

微升流速色谱-质谱对饮用水中痕量农残分析的灵敏度提升

Improving Sensitivity for Trace Pesticides Residues Quantification in Drinking Water using Trap-Elute MicroLC-MS with Large Volume Sample Loading

郇宇, 李立军, 郭立海;
HuanYu, LiLijun, GuoLihai
SCIEX China

Key Words: M5 MicroLC System, Trap-elute mode, Pesticides Residues, Drinking Water

引言:

近年来, 饮用水及相关水源中痕量农药残留对人民健康的影响越来越受到关注, 国家为此制定了严格的规范。饮用水中痕量农残分析的难点在于其超高灵敏度的要求, 此前分析方法通常采用离线的SPE富集, 或大体积直接进样的模式来提高灵敏度。本研究采用SCIEX公司最新推出的M5微升流速色谱系统与QTRAP® 4500质谱联用, 配合捕集洗脱模式(进样50微升), 分析了饮用水中常见的14种氨基甲酸酯和5种三嗪类除草剂; 与同类型仪器上, 大体积直接进样(50微升)的常规流速液相色谱-质谱系统相比, 全部化合物都达到了7-20倍的灵敏度提升, 最低检出限从10 pg/mL降低到1 pg/mL水平。

SCIEX M5 MicroLC system 的特点:

- 精确控制低到 1 μ L/min的流速
- 捕集洗脱模式提供快速的大体积进样
- 可以灵活的选择各种类型的微升流速色谱柱

方法:

以实验室自来水, 配制1.0 pg/mL-100 pg/mL的标准混合溶液, 分装到2毫升vial供液相色谱-质谱系统直接进样。

常规液相色谱方法

液相: SCIEX ExionLC™ AD;

色谱柱: Phenomenex Kinetex® C18, 2.6 μ m, 3.0 \times 150 mm;

流动相: A相为0.1%甲酸水溶液,
B相为0.1%甲酸乙腈溶液

流速: 0.40 mL/min;

泵的最大压力设置: 100 MPa;

柱温: 40 $^{\circ}$ C;

进样量: 50 μ L;

进样器温度: 15 $^{\circ}$ C;

表1. 常规液相色谱梯度洗脱程序。

Time (min)	A相 (%)	B相 (%)
0.0	97	3
1	97	3
1.1	85	15
8.5	25	75
8.6	5	95
9	5	95
9.01	97	3
10.0	97	3

微升流速液相色谱方法

液相: SCIEX M5 MicroLC system

待测物捕集条件

捕集柱: Phenomenex Luna C18 Trap Column, 5 μ m, 20 \times 0.3 mm

流动相：A相为0.1%甲酸水溶液，
B相为0.1%甲酸乙腈溶液

流速：0.05 mL/min；

进样量：50 μ L；

进样器温度：15 $^{\circ}$ C；

表2. 微升流速色谱捕集程序。

Time (min)	A相 (%)	B相 (%)
0.0	97	3
1.5*	97	3
2	97	3

*1.5分钟启动Gradient 1分析

微升流速色谱分析条件

分析色谱柱：Phenomenex Kinetex[®] XB-C18 Column, 2.6 μ m,
50 \times 0.3 mm

流动相：A相为0.1%甲酸水溶液，

B相为0.1%甲酸乙腈溶液

流速：0.01mL/min；

泵的最大压力设置：69MPa (10000psi) ；

柱温：40 $^{\circ}$ C；

表3. 微升流速色谱分析梯度洗脱程序。

Time (min)	A相 (%)	B相 (%)
0.0	97	3
3	65	35
4	10	90
5	10	90
5.1	97	3
7	97	3

质谱条件

农残分析采用仪器为SCIEX QTRAP[®] 4500, Turbo V离子源, ESI正模式, 多反应监测 (MRM) 条件列表见表5 (MRM参数在常规色谱和微升流速色谱条件下相同), 离子源在微升流速模式下需要更换喷针为microLC hybrid electrode (25 μ m ID), 离子源的源/气参数对比见表4:

表4. 常规色谱和微升流速色谱的源气参数对比。

参数	常规色谱	微升流速色谱
Curtain Gas (CUR)	35	25
Collision Gas	Medium	Medium
Ion Spray voltage	5000	5000
Temperature (TEM)	500	150
Ion source Gas (GS1)	50	20
Ion source Gas (GS2)	60	30

因为微升流速色谱的流速通常只有常规色谱的30-50分之一, 对应的离子源气体 (GS1, GS2) 和汽化温度 (TEM) 也相应的降低。

结果讨论:

常规液相色谱质谱分析 10-100 pg/mL的饮用水基质标准曲线 (各点浓度为10, 20, 50, 70, 100), 微升流速液相色谱质谱分析 1-100 pg/mL的饮用水基质标准曲线 (各点浓度为1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100)。

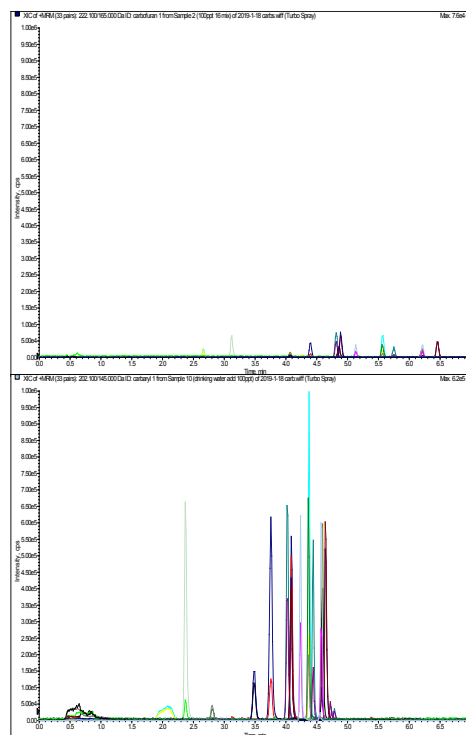


图1. 100 pg/mL的饮用水基质标准色谱图 (上: 常规色谱, 下: 微升流速色谱), 图的坐标归一为横坐标7分钟, 纵坐标1 \times 10 E6, 可见微升流速色谱的灵敏度比常规色谱显著提升。

表5. 多反应监测 (MRM) 条件列表。

中文名	Q1	Q3	ID	DP	CE
克百威	222.1	165.0	carbofuran 1	40	17
	222.1	123.0	carbofuran 2	40	28
3-羟基克百威	238.1	181.1	3-hydroxy carbofuran 1	30	17
	238.1	163.0	3-hydroxy carbofuran 2	30	23
甲萘威	202.1	145.0	carbaryl 1	20	16
	202.1	127.0	carbaryl 2	20	38
残杀威	210.0	111.0	propoxur 1	20	19
	210.0	168.0	propoxur 2	20	12
混杀威	194.1	137.1	2,3,5-trimethacarb 1	25	17
	194.1	122.0	2,3,5-trimethacarb 2	25	35
抗蚜威	239.1	182.1	pirimicarb 1	40	21
	239.1	195.1	pirimicarb 2	40	20
猛杀威	208.1	151.1	promecarb 1	25	13
	208.1	109.0	promecarb 2	25	22
甲硫威	226.1	169.0	mercaptodimethur 1	25	13
	226.1	121.0	mercaptodimethur 2	25	25
速灭威	166.0	109.0	metocarb 1	20	16
	166.0	94.0	metocarb 2	20	40
异丙威	194.1	95.0	isoprocarb 1	30	20
	194.1	152.0	isoprocarb 2	30	12
仲丁威	208.1	95.0	fenobucarb 1	30	19
	208.1	152.0	fenobucarb 2	30	12
氯灭杀威	214.0	157.0	carbanolate 1	25	15
	214.0	121.0	carbanolate 2	25	29
恶虫威	224.1	167.0	bendiocarb 1	25	13
	224.1	109.0	bendiocarb 2	25	25
涕灭威	208.0	116.0	aldicarb 1	20	14
	208.0	89.0	aldicarb 2	20	20
西玛津	202.0	132.0	Simazine 1	80	25
	202.0	124.0	Simazine 2	80	25
莠去津	216.0	174.0	Atrazine 1	80	23
	216.0	104.0	Atrazine 2	80	39
扑灭通	226.0	142.0	Prometon 1	80	33
	226.0	86.0	Prometon 2	80	39
莠灭净	228.0	186.0	Ametryn 1	80	25
	228.0	96.0	Ametryn 2	80	35
扑灭津	230.0	146.0	Propazine 1	80	29
	230.0	188.0	Propazine 2	80	19

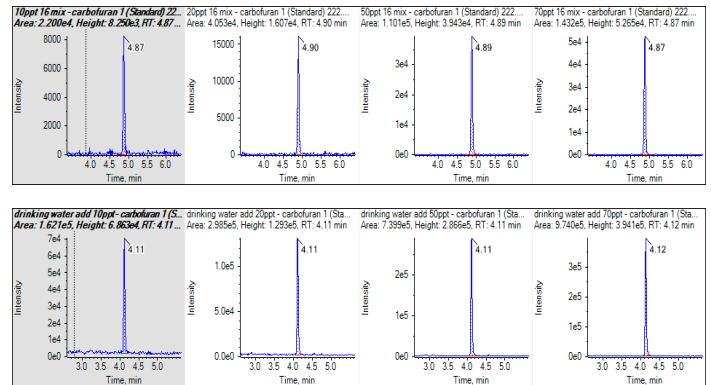


图2. 克百威的10-70 pg/mL的饮用水基质标准积分色谱图(上: 常规色谱, 下: 微升流速色谱)。

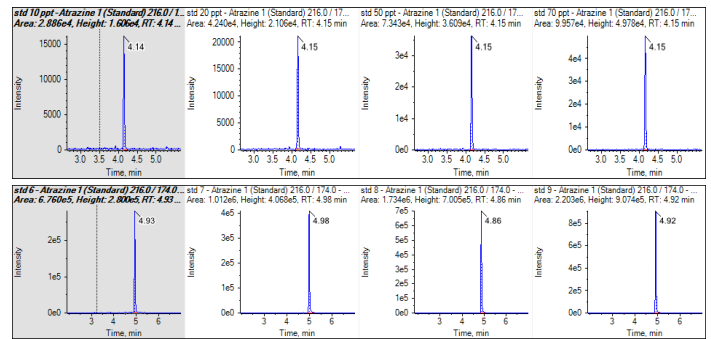


图3. 莠去津的10-70 pg/mL的饮用水基质标准积分色谱图(上: 常规色谱, 下: 微升流速色谱)。

结果显示, 微升流速色谱对所分析的19种农药残留 (含14种氨基甲酸酯类杀虫剂和5种三嗪类除草剂) 有7-20倍的增强效果. 两种模式下的线性和曲线斜率以及增强因子 (以曲线斜率比值评估) 汇总到表6。

结论:

本研究显示, 采用捕集洗脱模式的M5 MicroLC-MS系统, 可以在进样量和分析时间相同 (和常规液相色谱方法相比, M5多加了捕集时间, 但分析梯度更短) 的情况下, 给多种农残带来7-20倍的信号增强, 将这些农残在饮用水的检测下限从10pg/mL下降到1pg/mL水平, 适用于水质类样品中痕量的残留监控。

M5 MicroLC-MS系统标配捕集洗脱模式, 适合直接分析大体积水样; 由于其流动相流速比常规色谱模式下降了40倍, 采用M5 MicroLC-MS系统还有减少流动相消耗, 降低实验室成本的优势。

表6. 微升流速液相色谱分析饮用水中农残的线性和灵敏度增加。

中文名	微升流速模式k	微升流速模式r	常规模式k	常规模式r	增强因子
克百威	14190	0.9994	2042	0.9989	6.9
3-羟基克百威	1093	0.9965	135	0.9914	8.1
甲萘威	11322	0.9992	922	0.9990	12.3
残杀威	17836	0.9991	2181	0.9990	8.2
混杀威	20601	1.0000	2082	0.9994	9.9
抗蚜威	18669	0.9993	1717	0.9983	10.9
猛杀威	12509	0.9996	1444	0.9967	8.7
甲硫威	11000	0.9991	754	0.9985	14.6
速灭威	20291	0.9999	1295	0.9990	15.7
异丙威	14033	0.9997	1018	0.9982	13.8
仲丁威	12651	0.9994	1090	0.9964	11.6
氯灭杀威	12082	0.9992	852	0.9998	14.2
恶虫威	9667	1.0000	894	0.9988	10.8
涕灭威	5820	0.9989	206	0.9960	28.3
西玛津	10765	0.9985	498	0.9996	21.6
莠去津	25528	0.9970	1217	1.0000	21.0
扑灭通	28452	0.9997	2597	0.9996	11.0
莠灭净	41295	0.9999	2849	1.0000	14.5
扑灭津	22053	0.9990	1664	0.9994	13.3

参考文献:

- 1 GBT 14848-2017 地下水质量标准
- 2 SCIEX应用Application note: LC-MS/MS法快速测定水质中16种氨基甲酸酯类农药的整体解决方案, RUO-MKT-02-8729-ZH-A
- 3 Microflow liquid chromatography coupled to mass spectrometry – an approach to significantly increase sensitivity, decrease matrix effects and reduce organic solvent usage in pesticide residues analysis. Ana Ucles, Amadeo R. Fernandez-Alba etc. EURL Analytical Chemistry 2015, 87, 2, 1018-1025
- 4 SCIEX应用Application note: The Use of Micro Flow LC Coupled to MS/MS in Veterinary Drug Residue Analysis. Publication number: 8880414-01

For Research Use Only. Not for use in Diagnostic Procedures.

Trademarks and/or registered trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd., or their respective owners, in the United States and/or certain other countries.

RUO-MKT-02-10217-ZH-A

AB SCIEX™ is being used under license.

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.



SCIEX中国公司

北京分公司
地址: 北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808 1388
传真: 010-5808 1390

上海公司及亚太区应用支持中心
地址: 上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419 7200
传真: 021-2419 7333

广州分公司
地址: 广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510 0200
传真: 020-3876 0835

全国免费垂询电话: 800 820 3488, 400 821 3897 网址: www.sciex.com.cn 微博: @SCIEX