

## 采用在线 SPE 技术的 UPLC，用于分析饮用水中的农药和药物

Claude Mallet 和 Dimple Shah

Waters Corporation, Milford, MA USA

### 应用优点

与传统的离线样品制备相比，采用在线 SPE 技术的 Waters® UPLC® 具有诸多优点：

- 使用很小体积的样品即可实现相同的柱上富集效果
- 减少样品手动处理，获得极佳精度
- 自动操作，让分析人员有更多时间处理其它任务
- 降低人工成本，降低测试成本
- 减少周转时间，提高处理量

### WATERS 解决方案

采用在线 SPE 技术的 UPLC

### 关键字

固相萃取，农药残留，饮用水中的药物，样品收集

### 简介

水中的目标污染物通常为痕量水平（低于 ppb 级）。为了使分析物的最终浓度在所选检测器（如 UV、ELSD、MS）的可检测范围内，必须进行预富集处理。富集因子通过原始样品体积和最终萃取体积进行计算。例如，将原始样品体积 500 毫升浓缩至最终体积 1 毫升，则为 500:1 的富集。通常的方法是将较大的初始体积（如 1 升）浓缩为尽可能低的最终体积（如 500 微升）。这样的方法需要进行大量的手动操作，涉及加载、蒸发和重构等步骤，有时会花上好几个小时。

本应用说明详细介绍了饮用水样品中以痕量水平（低于 ppb 级）存在的农药残留和药物的分析方法。使用不到 20 毫升的样品实现的痕量级结果相当于使用离线方法的 1 升样品的结果。可以现场将样品直接收集到 20 毫升的样品瓶中。

采用在线 SPE 技术的 UPLC 用于这类分析时具有诸多优点：

- 无需繁琐的蒸发和重构步骤
- 可管理多种方法，而无需操作员干预
- 可以管理需要不同条件的方法
- 可以降低所需的样品体积
- 最大限度地降低了样品的转移和处理



图 1. 采用在线 SPE 技术的 UPLC。

实验

SPE 条件

色谱柱: Oasis HLB® Direct Connect HP  
20 微米, 2.1 x 30 毫米色  
谱柱

加载/清洗: 2% NH<sub>4</sub>OH (两者相同, 用  
于农药和药物)

重新平衡: 2% NH<sub>4</sub>OH 甲醇溶液

LC 条件

LC 系统: Waters ACQUITY UPLC® 系统

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub>  
2.1 x 50 微米, 1.7 微米

药物方法的流动相:

A: 20 mM NH<sub>4</sub>HCO<sub>2</sub>, pH 3.2  
B: 20 mM NH<sub>4</sub>HCO<sub>2</sub>  
50:50 甲醇/丙酮溶液,  
pH 3.2

农药方法的流动相:

A: 0.5% HCO<sub>2</sub>H  
B: 0.5% HCO<sub>2</sub>H, 80:20  
甲醇/乙腈溶液

梯度: 5% B 到 95% B, 5 分钟;  
95% B 保持 3 分钟, 然后  
返回初始条件

运行总时间: 13 分钟

MS 条件

MS 系统: ACQUITY® TQD

毛细管电压: 3.5 千伏

源温度: 140 °C

脱溶剂气温度: 350 °C

脱溶剂气: 550 升/小时

MRM 条件: 药物列于表 1 中  
农药列于表 2 中

药物	产物母体	产物	锥孔电压	碰撞
Carbamezapine	237.1	194.0	30	20
Cimetidine	253.1	95.0	25	25
Diphenhydramine	256.1	167.0	15	0
Atenolol	267.1	74.0	30	25
Metoprolol	268.1	72.0	30	20
Chlorpheniramine	275.1	230.0	20	15
Tripolidine	279.1	208.0	20	15
Trimethoprim	291.1	123.0	40	25
Terbinafine	292.1	141.0	25	25
Codeine	300.1	165.0	40	30
Cocaine	304.1	182.0	30	20
Clotrimazole	345.1	277.0	20	10
Miconazole	417.0	158.9	40	30
Erythromycin	734.5	158.0	25	25
Azithromycin	749.5	591.2	15	30

表 1: 药物分析的 MRM 条件。

农药	产物母体	产物	锥孔电压	碰撞
Aldicarb	191.0	88.9	10	10
Simazine	202.0	95.9	30	25
Propuxur	210.0	110.9	15	15
Propachlor	212.0	169.0	20	15
Simetryn	214.1	96.0	30	25
Atrazine	216.1	174.0	25	25
Carbofuran	222.1	165.0	20	10
Methiocarb	226.0	169.0	20	10
Propazine	230.0	145.9	40	25
Terbutylazine	230.0	173.9	30	20
Cyanazine	241.0	214.0	30	20
Prometryn	242.1	158.0	20	25
Metolachlor	284.1	251.9	20	15
Tebuconazole	308.1	69.9	25	25
Propiconazole	342.0	68.9	30	20

表 2: 农药分析的 MRM 条件。

结果与讨论

重现性

由于饮用水样品不含悬浮颗粒, 因此将其直接注入系统。计算重现性时, 对每种分析物的七个不同浓度 (范围从 10 ppt 到 5,000 ppt) 分别重复进样六次。总的来说, 两个数量级的计算浓度显示了优异的重现性, CV (变异系数) 在 0.6 和 14.1% 之间。研究采用 1/x<sup>2</sup> 重量的二次线性回归 (0.99)。表 3 和表 4 显示了 100 ppt 饮用水样品重复进样六次计算所得的峰值平均浓度, 括号内是对应的 CV 值。

农药	100 ppt	1000 ppt
Simazine	103.3 (4.7)	1011.7 (4.6)
Aldicarb	100.5 (8.5)	1028.7 (4.4)
Propoxure	98.5 (3.9)	941.9 (7.8)
Propachlor	102.6 (7.2)	1014.4 (1.7)
Simetryn	104.2 (8.5)	975.1 (4.7)
Atrazine	101.5 (4.7)	1027.9 (4.7)
Carbofuran	98.7 (6.9)	918.6 (5.7)
Methiocarb	99.1 (5.1)	955.1 (7.6)
Propazine	95.1 (8.10)	980.1 (3.1)
Terbutylazine	96.2 (11.5)	1046.6 (4.9)
Cyanazine	95.3 (6.9)	988.6 (5.1)
Prometryn	104.0 (5.4)	986.6 (4.1)
Metolachlor	99.1 (3.9)	974.2 (6.8)
Tebuconazole	105.8 (6.9)	1011.5 (5.3)
Propiconazole	96.6 (12.5)	981.3 (5.8)

药物	100 ppt	1000 ppt
Carbamezepine	106.2 (4.1)	979.9 (4.2)
Cimetidine	98.8 (7.4)	957.7 (6.9)
Diphenhydramine	95.2 (11.2)	987.4 (9.1)
Atenolol	97.8 (10.2)	1018.7 (8.8)
Metoprolol	101.4 (7.1)	958.7 (9.1)
Chlorpheniramine	92.8 (10.6)	968.4 (11.1)
Triplidine	99.0 (5.5)	921.5 (8.5)
Trimethoprim	97.3 (9.1)	928.3 (5.6)
Terbinafine	97.1 (11.3)	980.2 (9.4)
Codeine	100.8 (2.9)	941.2 (5.2)
Cocaine	95.1 (11.5)	952.0 (13.3)
Clotrimazole	100.6 (9.0)	986.8 (5.1)
Miconazole	99.8 (10.7)	1018.1 (6.4)
Erythromycine	93.8 (8.7)	1052.4 (5.7)
Azithromycine	99.3 (7.4)	960.5 (8.3)

饮用水中农药的 100 和 1000 ppt 峰值的重现性 (n=6)。

饮用水中药物的 100 和 1000 ppt 峰值的重现性 (n=6)。

色谱图

图 2 显示了饮用水中两种农药（atrazine 和 carbofuran）的 10 ppt 峰值萃取色谱。总的来看，这些峰显示了分离良好的高斯形状，表明它们从 SPE 萃取柱洗脱下来后在分析色谱柱上重聚焦得很好。

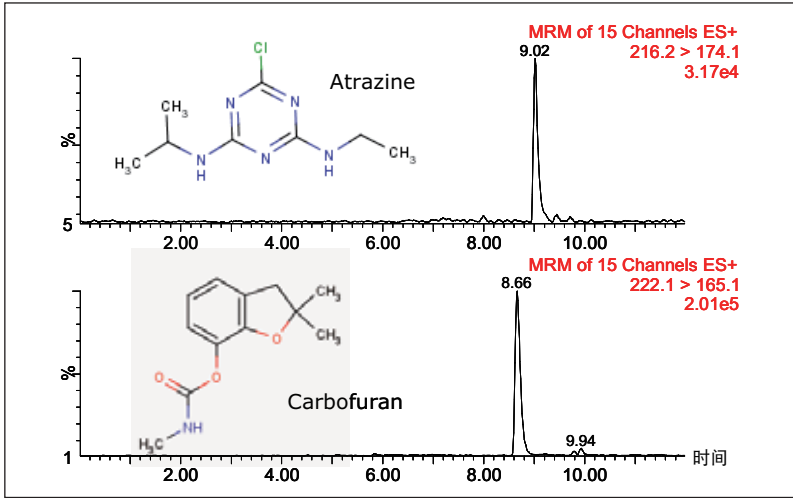


图 2. 饮用水（15 毫升）中 atrazine 和 carbofuran 的 10 ppt 萃取色谱。

农药 carbofuran（源自氨基甲酸酯类化合物）的校正曲线在三个数量级内的平均 RSD（面积）小于 15%。平稳的基线信号表明 20% 的甲醇清洗液有效地清除了干扰。图 3 显示了饮用水中 clotrimazole 和 tripolidine 的 10 ppt 峰值萃取色谱。这些峰同样显示了优异的高斯形状，因而可以确保结果的较高水平置信度。

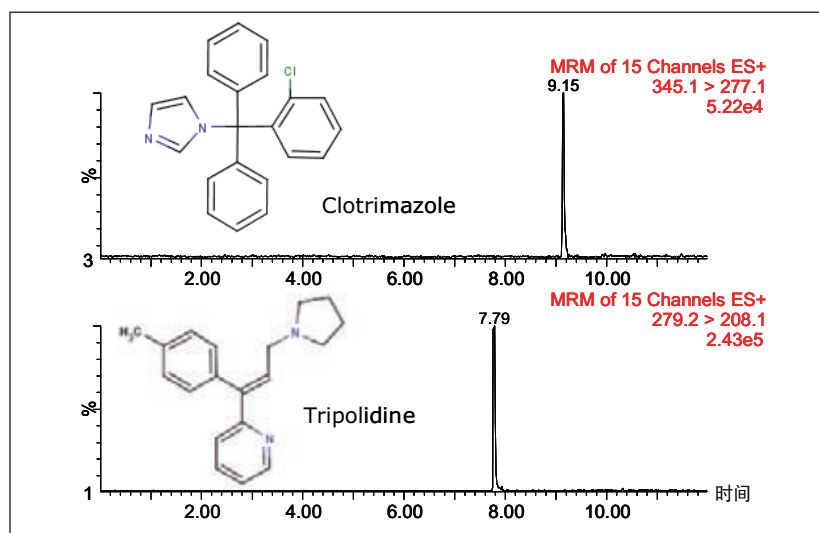


图 3. 饮用水（15 毫升）中 atrazine 和 carbofuran 的 10 ppt 萃取色谱。

## 使用寿命

饮用水样品进样 500 次后萃取色谱柱依然能够提供良好的结果。图 4 和图 5 显示了 metolachlor 和 diphenhydramine 第 1 次、第 250 次和第 500 次进样的萃取色谱，保留时间的重现性非常好（CV 小于 2%），信号面积的变异系数 (CV) 小于 15%。

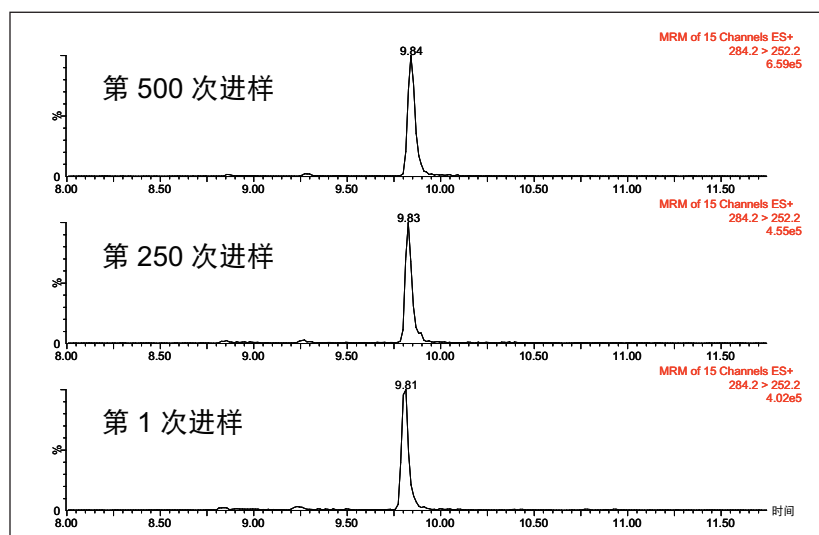


图 4. 饮用水（15 毫升）中 metolachlor 的 100 ppt 寿命色谱。

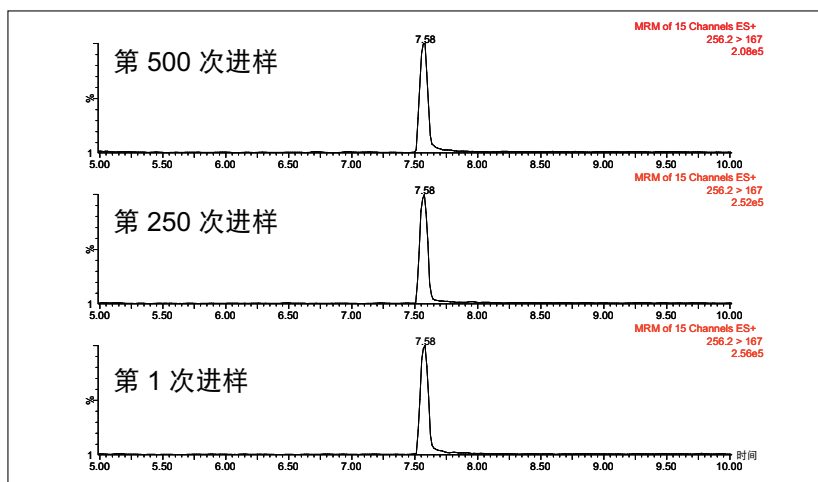


图 5. 饮用水（15 毫升）  
中 diphenhydramine 的 100 ppt  
寿命色谱。

## 结论

采用在线 SPE 技术的 UPLC 使用 ACQUITY TQD 进行检测，分析饮用水样品中的农药和药物的平均定量限可达到 10 ppt。面积的总重量复现性在 3 个数量级内小于 15%。饮用水样品进样 500 次后萃取色谱柱依然能够提供优异的结果。

采用在线 SPE 技术的 UPLC 具有诸多优点：

- 使用很小体积的样品即可实现相同的柱上富集效果
- 减少样品手动处理，获得极佳精度
- 自动操作，让分析人员有更多时间处理其它任务
- 降低人工成本，降低测试成本
- 减少周转时间，提高处理量

采用在线 SPE 系统的 UPLC 简化了萃取和分析，使其成为交钥匙总解决方案平台。

# Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



Waters、UPLC、ACQUITY UPLC、Oasis 和 ACQUITY 是 Waters Corporation 的注册商标。THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE. 是 Waters Corporation 的商标。所有其它商标均为其各自所有者的资产。

©2010 Waters Corporation。于美国印制。  
2010 年 3 月，720003376\_ZH AG-PDF

**Waters Corporation**  
上海市浦东新区张东路  
1387 号 41 栋 01 室  
电话：(021) 6879 5888  
传真：(021) 6879 4588  
[www.waters.com](http://www.waters.com)