



安捷伦 (Agilent)
环境科学专栏

采用大气压电喷雾 (API-ESI) 质谱 和液体样品直接大体积进样技术检测饮用水 和地下水中的苯基脲类和三嗪类除草剂

Neil Cullum¹ Pete Stone²

(1 Anglian Water Services Laboratories, Huntingdon, UK; 2 Agilent Technologies Ltd, Cheshire, UK)

本文介绍了大体积进样技术分析一组苯基脲类和三嗪类除草剂多残留的简便方法。苯基脲类除草剂广泛地应用于农作物田间杂草的防治, 如异丙隆。三嗪类除草剂也是广泛使用的除草剂, 莠去津就是一例。这两类除草剂都曾在饮用水中检出。

在英国, 按照供水系统的水质标准, 饮用水中单个农药的限定浓度或限量值 (PCV) 定为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 分析方法必须能够检测到该值 (PCV) 的 2%, 即 $0.025 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

通常, 这些除草剂可用液相色谱/紫外 (LC/UV) 或二极管阵列检测器 (DAD) 并采用离线固相萃取 (SPE) 技术进行分析, 水样体积介于 500 mL—1L 之间。随着液质联用 (LC/MS) 技术的应用, 检测系统的灵敏度不断提高, 水样体积可减少到 25—50 mL^[1]。

本文采用液体样品直接进样对化合物进行分析, 省去了常规的样品前处理步骤, 与离线 SPE 方法相比, 节约了时间, 降低了成本。

1 实验方法

所有分析工作都采用了安捷伦 1100 系列液相色谱/四极杆 (G1956B) 质谱检测器 (LC/MSD), 该 1100 液相色谱系统带有两个二元泵、真空脱气机、温控多孔板自动进样器和安装有一个 10 通阀的柱温箱。该系统还在质谱前面装有一个可变波长检测器, 主要用于监测和故障排除。四极杆质谱带有大气压电喷雾离子源 (API-ESI), 可采用正、负两种离子化模式进行分析。

1.1 液相色谱条件

色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C8 50 mm × 2.1 mm; 3.5 μm @ 40°C, 流速 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

预柱 ZORBAX SB C18 快速分离: 30 mm × 2.1 mm; 3.5 μm @ 20°C

进样量 500 μL

流动相 A = 0.00% 甲酸水溶液, B = 甲醇

泵程序

泵 1 (分析柱)				泵 2 (预柱)			
时间 /min	流动相 A	流动相 B	流速 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	时间 /min	流动相 A	流动相 B	流速 / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
初始	90	10	0.5	初始	90	10	0.5
4.5	90	10	0.5	5.0	90	10	0.5
17.5	30	70	0.5	5.1	90	10	0.1
17.6	90	10	0.5	18.0	90	10	0.1
22.0	90	10	0.5	18.1	90	10	0.5

柱切换阀

初始			3.0 min			20.0 min		
阀门位置	温度 (L) /°C	温度 (R) /°C	阀门位置	温度 (L) /°C	温度 (R) /°C	阀门位置	温度 (L) /°C	温度 (R) /°C
1	20.0	40.0	2	20.0	40.0	1	20.0	40.0

多孔板自动进样器 针座上另外安装一个 $400\mu\text{l}$ 定量环; $5 \times 100\mu\text{l}$ 进样量共 $500\mu\text{l}$ 吸液速度 = $200\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; 排液速度 = $500\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; 冲洗口 = 5.0s (甲醇)

1.2 质谱条件

MS条件 离子化模式: API-ES正/负离子, 干燥气体流速: $13.0\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化气压力: 40psig 干燥气体温度: 350°C , V_{cap} 电压: 3000V (正); 2500 (负)

选择离子检测 (SM) 设定参数 (正离子模式)

化合物	时间 (min)	组别	SM 离子	碰撞诱导解离电压 /V	增益	化合物	时间 (min)	组别	STM 离子	碰撞诱导解离电压 /V	增益
苯嗪草酮	0.00	组 1	203.0	70	2	异丙隆	13.0	组 3	207.0	140	2
			204.0q*	70	208.0q				140		
氯草敏			222.0	100		绿麦隆			213.0	130	
			224.0q	100	215.0q				130		
灭草隆	10.25	组 2	199.0	115	2	莠去津			216.0	135	
			201.0q	115	218.0q				135		
西玛津			202.0	70		扑灭津	15.15	组 4	230.0	130	2
			204.0q	70	232.0q				130		
双酰草胺			237.0	95		草达津			242.0	130	
			238.0q	95	243.0q				130		
氟草津			241.0	130		扑草净			242.0	130	
			243.0q	130	243.0q				130		

选择离子检测 (SM) 设定参数负离子模式

敌草隆	0.00	组 1	231.0	130	2	利谷隆	15.15	组 2	247.0	115	2
			233.0q	130	249.0q				115		

* q 定性离子。

SM 设定参数表列出的选择离子检测 (SM) 的离子和碰撞诱导解离电压都采用流动注射分析 (FIA) 方法进行优化。注射含有每种除草剂 $10\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 的标准溶液, 采用 $150-400\text{amu}$ 模式进行扫描, 碰撞诱导解离电压从 70V 以 5V 的幅度逐渐递增至 150V 。

1.3 流路示意图

图 1 描述了流动相通过 10 通阀柱温箱和六通阀自动进样器的流动路线。

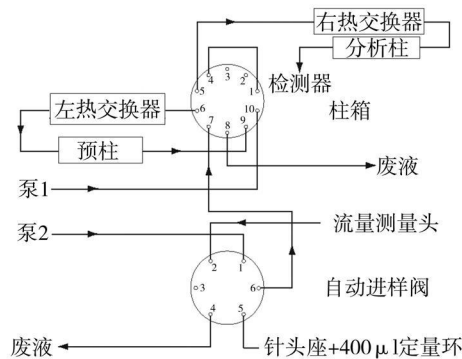


图 1 流路示意图

在进样过程中, 柱温箱的切换阀设在位置 1 泵 1 (分析梯度泵) 用于平衡分析柱. 泵 2 (装载泵) 的流动相以恒溶剂组成, 流过自动进样器、预柱, 最后到达废液瓶. 此时两泵流动相的成分是相同的, 均设为梯度起点组成, 为分离作准备。

当注入的样品已经全部通过了预柱 (或捕集柱), 切换阀转到位置 2 从泵 1 (分析梯度泵) 流出的流动相直接向后流经预柱和分析柱, 最后带着捕集的待测物经过梯度洗脱到达质谱检测器. 泵 2 (样品装载泵) 则直接通向废液瓶, 此时其流速适当减小以节约流动相。

二位六通或二位十通阀可用于此目的。

2 实验结果

图 2、3、4 为添加莠去津、异丙隆和敌草隆的自来水样品的选择离子色谱图，浓度均为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。图 5 为添加扑草净和特丁净的自来水样品的选择离子色谱图，浓度为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (5 pg 柱上)。

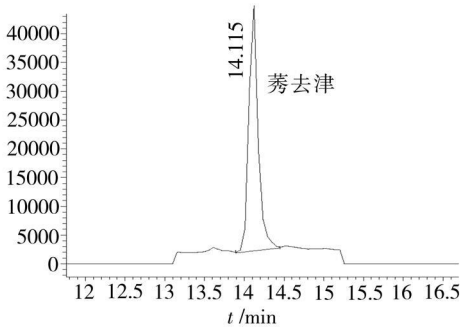


图 2 添加 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 莠去津的自来水样品

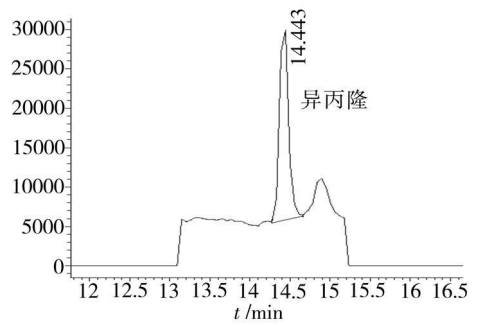


图 3 添加 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 异丙隆的自来水样品

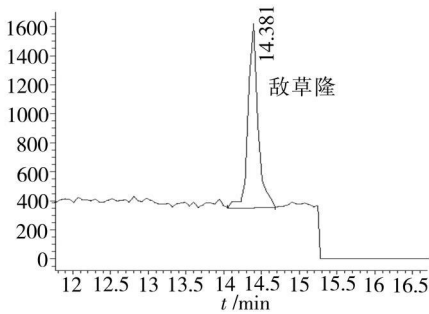


图 4 添加 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 敌草隆的自来水样品

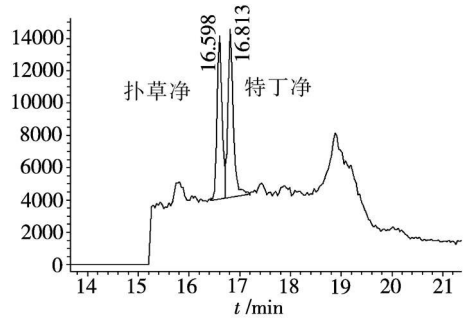


图 5 添加 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 扑草净和特丁净的自来水样品

采用 11 个批次样品进行了方法的验证。标准品配制了 0.01 、 0.10 与 $0.40 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 三个水平，未经净化的井水添加了 0.01 和 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 两个水平，适于可饮用的自来水（源自地表水源）也添加 0.01 和 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 两个水平。每批中的所有样品均按随机顺序重复分析两次。

每种除草剂的检出限 (LOD) 都由添加水平为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的样品的批内标准偏差计算得到。井水和饮用水样品的回收率是由添加 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的值减去添加 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的值得到，因此，回收率值是基于 $0.09 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 得到的。表 1 列出了方法的性能数据。

表 1 方法的性能数据

化合物	未经净化的井水		经过处理的饮用水		检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	化合物	未经净化的井水		经过处理的饮用水		检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
	% 回收率	% RSD	% 回收率	% RSD			% 回收率	% RSD	% 回收率	% RSD	
苯噻草酮	101.0	4.9	101.5	3.8	0.0039	敌草隆	100.8	4.6	97.7	3.8	0.0042
氯草敏	99.4	6.7	98.4	4.1	0.0055	异丙隆	100.8	4.3	98.5	4.9	0.0037
灭草隆	102.1	4.7	98.4	4.9	0.0038	利谷隆	102.5	5.1	99.9	3.1	0.0075
双酰草胺	100.6	6.4	96.4	6.2	0.0054	扑灭津	101.4	5.0	100.5	4.3	0.0035
西玛津	101.7	5.1	98.2	4.0	0.0049	特丁津	100.5	6.3	99.5	3.8	0.0038
氟草津	99.5	4.2	99.3	5.3	0.0073	草达津	102.5	5.4	100.5	4.3	0.0043
绿麦隆	99.2	5.3	99.3	5.3	0.0044	扑草净	102.0	4.8	101.1	4.5	0.0045
莠去津	99.1	3.4	97.0	3.3	0.0020	特丁净	102.3	6.0	100.8	4.0	0.0054

校正曲线采用 0.1 、 0.3 和 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 三个校正水平得到。校正曲线采用二次曲线拟合并强制通过原点。本实验中检测的所有除草剂得到的相关系数均 ≥ 0.999 。图 6 为一个典型的校正曲线。

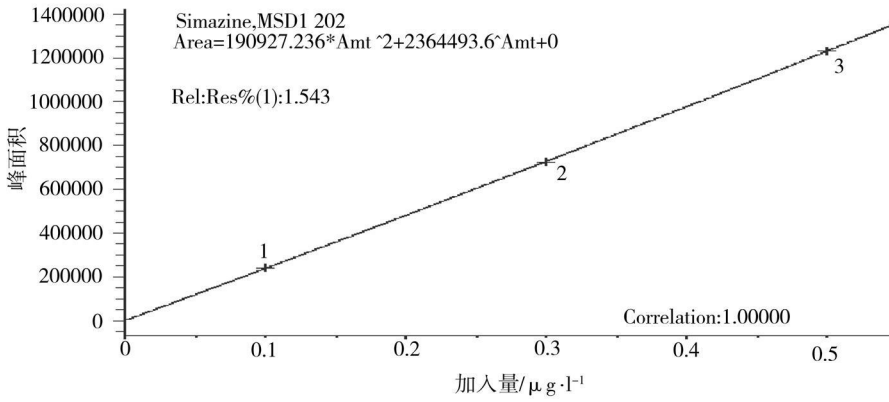


图 6 校正曲线

3 结论

上述数据说明本方法可以简便地同时对 16 种除草剂在水中的残留进行定量分析, 直接进样 $500\mu\text{l}$ 液体样品, 不需要离线预浓缩步骤. 通过预柱完成了待测化合物的在线富集, 该方法中基质水样直接流入废液瓶. 方法的标准偏差、偏差、回收率和总误差均符合饮用水监察部门 (DWI) 规定的要求.

参 考 文 献

- [1] 饮用水和地下水中基脲类和三嗪类除草剂的 LC/MS 选择离子检测技术的有效分析方法. 安捷伦科技 5988-8595EN
 www. agilent. com /chem.