

应用通讯#CA 284781



采用GC/MS/MS 法测定沉淀物样本中菊酯类农药

摘要

本文主要介绍了一种检测沉淀物样本中菊酯类农药的简单方法, 为了得到高精密度和低检出限, 本文采用了电子轰击电离源 (EI) 结合串联质谱 (MS/MS) 的仪器方法, 并配有程序升温进样口 (PTV)。

前言

菊酯类农药是经化合物除虫菊酯结构修饰得到的合成农药。目的是增强该类农药在光照作用下的稳定性。这类农药即使是在极其低的浓度下对水生生物也具有很强的毒性, 尤其是对于那些处于食物链底端的无脊椎动物而言 (1)。绝大多数的此类化合物由于无效的水处理而残留在污水排水口。因此, 州和联邦机构开始对供水中这些污染物的范围及其对水生生物潜在的影响进行监控。总的来说, 这类化合物还没有最低检测限设定和报告的要求。然而, 通过技术手段, 我们可以获得最低的检测限。

配有EI源的Scion TQ 三重四极杆串联质谱结合PTV进样口是分析沉淀物样本中的菊酯类农药的理想工具, 最低浓度可以低至亚ppb级。

实验条件

451-气相色谱条件

色谱柱:	BR-5ms, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m
载气:	氦气 1.0ml/min
进样口:	PTV (配有3.4mm内径的衬管), 进样量为8 μ L
进样口升温程序:	初始温度60 $^{\circ}$ C, 保持0.4min, 以200 $^{\circ}$ C/min的升温速率升至310 $^{\circ}$ C, 保持30min。
柱温箱升温程序:	初始温度55 $^{\circ}$ C, 保持3min, 以40 $^{\circ}$ C/min的升温速率升至200 $^{\circ}$ C, 保持1min, 再以5 $^{\circ}$ C/min的升温速率升至310 $^{\circ}$ C, 保持1min。

ScionTQ质谱条件

离子源温度:	250 $^{\circ}$ C
传输线温度:	280 $^{\circ}$ C
溶剂延迟时间:	12min
灯丝电流:	80 μ A
驻留时间:	100ms

表1. 菊酯类农药的MS/MS参数

化合物名称	保留时间	时间窗口	母离子	子离子	碰撞能量
λ-三氟氯氰菊酯	19.150	1.000	208	181	-10
	19.150	1.000	181	152	-20
甲氰菊酯+杀灭阿菊酯	24.230	1.000	167	125	-15
	24.230	1.000	225	91	-25
联苯菊酯	17.560	0.500	181	165	-18
	17.560	0.500	181	166	-10
	17.560	0.500	181	115	-40
正+反-苄氯菊酯	20.880	1.000	183	168	-18
	20.880	1.000	183	128	-20
	20.880	1.000	183	152	-20
氯氰菊酯-异构体	22.580	1.200	181	152	-20
	22.580	1.200	181	127	-30
氟氯氰菊酯-异构体	21.980	1.200	226	206	-15
	21.980	1.200	206	151	-15
苄呋菊酯_1+2	16.690	1.000	171	128	-12
	16.690	1.000	171	143	-12
甲氰菊酯	17.860	0.500	265	181	-20
	17.860	0.500	265	210	-10
溴氰菊酯_1+2	25.200	1.000	253	174	-10
	25.200	1.000	253	172	-10

标准校正液溶剂为正己烷，浓度分别是0.1, 1, 5, 10, 25, 50, 100和200ppb。另外配制空白沉淀物样本基质加标溶液，浓度分别是0.5, 5, 10, 25, 50, 100和200ppb。

Name	Retention Time	RT Window	CAS Number	Scan Type	Scan Time (ms)	Polarity
1 Lambda Cyhalothrin_Ep1+2	19.15	1.00		MRM	100	Positive
2 Fenvalerate+Esfenvalerate	24.23	1.00		MRM	100	Positive
3 Bifenthrin	17.56	0.50		MRM	100	Positive
4 trans+cis-Permethrin	20.88	1.00		MRM	100	Positive
5 Cypermethrin-Isomers	22.58	1.20		MRM	100	Positive
6 Cyfluthrin-Isomers	21.98	1.20		MRM	100	Positive
7 Resmethrin_1+2	16.69	1.00		MRM	100	Positive
8 Fenpropathrin	17.86	0.50		MRM	100	Positive
9 Deltamethrin-1+2	25.20	1.00		MRM	100	Positive

Precursor	Product	Collision Energy	Q1 Resolution	Q3 Resolution	Scan Time (%)	Qualifier Ion	Qualifier Ratio	Quantifier Ion
181.00	165.00	18.00	Standard	Standard	33.33%			
181.00	166.00	10.00	Standard	Standard	33.33%	✓	0.00%	
181.00	115.00	40.00	Standard	Standard	33.33%	✓	0.00%	

图1. 从工厂的谱库中可以直接得到每种化合物的扫描优化信息。联苯菊酯的MRM反应信息如图所示。

样品前处理: 取20克湿的沉淀物样本, 加入5克铜粉/硫酸镁, 混匀, 加入75ml丙酮:正己烷(1:1)混合溶液, 185 rpm/min条件下振荡15min, 提取两次, 将提取液合并浓缩至2ml, 上Florisil® Sep Pak萃取柱纯化。

结果

Scion TQ软件拥有一个独特的功能即基于化合物名称的筛查技术 (CBS), 通过它可以非常方便地建立分析方法中所需要的MRM反应。菊酯类农药通过软件CBS功能选项工厂提供的谱库中找到, 并且可以直接在扫描方法中调用 (如图1所示)。另外, 数据处理表格可以自动建立并且链接到扫描方法。这样可以节省时间因为操作者不需要另外建立表格和修改分析方法。

使用MS/MS分析可以得到很高的灵敏度和选择性。如图2所示, 浓度仅为0.5ppb的化合物可在沉淀物样本加标实验中检测出来。

用纯正己烷溶剂和空白沉淀物基质加标做校正曲线, 线性关系均良好, 说明没有基质干扰。样品的校正曲线如图3所示。

结论

PTV进样口与高灵敏度、高选择性的MS/MS联合使用可以检测浓度很低的河流及湖泊沉淀物当中的菊酯类农药。

Scion TQ与基于化合物名称的筛查技术 (CBS) 结合可以非常容易的进行菊酯类农药的MRM参数的设置和处理。化合物的MRM信息可以直接从工厂提供的数据库或者用户自建的数据库调用到方法当中去, 同时质谱采集化合物列表可以同步到数据分析方法, 以方便后续数据的处理。

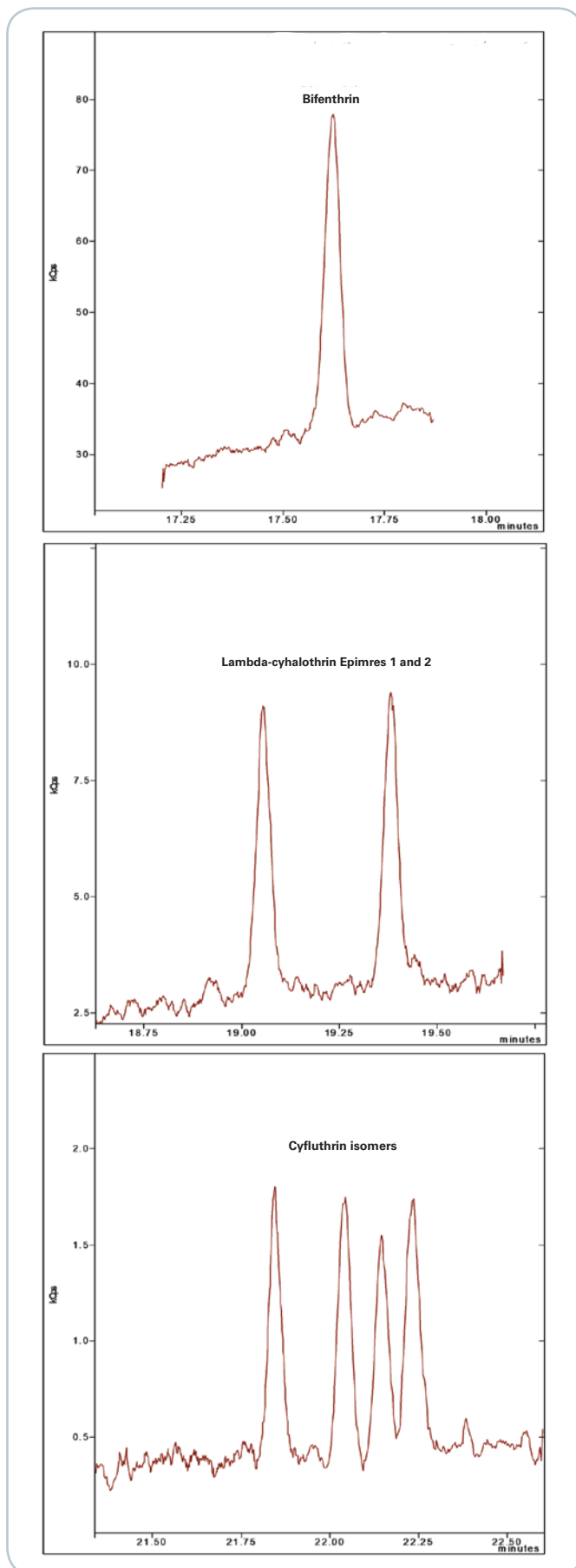


图2. MS/MS分析沉淀物样本基质中的联苯菊酯 (上面), 一氟氯氰菊酯的两个差向异构体 (中间) 和氟氯氰菊酯的同分异构体 (下面)

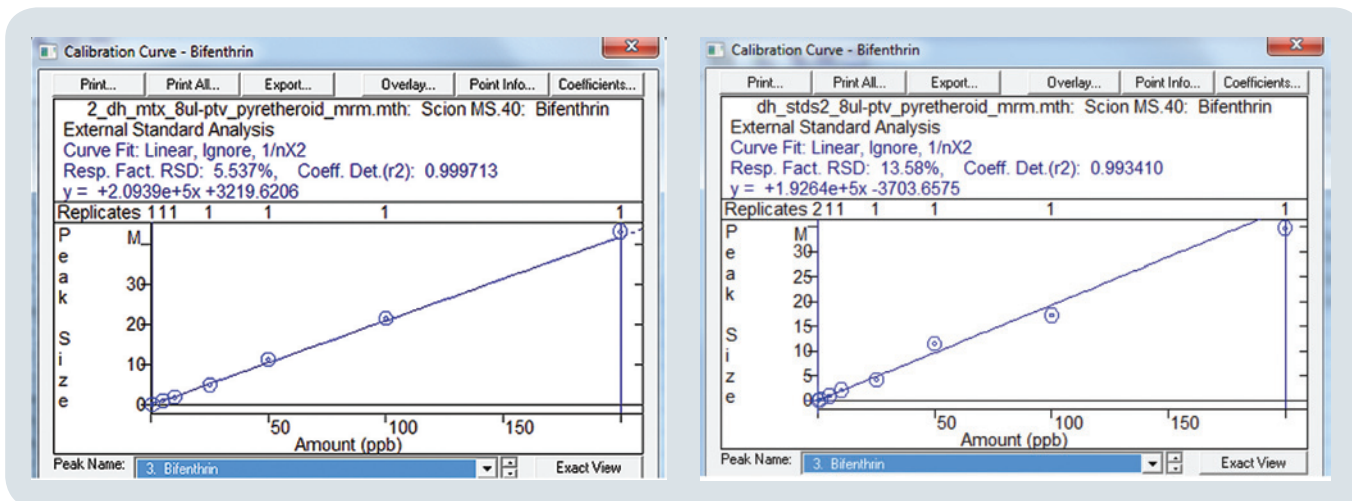


图3. 用正己烷制备的联苯菊酯 (0.1-200ppb) 的校正曲线 (见左图), 用沉淀物样本加标制备的联苯菊酯 (0.5ppb-200ppb) 的校正曲线 (见右图)

致谢

California Department of Food and Agriculture

参考文献

¹ <http://www.beyondpesticides.org/pesticides/factsheets/Synthetic%20Pyrethroids.pdf>

作者:

Ed George

关键词	仪器与软件
Scion TQ	Scion TQ
GC/MS/MS	451-GC
沉淀物样本	436-GC
环境试验	8400 A/S

For research use only. Not for use in diagnostic procedures.
本产品仅用于研究, 不能用于诊断过程。

● Bruker Daltonik GmbH

Bremen · Germany
Phone +49 (0)421-2205-0
Fax +49 (0)421-2205-103
sales@bdal.de

www.bruker.com/ms

Bruker Daltonics Inc.

Billerica, MA · USA
Phone +1 (978) 663-3660
Fax +1 (978) 667-5993
ms-sales@bdal.com

Fremont, CA · USA
Phone +1 (510) 683-4300
Fax +1 (510) 490-6586
ms-sales@bdal.com