

六种三嗪类农药的检测和信号分辨^{*}

陈晓燕, 莫金垣

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 采用高效液相色谱/电喷雾电离—质谱 (HPLC/ESI-MS) 来分离检测 6 种三嗪类农药, 针对其信号存在的谱峰部分重叠现象应用分形分辨法进行处理, 结果令人满意。

关键词: 农药; 高效液相色谱; 质谱; 分形分辨法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0128-02

三嗪类化合物作为预防农田杂草生长的除草剂和预防害虫肆虐的杀虫剂在世界范围内广泛使用^[1], 如在美国中部, 每年要使用数千吨这类除草剂于玉米田中。但在应用过程中, 由于农药的流失及代谢物的产生, 对天然水体、土壤和食品等方面有较大的污染。环境监测部门对自然水域中三嗪类化合物的监测非常重视, 美国国家环保局 (EPA) 的标准对饮用水中三嗪类化合物的限制为 $3 \mu\text{g/L}$ 、欧洲共同体 (EC) 的标准对三嗪类农药的限制为 $0.1 \mu\text{g/L}$ 、水中所有的农药含量不超过 $0.5 \mu\text{g/L}$ 。因此, 研究三嗪类农药的检测技术, 发展快速简便的农药残留检测方法将有助于控制农药污染带来的危害。

HPLC MS 将液相色谱分离热不稳定、强极性和难挥发化合物的优点与质谱的高灵敏度、高选择性相结合, 在农药鉴定分析中已发挥越来越重要的作用。HPLC MS 的响应信号是色谱的谱峰形式表现的, 谱峰的位置、高度或面积常常被用来进行定性和定量分析。然而, 由于谱峰的重叠现象的存在, 难以进行准确的判断。为此, 除了提高仪器的分辨率、改善实验的条件和采用化学方法来抑制这种现象以外, 借助于化学计量学的方法加以解决常常行之有效而且简单方便, 可以避免消耗。

分形分辨法是运用分形理论^[2]来解析分析信号的新方法, 直接从信号本身入手, 未经简化和抽象, 从信号本身认识其内在规律性, 对于仪器检测得到的信号曲线, 可以采用分形维数来表现各自的特征, 用分形维数方法来进行重叠峰的分辨处理, 属于时域分析法, 不必了解信号频域的细节, 简单易行, 由于分形维数能灵敏地反映信号的特征值, 使结果准确可靠。把覆盖信号的正方形最少个数记

作 $N(r)$ 。改变基准长度 r , 则 $N(r)$ 也相应变化, 如果

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\lg N(r)}{\lg(1/r)} \quad (1)$$

存在, 则称这个极限为信号的分形维数, 记为 D 。

由 (1) 式可知, 覆盖信号的最少正方形数服从幂定律

$$N(r) \sim r^{-D} \quad (2)$$

即有

$$\lg N(r) \sim D \lg(1/r) \quad (3)$$

上式表明, 若干个点 $(\lg(1/r), \lg N(r_i))$ 在 $r \rightarrow 0$ 时的渐近线是直线, 其斜率就是 D 。这样计算得到信号各点的分形维数构成分形维数曲线, 由于分形维数曲线的每一点都代表从起点到该点这一段原始信号的维数, 所以原始信号的任何变化都会灵敏地表示在分形维数曲线上。采用这种方法对理论模拟信号进行处理, 对于数据长度为 2 000 的信号, 位置的判断误差不大于 2 个点, 能够达到基线分离, 峰面积基本保持不变, 而且无需限制信号长度为 2^n 个数据点, 可适用于任意长度的信号, 对实验数据更加实用。

1 仪器与试剂

1.1 仪器 HP1100 色谱仪 (hewlett packard GmbH, Waldbronn, Germany), Finnigan AQA LC MS 质谱仪 (美国 Thermo Quest Finnigan 公司) 装配了大气压电离 (API) 接口。

1.2 试剂 6 种三嗪类农药 (HPLC 级, Sigma-Aldrich Co. Ltd, UK), 乙腈 (HPLC 级, Rathbun Chemicals Ltd, UK), 醋酸铵 (Fisher Scientific UK)。

2 实验方法与结果

2.1 实验条件

(1) 质谱条件: 样品电压为 20 V, 探针温度为 450°C , 探针电压为 3.5 ~ 4.5 kV, 辅助气流、干

* 收稿日期: 2003-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29975033); 广东省自然科学基金资助项目 (001237)

作者简介: 陈晓燕 (1976 年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 莫金垣; E-mail: cesmjv@zsu.edu.cn

燥气为 N₂。

(2) 色谱条件 I：色谱柱, HyPURITY ADVANCE (150×4.6 mm, 5 μm)；流动相, A 为醋酸铵 (20 mmol/L, pH 5.7), B 为乙腈, 在 30 min 内使乙腈从 φ=5% 梯度递升到 50%；流速为 1.0 mL/min。

(3) 色谱条件 II：色谱柱, HyPURITY ADVANCE (30×2.1 mm, 3 μm)；流动相, A 为醋酸铵 (20 mmol/L, pH 5.7), B 为乙腈, 在 10 min 内使乙腈从 φ=5% 梯度递升到 50%；流速为 0.6 mL/min。

2.2 样品测定和信号分辨 在实验条件 I 下测定 6 种痕量三嗪类农药, 谱图见图 1(a), 西玛津、西草净、扑灭通、扑草净都有完全独立的谱峰, 莠灭净、丙唑嗪部分重叠, 重叠的放大图见图 1(b), 采用分形分辨法处理信号, 使峰 4 和峰 5 达到基线分离。

将 4.6 mm 直径的柱子换成 2.1 mm 直径的柱子, 在实验条件 II 下检测, 选择性不变而分析速度大大提高, 6 种化合物的分析时间从 24 min 减短到 6.5 min, 见图 2(d)。同上采用分形分辨法处理信号, 结果见图 2(f)。

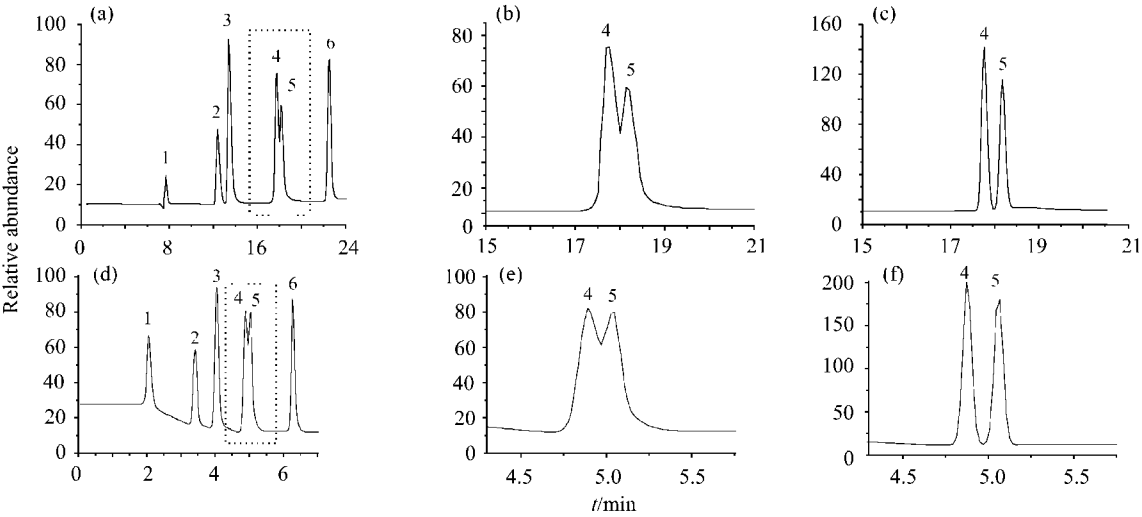


图 1 农药的 HPLC/ESI-MS 信号及其处理结果

Fig. 1 HPLC/ESI-MS signals of triazines and their processed results

色谱条件 I：(a) 原始信号；(b) 局部放大图；(c) 处理结果

色谱条件 II：(d) 原始信号；(e) 局部放大图；(f) 处理结果

1. 西玛津；2 西草净；3 扑灭通；4 莠灭净；5 丙唑嗪；6 扑草净

3 小 结

采用分形分辨法对 6 种三嗪类农药的 HPLC/ESI-MS 信号进行处理, 结果令人满意。对于不同仪器测定的重叠峰信号, 先得到其分形维数, 建立分形分辨器, 只需要经过分辨器一次处理就可达到重叠峰的基线分离。在进行理论研究时, 我们模拟了不同情况下的复合信号, 从两峰重叠到五峰重叠都得到很好的分辨效果, 峰位置误差小于 0.2%, 分辨率提高 3 倍, 峰面积几乎保持不变。本方法较

现行各种复合信号分辨法简单易行, 不必反复迭代寻找最优参数, 不用考虑信号频域情况, 是对复合信号分辨技术的新发展。

参考文献:

[1] DEAN J R, WADE G, BARNABAS I J. Detemination of triazine herbicides in environmental samples [J]. J Chromatogr A, 1996, 733: 295— 335.
[2] MANDELBROT B B. Fractal: fom, chance and dimension [M]. San Francisco: Freeman, 1977: 12— 26.

Study on Determiation of Six Triazines and Processing of Their Signals

CHEN Xiao yan, MO Jin yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Six triazines were separated and determined by HPLC/ESI-MS. Fractal resolution method was used to process the signals containing overlapped peaks. Satisfactory result was obtained.

Key words: pesticide; high performance Liquid chromatography; mass spectrometry; fractal resolution method