

Agilent 6410BA 三重串联四极杆液质联用 柱上直接进水样法测定饮用水和环境样品 中选定的除草剂达到了预期规定的灵敏度

应用报告

环境

作者

Neil Cullum
Anglian Water Services Laboratory
Huntingdon
Cambridgeshire
United Kingdom

Paul Stephens
Agilent Technologies UK Ltd.
Winnersh
Berkshire
United Kingdom

Dr Peter J. W. Stone
Agilent Technologies Inc.
Stevens Creek Boulevard
Santa Clara, CA, 95051
USA

摘要

本应用介绍了采用柱上直接进水样法对含某些基质的未经预处理的环境水样中 20 种选定除草剂进行了分析。结果表明，其分析灵敏度完全能满足英国饮用水标准的要求。20 种除草剂的实验结果精密度在 2.2 - 7.0%，样品回收率在 90.2 - 104.7% 之间。所有化合物的检测限都小于 10 ng/L (10 ppt)。



Agilent Technologies

前言

目前主要有几种样品制备/分离方法测定水样中的除草剂，典型的是固相萃取-液质联用法，甚至是采用在线样品富集的液质联用分析法 [1]。固相萃取法耗费时间，将会增加消耗品成本以及人工带来的附加成本。在线富集法也一样会增加消耗品的成本，需要购买额外硬件，如开关阀和附加液相色谱泵。利用安捷伦经济实用、可靠而灵敏的 6410BA 三重串联四极杆液质联用仪，现在只

要通过直接进水样到分析柱（最大进样量为 100 μL ）上，就可以达到预期规定的灵敏度。

本应用的目的是介绍一种可靠耐用的分析方法，检测饮用水和环境水中 20 种除草剂，具有精密度 < 12.5%，回收率为 90 至 110% 及所有化合物的检测限为 < 10 ng/L (10 ppt) 的性能指标。

本方法介绍了通过直接进水样方式分析不同水质中 20 种酸性、中性和碱性除草剂的分析方法。总结了全部确认数据。

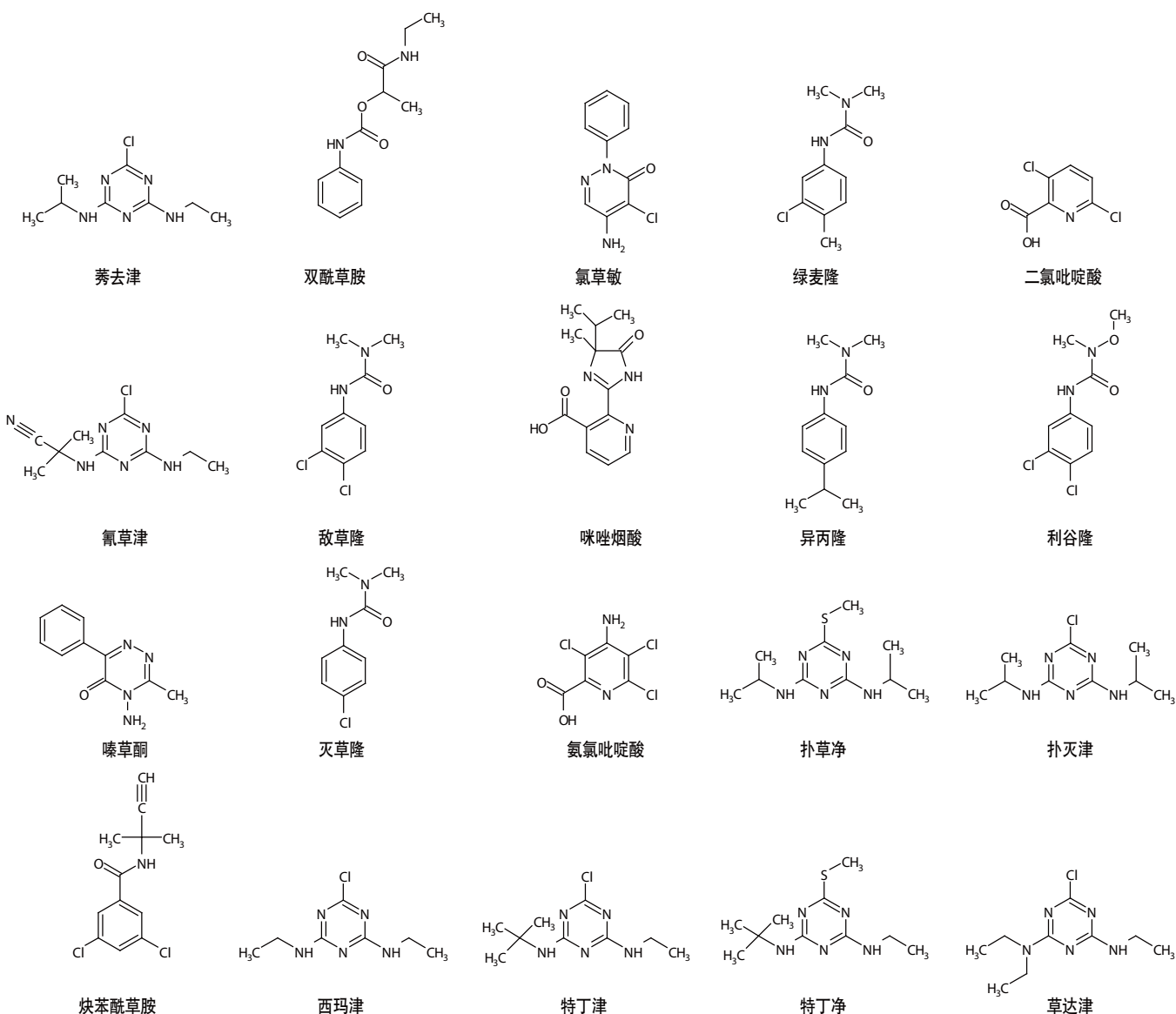


图 1. 中性、酸性和碱性除草剂的结构图

实验部分

本实验是在带 hotbox 升级包的安捷伦 6410BA 三重串联四极杆质谱仪连接 Agilent 1200 系列液相色谱系统上进行的。液相色谱包括二元泵 G1312B)、在线真空脱气机(G1379B)、自动液体进样器(G1367C)、柱温箱组件(G1316B)和 MassHunter 质谱数据系统。hotbox 高灵敏度升级包(G2573A)，包括一个带控制器的分子涡轮泵和用于碰撞反应池可更换的入口和出口透镜组。

样品前处理

几乎不需要任何样品处理，只要将标准品溶液和样品酸化即可。利用 0.1%的甲酸（做为 PH 调节剂）进行样品和标准溶液酸化。

仪器参数

液相色谱条件

色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C18, 2.1 × 100 mm
1.8 μm 70 °C 恒温

流动相: A: 0.1% 甲酸溶于液相色谱级水溶液
B: 甲醇

梯度:	时间 (分钟)	A (%)	B (%)	流速 (mL/min)
	初始	95	5	0.3
	0.5	95	5	0.3
	1.0	80	20	0.3
	20.0	20	80	0.3
	20.1	95	5	0.3

进样量: 100 μL
总分析时间: 26.0 分钟

QQQ 质谱参数

离子源参数

大气压-电喷雾离子源: 正离子模式
干燥气温度和流速: 300 °C, 10 L/min
雾化气压力: 40 psi
毛细管电压: 3000 V
碰撞电压: 见表 1
MRM 参数: 见表 1

MRM 参数

表 1. 每个除草剂的 MRM 转换

时间编程	时间 (分钟)	Delta EMV (V)	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞诱导解离电压 (V)	碰撞能量 (V)	离子驻留时间 (msec)
2	0.2	600	二氯吡啶酸	192.0	146.2	75	19	400
			二氯吡啶酸	192.0	174.2 (q)*	75	6	100
3	6.4	600	氨基吡啶酸	241.0	223.1	95	9	400
			氨基吡啶酸	241.0	195.0 (q)*	95	18	100
4	7.6	400	苯嗪草酮	203.1	175.1	115	14	90
			苯嗪草酮	203.1	104.1 (q)*	115	22	90
			咪唑烟酸	262.2	234.3	130	14	90
			咪唑烟酸	262.2	217.2 (q)*	130	17	90
			杀草敏	222.1	104.2	135	22	90
			杀草敏	222.1	92.1 (q)*	135	27	90
5	10.0	400	双酰草胺	237.1	192.3	80	2	70
			双酰草胺	237.1	72.2 (q)*	80	22	70
			灭草隆	199.1	72.2	105	16	70
			灭草隆	199.1	126.1 (q)*	105	25	70
			氟草津	241.2	214.2	125	12	70
			氟草津	241.2	104.1 (q)*	125	31	70
			西马津	202.1	132.2	125	16	70
			西马津	202.1	104.1 (q)*	125	27	70
6	14.5	400	绿麦隆	213.1	72.2	110	21	250
			绿麦隆	213.1	140.2 (q)*	110	24	250
7	15.6	400	敌草隆	233.1	72.2	110	22	90
			敌草隆	233.1	160.3 (q)*	110	26	90
			莠去津	216.2	174.2	120	15	90
			莠去津	216.2	104.1 (q)*	120	32	90
			异丙隆	207.2	72.2	110	22	90
			异丙隆	207.2	165.3 (q)*	110	10	90
8	17.0	400	扑草净	242.2	200.3	135	17	30
			扑草净	242.2	158.2 (q)*	135	24	30
			去草净	242.2	186.2	120	17	30
			去草净	242.2	91.2 (q)*	120	30	30
			利谷隆	249.1	182.1	105	18	100
			利谷隆	249.1	160.3 (q)*	105	12	100
			扑灭津	230.2	188.2	125	15	30
			扑灭津	230.2	146.1 (q)*	125	24	30
			特丁津	230.2	174.2	110	15	30
			特丁津	230.2	104.1 (q)*	110	30	30
			炔苯酰草胺	256.1	190.1	95	12	30
			炔苯酰草胺	256.1	173.0 (q)*	95	22	30
9	19.6	400	草达津	230.2	202.2	130	18	250
			草达津	230.2	99.2 (q)*	130	24	250

*(q) = 辅助定量离子

结果与讨论

浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ (500 ppb) 的除草剂的总离子流图见图 2，并且标示出了时间段。

浓度分别为 0.0、0.05、0.10、0.30 和 0.50 $\mu\text{g/L}$ 5 个水平的校正标准品的校正曲线见图 3a 至 3c。

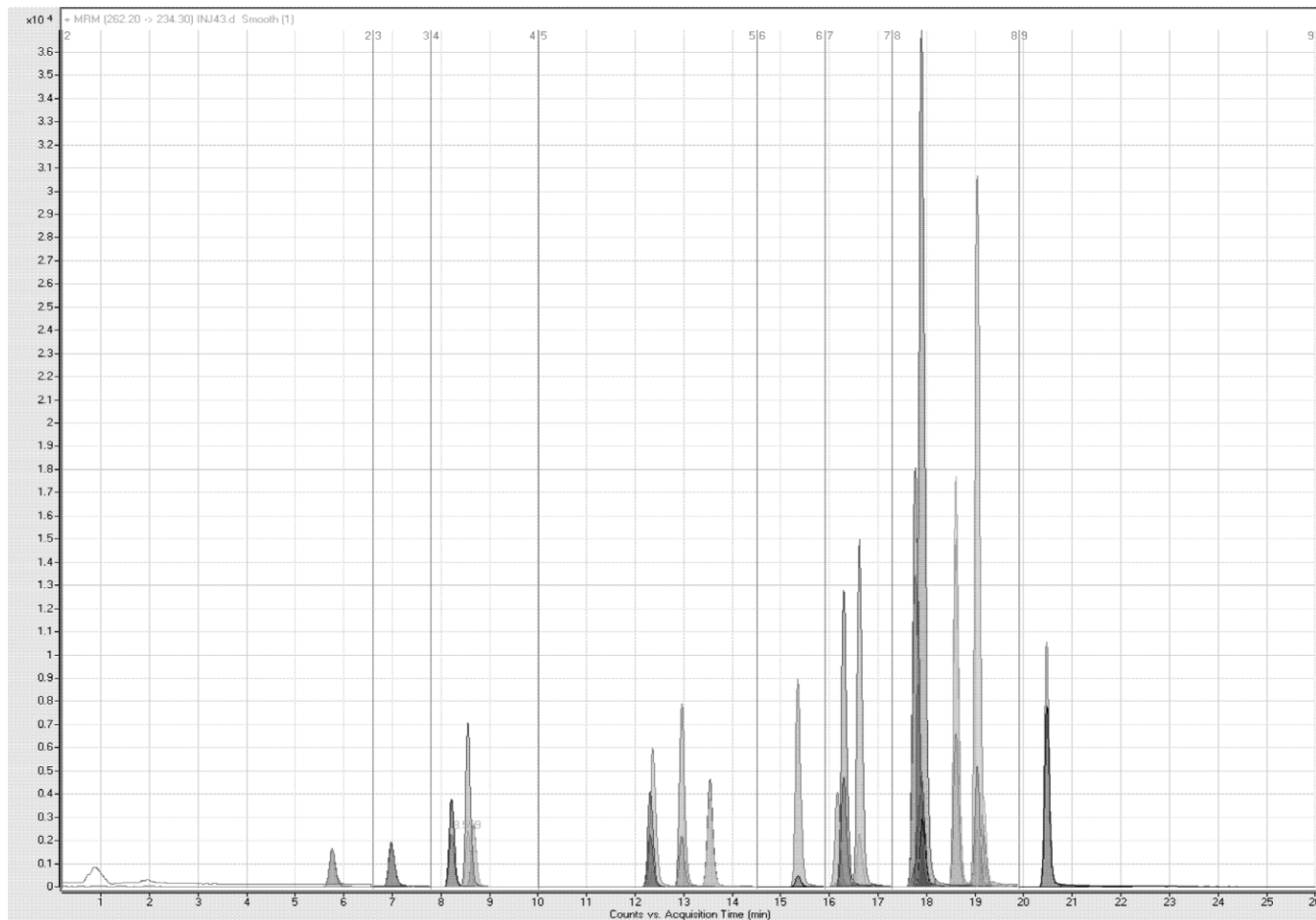


图2. 0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准品的 20 种除草剂的 MRM 叠加总离子流图

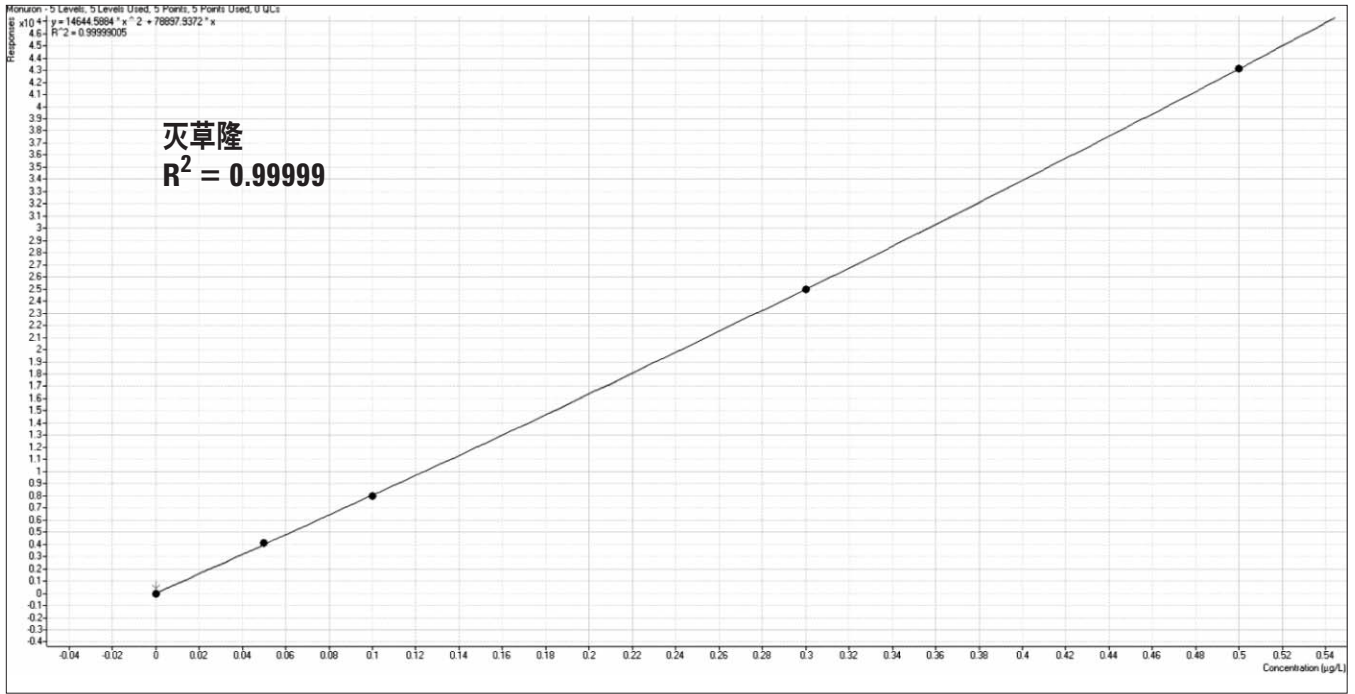


图 3a. 灭草隆的校正曲线

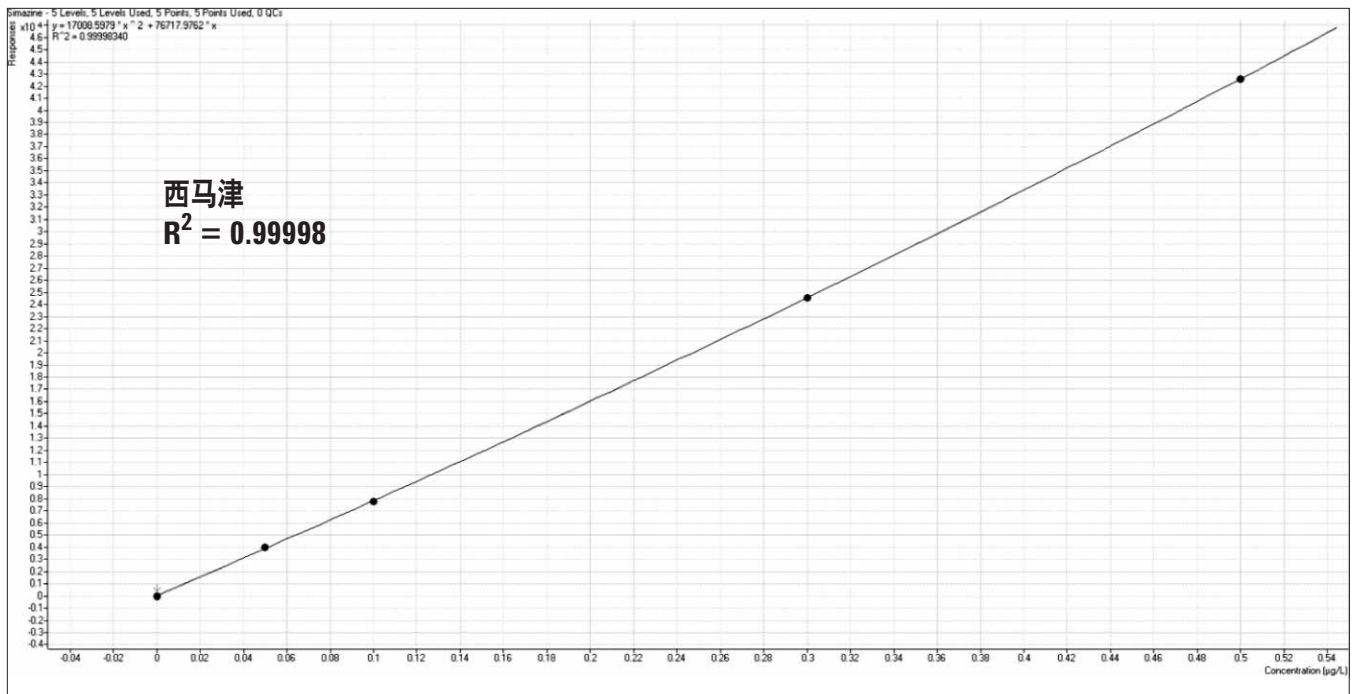


图 3b. 西马津的校正曲线

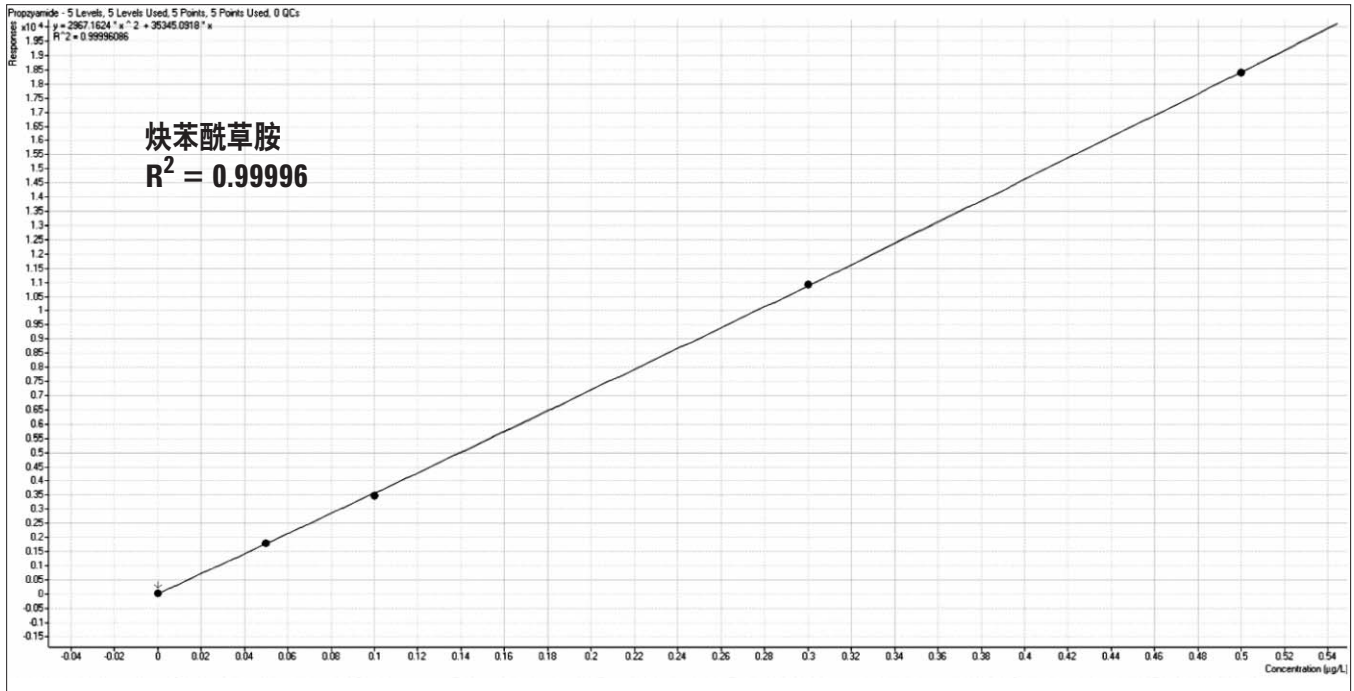


图 3c. 炔苯酰草胺的校正曲线

11 个批次的样品用于分析方法的确认分析。地下水、饮用水（取自地表水）以及河水样品，添加 0.01 µg/L 和 0.10 µg/L 两个浓度水平的除草剂。去离子水添加三个浓度水平（0.01, 0.10, 和 0.40 µg/L）的除草剂。每个批次按随机顺序重复分析两次。每个除草剂的检测限的测定是利用添加浓度为 0.01 µg/L 的去离子水样品，然后根据 5 倍信噪比得到的。回收率的测定是利用地下水、饮用水以及河水添加 0.1 µg/L 的组分而得到的。

实验结果见表 2。

表 2. 确认数据：回收率%，±%RSD 和检测限(LOD)

化合物	%回收率 地下水	%回收率 饮用水	%回收率 河水	检测限 (µg/L)
二氯吡啶酸	100.8 ± 5.7	104.7 ± 5.7	101.4 ± 7.0	0.007
氨基吡啶酸	99.7 ± 4.0	94.2 ± 4.0	94.3 ± 5.5	0.005
苯噻草酮	100.5 ± 4.3	96.2 ± 3.9	97.1 ± 3.4	0.003
咪唑烟酸	101.7 ± 3.4	97.9 ± 3.2	97.3 ± 3.9	0.005
杀草敏	99.7 ± 3.5	93.0 ± 4.5	92.9 ± 4.5	0.004
双酰草胺	98.0 ± 5.2	90.2 ± 4.7	93.8 ± 3.9	0.009
灭草隆	99.8 ± 3.3	92.5 ± 3.8	90.8 ± 3.5	0.005
氟草津	99.4 ± 4.5	91.0 ± 4.5	92.7 ± 3.2	0.004
西马津	100.1 ± 2.9	98.9 ± 2.9	98.2 ± 3.1	0.004
绿麦隆	99.5 ± 3.2	99.9 ± 3.8	99.7 ± 3.7	0.003
敌草隆	98.3 ± 3.7	100.2 ± 5.0	98.9 ± 5.3	0.006
莠去津	99.4 ± 2.2	99.4 ± 2.9	100.5 ± 3.5	0.002
异丙隆	99.1 ± 3.8	99.7 ± 3.7	99.0 ± 3.9	0.003
扑草净	99.7 ± 2.9	100.1 ± 3.0	100.5 ± 3.5	0.003
去草净	99.0 ± 2.9	99.1 ± 3.4	99.7 ± 3.3	0.002
利谷隆	99.3 ± 5.8	100.2 ± 3.3	102.4 ± 6.4	0.003
扑灭津	99.6 ± 3.2	99.9 ± 3.3	99.4 ± 2.9	0.002
特丁津	99.8 ± 3.8	99.0 ± 3.0	100.6 ± 2.9	0.003
炔苯酰草胺	101.4 ± 4.4	99.4 ± 3.3	99.8 ± 3.8	0.004
草达津	99.9 ± 2.8	100.0 ± 2.7	101.0 ± 2.5	0.002
均值	99.7 ± 3.8	97.8 ± 3.7	98.0 ± 4.0	0.004

图 4 为真实样品分析的典型的 MRM 离子流图。

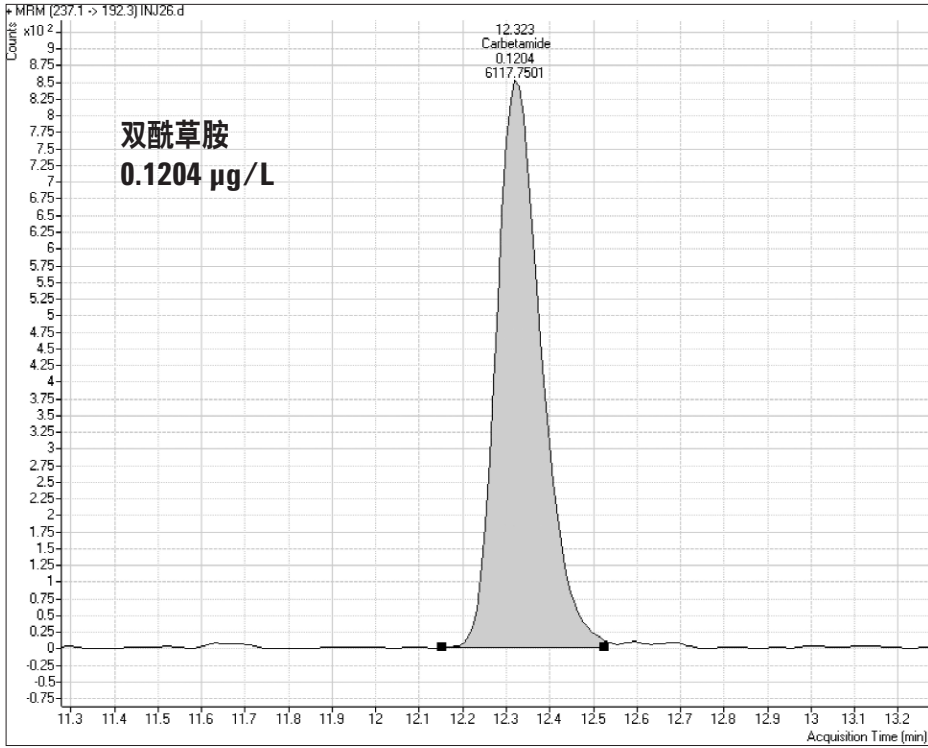


图 4a. 河水样品中双酰草胺的 MRM 离子流图

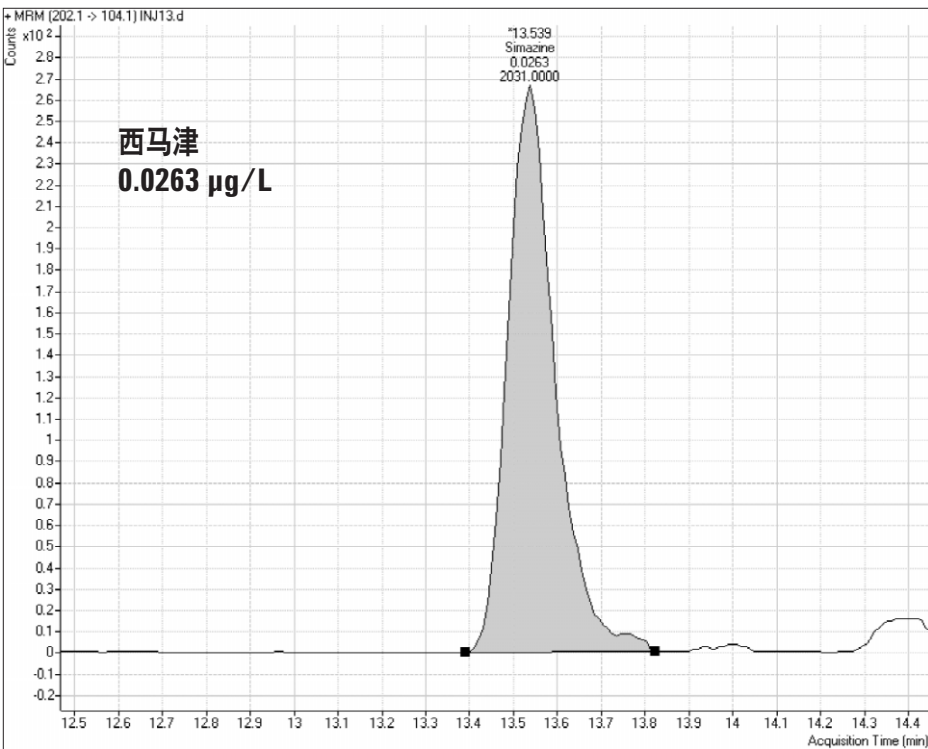


图 4b. 河水样品中双酰草胺的 MRM 离子流图

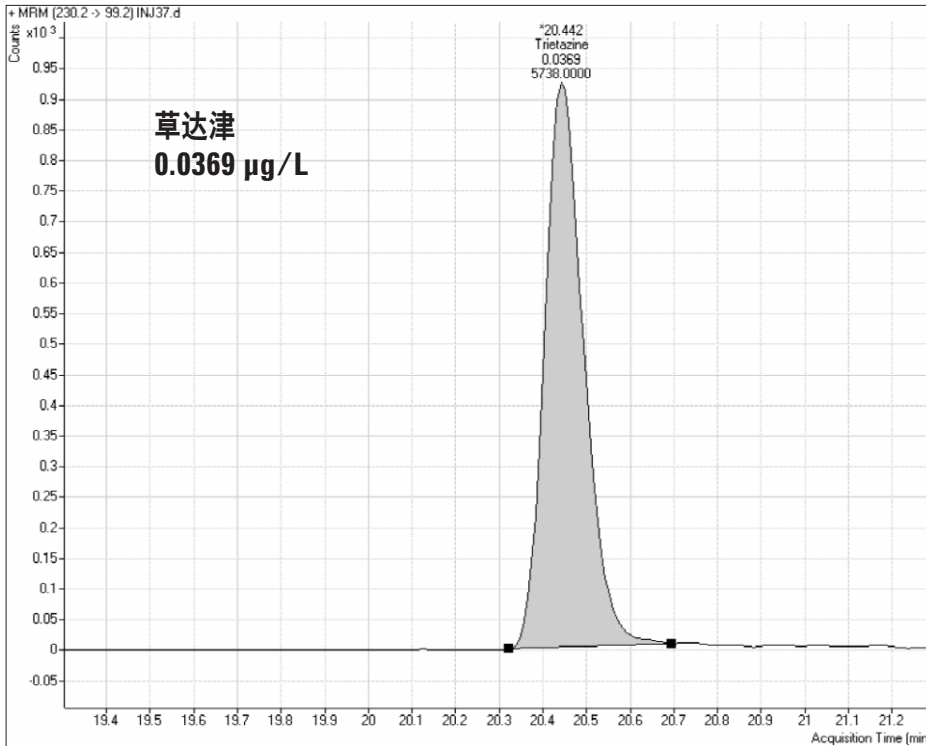


图 4c. 河水样品中草达津的 MRM 离子流图

结论

结果表明，本文介绍的方法可以用 100 μL 水样直接进样到分析柱上，然后实现 20 种除草剂的高灵敏度的定量分析。样品前处理极为简单，只需要样品的酸化过程。方法满足性能指标，即 < 12.5% 的分析精度，90 至 110% 的回收率以及 < 10 ng/L (10 ppt) 的检测限。

本应用显示，100 μL 样品直接进入分析色谱柱，即可达到要求的方法性能，这些得益于 Agilent 6410BA 三重串联四极杆液质联用仪的优异灵敏度和选择性。本方法的最大好处是直接降低了购买消耗品（固相小柱）的成本，因为不再需要购买，同时显著降低了人力成本，因为仅需要很少的样品前处理步骤（酸化）。

参考文献

1. "利用液质联用仪的 AP-ESI 选择离子监测和大体积直接进样方法分析饮用水和地下水中的苯胺类和三嗪类除草剂," 安捷伦应用文摘 5989-0813EN。

更多信息

如需了解有关此应用更详细的信息，请联系英国水分析实验 (Huntingdon, Cambridgeshire, UK) 的 Neil Cullum 先生。

这里涉及的任何特殊的商业产品或非盈利组织、工序、或是商品名、商标、厂商以及其他，都没有必然的肯定或是暗示它是被美国政府所许可、推荐、欢迎的。本文中作者的观点不代表美国官方，同时不允许用于广告宣传或者用于产品推广之目的。

更多信息

欲知更多有关产品和服务的信息，请浏览
我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

©安捷伦科技版权所有，2009 年
中国印刷 2009 年 3 月 31 日
5990-3762CHCN



Agilent Technologies