

# LCMSMS 法测定水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的含量

## LCMSMS-605

**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 测定水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷含量的方法。选取自来水样品经过滤后直接进样，4 种杀虫剂在 2~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内均具有较好的线性关系，线性相关系数均  $\geq 0.997$ ，各校准点准确度在 85.4%~116.8% 之间，所有组分保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.118~1.639% 和 2.420~6.994% 之间，加标回收率在 88.17%~116.62% 之间。

**关键词：** 三重四极杆串联质谱 水质 氧化乐果 甲胺磷 乙酰甲胺磷 辛硫磷

有机磷杀虫剂是一类常用的含磷有机合成杀虫剂，品种繁多，药效高，使用浓度低，广泛用于防治植物病、虫害，但容易造成人、畜急性中毒，毒性主要来自抑制乙酰胆碱酯酶引起的神经毒性。大多数品种容易分解失效。目前，广泛使用的有机磷杀虫剂品种主要有对硫磷、甲基对硫磷、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、敌敌畏、马拉硫磷、辛硫磷、敌百虫等。

大量研究表明，微量的有机磷杀虫剂对水域生态系统已经产生了一定危害，因此水质中有机磷农残污染也随之成为水环境研究的热点问题。对于水质中微

量有机磷农残的检测技术方法仍然存在准确性和灵敏度较差等诸多的难题，因此，研究准确而灵敏地检测水质中有机磷农残含量的方法，对于评价其水质生态风险等问题具有非常重要的意义。

本文参考国家生态环境标准最新版 HJ1183-2021 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，建立了一种可以准确测定水质中 4 种有机磷杀虫剂的方法，操作简便，可用于实际水质的检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

输液泵：LC-40D<sub>X5</sub> × 2

脱气机：DGU-403

自动进样器：SIL-40C<sub>X5</sub>

柱温箱：CTO-40S

系统控制器：SCL-40

检测器：LCMS-8040 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

色谱柱：Shim-pack Velox Biphenyl (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.7  $\mu\text{m}$ , P/N:227-32015-03, 岛津 (上海) 实验器材有限公司)

流动相：A 相 -5mM 甲酸铵溶液，B 相 - 乙腈

进样体积：5  $\mu\text{L}$

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	5
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
3.00	Pumps	Pump B Conc.	65
3.50	Pumps	Pump B Conc.	95
9.00	Pumps	Pump B Conc.	95
9.10	Pumps	Pump B Conc.	5
12.00	Pumps	Pump B Conc.	5

质谱条件

离子源: ESI (+)

DL 温度: 250°C

离子源接口电压: 4.5 Kv

加热块温度: 400°C

雾化气: 氮气 3.0 L/min

扫描模式: MRM

干燥气: 氮气 10.0 L/min

MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 优化参数

中文名	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
氧化乐果	214.00>183.00*	-11	-12	-11
	214.00>109.05	-11	-29	-19
甲胺磷	142.00>94.10*	-11	-17	-16
	142.00>124.90	-15	-19	-20
乙酰甲胺磷	184.00>143.05*	-20	-10	-27
	184.00>49.10	-10	-21	-16
辛硫磷	299.10>77.00*	-16	-36	-12
	299.10>129.00	-16	-10	-22
氧化乐果 -d <sub>6</sub>	220.20>189.00*	-17	-12	-11
	220.20>115.05	-17	-29	-19
甲胺磷 -d <sub>6</sub>	148.00>97.10*	-16	-16	-30
	148.00>131.00	-16	-17	-23
辛硫磷 -d <sub>5</sub>	303.80>82.20*	-25	-32	-13
		-25	-22	-18

注: \* 表示定量离子对

1.3 标准品与试剂

标准品: 购于上海安谱, 于 -20°C 冰箱保存, 备用。

1.4 标准系列工作液:

精密量取氧化乐果 -d<sub>6</sub>、甲胺磷 -d<sub>6</sub>、辛硫磷 -d<sub>5</sub> 3 种内标适量, 用 50% 乙腈 - 水溶液稀释成浓度为 0.5 mg/L 的内标使用液, 4°C 以下冷藏避光保存, 保质期 2 个月。

精密量取氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷 4 种标准品适量，用 50% 乙腈 - 水溶液稀释成浓度为 1000  $\mu\text{g/L}$  的混合标准液（4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏避光保存，保质期 2 个月），逐级稀释，配制 5 个浓度点的标准系列，各组分质量浓度分别为 0、2、5、10、50、100、200  $\mu\text{g/L}$ 。移取 1 mL 配制好的标准系列溶液于棕色样品瓶中，加入 10  $\mu\text{L}$  内标使用液，混匀待测。

### 1.5 样品前处理

取上海市徐汇区居民用自来水水样 10 mL，用 0.22  $\mu\text{m}$  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

4 种标准品按照 1.2 中的液相色谱条件进行测定。4 种标准品的 MRM 色谱图如图 1 所示。

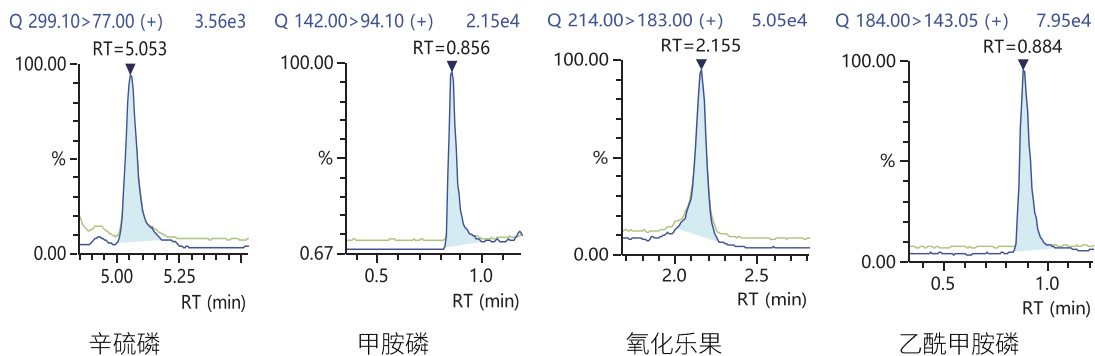


图 1 4 种标准品的 MRM 色谱图 (10  $\mu\text{g/L}$ )

### 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，所有化合物均采用内标法定量，以标准系列溶液中目标组分与内标物的质量浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 比值为横坐标，以其对应的峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，绘制校准曲线。结果如图 2 所示，氧化乐果、乙酰甲胺磷在 2~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，甲胺磷、辛硫磷在 2~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，均具有较好的线性关系，线性相关系数均  $\geq 0.997$ ，具体结果见表 3。

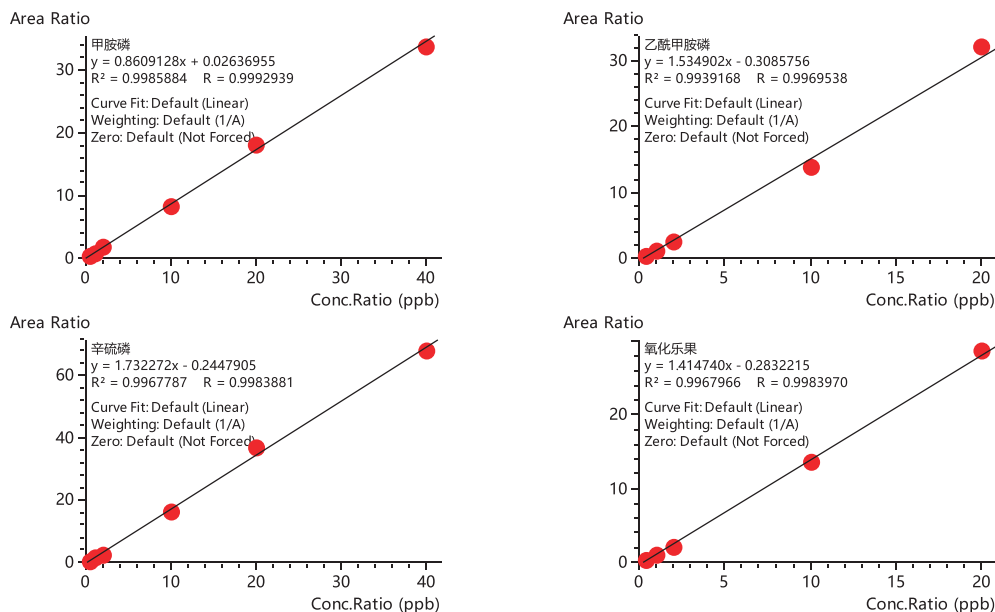


图 2 4 种标准品的校准曲线

表 3 校准曲线参数

化合物名称	标准曲线	相关系数 r	准确度 (%)	线性范围 (µg/L)
氧化乐果	Y = 1.414740X - 0.2832215	0.9984	85.5~115.8	2~100
甲胺磷	Y = 0.8609128X + 0.02636955	0.9993	91.7~105.6	2~200
乙酰甲胺磷	Y = 1.534902X - 0.3085756	0.9970	91.4~115.7	2~100
辛硫磷	Y = 1.732272X - 0.2447905	0.9984	85.4~116.8	2~200

### 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 0.118~1.639% 和 2.420~6.994% 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% (2 µg/L)		RSD% (10 µg/L)		RSD% (100 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
氧化乐果	0.177	2.420	0.148	6.994	0.123	4.895
甲胺磷	0.485	3.778	0.246	5.053	0.238	6.647
乙酰甲胺磷	1.340	4.660	1.376	4.900	1.639	4.737
辛硫磷	0.151	3.481	0.141	6.693	0.118	6.120

### 2.4 回收率实验

以居民用自来水为待测样品，检测 4 种杀虫剂。在自来水中未检测到 4 种杀虫剂，色谱图如图 3。以居民用自来水样品进行加标回收实验，添加浓度为 2 µg/L 的 4 种有机磷杀虫剂标准品混合溶液，按照 1.2 分析条件进行测试，计算平均回收率。2 µg/L 加标样品的回收色谱图见图 4，2 µg/L 加标样品回收率在 88.17%~116.62% 之间，4 种有机磷杀虫剂的回收率见表 5。

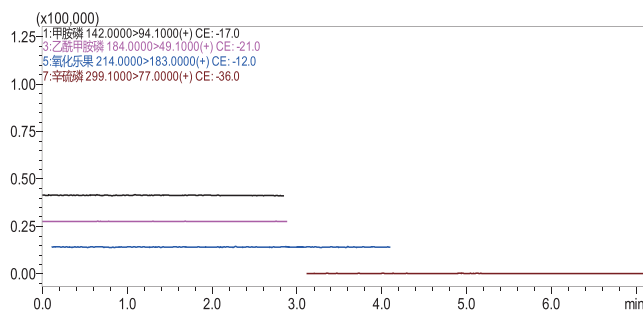


图 3 居民用自来水样品色谱图

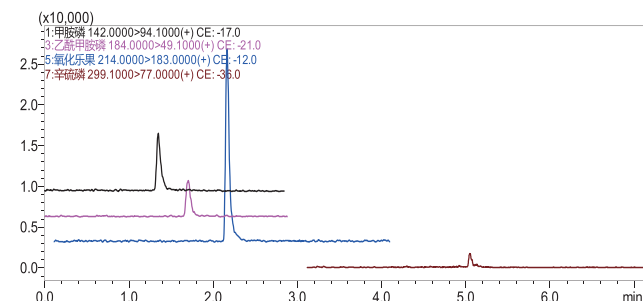


图 4 加标样品回收色谱图 (2 µg/L)

表 5 回收率结果 (n=3)

名称	加标水平 (2 µg/L)			平均回收率 (%)
氧化乐果	121.40	111.05	117.40	116.62
甲胺磷	86.25	88.55	89.70	88.17
乙酰甲胺磷	97.75	97.50	98.80	98.02
辛硫磷	117.55	119.75	111.80	116.37

## ■ 结论

本文使用岛津液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用建立了一种 LC-MS/MS 测定水质中 4 种有机磷杀虫剂含量的方法。结果表明, 4 种杀虫剂在 2~100 µg/L 浓度范围内均具有较好的线性关系, 线性相关系数均  $\geq 0.997$ 。在自来水中未检测到 4 种杀虫剂, 2 µg/L 加标样品回收率在 88.17%~116.62% 之间。该方法准确可靠, 重现性好, 满足国家生态环境标准 HJ 1183-2021 检测需求, 可供相关人员参考。

岛津应用云

