

固相萃取和液相色谱/质谱/质谱 在正离子和负离子模式下检测水中的农药残留

Chin-Kai Meng¹ Stephen L. Werner² Edward T. Furlong²

(1 Agilent Technologies 2850 Centerville Road Wilmington, DE 19808-1610 USA; 2 National Water Quality Laboratory
U. S. Geological Survey PO Box 25046, MS 407, Building 95, Denver Federal Center Denver, CO 80225 USA)

摘 要 使用固相萃取和液相色谱/质谱/质谱, 在正离子和负离子模式下, 分别分析了 46 个和 14 个农药化合物. 无需衍生化, 就能达到 pg 水平的分析灵敏度. 对于所有农药的化合物, 在 5 pg—1 ng 的范围内具有很好的线性.

为了监测地下水和地表水中微量的农药残留化合物, 需要建立快速有效的样品制备和分析方法以满足上述要求. 在 1996 年, 美国地质调查局国家水质量实验室 (NWQL) 建立了利用活性炭固相萃取柱和液相色谱检测极性农药化合物的方法. (参见 U. S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4134, <http://nwql.usgs.gov/Public/pubs/WRI01-4134.html>). 后来, 又建立了液相色谱/质谱方法以提高分析的灵敏度和选择性. 这个方法对于农药及其代谢物的定量限可至 10 ng · L⁻¹.

使用液质的多反应监测模式, 可以大大消除来自样品的干扰和基质对信号响应的影响, 因此, 可以获得更低的检测限和更高的确认度. 在本应用中, 利用固相萃取和液相色谱/质谱/质谱技术在正离子模式和负离子模式下, 分别分析了 46 个和 11 个农药化合物.

1 样品制备步骤

- (1) 使用 0.7 μm 的玻璃纤维滤膜, 在现场或是实验室将水样过滤.
- (2) 以 20 ml · min⁻¹ 的流速, 将 1 L 水样通过 Carboxpak-B 固相萃取柱, 其填料是 500 mg 的活性炭吸附剂.
- (3) 先用 1.5 ml 甲醇, 然后再用 13 ml 含 0.2% 三氟乙酸酐的二氯甲烷/甲醇 (80/20) 混合液, 将吸附化合物洗脱出来.
- (4) 将两部分流出液吹至近干, 然后合并. 最后定容至 1 ml

2 标样的校正

分别将正离子模式或负离子模式下分析的储备液稀释至 1—10 倍, 以制备校正标准溶液. 七点校正溶液的浓度分别是 5, 10, 50, 100, 200, 500 和 1000 pg · μL⁻¹ (ppb).

3 仪器条件

正离子模式				负离子模式			
液相色谱	1200 LC			液相色谱	1200 LC		
色谱柱	ZORBAX Extend-C-18, RRHT, 2.1 mm ×100 mm, 1.8 μm			色谱柱	ZORBAX Extend-C-18, RRHT, 2.1 mm ×100 mm, 1.8 μm		
柱温	40 °C			柱温	60 °C		
流动相	A: 0.1% 甲酸水溶液用氨水将 pH 值调至 5.5 B: 乙腈			流动相	A: 0.04% 乙酸水溶液 B: 乙腈		
流速	0.3 ml · min ⁻¹			流速	0.3 ml · min ⁻¹		
梯度	时间	0	15 20 21.5	梯度	时间	0 1 2 3 4 8 9	
	%B	0	100 100 0		%B	0 40 52 60 100 100 0	

进样体积	1.0μl	进样体积	1.0μl
质谱	G6410A 三重串联四极质谱	质谱	G6410A 三重串联四极质谱
离子化模式	电喷雾正离子模式	离子化模式	电喷雾负离子模式
质量范围	100—500 amu	质量范围	120—400 amu
扫描时间	300 ms	扫描时间	300 ms
毛细管电压	3500 V	毛细管电压	3500 V
雾化器压力	40 psi	雾化器压力	40 psi
干燥气流速	9 L · min ⁻¹	干燥气流速	9 L · min ⁻¹
干燥气温度	350℃	干燥气温度	200℃
锥孔电压	35 V	锥孔电压	35 V

4 多反应监测 (MRM) 参数

表 1 正离子模式下, 多反应监测采集的参数

化合物	保留时间	母离子	定量离子	确认离子	CD 能量	驻留时间	分组	化合物	保留时间	母离子	定量离子	确认离子	CD 能量	驻留时间	分组
3-(4氯苯基)尿素	8.05	185	128	93	10	30	4	伏草隆	9.70	233	72	168	20	40	5
3羧基 呋喃丹	8.24	236	179	151	10	30	4	羟基 阿特拉津	6.82	198	156	114	20	40	3
3羟基 呋喃丹	6.90	238	163	181	10	40	3	咪唑喹啉酸	7.68	312	267	252	20	30	4
涕天威	8.20	116	89	70	5	30	4	咪唑乙烟酸	6.99	290	177	69	30	40	3
涕天威砒	5.52	223	76	86	5	50	2	吡虫啉	7.01	256	175	209	15	40	3
涕天威亚砒	4.99	207	89	132	5	150	1	利谷隆	11.45	249	160	182	15	60	7
阿特拉津	9.86	216	174	96	20	40	5	甲霜灵 (Apron)	10.15	280	220	192	10	75	6
恶虫威	9.32	224	167	109	5	40	5	灭虫威	11.28	226	169	121	5	60	7
苯菌灵	6.61	192	160	132	30	40	3	灭多虫	5.77	163	88	106	5	50	2
苄嘧磺隆	10.86	411	149	182	15	60	7	甲磺隆	8.43	382	167	199	15	30	4
除草定	8.44	261	205	162	20	30	4	草不隆	12.99	275	57	88	20	60	8
咖啡因	5.48	195	138	110	15	50	2	烟嘧磺隆 (Apronaccent)	7.97	411	182	213	15	30	4
西维因	9.69	202	145	127	15	40	5	达草灭	10.51	304	284	160	30	75	6
呋喃丹	9.36	222	165	123	10	40	5	黄草消	12.58	347	288	305	10	60	8
氯嘧磺隆	11.57	415	186	213	10	60	8	草氨酰	5.59	237	72	90	10	50	2
草灭特	14.52	216	83	154	15	60	8	苯胺灵	10.68	138	120	92	10	75	6
去乙基阿特拉津	7.06	188	146	79	15	40	3	丙环唑 (til)	12.89	342	156	69	20	60	8
去丙基阿特拉津	5.94	174	68	104	30	50	2	残杀威	9.26	210	111	168	5	40	5
去乙基, 丙基阿特拉津	1.76	142	86	57	15	150	1	环草隆	11.12	233	137	94	15	60	7
双苯酰草胺	10.82	240	134	167	20	60	7	环草隆异构体	11.28	233	137	94	15	60	7
敌草隆	10.02	233	72	160	20	75	6	甲嘧磺隆, 甲酯	9.25	365	150	199	15	40	5
非草隆	6.90	165	72	92	15	40	3	丁噻隆	8.14	229	127	116	15	30	4
唑嘧磺草胺	7.49	326	129	262	20	30	4	特草定	8.69	161	144	88	15	30	4

表 2 负离子模式下, 多反应监测采集的参数

化合物	保留时间	分子量	定量离子	定性离子	锥孔电压	CD 电压	驻留时间	分组
二氯吡啶酸	3.47	191	190 > 146	192 > 148	80	5	70	1
毒莠定	3.69	240	239 > 195	241 > 198	80	5	70	1
麦草畏	4.31	220	219 > 175	219 > 145	60	0	50	2
DCPA	4.49	330	273 > 215	271 > 213	100	5	50	2
苯达松	4.69	240	239 > 132	239 > 197	120	25	50	2

续表 2

2,4-D	5.02	220	219 > 161	221 > 163	80	15	25	3
溴苯腈	5.06	275	274 > 79	274 > 81	120	25	25	3
二甲四氯	5.09	200	199 > 141	201 > 143	100	10	25	3
三氯吡氧乙酸	5.26	255	254 > 196	256 > 198	80	10	25	3
2,4-DP	5.42	234	233 > 161	235 > 163	80	5	25	3
2,4-DB	5.66	248	247 > 161	249 > 163	80	10	40	4
三氯吡氧乙酸	5.70	228	227 > 141	229 > 143	80	5	40	4
三氟羧酸醚	5.89	361	360 > 316	360 > 286	60	5	40	4
硝丁酚	6.50	240	239 > 193	239 > 163	120	25	40	4

5 结果与讨论

图 1显示了正离子模式下液 质分析的总离子流图 (TIC)。如图所示,对于 46个化合物,其总的分析时间小于 15min 使用 1.8μm粒径的色谱柱,每个峰的峰宽只有 0.1min 更窄的峰宽有利于提高信噪比。

负离子模式下 11个农药的总分析时间小于 7min, 结果见图 2

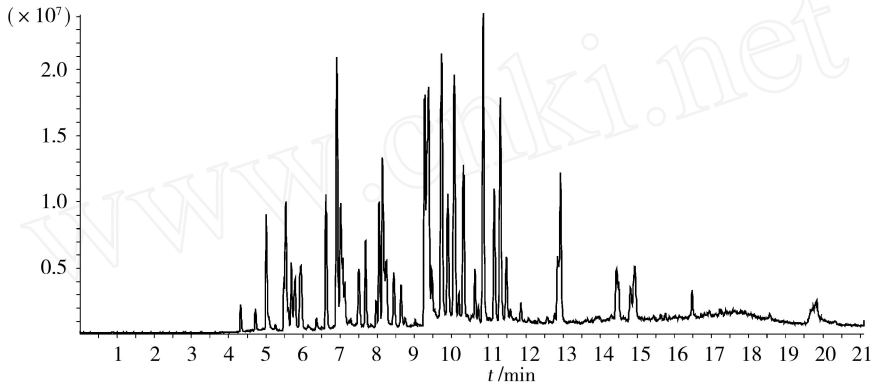


图 1 正离子模式下, 46个农药分析的总离子流图

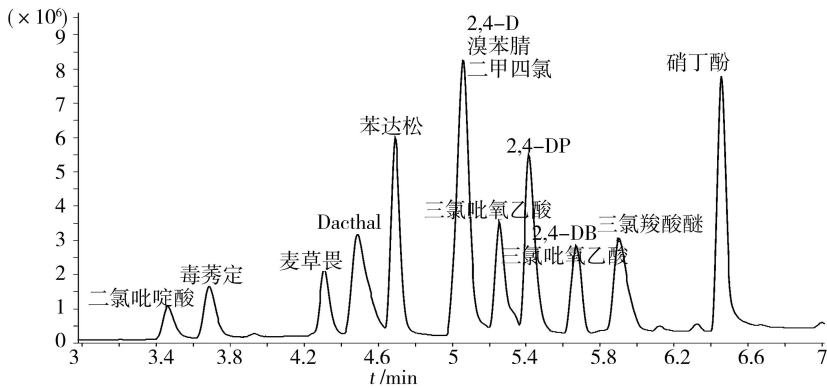


图 2 在负离子模式下 14个农药总离子流图

一些化合物,如麦草畏, MCPB和 2,4-DB对于干燥气的温度敏感. 较高的干燥气温度 (350℃)会降低母离子的响应强度. 因此,在负离子模式,干燥气的温度设定在 200℃

图 3显示了所有 14个农药 (每个化合物的柱上进样量为 5pg)的多反应监测 (MRM)的重叠离子流图.

表 3是 14个农药在浓度是 5, 10, 50, 100, 200, 500和 1000pg柱上进样量范围的线性结果. 校正曲线是用线性包括原点的模式计算的. 所有 14个化合物都显示了很好的线性.

表 3 14种农药的相关系数 (R^2)

化合物	二氯吡啶酸	毒莠定	麦草畏	DCPA	苯达松	2,4-D	溴苯腈
R^{2*}	0.9976	0.9993	0.9975	0.9994	0.9975	0.9990	0.9999
化合物	二甲四氯	三氯吡氧乙酸	2,4-DP	2,4-DB	三氯吡氧乙酸	三氯羧酸酯	硝丁酚
R^{2*}	0.9980	0.9990	0.9948	0.9887	0.9847	0.9969	0.9905

*线性拟合, 过原点, 不计权重

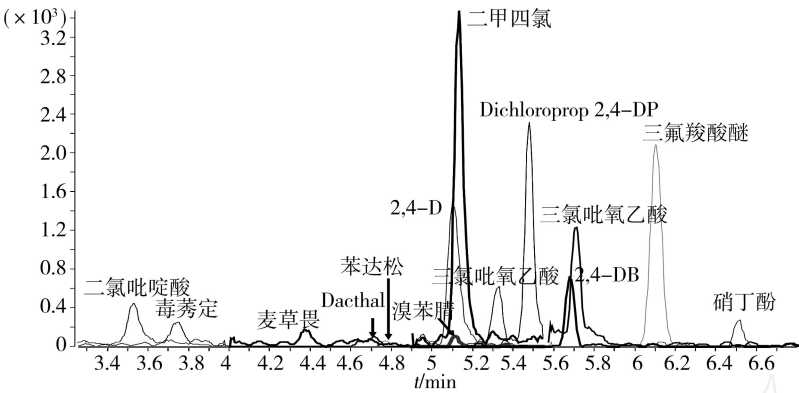


图 3 14个农药的多反应监测 (MRM)的重叠离子流图

6 结论

使用固相萃取和液相色谱/质谱/质谱, 在正/负离子模式下, 分别分析了 46个和 14个农药化合物而无需衍生化. 分析灵敏度可达到 pg水平的分析灵敏度. 对于所有的化合物, 在 5pg—1ng的样品量范围内具有很好的线性.