

GC-MS/MS 双柱系统测定水中农药残留和亚硝酸胺类物质

04-ad-0302-cn

Elvi Horiyanto, Cynthia Lahey Shimadzu (Asia Pacific) Pte Ltd.

特点描述

- ◆ 避免使用易燃气体（用于 GCMS PCI）和电子捕获检测器（ECD）
- ◆ 岛津 GCMS-TQ8050 NX 系统结合 Twin Line 双柱系统分析农药和亚硝酸胺，可提高实验效率，同时具有高灵敏度

■ 引言

亚硝酸胺和农药造成的水污染可能有多种来源，包括工业流、农业生产和废水排放^[1]。美国环保署建议采用特定的分析方法来分析亚硝酸胺和有机氯农药。传统上，采用正化学电离（PCI）模式的 GCMS 对亚硝酸胺进行分析（EPA 521），而采用配有电子捕获检测器（ECD）的 GC 对有机氯农药进行分析（EPA 8081）^[2,3]。然而，这些技术需要使用易燃气体或电子捕获检测器，这需要特殊许可。分析技术的进步引入了一种替代方法，即在配有 Twin Line 双柱系统的单一 GC-MS/MS 系统中使用多反应监测（MRM）模式。这种创新方法可在同一台仪器中安装两根色谱柱，从而提高了实验效率，同时实现了高灵敏度。对方法检出限和定量限进行了评估，以确保结果可靠。

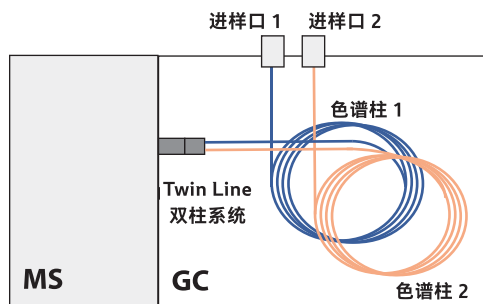


图 1：配有 Twin Line 双柱系统的岛津 GCMS 配置

岛津 Twin Line 双柱系统

岛津 Twin Line 双柱系统可实现在 MS 上同时安装两根色谱柱（图 1）。使用这种配置，当单个 GC-MS/MS 系统中的各种应用需要两种不同的色谱柱时，无需卸载和安装色谱柱，从而避免了停机时间和切换色谱柱带来的不便。

此外，岛津 MS 配备了大容量涡轮分子泵，能够在不影响真空度和灵敏度的情况下容纳来自 2 根色谱柱的流量。

■ 实验

仪器和分析条件

这项工作采用配有 Twin Line 双柱系统的三重四极杆气质联用仪系统 GCMS-TQ8050 NX（日本株式会社岛津制作所）。农药和亚硝酸胺分析的仪器和分析条件详情如表 1 所示。

对于农药，MRM 通道和碰撞能量（CE）取自岛津 Smart 农药数据库或使用岛津 MRM 优化工具开发。对于亚硝酸胺的分析，使用岛津 MRM 优化工具开发了一种优化的 MRM 方法。

表 1. GC-MS/MS 仪器和分析条件

	农药分析	亚硝酸胺分析
仪器	GCMS-TQ8050 NX	
自动进样器	AOC-20i Plus 和 AOC-20s Plus	
色谱柱	SH-I-5SiI MS (P/N 221-75954-30) (30 m x 0.25 mmID x 0.25 μm df)	SH-I-624SiI MS (P/N 221-75962-30) (30 m x 0.25 mmID x 1.40 μm df)
配件	Twin Line 双柱系统 (P/N: 225-20201-91)	
气相色谱		
进样口	SPL	PTV
进样量	2 μL	
载气	氮气	
进样模式	不分流	分流
进样温度	250°C	37°C (0.05 min) → 400°C /min 至 250°C (17.42 min)
进样条件	不分流时间 = 1 min	分流比 = 20
流量控制	恒压	线速度
进样压力	100.1 kPa	79.1 kPa
高压进样	200.0 kPa	250.0 kPa
吹扫流量	3 mL/min	
柱温箱温度程序	50°C (1 min) → 25°C /min 至 125°C → 10°C /min 至 300°C (15 min)	37°C (1 min) → 12°C /min 至 160°C → 5°C /min 至 175°C → 30°C /min 至 300°C (2 min)
质谱仪		
离子源温度	230°C	230°C
接口温度	250°C	280°C
检测器电压	相对于调谐结果 + 0.6 kV	
MS 采集	MRM	

■ 农药分析结果

检测和分离

通过分流 / 不分流 (SPL) 进样口将目标农药引入 GC-MS/MS 系统。使用 SH-I-5Sil MS 色谱柱实现这些目标农药的分离。所有目标农药在 10 ng/mL 浓度下的 MRM 质谱图如图 2 所示。

校准曲线和线性

农药定量分析采用外标校准。所制备的每种农药的外标校准点为 5、10、20、50、100、150 和 200 ng/mL。图 3 显示了所有目标农药的外标校准曲线，显示出良好的线性， R^2 至少为 0.994，响应因子 (RF) 的 %RSD 低于 15%。表 2 总结了所有目标农药的保留时间、 R^2 值和 %RSD RF。

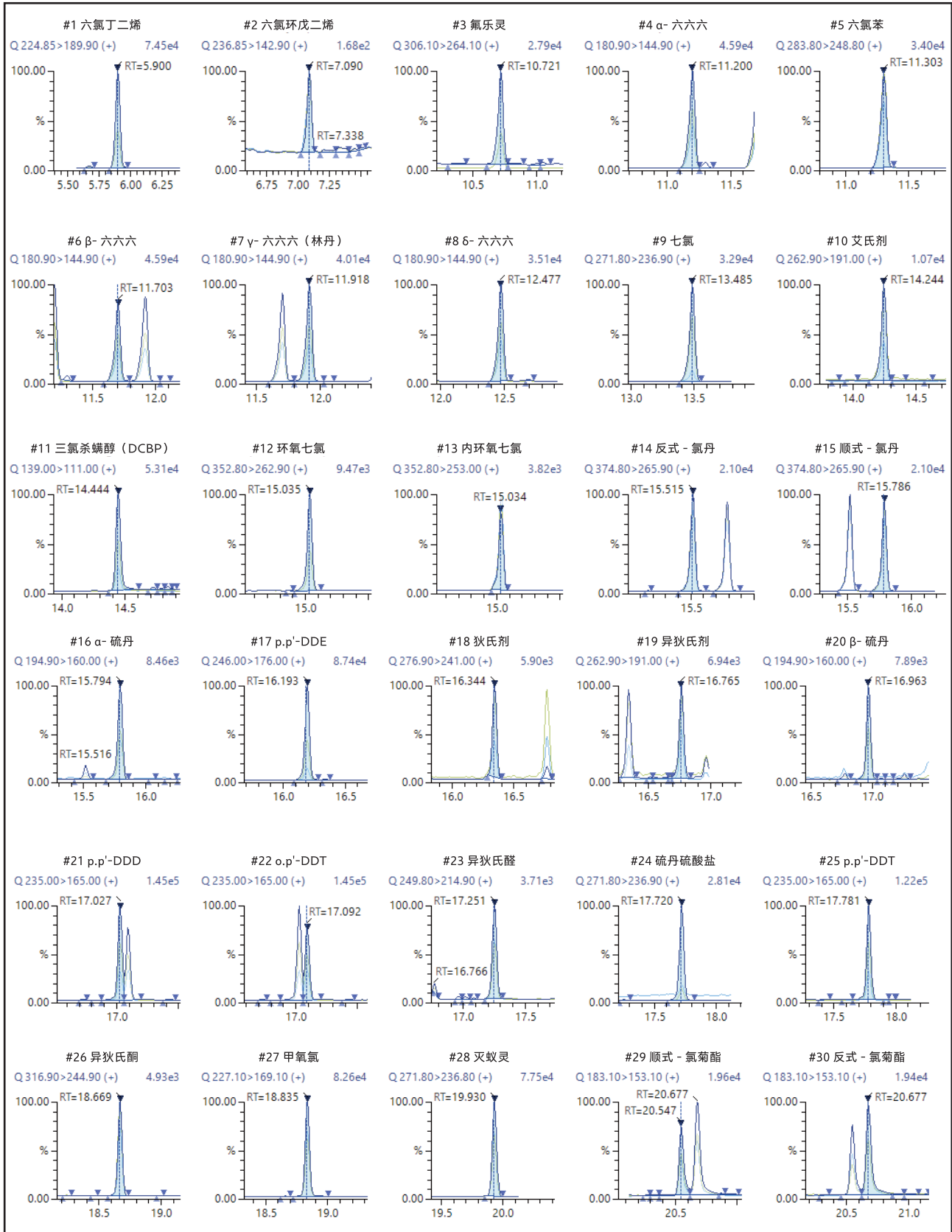


图 2: 所有目标农药的质谱图

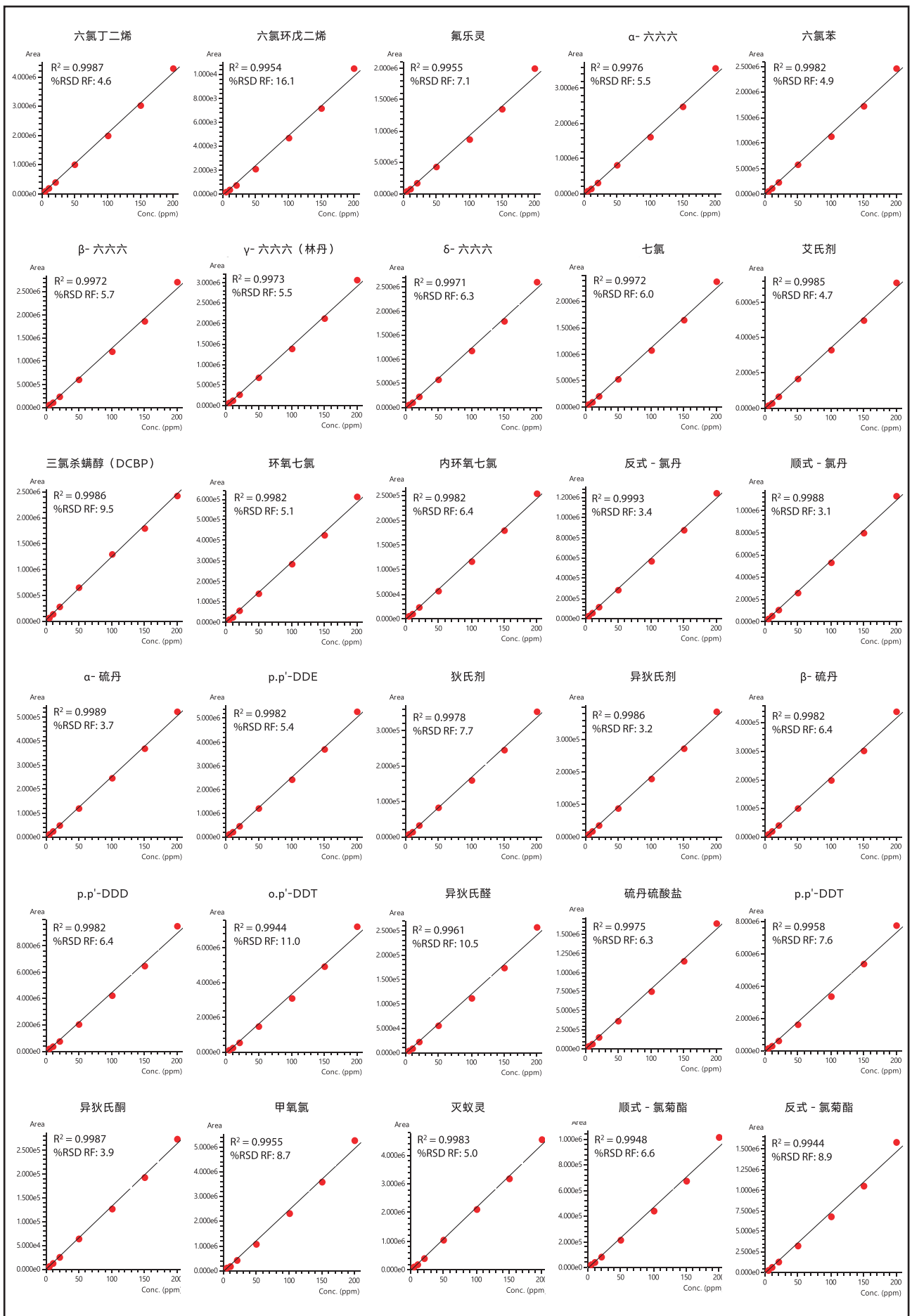


图 3：所有目标农药的外标校准曲线

表 2. 所有目标农药的保留时间、R² 和 RF 的 %RSD 汇总

编号	化合物名称	RT (min)	R ²	%RSD RF
1	六氯丁二烯	5.900	0.9987	4.6
2	六氯环戊二烯	7.092	0.9967	14.4
3	氟乐灵	10.720	0.9955	7.1
4	α- 六六六	11.198	0.9976	5.5
5	六氯苯	11.302	0.9982	4.9
6	β- 六六六	11.703	0.9972	5.7
7	γ- 六六六 (林丹)	11.916	0.9973	5.5
8	δ- 六六六	12.476	0.9971	6.3
9	七氯	13.484	0.9972	6.0
10	艾氏剂	14.243	0.9985	4.7
11	三氯杀螨醇 (DCBP)	14.442	0.9986	9.5
12	环氧七氯	15.034	0.9982	5.1
13	内环氧七氯	15.034	0.9982	6.4
14	反式 - 氯丹	15.515	0.9985	3.4
15	顺式 - 氯丹	15.786	0.9988	3.1
16	α- 硫丹	15.792	0.9989	3.7
17	p,p'-DDE	16.192	0.9982	5.4
18	狄氏剂	16.338	0.9978	7.7
19	异狄氏剂	16.767	0.9986	3.2
20	β- 硫丹	16.963	0.9978	3.8
21	p,p'-DDD	17.026	0.9965	8.3
22	o,p'-DDT	17.091	0.9944	11.0
23	异狄氏醛	17.249	0.9961	10.5
24	硫丹硫酸盐	17.719	0.9975	6.3
25	p,p'-DDT	17.780	0.9958	7.6
26	异狄氏酮	18.668	0.9987	3.9
27	甲氧氯	18.835	0.9955	8.7
28	灭蚊灵	19.930	0.9983	5.0
29	顺式 - 氯菊酯	20.548	0.9948	6.6
30	反式 - 氯菊酯	20.679	0.9944	8.9

方法检出限 (MDL)

计算出的 MDL 提供了该方法可以准确检测农药的最低浓度，可以可靠地识别样品中的痕量分析物。

在本应用说明中，通过分析七个独立样品瓶中的 10 ng/mL 标准溶液 (Pest MDL 1-MDL 7) 确定农药的 MDL。获得每种化合物的定量结果和浓度标准差 (SD)，以根据以下公式计算 MDL：

$$MDL=3.14 \times SD_{Conc.}$$

表 3 列出了所有目标农药确定的 SD 及其计算的 MDL。所有目标农药的 MDL 均低于 2 ng/mL。

表 3. 七个独立样品瓶中 10 ng/mL 农药标准溶液定量浓度的 SD 和 %RSD 以及所有目标农药的计算 MDL 和 QDL 汇总

编号	化合物名称	SD	%RSD (Conc)	MDL (ng/mL)	QDL (ng/mL)
1	六氯丁二烯	0.166	1.7	0.52	1.66
2	六氯环戊二烯	0.536	5.0	1.68	5.36
3	氟乐灵	0.284	2.8	0.89	2.84
4	α- 六六六	0.254	2.5	0.80	2.54
5	六氯苯	0.298	2.9	0.94	2.98
6	β- 六六六	0.239	2.4	0.75	2.39
7	γ- 六六六 (林丹)	0.259	2.6	0.81	2.59
8	δ- 六六六	0.265	2.6	0.83	2.65
9	七氯	0.218	2.2	0.68	2.18
10	艾氏剂	0.395	4.0	1.24	3.95
11	三氯杀螨醇 (DCBP)	0.240	2.8	0.75	2.4
12	环氧七氯	0.467	4.6	1.47	4.67
13	内环氧七氯	0.380	3.7	1.19	3.8
14	反式 - 氯丹	0.290	2.9	0.91	2.9
15	顺式 - 氯丹	0.239	2.4	0.75	2.39
16	α- 硫丹	0.275	2.7	0.86	2.75
17	p,p'-DDE	0.254	2.6	0.80	2.54
18	狄氏剂	0.345	3.4	1.08	3.45
19	异狄氏剂	0.485	5.4	1.52	4.85
20	β- 硫丹	0.407	4.1	1.28	4.07
21	p,p'-DDD	0.280	2.8	0.88	2.8
22	o,p'-DDT	0.164	1.7	0.51	1.64
23	异狄氏醛	0.392	3.8	1.23	3.92
24	硫丹硫酸盐	0.211	2.4	0.66	2.11
25	p,p'-DDT	0.273	3.0	0.86	2.73
26	异狄氏酮	0.230	2.4	0.72	2.3
27	甲氧氯	0.261	2.9	0.82	2.61
28	灭蚊灵	0.202	2.0	0.63	2.02
29	顺式 - 氯菊酯	0.188	1.9	0.59	1.88
30	反式 - 氯菊酯	0.266	2.8	0.84	2.66

定量限 (QDL)

计算出的 QDL 提供了该方法可以高置信度地准确定量样品中农药的最低浓度。

农药的 QDL 使用与 MDL 测定相同的数据进行测定，使用以下公式：

$$QDL=10 \times SD_{Conc.}$$

表 3 列出了本研究中所有目标农药的计算 QDL。值得注意的是，所有目标农药的 QDL 值均低于 6 ng/mL。低 MDL 和 QDL 表明该分析方法能够以高灵敏度定量水样中的低浓度农药。

重复性

在这项研究中，Pest MDL 1 至 7 标准溶液中每种农药定量浓度的 %RSD (相对标准偏差) 均小于 6% (表 3)。这表明了高水平的重复性，证明了所采用的分析方法的精密性，为所获得数据的可靠性提供了保证。

■ 亚硝酸胺分析结果

检测和分离

目标亚硝酸胺通过程序升温 (PTV) 装置进样，在 GC-MS/MS 中使用 SH-I-624Sil MS 色谱柱分离。图 4 显示了在 20 ng/mL 浓度下所有目标亚硝酸胺 (2 ng/mL) 和内标 (NDMA-d6 和 NDPA-d14) 的 MRM 质谱图。

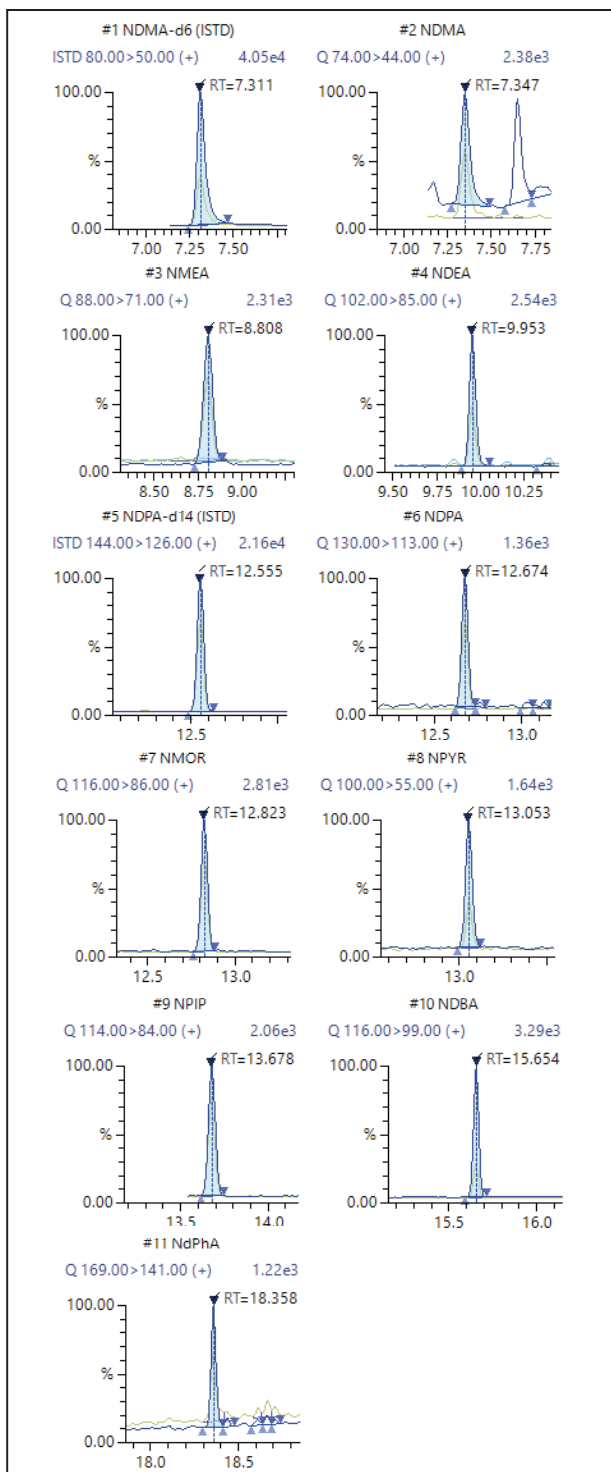


图 4: 所有目标亚硝酸胺的质谱图 (NdPhA 检测为二苯胺)。

校准曲线和线性

定量分析采用内标校准曲线。制备的每种亚硝酸胺的内标校准点为 1、2、5、10、20 和 50 ng/mL，两种内标均为 20 ng/mL (NDMA-d6 和 NDPA-d14)。图 5 显示了每种亚硝酸胺的内标校准曲线，显示出良好的线性， R^2 至少为 0.9991，%RSD RF 低于 10%。表 4 总结了所有目标亚硝酸胺的保留时间、内标分组、 R^2 值和 %RSD RF。

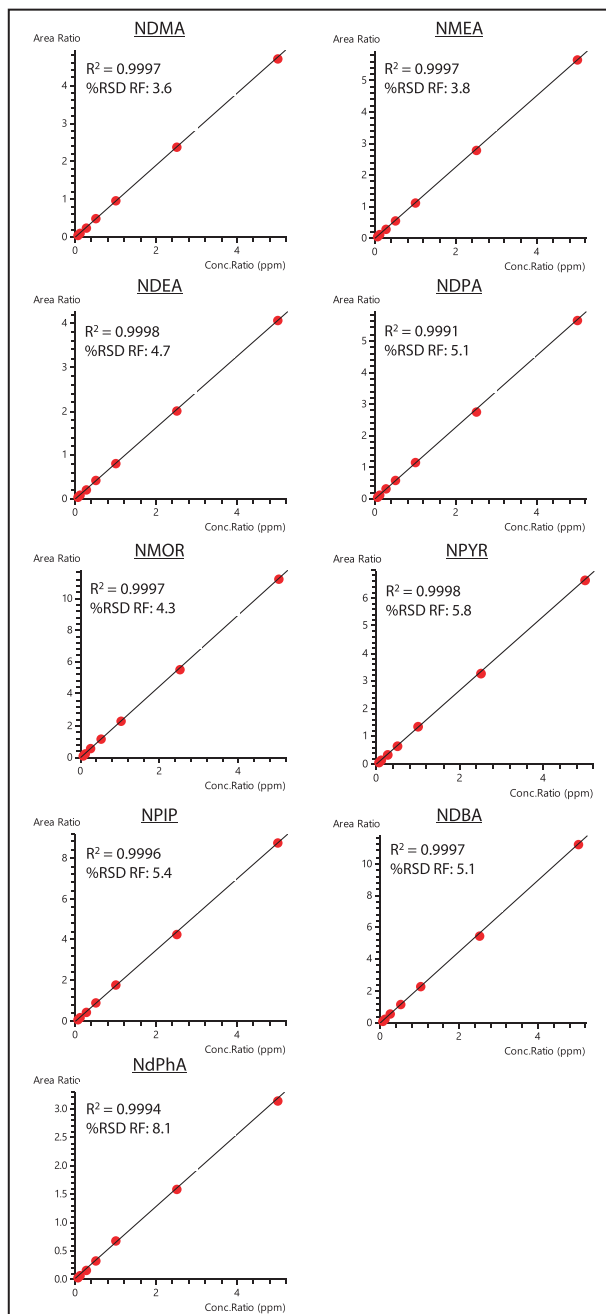


图 5: 所有目标亚硝酸胺的内标校准曲线 (NdPhA 检测为二苯胺)。

方法检出限 (MDL)

通过分析七个独立样品瓶中的 2 ng/mL 标准溶液 (NSA MDL 1 到 MDL 7) 确定亚硝酸胺的 MDL。获得每种化合物的定量结果和浓度标准差 (SD) 以计算 MDL。

表 5 列出了所有目标亚硝酸胺确定的 SD 及其计算的 MDL。所有目标亚硝酸胺均具有低于 0.3 ng/mL 的出色 MDL。

定量限 (QDL)

亚硝胺的 QDL 使用与 MDL 测定相同的数据文件进行测定。

表 5 列出了所有目标亚硝胺的 QDL。所有目标亚硝胺的 QDL 值均低于 1 ng/mL。这表明 GCMS-TQ8050 NX 和 Twin Line 双柱系统在该分析中具有出色的灵敏度。

表 4. 所有目标亚硝胺的保留时间、内标分组、R² 和响应因子的 %RSD 汇总

编号	化合物名称	ISTD Grp.	RT (min)	R ²	%RSD RF
1	N-亚硝基二甲胺-D6 (NDMA-D6)	1	7.311	-	-
2	N-亚硝基二甲胺 (NDMA)	1	7.347	0.9997	3.6
3	N-亚硝基甲基乙胺 (NMEA)	1	8.808	0.9997	3.8
4	N-亚硝基乙胺 (NDEA)	1	9.953	0.9998	4.7
5	N-亚硝基二丙胺-d14 (NDPA-d14)	2	12.555	-	-
6	N-亚硝基二丙胺 (NDPA)	2	12.674	0.9991	5.1
7	N-亚硝基吗啉 (NMOR)	2	12.823	0.9997	4.3
8	N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)	2	13.053	0.9998	5.8
9	N-亚硝基哌啶 (NPIP)	2	13.678	0.9996	5.4
10	N-亚硝基二正丁胺 (NDBA)	2	15.654	0.9997	5.1
11	N-亚硝基二苯胺 (NDPhA) *	2	18.358	0.9994	8.1

* NdPhA 检测为二苯胺

重复性

亚硝胺分析的一致性和可靠性至关重要，以确保结果准确可信。在这项研究中，NSA MDL 1 至 7 (2 ng/mL) 标准溶液中每种亚硝胺定量浓度的 %RSD 均小于 5% (表 5)。这表明，即使在痕量水平上，每种亚硝胺的测定浓度也始终彼此接近，显示了我们分析的高精密度和重复性。

表 5. 七个独立样品瓶中 2 ng/mL 标准溶液定量浓度的 SD 和 %RSD 以及所有目标亚硝胺的计算 MDL 和 QDL 汇总

编号	化合物名称	SD	%RSD (Conc)	MDL (ng/mL)	QDL (ng/mL)
1	NDMA	0.088	4.1	0.28	0.88
2	NMEA	0.050	2.4	0.16	0.50
3	NDEA	0.038	1.9	0.12	0.38
4	NDPA	0.088	4.4	0.28	0.88
5	NMOR	0.061	3.0	0.19	0.61
6	NPYR	0.070	3.5	0.22	0.70
7	NPIP	0.077	3.9	0.24	0.77
8	NDBA	0.056	2.4	0.18	0.56
9	NDPhA*	0.093	4.8	0.29	0.93

* NdPhA 检测为二苯胺

结论

总之，Twin Line GC-MS/MS 方法为水中农药和亚硝胺的分析提供了一种可行的替代方法。通过这种方法，我们分别使用 SH-I-5SiI MS 和 SH-I-624SiI MS 色谱柱成功分离和检测了所有农药和亚硝胺，同时表现出出色的线性和较低的检出限。Twin Line 双柱系统可同时将两根色谱柱安装到 MS 上，从而减少了停机时间，避免了在不同应用之间切换色谱柱的不便。此外，从 MDL 和 QDL 结果中可以看出，两种色谱柱的流量不会影响 GC-MS/MS 的灵敏度。这些结果突显了这种方法在确保我们的水源安全和质量方面的意义。

参考文献

1. United States Environmental Protection Agency, Ground Water and Drinking Water, accessed 2 February 2024, <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water>
2. SW-846 Test Method 8081B: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2007.
3. Munch, J W. METHOD 521: Determination Of Nitrosamines In Drinking Water By Solid Phase Extraction And Capillary Column Gas Chromatography With Large Volume Injection And Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2005.

GCMS-TQ 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。

岛津应用云



岛津企业管理 (中国) 有限公司
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2024 年 2 月