

安捷伦 (Agilent)  
环境科学专栏

## 液相色谱/质谱用于饮用水和地下水中的苯脲 及三嗪草类除草剂的确认分析

Neil Cullum

(Anglian Water Service Laboratories UK)

Paul Stepphens

(Agilent Technologies, Ltd, Backnell, UK)

**摘 要** 本文介绍了液相色谱/大气压化学电离质谱联用技术作为确认方法, 检测饮用水和地下水中苯脲及三嗪草类除草剂的残留。共分析了 16 种除草剂, 同时对分析方法进行了验证, 其中标准偏差、离散度等结果均能满足饮用水的标准方法指南。

本文建立了同时检测 5 种苯脲除草剂、8 种三嗪草类除草剂、双酰草胺 (氨基甲酸酯)、氯草敏和苯噻草酮在内的共 16 种除草剂残留化合物的方法。苯脲类除草剂, 如异丙隆是广泛地被用于农作物的除草剂。三嗪草类除草剂, 如阿特拉津是一种通用的除草剂。上述两种除草剂经常在环境样品中被检测到, 而且在饮用水中也被检出。在英国, 由水质标准监控部门制订的农药残留限量 (PCV) 一般是  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。理想的检测方法, 其检测限应该为 PCV 的 10% 至 20%, 即  $0.01$  至  $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

目前, 饮用水中上述除草剂的标准分析方法包括液-液萃取或固相萃取, 然后用液相色谱/紫外检测, 最后 GC/NPD 或 GC/MSD 用于三嗪草类除草剂的检测。而气相分析方法不能检测苯脲除草剂, 因为它们是热不稳定的化合物。本文介绍了利用固相萃取结合液质联用进行多残留的同时检测方法。

### 1 实验方法

所有的分析都是利用安捷伦 1100 四极杆液质联用系统进行的, 其中 1100 液相包括: 二元泵、自动进样器、柱温箱、真空脱气机及二极管阵列检测器。离子源为大气压电喷雾离子源 (APFES)。

#### 1.1 液相色谱分析条件

色谱柱: Zorbax Eclipse XDB-C8;  $50\text{mm} \times 2.1(\text{i. d.}) \times 3.5\mu\text{m}$ (膜厚), 色谱柱温度:  $40^\circ\text{C}$ , 流速:  $0.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样体积:  $25\mu\text{L}$ , 流动相: A=0.001% 甲酸; B= 甲醇。

梯度组成:

| 时间/min | A/ % | B/ % | 时间/min | A/ % | B/ % |
|--------|------|------|--------|------|------|
| 0      | 90   | 10   | 15.1   | 90   | 10   |
| 2.0    | 90   | 10   | 22     | 90   | 10   |
| 15     | 30   | 70   |        |      |      |

#### 1.2 质谱分析条件

离子模式: 正/负电喷雾, 干燥气流速:  $9\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 雾化气压力: 40psig, 干燥气温度:  $350^\circ\text{C}$ , 毛细管电压 ( $V_{\text{cap}}$ ): 3000V (正离子模式) 和 2500V (负离子模式)。

对于所有的目标化合物, 其最佳的碰撞电压以及相应的选择离子列于表 1。对于碰撞电压的优化利用全扫描模式 (150—400amu), 程序升电压从 70V 到 150V, 每步 5V。

表 1 正离子模式下, 选择离子的扫描参数

| 序号       | 化合物    | 保留时间/min | 组 | 定量离子及确认离子    | 碰撞解离电压/V |
|----------|--------|----------|---|--------------|----------|
| 1        | 苯嗪草酮   | 2.50     | 1 | 203.0 204.0q | 70       |
| 2        | 氯草敏    |          |   | 222.0 224.0q | 100      |
| 3        | 灭草隆    | 7.50     | 2 | 199.0 201.0q | 115      |
| 5        | 西玛津    |          |   | 202.0 204.0q | 70       |
| 4        | 双酰草胺   |          |   | 237.0 238.0q | 95       |
| 6        | 氟草净    |          |   | 241.0 243.0q | 130      |
| 9        | 异丙隆    | 10.25    | 3 | 207.0 208.0q | 140      |
| 7        | 氯麦隆    |          |   | 213.0 215.0q | 130      |
|          | 异丙隆-d6 |          |   |              |          |
| 8        | 阿特拉津   |          |   | 216.0 218.0q | 135      |
| 12       | 扑灭津    | 12.40    | 4 | 230.0 232q   | 130      |
| 13       | 特丁津    |          |   |              |          |
| 15       | 草达津    |          |   |              |          |
| 14       | 扑草净    |          |   | 242.0 243.0q | 130      |
| 16       | 去草净    |          |   |              |          |
| 选择离子扫描参数 |        |          |   |              |          |
| 10       | 敌草隆    | 2.50     | 1 | 231.0 233.0q | 130      |
| 11       | 利谷隆    |          |   | 247.0 249.0q | 115      |

q: 确认离子.

### 1.3 样品的制备

样品制备采用自动固相萃取系统, 固相萃取柱为 Baker SDB1200mg, 3ml. 小柱系列用 5ml 乙酸乙酯、5ml 甲醇和 2ml 色谱醇的水活化. 50ml 水样稀释至 200ml. 100ml 样品以  $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速导入固相萃取柱, 然后用空气连续通过固相萃取柱约 25min, 使得小柱干燥, 最后用 1.0ml 的乙酸乙酯洗脱一次, 再用 1.0ml 的乙酸乙酯洗脱一次. 将汇集的乙酸乙酯洗脱液在  $45^\circ\text{C}$  下吹干.

残留物用 250 $\mu\text{L}$  90 (水 甲醇) 定容, 其中含有  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的内标. 内标化合物为氘代 异丙隆.

## 2 实验结果

图 1 为低浓度标样 ( $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 的色谱图, 而图 2 为正离子和负离子模式的质谱图. 图 3 为标样添加水样 (添加浓度为  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 的萃取离子流图.

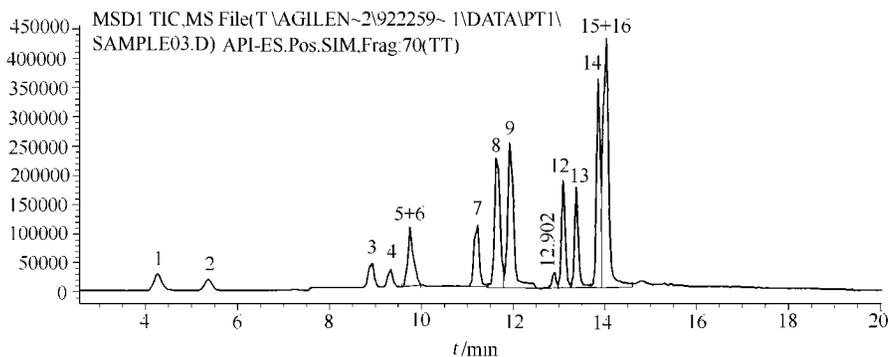


图 1 正离子模式下, 所有分析物的总离子流图

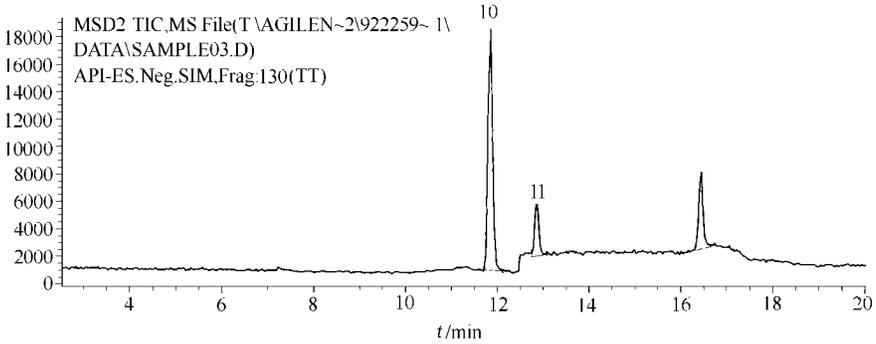


图 2 负离子模式下, 敌草隆和利谷隆的总离子流图

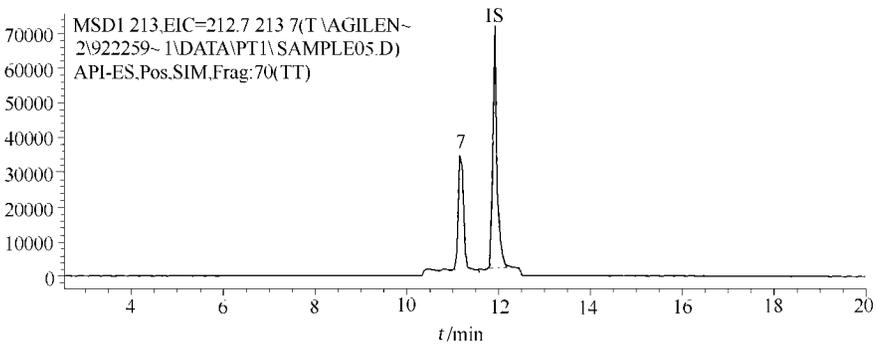


图 3 添加  $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  氯麦隆及内标物(异丙隆-d6)的饮用水样品的萃取离子流图

用 11 组样品来进行分析方法的验证。对于标准样品, 三个标样的添加浓度分别为  $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。对于井水样品, 两个标样的添加浓度分别为  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。饮用水(来自地表水)的两个添加浓度分别为  $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 。每一组样品重复作两次, 见表 2。

表 2 分析结果

| 化合物  | 地下水   |      | 饮用水   |      | 最小检测限/ $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ |
|------|-------|------|-------|------|--|
|      | 回收率/% | RSD% | 回收率/% | RSD% |  |
| 阿特拉津 | 83.4  | 5.1  | 83.3  | 5.6  | 0.00146                                  |
| 双酰草胺 | 92.0  | 7.5  | 88.5  | 7.8  | 0.00544                                  |
| 氯草敏  | 94.8  | 5.8  | 94.0  | 4.6  | 0.00293                                  |
| 氯麦隆  | 89.5  | 3.9  | 89.5  | 4.6  | 0.00219                                  |
| 氟草净  | 95.1  | 4.3  | 96.3  | 4.7  | 0.00352                                  |
| 敌草隆  | 92.7  | 4.6  | 94.3  | 4.5  | 0.00348                                  |
| 异丙隆  | 93.0  | 2.6  | 93.2  | 3.3  | 0.00209                                  |
| 利谷隆  | 89.4  | 4.9  | 91.0  | 4.6  | 0.00330                                  |
| 苯噻草酮 | 102.4 | 2.8  | 102.8 | 3.1  | 0.00257                                  |
| 灭草隆  | 96.6  | 4.6  | 97.3  | 4.8  | 0.00221                                  |
| 扑草净  | 81.8  | 4.6  | 82.6  | 4.4  | 0.00208                                  |
| 扑灭津  | 85.8  | 5.8  | 85.6  | 6.2  | 0.00218                                  |
| 西玛津  | 91.0  | 4.7  | 91.1  | 4.8  | 0.00179                                  |
| 特丁津  | 78.1  | 8.3  | 80.2  | 6.8  | 0.00397                                  |
| 去草净  | 81.9  | 4.4  | 83.6  | 4.6  | 0.00268                                  |
| 草达津  | 79.1  | 4.7  | 78.7  | 4.8  | 0.00179                                  |

对于每一种除草剂, 利用在  $0.01\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  添加水平的相对偏差计算出相应的最小检测限 (LOD). 对于地下水和饮用水样品的回收率是用  $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的添加样品测定的.

利用三个浓度 ( $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $0.3\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  和  $0.5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 建立校正曲线. 校正曲线计算采用最小二乘法而且过原点. 对于所有的除草剂, 其线性相关性一般是 0.9997.

### 3 讨论

所有 16 种除草剂都可以在正离子模式下分析, 但是敌草隆和利谷隆由于在  $0.01\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  水平上有干扰, 所以采用负离子模式分析. 所有被检测的农药, 其回收率在 79%—100% 之间.

在此分析方法的条件下, 16 种除草剂并不是都被彻底分离, 其中化合物 5 和 6, 15 和 16 是共流出. 但是, 由于共流出峰的分子量不同, 所以质谱仍然可以利用不同的质量数进行定量分析. 另外, 还有 3 个同分异构体 (分子离子峰 = 229), 质谱无法分离, 但是利用色谱可将上述 3 个化合物分离.

图 4 为  $m/z = 230$  的三个离子的选择离子扫描图, 分别是化合物 12, 13 和 15, 而且化合物 14 和 16 也是一对同分异构体. ( $m/z = 242$ ).

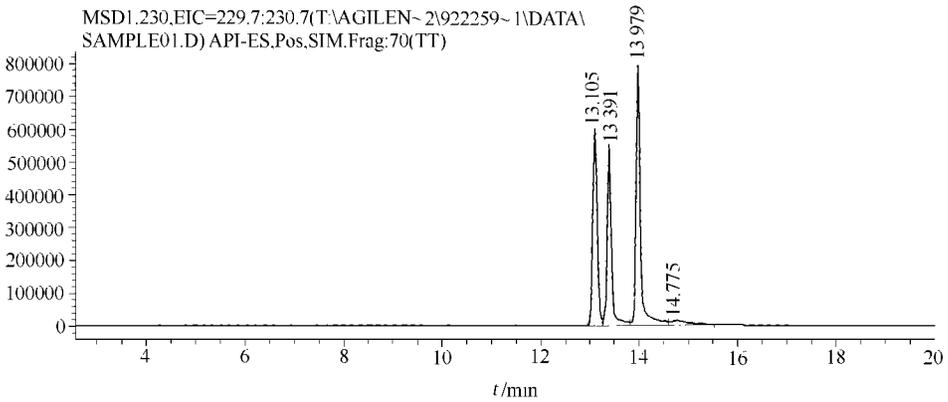


图 4 化合物 12, 13 和 15 的  $m/z$  230 萃取离子流图

### 4 结论

分析结果表明, 本方法可以实现一次完成 16 个除草剂的检测. 而且能满足英国水质分析标准的要求.