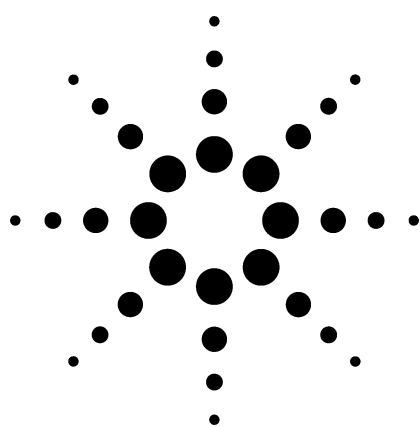




固相萃取和液相色谱/质谱/质谱在正离子和负离子模式下检测水中的农药残留

应用文摘

环境分析

作者

Chin-Kai Meng
Agilent Technologies
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

Stephen L. Werner and Edward T. Furlong
National Water Quality Laboratory
U.S. Geological Survey
PO Box 25046, MS 407, Building 95, Denver Federal Center
Denver, CO 80225
USA

摘要

使用固相萃取和液相/质谱/质谱，在正/负离子模式下，分别分析了46个和14个农药化合物。无需衍生化，就达到pg水平的分析灵敏度。对于所有的化合物，在5 pg-1 ng的样品量范围内具有很好的线性。

前言

为了监测地下水和地表水中微量的农药残留化合物，需要建立快速有效的样品制备和分析方法以满足上述要求。在1996年，美国地质调查局国家水质量实验室（NWQL）建立了利用活性炭固相萃取柱和液相色谱检测极性农药化合物的方法[1]。

后来，又建立了液相色谱/质谱方法以提高分析灵敏度和选择性。这个方法对于农药及其代谢物的定量限可至10 ng/L。

使用液质的多反应监测模式，可以大大消除来自样品的干扰和基质对信号响应的影响，因此可以获得更低的检测限，更高的确认度。在本应用中，利用固相萃取和液相色谱/质谱/质谱技术在正离子模式和负离子模式下，分别分析46个和11个农药化合物。

实验

样品制备步骤

有关样品制备更详细的信息可以参见参考文献1

1. 使用0.7微米的玻璃纤维滤膜，在现场或是实验室将水样过滤
2. 以20 ml/min的流速，将1升水样通过Carbopak-B固相萃取柱，其填料是500毫克的活性炭吸附剂。
3. 先用1.5毫升的甲醇，然后再用13毫升的用含0.2%的三氟乙酸酐的80:20的二氯甲烷：甲醇混合液将吸附化合物洗脱出来。
4. 将两部分流出液吹至近干，然后合并。最后定容至1毫升。



Agilent Technologies

校正标样

分别将正离子模式或负离子模式下分析的储备液稀释至1至10倍，以制备校正标准溶液。七点校正溶液的浓度分别是5、10、50、100、200、500和1000pg/μL (ppb)。

仪器条件

正离子模式			负离子模式		
液相色谱:	1200 LC		液相色谱:	1200 LC	
色谱柱:	ZORBAX Extend-C-18, RRHT, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm		色谱柱:	ZORBAX Extend-C-18, RRHT, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm	
柱温:	40 °C		柱温:	60 °C	
流动相:	A: 0.1%甲酸水溶液, 用氨水将pH值调至5.5 B: 乙腈		流动相:	A: 0.04%乙酸水溶液 B: 乙腈	
流速:	0.3 mL/min		流速:	0.3 mL/min	
梯度:	时间	%B	梯度:	时间	%B
	0	0		0	0
	15	100		1	40
	20	100		2	52
	21.5	0		3	60
进样体积:	1.0微升			4	100
				8	100
质谱:	G6410A三重串联四极质谱			9	0
离子化模式:	电喷雾正离子模式		进样体积:	1.0微升	
质量范围:	100–500 amu				
扫描时间:	300 ms		质谱:	G6410A三重串联四极质谱	
毛细管电压:	3500 V		离子化模式:	电喷雾负离子模式	
雾化器压力:	40 psi		质量范围:	120–400 amu	
干燥气流速:	9 L/min		扫描时间:	300 ms	
干燥气温度:	350 °C		毛细管电压:	3500 V	
锥孔电压:	35 V		雾化器压力:	40 psi	
			干燥气流速:	9 L/min	
			干燥气温度:	200 °C	
			锥孔电压:	35 V	

多反应监测（MRM）参数列于表1和2中。

表 1. 正离子模式下，多反应监测采集的参数

化合物	保留时间	母离子	定量离子	确认离子	CID能量	驻留时间	分组
3 (4-氯苯基) 尿素	8.05	185	128	93	10	30	4
3-羰基-呋喃丹	8.24	236	179	151	10	30	4
3-羟基-呋喃丹	6.90	238	163	181	10	40	3
涕天威	8.20	116	89	70	5	30	4
涕天威砒	5.52	223	76	86	5	50	2
涕天威亚砒	4.99	207	89	132	5	150	1
阿特拉津	9.86	216	174	96	20	40	5
恶虫威	9.32	224	167	109	5	40	5
苯菌灵	6.61	192	160	132	30	40	3
苄嘧磺隆	10.86	411	149	182	15	60	7
除草定	8.44	261	205	162	20	30	4
咖啡因	5.48	195	138	110	15	50	2
西维因	9.69	202	145	127	15	40	5
呋喃丹	9.36	222	165	123	10	40	5
氯嘧磺隆	11.57	415	186	213	10	60	8
草灭特	14.52	216	83	154	15	60	8
去乙基阿特拉津	7.06	188	146	79	15	40	3
去丙基阿特拉津	5.94	174	68	104	30	50	2
去乙基, 丙基阿特拉津	1.76	142	86	57	15	150	1
双苯酰草胺	10.82	240	134	167	20	60	7
敌草隆	10.02	233	72	160	20	75	6
非草隆	6.90	165	72	92	15	40	3
唑嘧磺草胺	7.49	326	129	262	20	30	4
伏草隆	9.70	233	72	168	20	40	5
羟基-阿特拉津	6.82	198	156	114	20	40	3
咪唑喹啉酸	7.68	312	267	252	20	30	4
咪唑乙酸	6.99	290	177	69	30	40	3
吡虫啉	7.01	256	175	209	15	40	3
利谷隆	11.45	249	160	182	15	60	7
甲霜灵 (Apron)	10.15	280	220	192	10	75	6
灭虫威	11.28	226	169	121	5	60	7
灭多虫	5.77	163	88	106	5	50	2
甲磺隆	8.43	382	167	199	15	30	4
草不隆	12.99	275	57	88	20	60	8
烟嘧磺隆 (Apronaccet)	7.97	411	182	213	15	30	4
达草灭	10.51	304	284	160	30	75	6
黄草消	12.58	347	288	305	10	60	8
草氨酰	5.59	237	72	90	10	50	2
苯胺灵	10.68	138	120	92	10	75	6
丙环唑 (til)	12.89	342	156	69	20	60	8
残杀威	9.26	210	111	168	5	40	5
环草隆	11.12	233	137	94	15	60	7
环草隆异构体	11.28	233	137	94	15	60	7
甲嘧磺隆, 甲酯	9.25	365	150	199	15	40	5
丁噻隆	8.14	229	127	116	15	30	4
特草定	8.69	161	144	88	15	30	4

表2. 负离子模式下，多反应监测采集的参数

化合物	保留时间	分子量	定量离子	定性离子	锥孔电压	CID电压	驻留时间	分组
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 > 198	80	5	70	1
麦草畏	4.31	220	219 > 175	219 > 145	60	0	50	2
DCPA	4.49	330	273 > 215	271 > 213	100	5	50	2
苯达松	4.69	240	239 > 132	239 > 197	120	25	50	2
2, 4-D	5.02	220	219 > 161	221 > 163	80	15	25	3
溴苯腈	5.06	275	274 > 79	274 > 81	120	25	25	3
二甲四氯	5.09	200	199 > 141	201 > 143	100	10	25	3
三氯吡氧乙酸	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
2, 4-DB	5.66	248	247 > 161	249 > 163	80	10	40	4
三氯吡氧乙酸	5.70	228	227 > 141	229 > 143	80	5	40	4
三氟羧酸酯	5.89	361	360 > 316	360 > 286	60	5	40	4
硝丁酚	6.50	240	239 > 193	239 > 163	120	25	40	4

结果与讨论

图1显示了正离子模式下的液-质分析的总离子流图 (TIC)。如图所示，对于46个化合物，其总的分析时

间小于15分钟。使用1.8微米粒径的色谱柱，每个峰的峰宽只有0.1分钟。更窄的峰宽有利于提高信噪比。负离子模式下的11个农药的总分析时间小于7分钟，见图2。

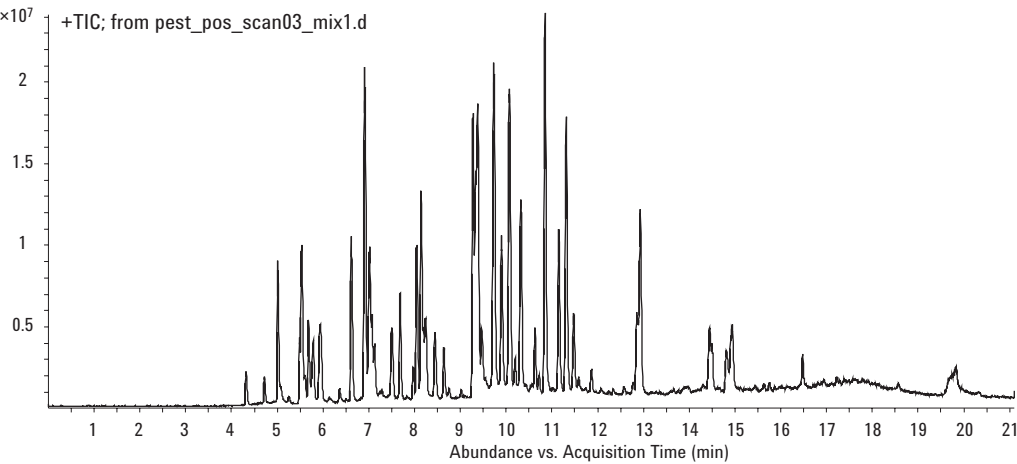


图1. 正离子模式下，46个农药分析的总离子流图

一些化合物，如麦草畏，MCPB和2, 4-DB对干燥气的温度敏感。较高的干燥气温度（350 °C）会降低母离子的响应强度。

因此，在负离子模式，干燥气的温度设定在200度。图3显示了所有14个农药（每个化合物的柱上进样量为5皮克）的多反应监测（MRM）的重叠离子流图。

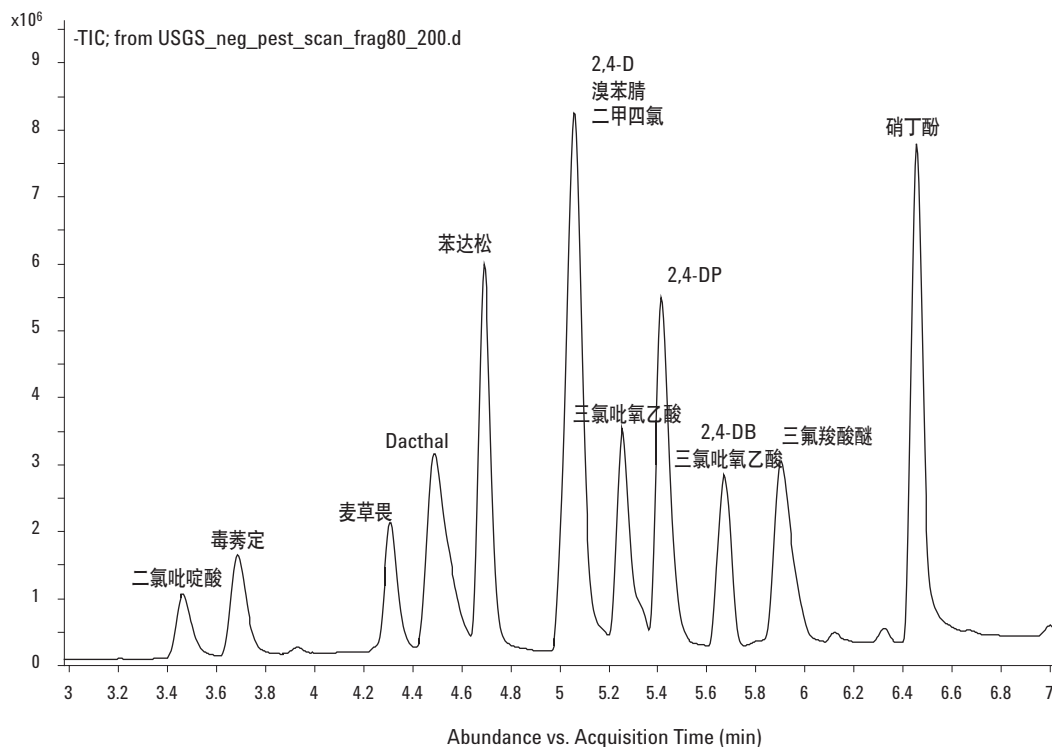


图2. 在负离子模式下14个农药总离子流图

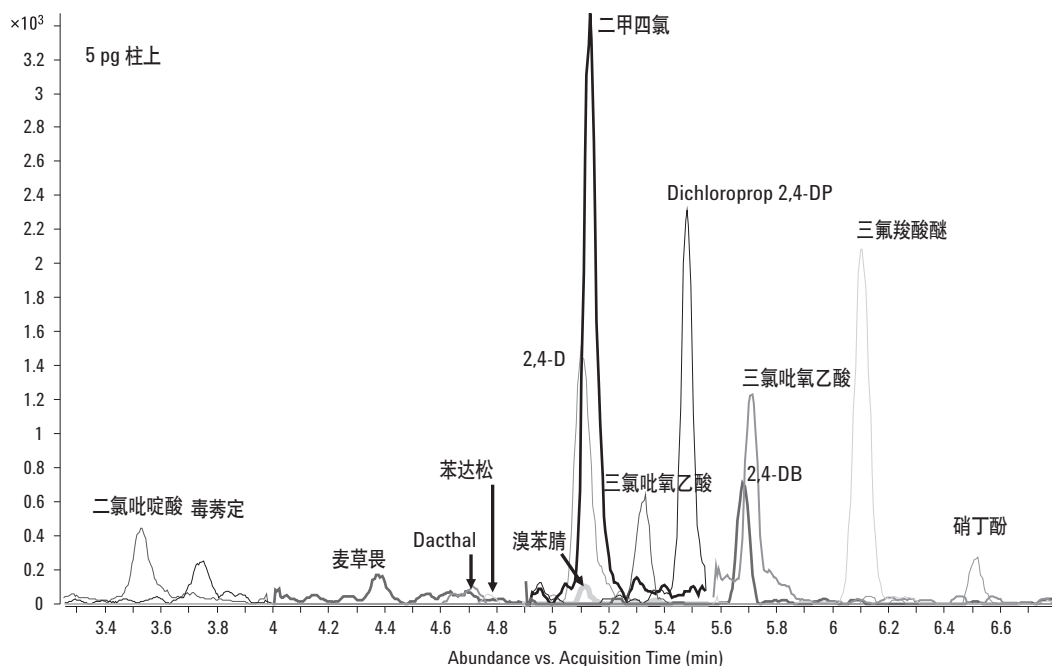


图3. 14个农药的多反应监测（MRM）的重叠离子流图

表3是14个农药在浓度是5、10、50、100、200、500和1000pg柱上进样量范围的线性结果。校正曲线是用线性包括原点的模式计算的。所有14个化合物都显示了很好的线性。

更多的信息：

如需了解我们产品和服务更多的信息，请浏览我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

表3. Pesticide linearity: 5, 10, 50, 100, 200, 500, 1,000 pg on column

化合物	R ² (线性拟合, 过原点, 不计权重)
二氯吡啶酸	0.9976
毒莠定	0.9993
麦草畏	0.9975
DCPA	0.9994
苯达松	0.9975
2, 4-D	0.9990
溴苯腈	0.9999
二甲四氯	0.9980
三氯吡氧乙酸	0.9990
2, 4-DP	0.9948
2, 4-DB	0.9887
三氯吡氧乙酸	0.9847
三氟羧酸酯	0.9969
硝丁酚	0.9905

结论

使用固相萃取和液相色谱/质谱/质谱，在正/负离子模式下，分别分析了46个和14个农药化合物而无需衍生化。分析灵敏度可达到pg水平的分析灵敏度。对于所有的化合物，在5pg-1ng的样品量范围内具有很好的线性。

参考文献

1. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4134, <http://nwql.usgs.gov/Public/pubs/WRIR01-4134.html>

安捷伦对使用本材料引起的事故或有关损害不负责任。

本出版物的信息，说明和技术指标如有变更，恕不另行通知

© 安捷伦科技版权所有。2006

中国印刷

2006年7月25日

5989-5320CHCN



Agilent Technologies