

超高效液相色谱紫外-三重四级杆质谱检测器 联用测定地表水中甲萘威

刘汉林, 曾勇, 刘秀芳, 唐天东, 何雪峰

(遵义市环境保护监测中心站, 贵州 遵义 563000)

摘要: 采用二氯甲烷提取地表水, 浓缩后经超高效液相色谱紫外-三重四级杆质谱检测器联用测定甲萘威。试验表明: 紫外检测器测定甲萘威, 在 2.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数为 0.999 2, 检出限为 0.500 $\mu\text{g/L}$; 三重四级杆质谱检测器测定甲萘威, 在 0.100 $\mu\text{g/L}$ ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 相关系数为 0.999 0, 检出限为 0.009 $\mu\text{g/L}$; 实际水样 3 个浓度水平的加标回收率为 92.4% ~ 98.4%, RSD 为 2.5% ~ 6.5%。该方法中双检测器联用测定地表水加标样品, 使得定性定量更加准确。

关键词: 甲萘威; 超高效液相色谱; 紫外检测器; 三重四级杆质谱; 地表水

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)01-0053-03

甲萘威(又名西维因)属于高效广谱氨基甲酸酯类杀虫剂。《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)规定甲萘威是集中式生活饮用水地表水源地特定项目,也是各级环境监测站必须开展的项目之一。目前,测定甲萘威的方法有高效液相色谱紫外检测器法^[1]、液相色谱质谱法^[2]、柱后衍生液相色谱荧光检测法^[3]、毛细管电泳法^[4]、气质联用法^[5]、酶联免疫测定法^[6]、流动注射化学发光法^[7]、气相色谱法^[8]等。采用的检测器基本都是单一检测器(紫外、荧光、质谱中的一种),仅有少量采用紫外-荧光双检测器串联检测的文献^[9]报道。今采用超高效液相色谱紫外-三重四级杆质谱检测器联用测定地表水中甲萘威,将超高效液相色谱仪各单元与质谱串联,使样品经色谱柱分离后,先进入紫外检测器检测,再进入质谱确证。该方法灵敏度高,准确度好,避免了单一检测器易受干扰常出现假阳性的问题,也无需因提高测定灵敏度而采取复杂的柱后衍生措施。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters ACQUITY UPLC H-Class 型超高效液相色谱紫外检测器(TUV)-三重四级杆质谱联用仪(TQD)、Empower 3 工作站; Acquity UPLC[®] BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm , Waters); 明澈[™]-D 24^{UV} 纯水系统,默克密理博实验室设备

(上海)有限公司; TurboVap[®] II 型自动浓缩仪,美国 Biotage 公司; Lambda 35 型紫外/可见分光光度计,美国 PE 公司。

丙酮中甲萘威标准溶液(100 mg/L),农业部环境保护科研监测所; 甲醇(Optima 级高纯试剂)、乙腈(Optima LC/MS 级),美国 Fisher 公司; 二氯甲烷(色谱纯)、无水 Na₂SO₄(优级纯,350 °C 烘焙 6 h),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

取 100 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中,用 15 mL 二氯甲烷分 2 次萃取(第一次 10 mL,第二次 5 mL),手动振摇放气后在振荡器上振荡 5 min,静置分层。将有机相通过装有无水硫酸钠的漏斗,收集于浓缩瓶中,用二氯甲烷充分淋洗无水硫酸钠。合并 2 次的萃取液,用 TurboVap[®] II 型自动浓缩仪(氮气压力 131 kPa,水浴温度 40 °C,选择 Manual 模式)浓缩近干,用甲醇定容至 1.0 mL,待测。

1.3 仪器条件

1.3.1 UPLC-TUV 条件

流动相为乙腈(40%)和水(60%),等度洗脱,流量 0.3 mL/min; 色谱柱温度 30 °C; 样品温度 15 °C; 进样体积 2.0 μL ; 检测波长 280 nm。

收稿日期: 2013-08-28; 修订日期: 2013-11-08

作者简介: 刘汉林(1973—),男,四川泸州人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

1.3.2 MS/MS 条件

电喷雾离子源正离子模式(ESI⁺),毛细管电压为3.5 kV,离子源温度为120 ℃,脱溶剂温度350 ℃,脱溶剂气(高纯氮气)流量650 L/h,锥孔反吹气流量60 L/h,碰撞气(高纯氩气),流量0.15 mL/min。监测模式为多反应监测模式(MRM),锥孔电压32 V,碰撞能量5 eV,驻留时间0.2 s,选定的甲萘威母离子与子离子的质荷比(*m/z*)分别为202.07和144.99。

2 结果与讨论

2.1 紫外检测器波长的选择

参照《生活饮用水标准检验方法 农药指标》(GB/T 5750.9-2006)确定紫外检测器测定甲萘威的波长为280 nm,该条件下甲萘威标准溶液(2.00 mg/L)色谱峰见图1。

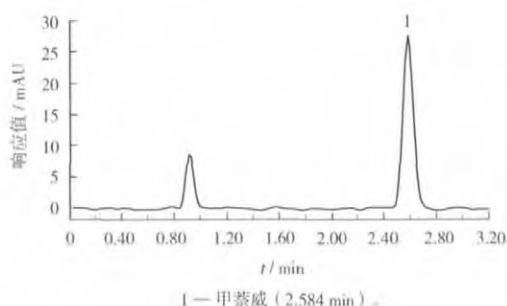


图1 甲萘威标准溶液(2.00 mg/L) 色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of carbaryl standard solution (2.00 mg/L)

2.2 质谱条件的优化

甲萘威极性较大,易于离子化,适合采用ESI源。将甲萘威标液在1.3.1条件下直接进样,蠕动泵注射器流量10 μL/min,混合方式进样,通过质谱全扫描确定甲萘威的母离子(*m/z*)为202.07,试验得出使母离子丰度及稳定性达到最佳的条件:毛细管电压3.5 kV,锥孔电压32 V,离子源温度为120 ℃,脱溶剂温度350 ℃,脱溶剂气流量

650 L/h,锥孔反吹气流量为60 L/h,碰撞气流量为0.15 mL/min。选择MS/MS模式并设定上述条件,选用丰度最大的子离子(*m/z*)144.99作为定性定量离子,在MRM方式中分别于碰撞能量25 eV、10 eV、5 eV下试验,不同碰撞能量下甲萘威标准溶液(2.00 mg/L)质谱峰见图2(a)(b)(c)。由图2(c)可知,当碰撞能量为5 eV时,特征子离子的强度及稳定性最佳。

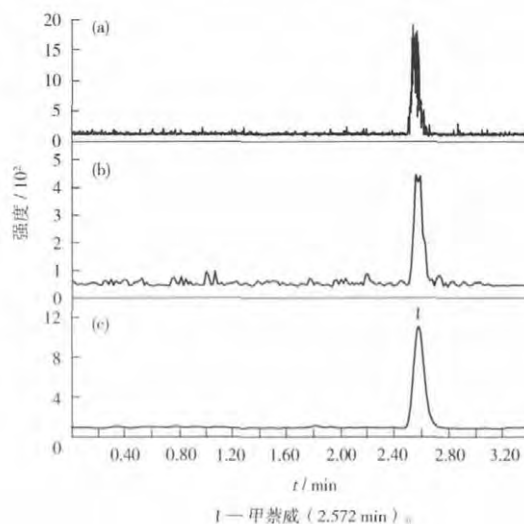


图2 不同碰撞能量下甲萘威标准溶液(2.00 mg/L) 质谱峰

Fig. 2 MRM mass chromatogram of different collision energy on carbaryl (retention time 2.572 min)

2.3 标准曲线与检出限

将甲萘威标准溶液用甲醇逐级稀释成标准系列,在1.3条件下测定,并以响应值和质谱峰面积作纵坐标,质量浓度为横坐标分别绘制标准曲线。在空白水样中添加低浓度甲萘威标准溶液,按照上述步骤平行测定7次,测定结果的标准偏差*s*,方法检出限^[10]按 $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$ 计算,当*n* = 7时 $t_{(n-1, 0.99)} = 3.143$,紫外和三重四级杆检测器的检出限分别为0.500 μg/L、0.009 μg/L。结果见表1。

表1 标准曲线与方法检出限

Table 1 Standard curve and method detection limits

检测器	线性范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
紫外检测器(TUV)	2.00 ~ 500	$Y = 9.13 \times 10^4 X - 6.72 \times 10^3$	0.999 2	0.500
三重四级杆质谱检测器(TQD)	0.100 ~ 200	$Y = 1.66 \times 10^3 X + 1.39 \times 10^2$	0.999 0	0.009

2.4 精密度与准确度

按上述条件及测定步骤,对实际水样做3个质量浓度水平的加标回收试验,试验结果见表2。由

表2可知,平均加标回收率在92.4%~98.4%之间,测定结果的RSD为2.5%~6.5%,说明该方法的精密度与准确度良好。

表2 加标回收试验结果($n=6$)

Table 2 Test results of precision and spiked recovery($n=6$)

化合物	本底值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	测定平均值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	平均回收率/%	RSD/%
甲萘威	—	5.00	4.62	92.4	6.5
	—	50.0	49.2	98.4	3.2
	—	100	97.6	97.6	2.5

2.5 TUV-TQD检测器串联使用的优势

采用紫外检测器(TUV)和三重四级杆质谱检测器(TQD)串联来分析地表水中的甲萘威,同时观察样品的紫外色谱图和质谱图。在加标回收试验中,有一个大干扰峰紧靠甲萘威的峰(空白中也存在),见图3。这可能来自试剂的污染,若单靠紫外检测器来分析可能会误判,同时由于基线不稳导致定量也不准。图4为甲萘威质谱峰,峰型良好且无干扰峰,能准确地定性定量。

出,水样的加标回收率在90%以上。

3 结论

超高效液相色谱紫外-三重四级杆质谱检测器联用测定地表水中甲萘威的方法,充分发挥了质谱检测器和紫外检测器的优点。该方法稳定可靠,重现性好,定性准确,测定精密度和准确度良好,适合地表水中甲萘威的监测,也为水中痕量有害物质监测增加一条新思路。

[参考文献]

- [1] 贺小敏,葛洪波,李爱民,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹、甲萘威和阿特拉津[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(4): 46-48.
- [2] 陈剑刚,赵倩铃,连宗衍,等. 高效液相色谱-质谱法分析测定水中氨基甲酸酯[J]. 分析化学, 2005, 33(8): 1167-1170.
- [3] 李娟,赵永刚,丁曦宁. 固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 27-28.
- [4] 张裕平,李向军,袁倬斌. 毛细管电泳法分析西维因等农药[J]. 色谱, 2002, 20(4): 341-344.
- [5] 张平奇,杨丽莉,雷天学,等. 气相色谱/质谱联用法测定水中甲萘威[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 52-53.
- [6] MARCO M P, CHIRON S, GASCON J G, et al. Validation of two immunoassay methods for environmental monitoring of carbaryl and 1-naphthol in ground water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 1995, 311(3): 319-329.
- [7] 王举鹏,李念兵,罗红群. 流动注射化学发光法测定水中的甲萘威[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2008, 30(7): 66-69.
- [8] 刘泰. 气相色谱法测定水中甲萘威[J]. 北方环境, 2011, 23(12): 161-162.
- [9] 梁立娟,吕平,杜国冬,等. 液相色谱双检测器串联法测定农产品中农药残留[J]. 食品科技, 2011, 36(10): 289-296.
- [10] 陈九星,黄路,李霓. 高效液相色谱法测定甲萘威及其游离酚[J]. 湖南化工, 1998, 28(6): 44-46.

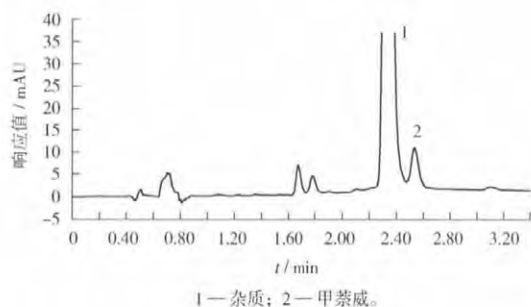


图3 地表水加标(5 $\mu\text{g}/\text{L}$) 色谱峰

Fig. 3 Ultraviolet Chromatogram of sample spiked

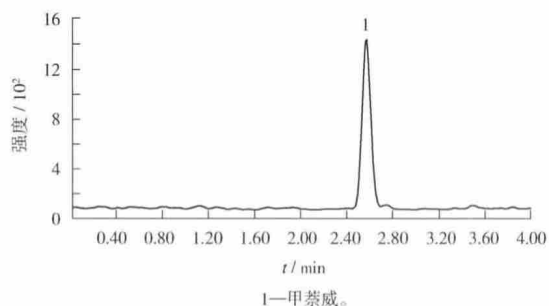


图4 地表水加标(5 $\mu\text{g}/\text{L}$) 质谱峰

Fig. 4 MS Chromatogram of sample spiked

2.6 实际水样的测定

用上述方法测定地表水中甲萘威,结果未检

本栏目责任编辑 吴珊