pg
MCPP	6	5	7	6.8
MCPA	2	6	5	13.7
二氯吡啶酸	14	15	13	14.8
2,4-DP	9	8	13	3.5
2,4-DB	9	3	9	17.3
2,4-D	11	14	13	4.4

除了定草酯的相对标准偏差大于 20% 外，其它所有分析物在三种基质中响应重复性的相对标准偏差均低于 15%。

对水和其它基质中小于等于 20 pg 分析物的响应的比较可参见图 3。所列每种基质的响应系连续八次进样的平均值。图 3 对比了水和其它三种基质的相对标准偏差。一般情况下，除了 2,4-D 因淤泥基质响应较高使其相对标准偏差接近 10% 以外，水及其它不同基质响应对其余所有分析物的影响均小于 5%。这表明本文方法基本不受泥土、泥沙和淤泥等基质的干扰。

结论

使用液相色谱-串联质谱能够在无需衍生的条件下即实现柱上 pg 级氯代酸类除草剂的分析。柱上量小于 40 pg 时，连续七次进样 1 μL 重复性的相对标准偏差低于 15%。所有分析物从柱上极低的 pg 到 ng 级水平，均呈现了良好的线性关系。

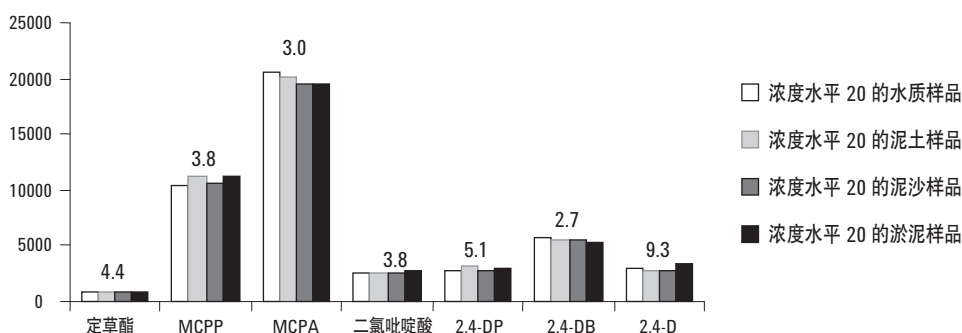


图 3. 比较分析物在水质和土壤提取物基质中的相对标准偏差

除了 2,4-D 因淤泥而得到较高的响应外，柱上量 20 pg 的其它分析物在所选择评价基质中响应的相对标准偏差与其水溶液相当（相对标准偏差约为 5%）。

致谢

衷心感谢蒙大拿农业部的 Heidi Hickes 女士和 Angela Schaner 女士所给予的有价值的讨论、样品制备过程和本研究所用的样品！

参考文献

1. “Determination of Chlorinated Acid Herbicides in Soils by Liquid Chromatography-Electrospray/Mass Spectrometry/Mass Spectrometry,” by Angela Schaner and Laura Luckey, Revision 2, April 2, 2004. Montana Department of Agriculture, Laboratory Bureau, McCall Hall, Montana State University, Bozeman, MT 59717.

更多信息

如需了解更多有关我们产品和服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本资料可能存在的错误，或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明及技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2006

2006 年 7 月 25 日，中国印刷

5989- 5246CHCN



Agilent Technologies