

LCMS-IT-TOF 用于百草枯的检测

LCMS-IT-TOF-039

摘要：建立使用高效液相色谱离子阱飞行时间质谱定量检测百草枯的方法。使用离子阱飞行时间质谱对百草枯进行定量分析，考察其线性范围、精密度等。使用外标法绘制百草枯的校准曲线，线性范围为 1–100 μg/L，相关系数为 0.9991。对标准曲线各浓度点进行重复性试验，连续 6 次进样，仪器精密度良好。

关键词：百草枯；LCMS-IT-TOF

百草枯(paraquat,CAS 登记号 :4685-14-7)，化学名称为 1,1- 二甲基 -4,4- 联吡啶阳离子盐，是一种广谱、快速灭生性除草剂，能迅速被植物绿色组织吸收，使其枯死。百草枯对人体毒性极大，且无特效药，口服中毒死亡率达到 90% 以上，被多个国家列入禁止使用或严格限制使用的列表。

百草枯为碱性阳离子有机化合物，其化学结构如图 1 所示。百草枯在常规条件下几乎不能被反相色谱柱保留；同时由于与填料残留硅羟基的相互作用，其色谱峰严重拖尾。为改善百草枯的分离，通常使用离子对色

谱法改善分离情况，但是在进行 LCMS 分析时，离子对试剂的使用可能造成仪器污染等问题。本实验使用离子阱飞行时间质谱(LCMS-IT-TOF)对百草枯进行分析，使用亲水色谱柱(HILIC)改善其峰形，获得良好的检测结果。

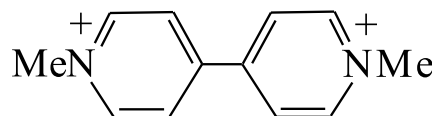


图 1 百草枯化学结构式

实验部分

1.1 仪器及实验过程

液相色谱条件

分析仪器：Prominence UFLC_{XR} 系统，包括 LC-20AD_{XR}×2(输液泵)，SIL-20AD_{XR} (自动进样器)，CTO-20AC (柱温箱)，CBM-20A(系统控制器)，DGU-20A₃(在线脱气机)，SPD-M20A(二极管阵列检测器)，LCMS-IT-TOF (离子阱 - 飞行时间质谱) 和 LCMSsolution Ver.3.60(工作站)。

流速：0.3mL/min

色谱柱：PC HILIC 150×2.0 i.d mm，3μm

柱温：35℃

进样量：10μL

洗脱方式：梯度洗脱

流动相：A 水 +0.1% 甲酸 +10mM 乙酸铵 B 乙腈 +0.1% 甲酸 B 相初始浓度：70%

质谱条件

分析仪器：LCMS-IT-TOF

离子源：ESI(+)

离子源接口电压：4.5kV

雾化气：氮气 1.5 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

碰撞气：氦气

脱溶剂管温度：200℃

加热模块温度：200℃

Time	Module	Action	Value
2.00	Pumps	B.Conc	70
2.10	Pumps	B.Conc	30
5.00	Pumps	B.Conc	30
5.10	Pumps	B.Conc	70
10	Controller	Stop	70

结果讨论

2.1 百草枯提取离子流图

使用正离子模式检测百草枯 m/z 186.1160 离子, $5 \mu\text{g/L}$ 混合标准品的提取离子流图如图 2 所示。

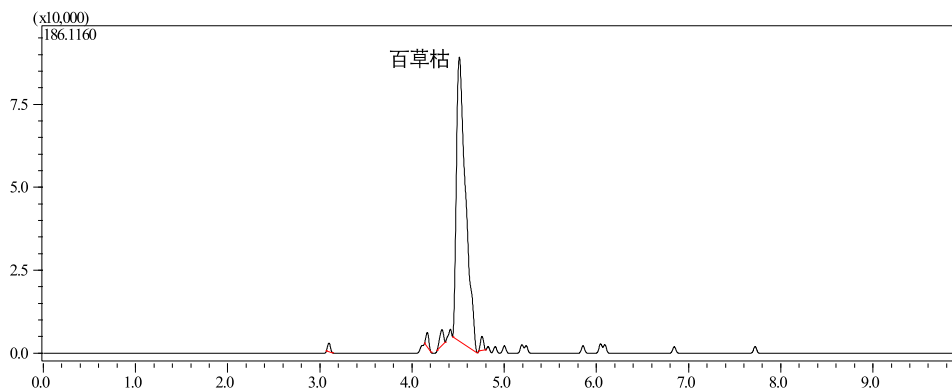


图 2 百草枯提取离子流图($5 \mu\text{g/L}$)

2.2 定量分析结果

配制浓度为 $1000 \mu\text{g/L}$ 的对照品混合溶液, 使用乙腈 : 0.1% 甲酸水溶液 (1:1) 稀释得到浓度分别为 1、5、10、 $100 \mu\text{g/L}$ 的工作曲线溶液。

分析不同浓度的工作曲线溶液, 绘制校准曲线 (加权方式 : $1/C^2$) 所得校准曲线线性关系良好, 线性范围为 1– $100 \mu\text{g/L}$, 线性方程、相关系数如图 3 所示。

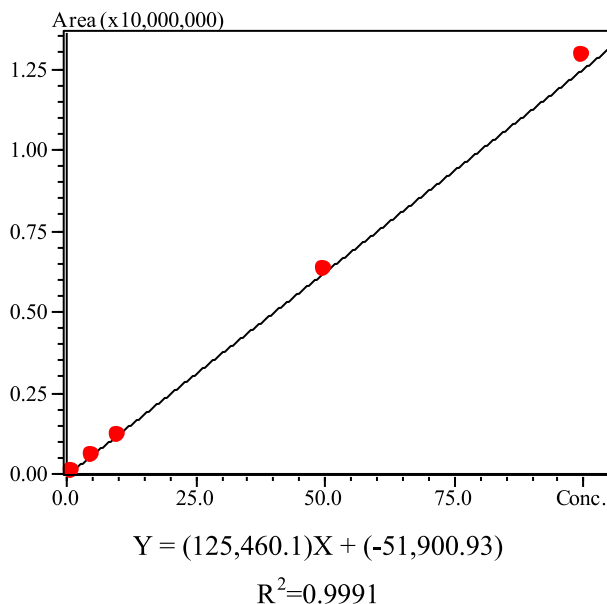


图 3 百草枯校准曲线、线性方式及 R^2

表 1 百草枯标准溶液重复性、准确度以及信噪比测定结果

浓度 ($\mu\text{g/L}$)	保留时间 (n=6)	保留时间 RSD%	峰面积 (n=6)	峰面积 RSD%	准确度 %	S/N
1	4.522	0.456	70,888	20.137	97.8	17.8
5	4.512	0.039	567,329	4.384	98.7	58.0
10	4.511	0.064	1,176,297	3.465	97.9	137.1
50	4.508	0.024	6,311,555	3.868	101.4	141.1
100	4.506	0.029	12,906,811	3.428	103.3	197.0

根据 1 μ g/L 标准品溶液测定的信噪比计算百草枯的检出限 (3 倍信噪比), 得到百草枯的理论检出限为 0.17 μ g/L。

对 1、5、10、50、100 μ g/L 的标准工作液分别连续测定 6 次, 考察仪器的精密度, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 1 所示。测定结果显示仪器精密度良好。

2.2.2 空白血液基质添加标准样品检测结果

图 4 显示了空白血液基质及空白血液基质 5 μ g/L 添加样品的提取离子流图。

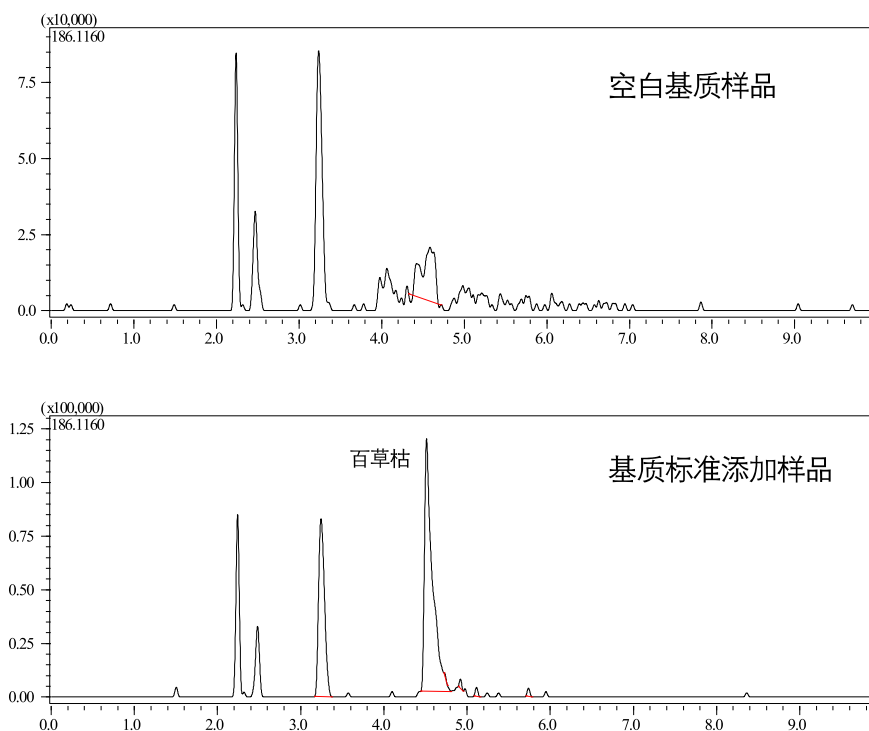


图 4 空白血液基质及空白血液基质 5 μ g/L 添加样品的提取离子流图

对 5 μ g/L 的空白血液添加样品连续测定 6 次, 保留时间和峰面积的重复性结果如表 2 所示。

表 25 μ g/L 百草枯标准溶液保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

#	Ret. Time	Area
1	4.513	774,520
2	4.520	726,550
3	4.521	755,139
4	4.521	760,740
5	4.519	694,912
6	4.519	744,681
Average	4.519	742,757
%RSD	0.066	3.828

空白血液基质中提取离子流图中显示一定的干扰，其峰面积为 199,145，扣除空白基质的干扰后，5 μg/L 加标样品的平均峰面积为 543,612。考察基质对百草枯响应的影响，以峰面积百分比进行计算：

$$(\text{基质加标样品峰面积} - \text{空白基质峰面积}) / \text{标准品峰面积} * 100 \%$$

$$= (742,757 - 199,145) / 567,329 * 100 \%$$

$$= 95.82\%$$

根据计算结果，基质对百草枯的响应值没有明显的影响，基质效应不明显。

■ 结论

建立使用 LCMS-IT-TOF 离子阱飞行时间质谱测定百草枯的方法，考察该方法的线性范围、仪器精密度等，获得良好结果，该方法可用于百草枯的定量检测。