

使用喷射流离子聚焦技术的安捷伦 6460 三重四极杆液质联用仪和直接进样方式测定饮用水和环境样品中的酸性除草剂

应用简报

环境应用

作者

Neil Cullum
Anglian 水务实验室
亨廷顿
剑桥
英国

Peter JW Stone
安捷伦科技公司
史蒂文斯溪大道圣克拉拉，
CA, 95051 美国

摘要

利用直接进样的方式分析几种水样中的酸性除草剂，决定了此方法不再需要固相萃取进行样品前处理。对 11 组样品进行了分析，其结果的精密度在 2.5% 到 6.6% 之间（标准偏差），回收率在 91.5% 到 105.1% 之间。所有的化合物的检测限均小于 10 ng/L（10 ppt），完全满足现有的行业要求。



Agilent Technologies

前言

酸性除草剂（一类覆盖范围广泛的化合物）被广泛用于农作物的保护和控制常见杂草的生长。因此，需要可靠、耐用的分析方法来进行饮用水和环境水样中的除草剂检测。目前，典型的样品前处理和分析步骤包括固相萃取（SPE）、样品的衍生化、和气质联用分析；或固相萃取、和液质联用分析。这两种方法都非常耗时，并且气质分析中的衍生化还具有一定危险性。

利用液质联用的负离子化模式对酸性除草剂进行分析。与正离子模式下的苯脲和三嗪类化合物相比，它们的信号响应相对较低。因此，酸性除草剂的分析通常需要先进行样品的富集，然后再进行分析。自从有了安捷伦全新的喷射流离子聚焦技术的 6460 三重四极杆液质联用系统，其灵敏度比安捷伦 6410 三重四极杆液质联用高了 5 至 10 倍。而其灵敏度的提高也使得可以用直接进样的方式分析水样，免去了高成本的消耗品，如固相萃取柱和其它耗时的样品前处理步骤 [1]。

本应用简报介绍了一种可靠、耐用的分析方法，它适用于饮用水和环境水样中酸性除草剂的检测，精密度的回收率在 90% 到 110% 之间，检测限 ≤ 10 ng/L (10 ppt)。

本方法介绍了通过直接进样的方式分析不同水样中酸性除草剂混合物（图 1）。总结了完整的验证数据。

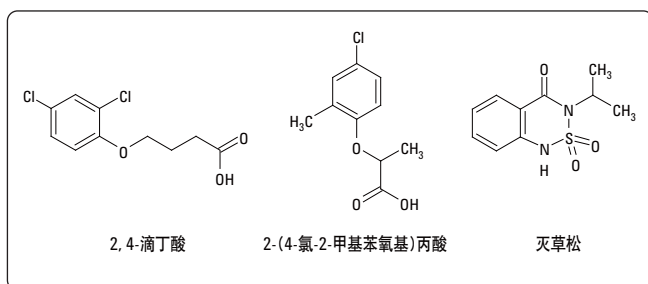


图 1. 酸洗除草剂的分子结构

实验部分

使用安捷伦 1200 系列液相色谱/安捷伦 6460 三重四极杆液质联用系统进行样品分析。液相色谱系统包括二元泵（G1312B）、真空脱气机（G1379B）、自动进样器（G1367C）、柱温箱（G1316B）和 MassHunter 数据系统。

样品制备

仅需要对所有标准和样品进行酸化的最少量样品准备。用含 0.1% 甲酸作为酸化剂。

Instrumentation

液相色谱条件

色谱柱：安捷伦 ZORBAX SB C18, 2.1 mm \times 100 mm, 1.8 μ m, 柱温是 60 $^{\circ}$ C

流动相：A: 0.2% 醋酸溶液 B: 乙腈

梯度：	时间 (min)	A (%)	B (%)	流速 mL/min
	起始	95	5	0.3
	0.5	95	5	0.3
	8.0	68	32	0.3
	20.0	35	65	0.3
	20.1	95	5	0.3

进样体积：100 μ L

分析时间：26.0 min

三重四极杆质谱参数

电喷雾源参数：

电喷雾接口（正离子化模式）：

气体温度：275 $^{\circ}$ C
干燥气流速：氮气 8 L/min
雾化器压力：45 psig
毛细管电压：3500 V
鞘流气温度：300 $^{\circ}$ C
鞘流气流速：氮气 11 L/min
喷嘴电压：500 V

电喷雾接口（负离子化模式）：

气体温度：250 $^{\circ}$ C
干燥气流速：氮气 8 L/min
雾化器压力：45 psig
毛细管电压：2000 V
鞘流气温鞘流气温度：300 $^{\circ}$ C
鞘流气流速：氮气 11 L/min
喷嘴电压：500 – 1000 V

碰撞电压：见表 1

MRM 参数：见表 1

MRM 参数

表 1. 除草剂的 MRM 参数

时间编程	时间 (min)	Delta EMV (V)	化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电 (V)	碰撞解离能量 (V)	离子驻留时间
1	0.0	400	氯氨吡啶酸 +ve ion	206.8	161.0	75	15	500
2	2.8	500	二氯吡啶酸 +ve ion	192.0	146.2	65	19	500
3	4.9	500	氯氨吡啶酸 +ve ion	241.0	195.0	75	18	500
4	7.0	300	灭草烟 +ve ion	262.2	234.3	95	14	500
5	9.0	0	氯甲喹啉酸 +ve ion	222.0	204.0	75	6	500
6	11.1	500	除草定 +ve ion	261.1	205.1	85	11	100
			氯氟吡氧乙酸 +ve ion	255.0	209.1	90	9	300
			草除灵 +ve ion	244.0	170.0	90	20	100
			灭草松 +ve ion	241.1	199.2	80	6	100
7	13.8	400	溴苯腈 -ve ion	275.9	79.0	130	40	100
			2,4-D -ve ion	219.1	161.0	80	7	300
			2-甲基-4-氯苯氧乙酸 -ve ion	199.2	141.1	90	7	100
8	15.3	400	碘苯腈 -ve ion	369.9	127.0	135	50	125
			绿草定 -ve ion	254.1	196.1	65	6	125
			2,4,5-T -ve ion	253.1	195.1	75	7	125
			2,4 D 丙酸 -ve ion	233.1	161.0	75	5	125
			2-甲基-4-氯丙酸 -ve ion	213.2	141.1	80	9	125
9	17.3	400	2,4-DB -ve ion	247.1	161.0	65	7	300
			2 甲 4 氯丁酸 -ve ion	227.2	141.1	65	0	300
10	18.6	400	戊炔草胺 -ve ion	254.2	228.2	125	9	500

结果和讨论

酸性除草剂浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ (500 ppt) 的标样的 TIC MRM 的总离子流图见图 2, 同时也显示了时间窗口。

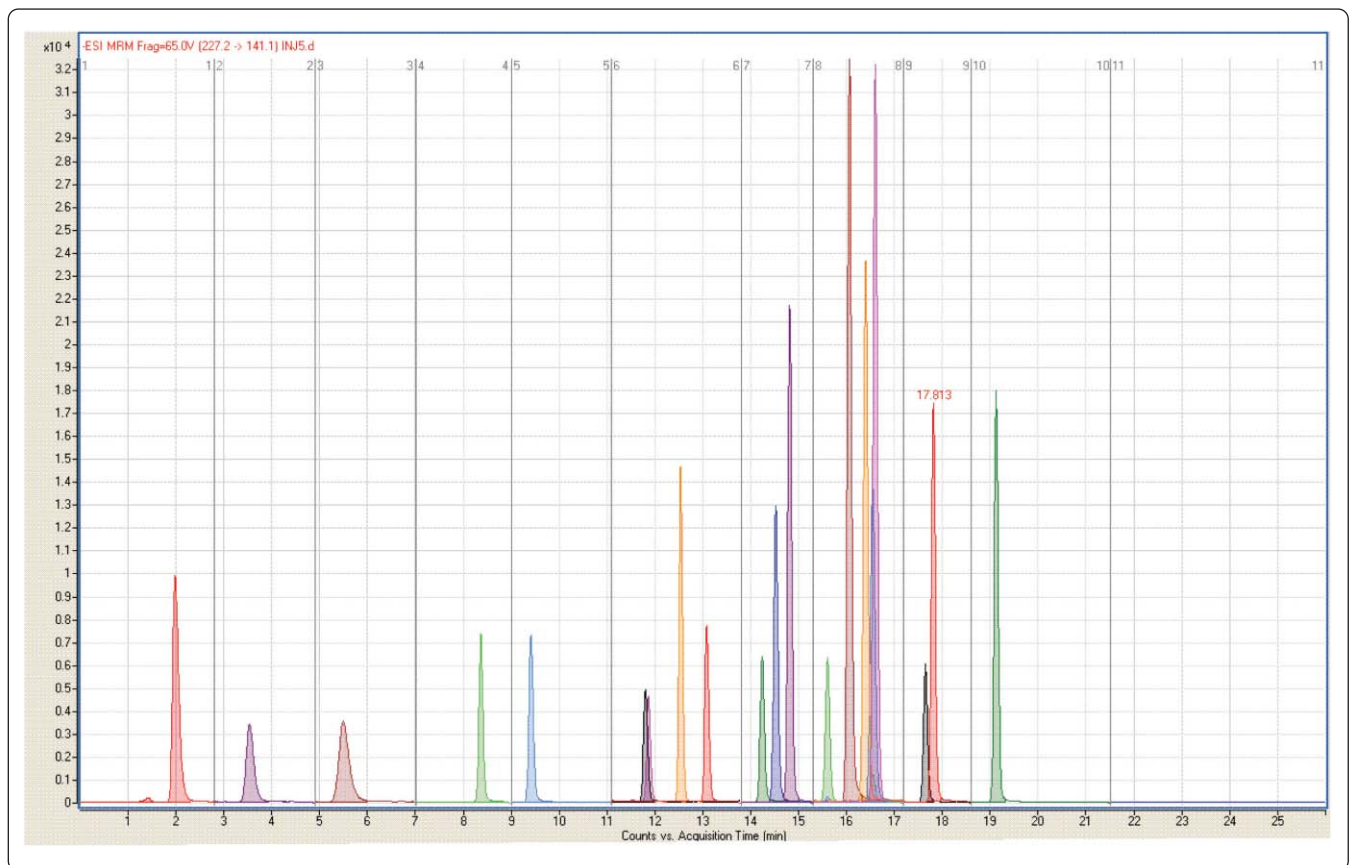


图 2. 浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的除草剂标样的 MRM 离子流图

5 个水平的校正曲线, 浓度分别是 0.0、0.05、0.10、0.30 和 0.50 $\mu\text{g/L}$ (ppb)。图 3a 到 3c 显示了一些化合物的校正曲线。

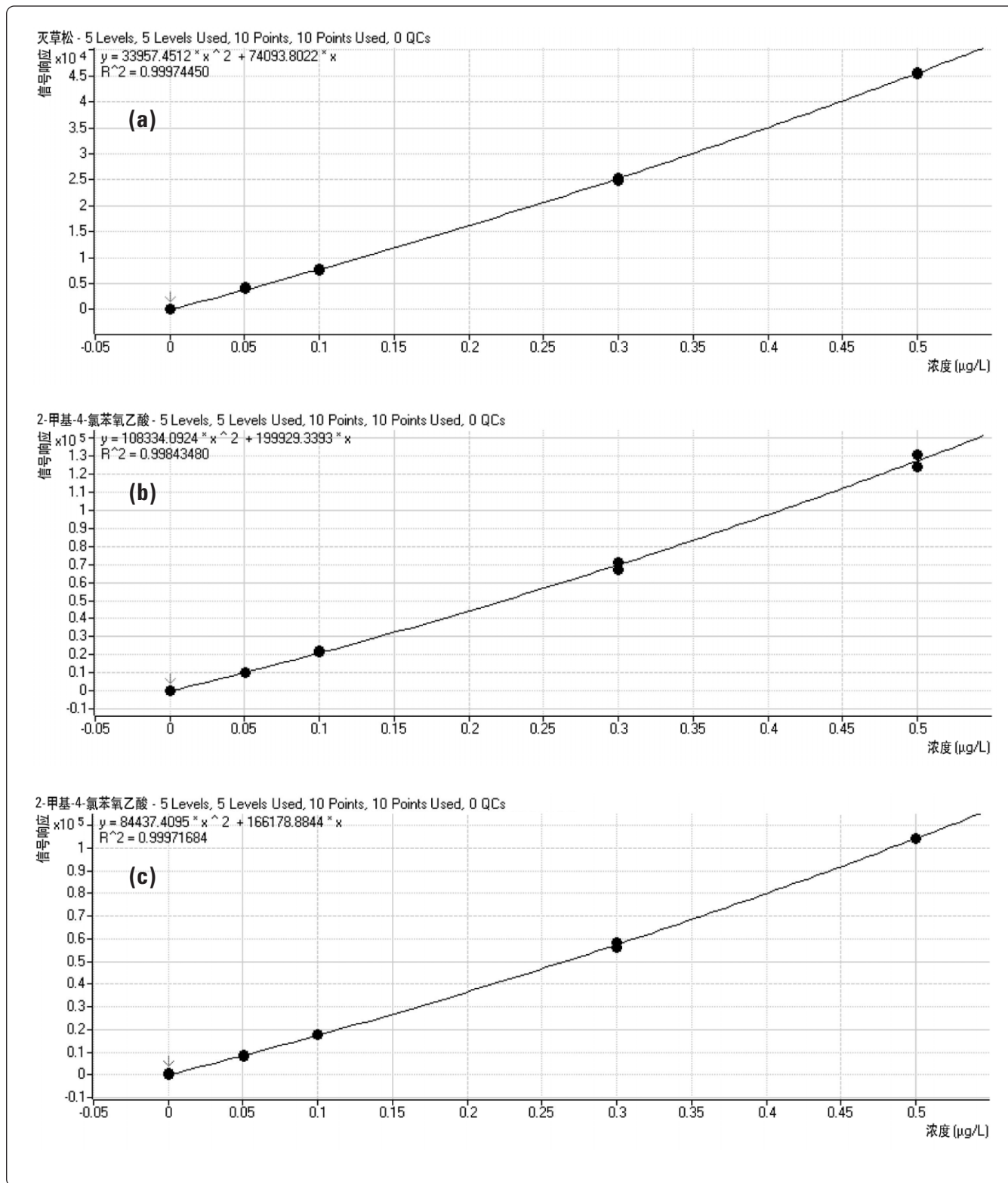


图 3. (a) 灭草松, (b) 2-甲基-4-氯苯氧乙酸和 (c) 2-甲基-4-氯丁酸乙酯的校正曲线

用 11 组样品进行方法的验证实验。地下水、饮用水（取自地表水）和河水分别添加两个浓度的除草剂，浓度为 0.01 µg/L（10 ppt）和 0.10 µg/L（100 ppt）。去离子水添加三个浓度水平的除草剂，浓度分别是 0.01 µg/L、0.10 µg/L 和 0.40 µg/L。每一组样品随机分析两次。每个除草剂的检测限（LOD）是通过添加浓度为 0.01 µg/L 的去离子水样，在 5 倍标准偏差条件下计算得到的。地下水、饮用水和河水的待测组分回收率是通过基质添加 0.1 µg/L（100 ppt）的样品测得的。

表 2 为全部的实验和验证数据结果。

表 2. 验证数据 - % 回收率、±%RSD 和检测限 (LOD)

化合物	地下水 %Rec	自来水 %Rec	河水 %Rec	检测限 (µg/L)
二氯吡啶酸	96.6, ± 4.6	91.5, ± 3.4	91.9, ± 6.6	0.004
毒莠定	102.1, ± 3.5	105.1, ± 2.5	99.9, ± 4.5	0.003
草除灵	97.0, ± 5.1	95.2, ± 3.4	96.2, ± 5.3	0.005
氟草烟	100.0, ± 6.3	96.9, ± 3.5	97.3, ± 4.0	0.003
除草定	99.0, ± 3.6	94.9, ± 3.6	92.3, ± 4.7	0.003
灭草松	99.2, ± 4.4	97.1, ± 3.7	96.6, ± 3.3	0.004
溴苯腈	99.0, ± 4.4	97.1, ± 5.8	94.8, ± 4.4	0.005
2,4-D	96.9, ± 3.9	96.9, ± 3.9	96.4, ± 2.9	0.005
MCPA	97.7, ± 4.1	94.4, ± 4.4	95.8, ± 3.7	0.004
绿草定	97.8, ± 5.0	94.9, ± 5.4	97.0, ± 4.0	0.006
碘苯腈	99.7, ± 4.8	101.3, ± 4.7	98.6, ± 3.7	0.004
2,4-滴丙酸	98.3, ± 4.9	96.6, ± 3.1	96.7, ± 3.0	0.002
2,4-滴丁酯	97.4, ± 3.4	97.6, ± 3.5	96.2, ± 2.5	0.003
2,4,5-T	96.2, ± 4.5	95.1, ± 4.6	96.3, ± 3.4	0.004
2,4-DB	100.0, ± 4.0	98.1, ± 3.5	97.2, ± 3.5	0.004
MCPB	98.5, ± 4.1	97.1, ± 3.4	97.4, ± 3.1	0.003
戊炔草胺	99.2, ± 4.2	99.0, ± 2.5	99.8, ± 3.0	0.002
整体混合物	98.5, ± 4.4	97.0, ± 3.8	96.5, ± 3.9	0.004

氯氨吡啶酸/灭草烟和氯甲喹啉酸也包括在混合物里，但只作为筛查分析使用。

图 4 是一些实际样品中酸性除草剂的 MRM 的离子流图。

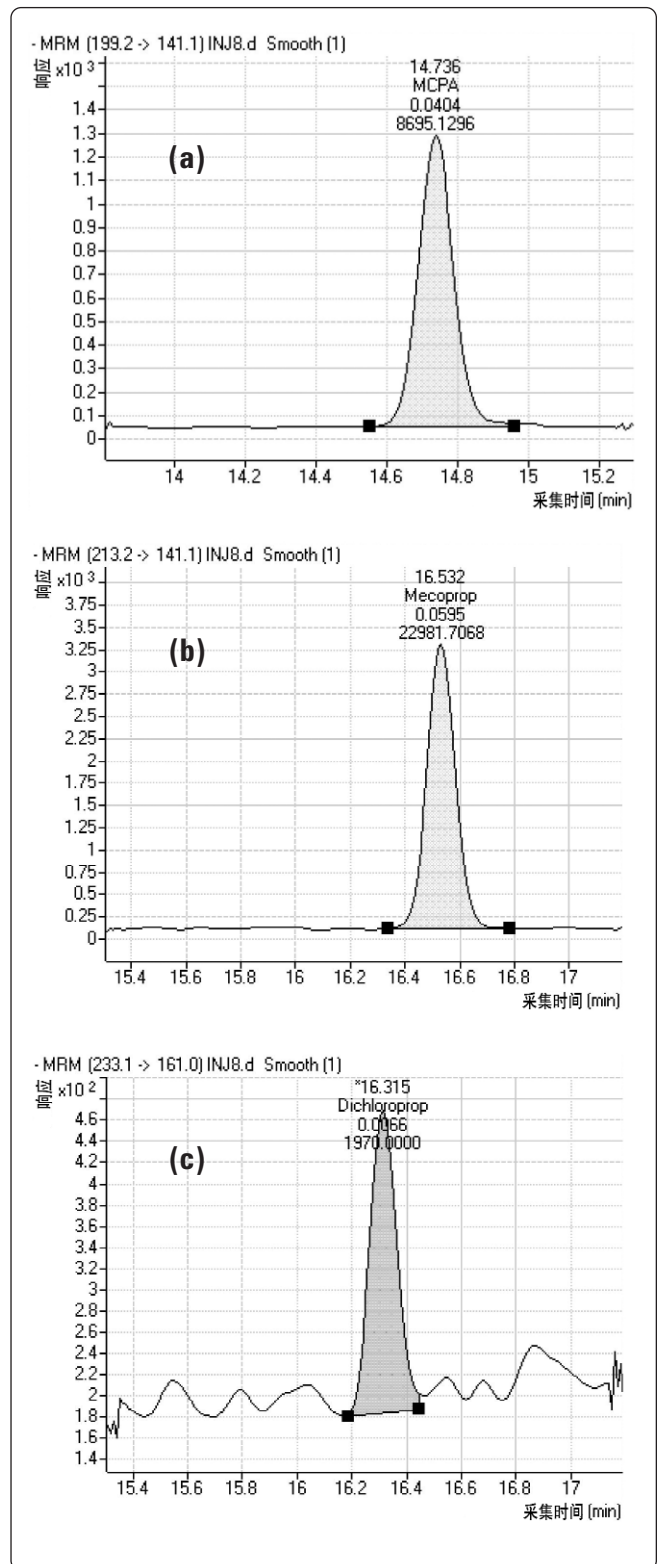


图 4. MRM 的离子流图 (a) 河水中的 MCPA (b) 河水中的 2-甲基-4-氯丙酸 (c) 河水中的：2,4D 丙酸

结论

这些数据表明，通过直接进样方式将 100 μL 水样进到分析柱上的方法可以实现酸性除草剂灵敏的定量分析。本方法无需固相萃取进行样品制备，只要酸化水样即可。本方法满足所有现有的行业标准的要求，精密度 $\leq 12.5\%$ ，回收率在 90% 至 110% 之间，检测限 $\leq 10 \text{ ng/L}$ (10 ppt)。

本应用简报显示，由于安捷伦喷射流离子聚焦的 6460 三重四极杆液质联用仪的灵敏度和选择性都获得了明显的提升，所以这种将 100 μL 水样直接进到分析柱的分析方法可以达到规定的性能要求。由于不再需要样品的前处理，所以这种方法可以明显降低成本（固相萃取柱）。

参考文献

1. "Achieving the Desired Prescribed Sensitivities of Selected Herbicides by Direct On-Column Aqueous Injection of Potable and Environment Samples using the Agilent 6410BA LC/QQQ," Agilent Technologies publication 5990-3762EN.

更多信息

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

更多有关本文的详细资料，请联系 Anglian 水务实验室的 Neil Cullum (Huntingdon, Cambridgeshire, UK)。

此处引用的任何特定的商业产品或非营利组织、过程、或服务贸易名称、商标、制造商、或其他条款，并不一定构成或暗示它的认可、推荐、或美国政府的偏爱。

本文作者表达的观点和意见不一定反映美国政府的意见，而且不得用于广告或产品宣传的目的。

www.agilent.com/chem/cn

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

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2009
2009年10月8日，中国印刷
5990-4864CHCN



Agilent Technologies