

Application News

No. C100

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

使用三重四极杆 LC/MS/MS 定量分析土壤和水底沉淀物中拟除虫菊酯类农药

Quantitative Analysis of Pyrethroids in Soil and Sediment Using the Shimadzu LCMS-8050 Triple Quadrupole Mass Spectrometer

目前，拟除虫菊酯类农药在世界各国被广泛用作农业和家庭用杀虫剂。因为合成拟除虫菊酯难溶于水且易吸附于土壤，近年，检测到其残留在农业用地和城市的土壤及水底沉淀物中。虽然拟除虫菊酯对人体的毒性较低，但是对昆虫和水生动物却具有极高的毒性。为了确认其对生态环境造成的影响，迅速且高灵敏度地测定土壤和水底沉淀物中的拟除虫菊酯类农药极其重要。

因为拟除虫菊酯类农药的极性较低，通常使用 GC 或 GC/MS 进行测定。但是本次分析我们采用了 LC/MS/MS（也可对各种农药进行同时分析）。具体方法为通过电喷雾离子化（ESI）法，在正负离子模式下，对 14 种成分的拟除虫菊酯类农药进行了测定。

■ 标准溶液的 MRM 测定和标准曲线的绘制

MRM Analysis of Standards and Generation of Calibration Curves

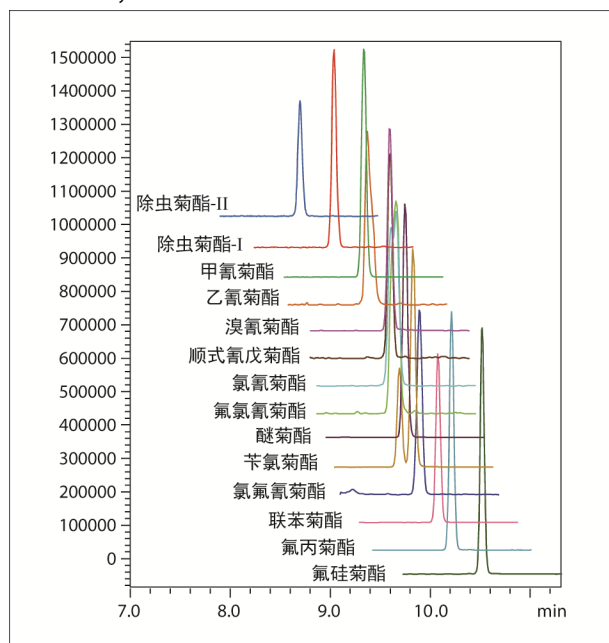


图 1 拟除虫菊酯类农药的峰检测示例
MRM Chromatograms of Pyrethroids

表 1 拟除虫菊酯类农药的 MRM 离子对和标准曲线信息
MRM Transitions and Calibration Curves of Pyrethroids

化合物名称	极性	前体 (m/z)	产物 (m/z)	标准曲线范围 (μg/L)	r ²
除虫菊酯-I	+	329.20	161.10	0.5 - 500	0.9996
除虫菊酯-II	+	373.20	161.20	0.5 - 500	0.9997
甲氰菊酯	+	367.20	125.20	0.02 - 100	0.9993
乙氰菊酯	+	498.90	181.10	0.5 - 100	0.9991
溴氰菊酯	+	522.80	280.90	0.05 - 100	0.9992
顺式氰戊菊酯	+	437.10	167.30	0.5 - 100	0.9990
氯氰菊酯	+	433.10	191.10	0.05 - 100	0.9986
氟氰菊酯	+	450.90	191.00	0.5 - 100	0.9976
醚菊酯	+	394.20	177.30	0.01 - 100	0.9993
反式苄氯菊酯	+	408.10	183.30	0.02 - 100	0.9996
顺式苄氯菊酯	+	408.10	183.30	0.02 - 100	0.9994
氯氟菊酯	+	467.10	225.10	0.1 - 100	0.9993
联苯菊酯	+	440.00	181.20	0.02 - 100	0.9995
氟丙菊酯	-	540.10	372.20	0.1 - 100	0.9994
氟硅菊酯	+	426.20	287.10	0.01 - 100	0.9999

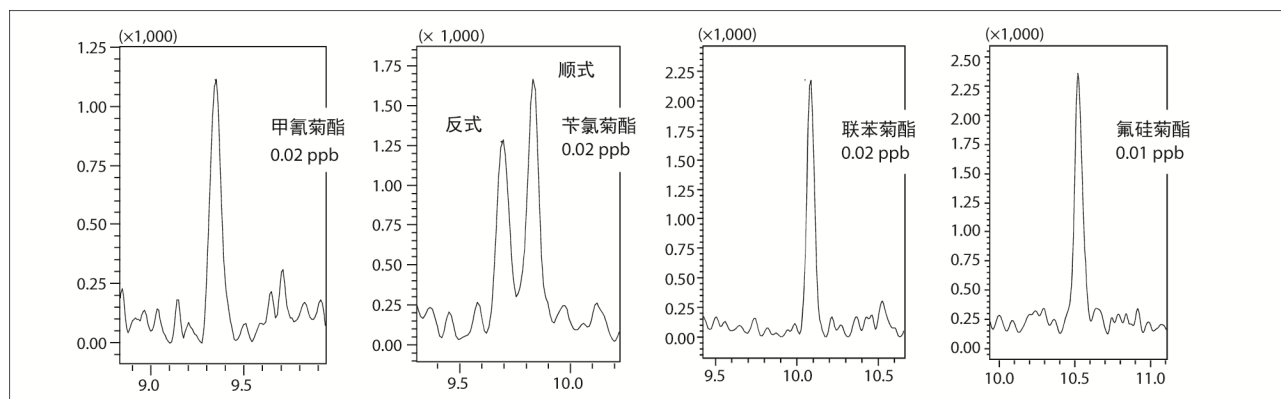


图 2 代表性拟除虫菊酯在定量下限附近的 MRM 色谱图
MRM Chromatograms at Pyrethroid LOQs

■ QuEChERS 法中土壤和水底沉淀物的预处理 Sample Preparation for Soil and Sediment Using QuEChERS Method

通常采用固相萃取法进行土壤预处理，但是该操作非常繁杂，并且费时费力。因此我们采用了分析食品中残留农药的简易预处理法，即 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 法对土壤和水底沉淀物进行了预处理。图 3 为详细的预处理步骤。由图可知，每个样品的乙腈萃取与净化工序合计 15 分钟便可完成。

■ 样品的回收率

Recoveries from Actual Samples

在采用 QuEChERS 法的预处理前或预处理后，分别向土壤和水底沉淀物添加农药混合标准溶液，使浓度达到 10 ppb 后进行了回收试验。图 4 为回收试验的结果。由图可知，土壤和水底沉淀物的样品回收率均在 70~120% 之间，说明回收率良好。

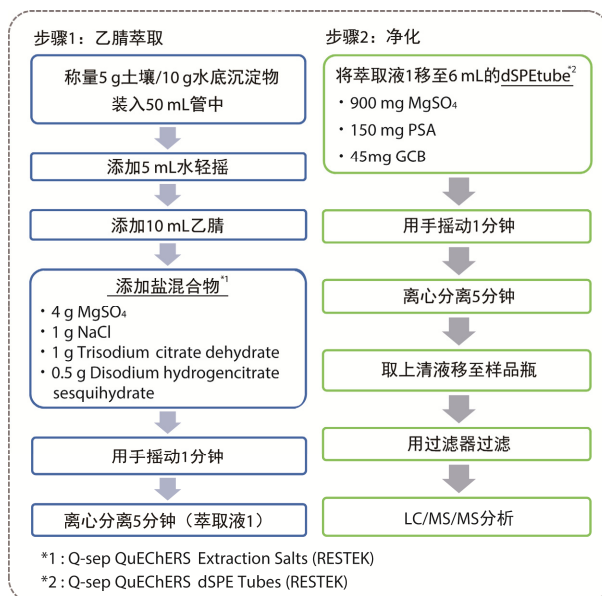


图 3 使用 QuEChERS 法的预处理步骤
Sample Preparation Using QuEChERS Method

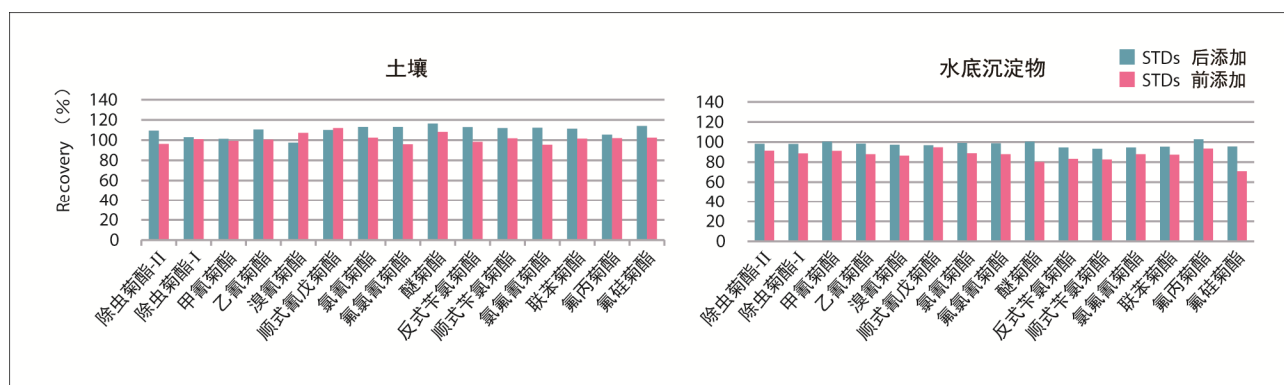


图 4 土壤和水底沉淀物中拟除虫菊酯类农药的回收率
Recoveries from Soil and Sediment

表 2 分析条件
Analytical Conditions

色谱柱	: Phenomenex Kinetex 2.6 μm PFP 100Å (100 mm × 2.1 mm I.D.)
流动相 A	: 5 mM 醋酸铵 - 水
流动相 B	: 甲醇
时间程序	: 40%B (0 min) → 100%B (10 - 12 min) → 40%B (12.01 - 15 min)
流速	: 0.2 mL / min.
进样体积	: 1 μL
柱温	: 40 °C
离子模式	: ESI (正/负)
离子源电压	: +4.0 kV / -3.0 kV
雾化气流速	: 3.0 L / min.
干燥气流速	: 15.0 L / min.
加热气流速	: 15.0 L / min.
接口温度	: 400 °C
DL 温度	: 100 °C
加热模块温度	: 100 °C