

高效液相色谱-质谱法分析测定水中氨基甲酸酯

陈剑刚^{*1} 赵倩铃² 连宗衍² 王月娜² 范晓军² 谭爱军¹

¹(珠海市疾病预防控制中心,珠海 519000) ²(澳门自来水有限公司)

摘要 采用固相萃取-高效液相色谱-质谱法(LC/MS)检测研究了水中氨基甲酸酯农药残留。水样用固相萃取富集净化,环己烷+乙酸乙酯(1+1)洗脱;以甲醇-10 mmol/L 乙酸铵为梯度流动相,Symmetry C₁₈柱高效液相色谱分离。电喷雾正离子模式,选择质子化氨基甲酸酯分子离子[M+H]⁺为定量离子进行MS测定。结果表明,6种氨基甲酸酯组分的平均加标回收率为73.5%~89.8%;相对标准偏差为4.50%~12.6%;水样浓缩至1/2500后的检出限为0.8~3.2 ng/L。本法具有非常高的选择性、灵敏度和准确度,完全能满足水中痕量氨基甲酸酯农残的高灵敏分析。

关键词 高效液相色谱,质谱,氨基甲酸酯,固相萃取

1 引言

氨基甲酸酯农药以高活性、低毒及易分解的特性成为全球范围内广泛使用的高效杀虫剂。由于其具有高水溶性,可能对地表水和其它饮用水源造成污染。高效液相色谱法为分析氨基甲酸酯的传统方法^[1],但UV检测器不够灵敏;柱后衍生及荧光检测器的HPLC系统,操作较为繁琐,我国《生活饮用水卫生规范》2001年版^[2]及美国国家环保局EPA Method 531.2^[3]中均采用该方法。Wang等^[4]采用LC/MS法对环境水中部分氨基甲酸酯农药进行了测定。本实验以Waters公司的Oasis HLB固相萃取柱有效地提取与富集水样中速灭威、呋喃丹、西维因、抗蚜威、异丙威及仲丁威6种氨基甲酸酯农药残留,电喷雾正离子模式进行LC/MS分析,还对方法的检出限、线性、样品加标回收率及精度进行了研究,取得了较为满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

2690高效液相色谱(Waters公司);Micromass ZQ质谱(Waters公司);电喷雾电离(ESI)接口;12孔真空固相萃取装置,Waters Oasis HLB固相萃取柱(6 mL,500 mg)。甲醇 HPLC级、乙酸铵(Merck公司);环己烷、乙酸乙酯(AR,Riedel-deHaen公司);水由Mill-Q净化系统制得。

速灭威、呋喃丹、西维因、抗蚜威、异丙威及仲丁威标准 100 mg/L,石油醚,(农业部环境保护科研监测所)。将上述6种氨基甲酸酯组分以甲醇配制成10 mg/L的混标储备液,置于-20℃冰箱保存。

2.2 色谱、质谱条件

Symmetry C₁₈柱 2.1 mm i.d. ×150 mm, 3.5 μm;柱温 30℃;流速 0.25 mL/min;流动相 A:100%甲醇;流动相 B:10 mmol/L 乙酸铵溶液;线性梯度程序:A 初始体积分数为 25%;0~10 min,A 由 25%线性增加至 75%;10~20 min,维持 A 为 75%;20.0~20.1 min,A 立即回至 25%,保持至 30 min。进样体积 20 μL。

ESI 模式,毛细电压 3.5 kV;锥孔电压 25 V;萃取电压 3 V;离子源温度 120℃;去溶剂温度 350℃;去溶剂气流量 350 L/h;锥孔气流量 50 L/h;扫描范围 80~350 m/z。

2.3 样品处理与测定

用 5 mL 环己烷+乙酸乙酯(1+1)淋洗 Waters Oasis HLB 固相萃取柱,加 5 mL 甲醇使萃取小柱在低真空下条件化,再用 5 mL 纯水平衡柱子。上样 500 mL,使水样连续的通过固相萃取柱,调节真空度控制流速为 10~15 mL/min 左右。水样全部抽完后用 5 mL 纯水洗涤,然后在真空下继续抽气干燥

2004-10-11 收稿;2005-01-25 接受

本文系澳门自来水有限公司科研基金及珠海市医学科研项目资助(Na 2004141)

30 min。最后用 5 mL 环己烷 + 乙酸乙酯 (1 + 1) 分两次洗脱小柱, 收集洗脱液。经铺有无水硫酸钠 (玻璃棉支撑) 的小漏斗过滤于刻度离心管中, 再用环己烷 + 乙酸乙酯 (1 + 1) 洗涤漏斗, 合并有机相, 用 N_2 流吹至近干, 然后用 0.2 mL 甲醇溶解残渣, 取 20 μ L 进行 LC/MS 分析。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的选择

对反相柱常用的流动相如甲醇、10 mmol/L 乙酸铵、0.1% 甲酸进行了分离与质谱行为考察。试验发现, 在流动相中加入 0.1% 甲酸有助于 $[M + H]^+$ 分子离子峰的形成。在全扫描的总离子流图中, $[M + H]^+$ 丰度随着 0.1% 甲酸的加入而增加, 但基线噪声水平也明显加大, 质谱图中碎片峰也较多, 不利 $[M + H]^+$ 定量离子的选择。在满足灵敏度的条件下, 选定甲醇 - 10 mmol/L 乙酸铵溶液系统作为本方法的流动相。实验结果表明, 当采用等度洗脱时, 无论甲醇 / 乙酸铵比例如何, 这 6 种组分均不能较好地分离; 当甲醇体积分数从 25% 或 30% 线性递增至 75% 或 70% 并保持时, 随着洗脱能力增强, 速灭威、呋喃丹、西维因、抗蚜威、异丙威及仲丁威依次流出, 峰面积信号也最强, 且前者的峰形更对称。图 1 为在本法梯度程序下 6 种氨基甲酸酯 SM 方式的色谱分离图。

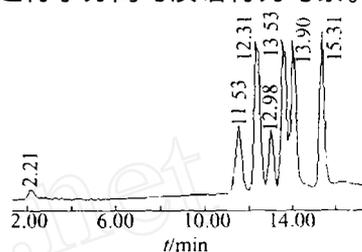


图 1 6 种氨基甲酸酯的 SM 色谱图
Fig 1 Selective ion monitor (SM) chromatogram of six carbamates

3.2 质谱参数的优化

氨基甲酸酯组份极性较大, 在溶液中能形成离子化, 适合 ESI 电离模式。对 ESI^+ 和 ESI^- 同时扫描, 发现 6 种氨基甲酸酯组份在 ESI^+ 模式中 $[M + H]^+$ 有灵敏的响应, 而 ESI^- 的 $[M - H]^-$ 丰度很弱。实验采用 ESI^+ 模式, 对质谱的毛细电压、锥孔电压、离子源温度、去溶剂气流量等条件进行了优化, 定量分析在扫描多功能窗口结合时间编程的 SM 方式下完成, SM 分析参数见表 1。

表 1 6 种氨基甲酸酯的 SM 分析参数

Table 1 SM analytical parameters for six carbamate

功能窗口 Window No	农药组分 Component	$[M + H]^+$ 离子 [M + H] ⁺ ion (m/z)	时间程序 Time program	扫描周期 Scan cycle (s)	毛细电压 Cone (V)
1	速灭威 Metolcarb	166.4	10.5 ~ 12.0	0.4	16.0
2	呋喃丹 Carbofuran	222.3	11.5 ~ 13.0	0.5	22.0
3	西维因 Carbaryl	202.1	12 ~ 13.5	0.5	18.0
4	抗蚜威 Pirimicarb	239.4	12.5 ~ 14.0	0.5	20.0
5	异丙威 Isoprocarb	194.2	13.5 ~ 14.5	0.5	18.0
6	仲丁威 Fenobucarb (BPMC)	208.6	14.5 ~ 15.8	0.4	18.0

3.3 洗脱溶剂的选择

通过对二氯甲烷、环己烷 + 乙酸乙酯 (1 + 1)、甲醇 + 二氯甲烷 (20 + 80) 等洗脱溶剂分别淋洗负载有一定浓度的氨基甲酸酯标准溶液 (抗蚜威浓度为 50 μ g/L, 其余组分浓度均为 200 μ g/L) 及样品空白液的 HLB 萃取柱, 收集流分进行 LC/MS 分析, 考察回收与净化效果, 结果见表 2。实验表明: 环己烷 + 乙酸乙酯 (1 + 1) 回收率最高, 为 73.5% ~ 87.1%, 二氯甲烷为 64.0% ~ 86.2%, 甲醇 + 二氯甲烷回收率最低。故本方法选择了环己烷 + 乙酸乙酯 (1 + 1) 为洗脱溶剂; 同时纯水经同样的洗脱净化后对分析无干扰。

3.4 标准曲线与检出限

分别配制 6 种氨基甲酸酯混标溶液浓度系列, 其中速灭威、呋喃丹、西维因、异丙威及仲丁威 5 组份系列浓度分别为 25.0、50.0、100.0、200.0、300.0 μ g/L; 抗蚜威的 $[M + H]^+$ 响应特别灵敏, 将抗蚜威的标准溶液配制为 6.25、12.5、25.0、50.0、75.0 μ g/L 浓度系列, 以所得峰面积 Y 与浓度 X 进行回归分析。结果表明, 线性关系良好, 相关系数为 0.9918 ~ 0.9986; 方法的检出限以 7 次空白水样平行测定结果的标准偏差表示, 则 500 mL 水样浓缩至 0.20 mL (浓缩至 1/2500) 后方法检出限结果与标准曲线见表 3。

表 2 不同洗脱溶剂对氨基甲酸酯混标的洗脱结果 ($n=3$)

Table 2 Effect of different solvents on carbamate eluting results

农药组分 Component	洗脱后测定浓度 Measurement concentration eluted ($\mu\text{g/L}$)		
	二氯甲烷 Dichloromethane	环己烷+乙酸乙酯 (1+1) Cyclohexane/ethyl acetate	甲醇+二氯甲烷 (20+80) Methanol/dichloromethane
速灭威 Metolcarb	144.7	147.2	84.3
呋喃丹 Carbofuran	166.8	170.3	124.0
西维因 Carbaryl	172.4	174.1	143.3
抗蚜威 Pirimicarb	32.0	37.6	28.3
异丙威 Isoprocarb	154.7	153.0	91.4
仲丁威 BPMC	162.2	154.1	95.3

表 3 标准曲线及检出限

Table 3 Standard curve and limit of detection

农药 Pesticide	回归方程 Regression equation	相关系数 (r) Correlation coefficient	线性范围 ($\mu\text{g/L}$) Linear ranges	检出限 ($\mu\text{g/L}$) Limit of detection
速灭威 Metolcarb	$Y=3420.1X+1689.6$	0.9978	10~500	0.0025
呋喃丹 Carbofuran	$Y=6721.5X+4130.5$	0.9970	10~500	0.0024
西维因 Carbaryl	$Y=2315.8X+7632.6$	0.9982	10~500	0.0020
抗蚜威 Pirimicarb	$Y=23487.4X+27745$	0.9986	2~200	0.0008
异丙威 Isoprocarb	$Y=5699.9X+13342$	0.9985	10~500	0.0027
仲丁威 BPMC	$Y=5555.6X+19500$	0.9918	10~500	0.0032

3.5 方法的回收率与精密度

在两组各 6 个空白水样中分别加入 0.20 mL 的 50 $\mu\text{g/L}$ 及 200 $\mu\text{g/L}$ 的氨基甲酸酯混标溶液 (抗蚜威浓度例外, 分别为 12.5、50.0 $\mu\text{g/L}$), 按“2.3 节方法进行处理测定, 计算回收率和精密度。6 种拟除虫菊酯的平均回收率为 73.5%~89.8%; 6 次平行测定的相对标准偏差为 4.50%~12.6%, 均满足定量分析要求, 结果见表 4。

表 4 回收率及精密度测定结果 ($n=6$)Table 4 The results of recoveries and precisions ($n=6$)

组分 Component	加入量 Added ($\mu\text{g/L}$)	测得量 Found ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)	组分 Component	加入量 Added ($\mu\text{g/L}$)	测得量 Found ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
速灭威 Metolcarb	50	37.2	74.3	10.5	抗蚜威 Pirimicarb	12.5	11.0	87.6	12.6
	200	147	73.5	6.96		50	40.8	81.6	6.63
呋喃丹 Carbofuran	50	43.4	86.7	5.74	异丙威 Isoprocarb	50	42.9	85.8	8.53
	200	175	87.5	4.50		200	159	79.3	7.35
西维因 Carbaryl	50	42.7	85.5	6.79	仲丁威 BPMC	50	36.4	72.7	9.20
	200	180	89.8	5.22		200	156	78.1	8.15

3.6 样品测定

应用所建立的方法, 分别对生活饮用水、水源水等多份水样进行了氨基甲酸酯组分测定, 结果在一份水源水中检出了西维因, 含量为 0.010 $\mu\text{g/L}$, 其余 5 个组分均未检出。

本方法灵敏度高, 选择性好, 以固相萃取技术富集 2500 倍能实现水样处理自动化, 且回收率非常稳定; 同时该方法的线性关系、回收率和重现性等方法学指标良好, 完全能满足我国制订的水中痕量氨基甲酸酯农残的高灵敏分析。

References

- Duan Wenzhong (段文仲), Hao Dongsheng (郝冬生). *Journal of Pesticides (农药)*, 1998, 37(8): 20~23
- Ministry of Health of People's Republic of China (中华人民共和国卫生部). *Sanitary Standard for Drinking Water in 2001 No. 161 (生活饮用水卫生规范. 卫法监 2001-161)*
- Bassett M V, Munch D J, Henry J. *Water Quality Analysis in Ground Water and Drinking Water* Cincinnati: U. S. Environmental Protection Agency, 2001, 531(2): 1~38
- Wang N, Budde W L. *Anal. Chem.*, 2001, 73(5): 997~1006

Determination of Carbamate Pesticides in Water by High Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

Chen Jiangang^{*1}, Zhao Qianling², Lian Zongyan², Wang Yuena², Fan Xiaojun², Tan Aijun¹

¹ (Zhuhai Center for Disease Control & Prevention, Zhuhai 519000)

² (Macao Water Co. Ltd)

Abstract Carbamate pesticides in water were determined by high performance liquid chromatography-mass spectrometry using solid phase extraction. The components of carbamate were concentrated on Waters Oasis HLB solid phase column and eluted with ethyl acetate/cyclohexane (1 + 1). Chromatographic separation was performed on a symmetry C₁₈ column with methanol-10 mmol/L acetic ammonium gradient elution at flow rate of 0.25 mL/min. The protonated molecular was selected as quantitative ion scanning in positive electrospray ionization mode. Average recoveries of six carbamate analytes from spiked pure water ranged from 73.5% to 89.8% with relative standard deviation in the range of 4.50% ~ 12.6%. The detection limit of each analytes varied from 0.0008 to 0.0032 μg/L. The method established was selective, sensitive and exact and completely satisfied high sensitive analysis for carbamate pesticides in water.

Keywords High performance liquid chromatography, mass spectrometry, carbamate, solid phase extraction

(Received 11 October 2004; accepted 25 January 2005)

《中国无机分析化学文摘》

2006年征订启事

《中国无机分析化学文摘》经国家科委批准,1984年创刊,公开发行(刊号 ISSN1003-5249/CN11-1835/O6)。本刊以文摘、简介及题录形式报道国内公开发行的有关无机分析化学的期刊 300余种及各种会议论文集、新标准、新书目等,年收录文献 3000篇左右,栏目分为:一般问题、重量法与滴定法、光度法、电化学分析、光谱分析、色谱分析、物相分析、气体分析、活化分析、质谱分析、分离方法、贵金属分析专栏等 12大类。为便于读者检索,每期附有按被检测元素及阴离子编排的索引。读者对象:冶金、有色金属、地质机械、半导体材料、宇航、核技术、石油、化工、建材、环保、食品、农林、医药、卫生防疫、商品检验等部门分析工作者及有关院校师生。

在每次全国科技文献检索期刊评比中本刊均获奖。本刊是了解国内无机分析动态的窗口;是检索国内文献的理想工具;是普及推广新技术的阵地;是分析工作者的得力助手。

本刊 2006年出版四期(季刊)及 2006年年度主题与作者索引一本,激光照排,胶版印刷,大 16开,每期 120页左右,定价 12.00元,全年订费为 60.00元(含邮费)。2006年仍由编辑部发行。欲订者请向编辑部索取订单并汇款至:北京西直门外文兴街 1号,北京矿冶研究总院《中国无机分析化学文摘》编辑部。邮政编码:100044;电话:(010)88399621;E-mail: bkfxs@sina.com