

LCMSMS 测定生活饮用水中 7 种杀虫剂的含量

LCMSMS-584

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种 LC-MS/MS 测定生活饮用水中 7 种杀虫剂含量的方法。饮用水样品经过过滤后直接进样，7 种杀虫剂在 0.5-50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.995 ，检出限在 0.002-0.130 $\mu\text{g/L}$ 之间，定量限在 0.006-0.395 $\mu\text{g/L}$ 之间，选 0.5、2、20 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度水平标准工作液，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.032~0.182% 和 0.930~4.113% 之间，系统精密度良好。同时还考察了空白生活饮用水基质加标，回收率在 95.2-98.9% 之间。方法准确可靠，可用于实际饮用水样的检测。

关键词： 三重四极杆串联质谱 杀虫剂 生活饮用水

杀虫剂是用于防治农业害虫的药品，被广泛用于农业生产。但近些年，由于农药的不规范使用对生态环境造成了严重破坏，自然界的水源受到杀虫剂的污染。生活饮用水中如果存在杀虫剂可能会通过日常饮水进入人体，大量的杀虫剂在人体蓄积后，会严重危害人体健康。因此，建立一种快速简单、准确有效的检测饮用水中杀虫剂残留的方法意义重大。

目前国内外检测杀虫剂的方法，主要有气相色谱

法 (GC)、高效液相色谱法 (HPLC)、液相色谱 - 串联质谱法 (LC-MS)、气相色谱 - 串联质谱法，这些方法大多需要对样品进行浓缩、萃取，操作比较繁琐。

本文参考最新版《生活饮用水卫生标准》中规定的方法，使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统，建立了一种可以快速准确测定生活饮用水中 7 种杀虫剂的方法，操作简便，可用于实际生活饮用水的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

输液泵：LC-30AD \times 2

脱气机：DGU-20A_{5R}

自动进样器：SIL-30AC

柱温箱：CTO-30A

系统控制器：CBM-20A

检测器：LCMS-8060NX 三重四极杆质谱仪

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

液相色谱条件 1

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm \times 2.1 mm I.D., 3 μm , P/N:227-31014-05, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水溶液 B 相 - 甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：20 μL

柱温：35 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 50%，时间程序见表 1。

表 1 洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.50	Pumps	Pump B Conc.	50
4.50	Pumps	Pump B Conc.	95
5.00	Pumps	Pump B Conc.	95
5.10	Pumps	Pump B Conc.	50
7.00	Controller	Stop	

液相色谱条件 2——草甘膦分析条件

色谱柱: Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm x 2.1 mm I.D., 3 μm,
P/N:227-31014-05, 岛津(上海)实验器材有限公司)

流动相: A 相 -0.1% 氨水溶液, B 相 - 乙腈

流速: 0.4 mL/min

进样体积: 20 μL

柱温: 35°C

洗脱方式: 等度洗脱, A:B=8:2

质谱条件

离子源: ESI (+/-)

DL 温度: 300°C

离子源接口电压: 4 Kv/-3 Kv

加热块温度: 450°C

雾化气: 氮气 3.0 L/min

接口温度: 400°C

干燥气: 氮气 3.0 L/min

扫描模式: MRM

加热气: 空气 15.0 L/min

MRM 参数: 见表 2

碰撞气: 氩气

表 2 MRM 优化参数

中文名	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
咪喃丹	222.05>165.00	-24	-11	-34
	222.05>123.00*	-24	-21	-24
莠去津	216.00>173.95*	-24	-16	-20
	216.00>96.00	-24	-25	-20
甲基对硫磷	263.95>124.90*	-30	-21	-24
	263.95>231.75	-32	-16	-24
2, 4-D	218.90>160.90*	24	14	32
	218.90>124.90	24	27	26
灭草松	238.95>132.05*	26	27	20
	238.95>175.05	26	20	30
五氯酚	264.75>264.75*	20	9	28
	264.75>35.00	20	29	22
草甘膦	167.90>62.85*	22	22	20
	167.90>80.85	26	18	26

注: * 表示定量离子

1.3 标准品与试剂

标准品：购于上海安谱，于 -20℃冰箱保存，备用。

1.4 标准系列工作液：

精密量取莠去津、呋喃丹、甲基对硫磷、灭草松、2,4-滴、五氯酚、草甘膦 7 种标准品适量，用 0.1% 甲酸水溶液稀释成浓度为 1000 μg/L 的混合标准储备液，然后用纯水稀释配制浓度为 0.5、2、5、10、20、50 μg/L 六个浓度的混合标准溶液。

1.5 样品前处理

取水样 10 mL 用 0.22 μm 水系滤膜过滤，滤液直接用于 LC-MS/MS 测定。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

草甘膦按照 1.2 中的液相色谱条件 2 进行测定，其余 6 种杀虫剂按照液相色谱条件 1 进行测定。所有化合物均采用外标法定量，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，7 种标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。

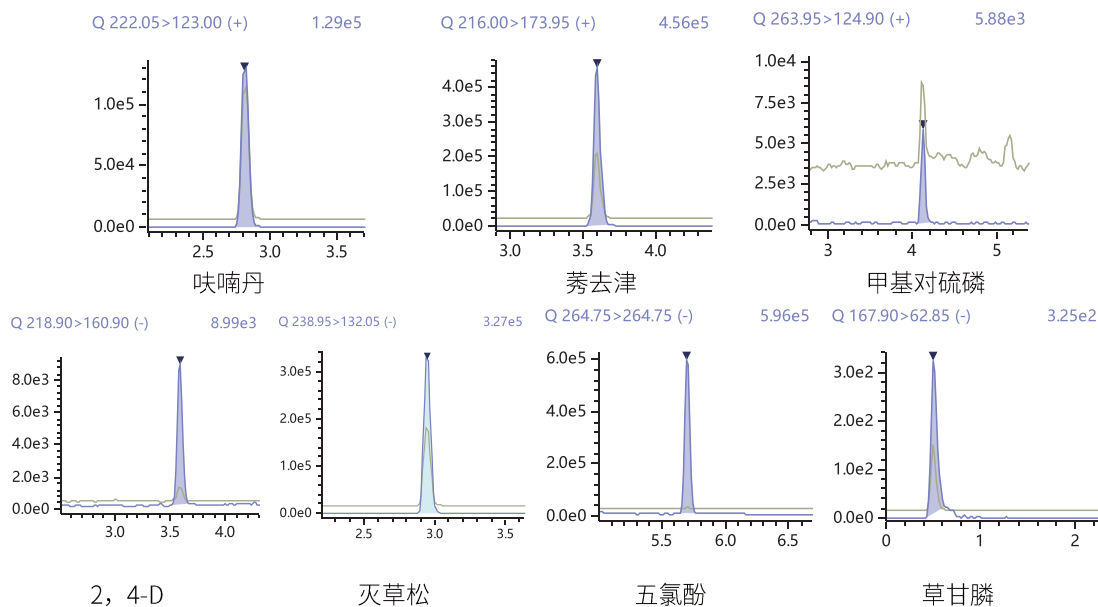


图 1 7 种杀虫剂标准品的 MRM 色谱图 (2 μg/L)

2.2 线性范围和灵敏度

将不同浓度的混合标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，采用外标法建立标准曲线，结果如图 2 所示。7 种杀虫剂在 0.5-50 μg/L 浓度范围内，均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.995，具体结果见表 3。

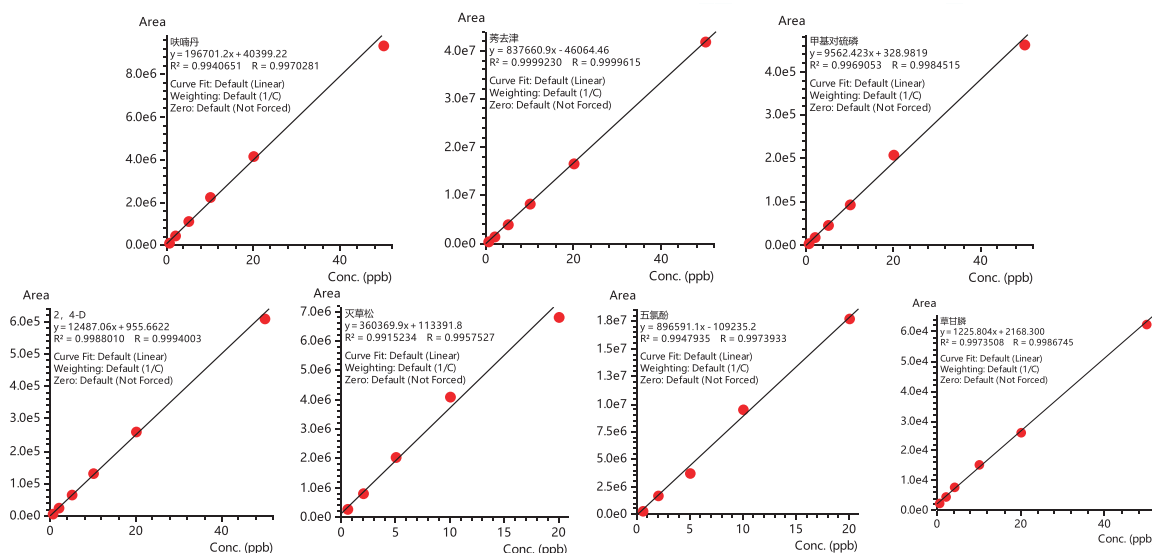


图 2 7 种杀虫剂的校准曲线

表 3 校准曲线参数

化合物名称	标准曲线	相关系数 r	线性范围 (µg/L)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
呋喃丹	$Y = 196701.2X + 40399.22$	0.997	0.5-50	0.004	0.012
莠去津	$Y = 837660.9X - 46064.46$	0.999	0.5-50	0.003	0.009
甲基对硫磷	$Y = 9562.42X + 328.98$	0.998	0.5-50	0.107	0.324
2, 4-D	$Y = 12487.06X + 955.66$	0.999	0.5-50	0.130	0.395
灭草松	$Y = 360369.9X + 113391.8$	0.996	0.5-20	0.002	0.006
五氯酚	$Y = 896591.1X - 109235.2$	0.997	0.5-20	0.102	0.308
草甘膦	$Y = 1225.804X + 2168.3$	0.999	0.5-50	0.199	0.500

2.3 精密度实验

不同浓度的混合标准工作液参照各自分析条件连续进样 6 次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.032~0.182% 和 0.930~4.113% 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD% (0.5 µg/L)		RSD% (5 µg/L)		RSD% (20 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
呋喃丹	0.104	2.257	0.100	1.709	0.099	1.271
莠去津	0.078	2.058	0.060	1.344	0.050	0.930
甲基对硫磷	0.123	4.113	0.064	3.145	0.032	2.830
2, 4-D	0.138	3.867	0.067	3.542	0.054	1.727
灭草松	0.067	3.608	0.047	3.259	0.042	2.078
五氯酚	0.064	3.915	0.055	3.302	0.049	3.089
草甘膦	0.334	3.499	0.273	3.251	0.182	2.695

2.4 回收率实验

以空白样品水溶液进行加标回收实验，添加浓度为 2 $\mu\text{g/L}$ 的 7 种杀虫剂标准品混合溶液，按照 1.2 中的 2 种条件分别进行测试，计算平均回收率。空白样品色谱图见图 3，空白基质中未检出杀虫剂。2 $\mu\text{g/L}$ 加标样品的回收色谱图见图 4，7 种杀虫剂的回收率见表 5。

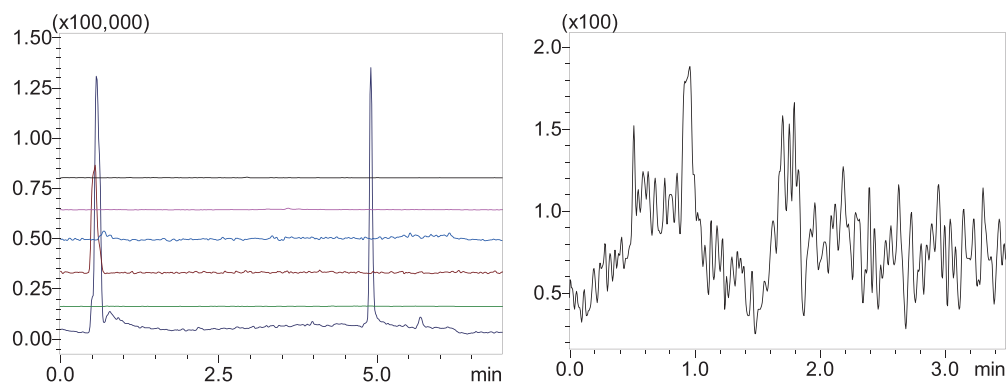


图 3 空白生活饮用水基质色谱图

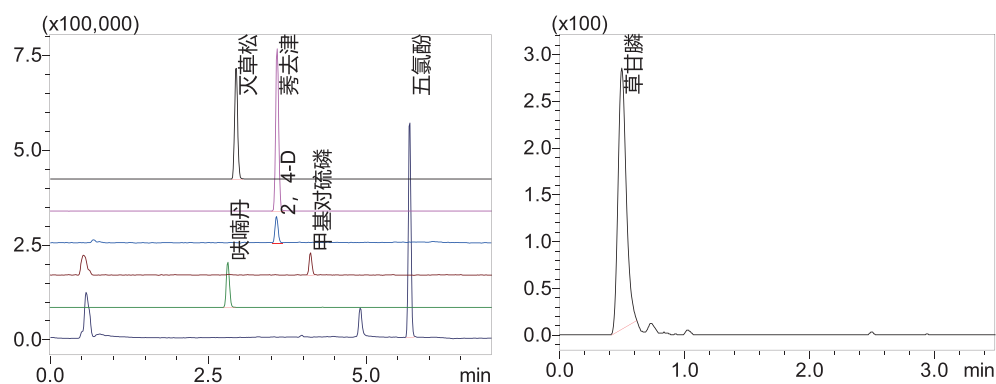


图 4 基质加标回收色谱图 (2 $\mu\text{g/L}$)

表 5 回收率结果 (n=3)

名称	加标水平 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 %	名称	加标水平 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 %
呋喃丹	2	95.2	灭草松	2	98.9
茚虫烯	2	95.6	五氯酚	2	96.7
甲基对硫磷	2	97.6	草甘膦	2	96.3
2, 4-D	2	97.5			

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种 LC-MS/MS 测定生活饮用水中 7 种杀虫剂含量的方法。样品前处理方法操作简单，7 种杀虫剂在 0.5-50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均 > 0.995 ，检出限在 0.002-0.130 $\mu\text{g/L}$ ，定量限在 0.006-0.395 $\mu\text{g/L}$ ，该方法准确可靠，可用于实际饮用水样的检测。

岛津应用云

