

环境水样中的百草枯、敌草快和助壮素分析

一种 Agilent SampliQ WCX SPE 和 LC/MS/MS 方法

作者

Xia Yang
安捷伦科技有限公司

前言

百草枯、敌草快和助壮素是农业生产中常用的季铵类除草剂。许多国家/地区都对它们提出了监测和监管要求^[1]。本应用简报介绍了一种采用 Agilent SampliQ WCX 的简单样品前处理工作流程以及一种 LC/MS/MS 方法，该方法使用了针对环境水样中的百草枯、敌草快和助壮素分析而开发的 Agilent InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z 色谱柱。

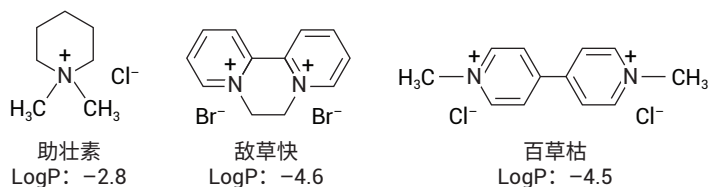


图 1. 助壮素、敌草快和百草枯的化学结构

仪器与材料

- Agilent 1290 Infinity II LC
- 配备安捷伦喷射流电喷雾离子源的 Agilent 6470A 三重四极杆液质联用系统
- Agilent SampliQ WCX, 3 mL 小柱, 60 mg (部件号 5982-3536)
- Agilent Vac Elut 20 真空萃取装置 (部件号 12234101)
- 安捷伦亲水性 PTFE 针头过滤器, 0.2 μm (部件号 5191-4296, 部件号 5191-5918)
- Agilent InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z, 2.1 \times 100 mm, 2.7 μm (部件号 685775-924)

样品前处理试剂

- 200 mmol/L EDTA 溶液
- 1% 氢氧化铵溶液 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- 由磷酸氢二钾和磷酸二氢钾制备的 20 mmol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 7)
- SPE 洗脱液: 甲醇/水/甲酸溶液 (50:45:5)

HPLC 条件															
色谱柱	Agilent InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z, 2.1 \times 100 mm, 2.7 μm (部件号 685775-924)														
柱温	35 $^{\circ}\text{C}$														
自动进样器温度	15 $^{\circ}\text{C}$														
进样量	1 μL														
流动相	A) 50 mmol/L 甲酸铵水溶液, pH 3 B) 0.1% 甲酸的乙腈溶液														
流速	0.5 mL/min														
梯度	<table border="1"> <thead> <tr> <th>时间 (min)</th> <th>%B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>55</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>95</td> </tr> </tbody> </table>	时间 (min)	%B	0	95	1	95	2	90	2.5	75	5	55	6	95
时间 (min)	%B														
0	95														
1	95														
2	90														
2.5	75														
5	55														
6	95														
停止时间	8.5 min														
质谱参数															
电离模式	正														
池加速器电压	3														
气体温度	325 $^{\circ}\text{C}$														
气体流速	10 L/min														
雾化器	45 psi														
鞘气温度	400 $^{\circ}\text{C}$														
鞘气流速	11 L/min														
毛细管	3000 V														

名称	保留时间 (min)	离子对 (m/z)	碰撞能量 (eV)	碎裂电压
助壮素	1.27	114 \rightarrow 98	32	125
		114 \rightarrow 58	32	
敌草快	5.17	183 \rightarrow 157	24	120
		183 \rightarrow 130	40	
敌草快 - d_4	5.16	188 \rightarrow 156	20	120
百草枯	4.88	186 \rightarrow 171	20	80
		171 \rightarrow 77	45	
百草枯 - d_8	4.87	194 \rightarrow 179	20	80

样品前处理

环境水样采集自上海附近的湖泊。使用前，采用安捷伦亲水性 PTFE 0.2 μm 针头过滤器对湖水样品进行了过滤。由于金属离子可能在 WCX SPE 步骤中与分析物发生竞争，因此向样品中加入 EDTA 溶液以去除金属离子。

方法验证与讨论

用于标准曲线的校准标样溶剂的配制浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10 和 50 $\mu\text{g/L}$ ，溶于 1:1 甲醇/水。内标混合物（包含敌草快- d_4 和百草枯- d_8 ）的加标浓度为 10 ng/mL 。使用具有两性离子键合相的 Agilent InfinityLab Poroshell 120 HILIC-Z 色谱柱获得了这些极性农药的出色峰形，如图 3 所示。

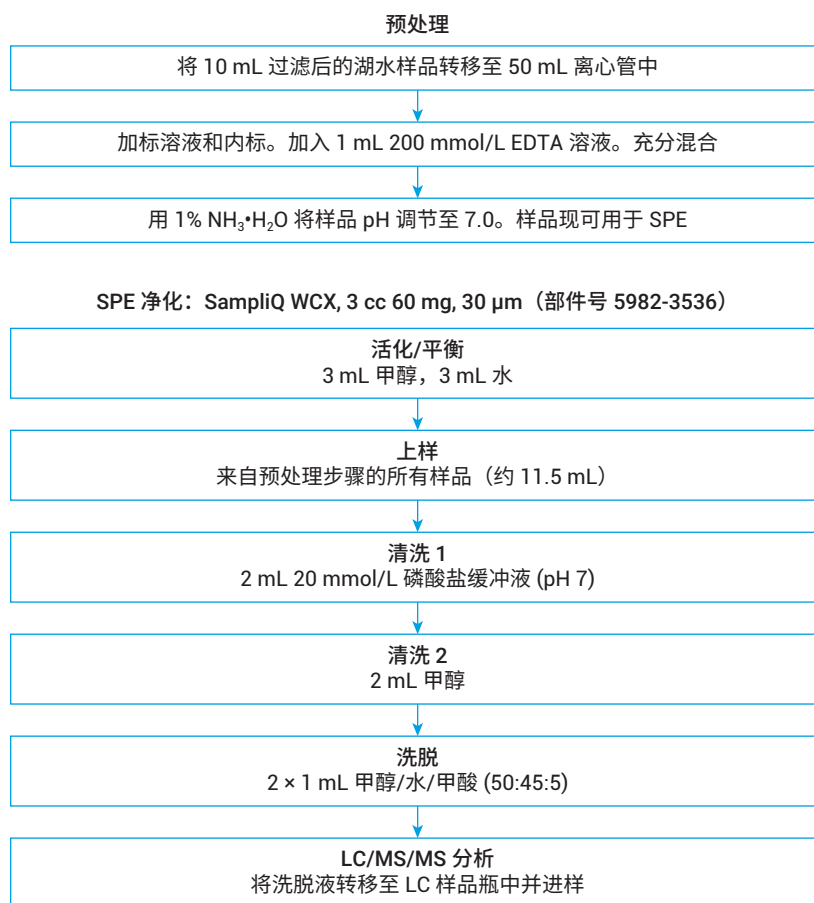


图 2. 采用 Agilent SampliQ WCX SPE 的环境水样前处理流程

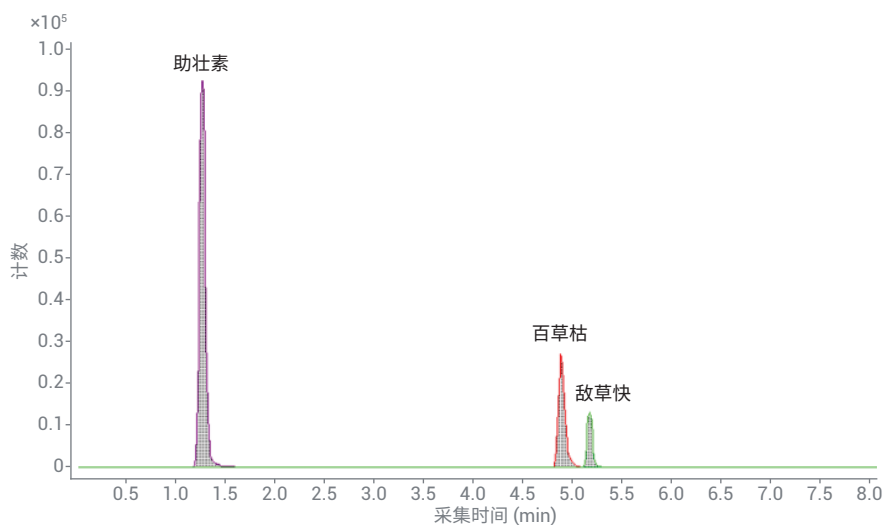


图 3. 纯标准品浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 、进样量为 1 μL 时助壮素、百草枯和敌草快的色谱图

使用 Agilent MassHunter 定量分析软件处理数据。使用线性回归拟合和 $1/x$ 加权得到的校准曲线 R^2 值均在 0.993–0.999 之间。线性范围为 0.05–50 $\mu\text{g/L}$ (助壮素为 0.01–50 $\mu\text{g/L}$)，样品进样量为 1 μL 。通过对 QC 样品进行五次重复测试，评估了准确度和精密度，结果如表 1 所示。所有回收率数据均高于 80%，RSD 低于 10%。由于助壮素的极性弱于敌草快和百草枯，大体积进样 (超过 1 μL) 时，最终的洗脱溶剂 (50:45:5 甲醇/ H_2O /甲酸) 会导致溶剂效应。为了同时分析这三种极性农药，选择采用 1 μL 的进样量。然而，通过将进样量增加至 5 μL ，加标浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 的百草枯和敌草快能够轻松实现高灵敏度分析，如图 4 所示。

结论

本研究展示了采用 Agilent SampliQ WCX SPE 的简单样品前处理工作流程以及一种 LC/MS/MS 定量方法，实现了环境水样中助壮素、百草枯和敌草快的同时分析。验证数据获得了出色的回收率 (83.6%–112.7% 左右) 和精密度 ($\text{RSD} < 9.6\%$)。

www.agilent.com

本文中的信息、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, 2019
2019 年 8 月 26 日, 中国出版
5994-1307ZHCN

表 1. 环境水样中助壮素、敌草快和百草枯的方法定量结果。进样量为 1 μL 时为标准曲线校准，加标浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、进样量为 5 μL 的敌草快和百草枯为单点校准 ($n = 5$)

	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	R^2	0.01 $\mu\text{g/L}$		0.1 $\mu\text{g/L}$		1 $\mu\text{g/L}$		10 $\mu\text{g/L}$	
			回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
助壮素	0.01–50	0.999	90.0	9.3	109.3	2.6	104.9	3.8	102.2	5.8
敌草快	0.05–50	0.993	110.2	8.3	96.7	4.4	83.6	5.3	97.1	8.7
百草枯	0.05–50	0.999	98.9	4.2	101.0	9.6	112.7	7.6	105.5	1.6

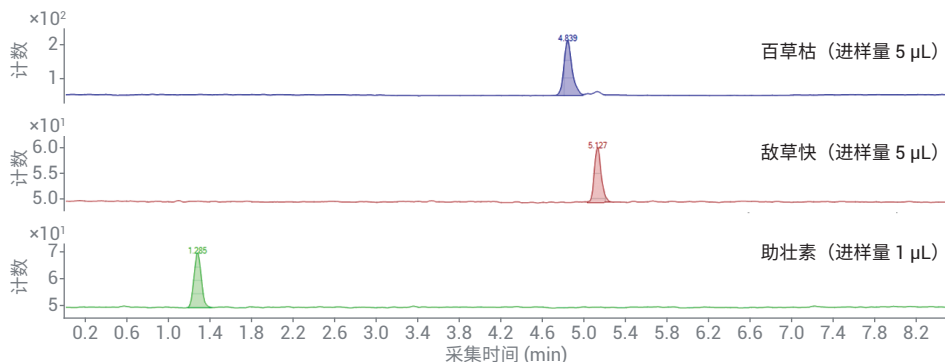


图 4. 湖水样品中加标浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 、进样量为 5 μL 和 1 μL 时百草枯、敌草快以及助壮素的色谱图

参考文献

1. Method 549.2: Determination of Diquat and Paraquat in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection; Revision 1.0; U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory: Cincinnati, OH, 1997

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

