

在线 SPE 大体积进样 - 三重四极杆质谱仪在水质农药指标检测中的应用

LCMSMS-411

摘要：本实验使用岛津在线 SPE 大体积进样和 LCMS-8050 联用系统建立了水中 11 种农药残留的检测方法。本方法采用酸性条件（0.1% 甲酸水溶液）上样，进样体积为 5 mL，用时 14 min 完成样品在线富集和分离分析过程。该方法在线性范围：乐果、呋喃丹、阿特拉津 4.0-160.0 ng/L；敌敌畏、五氯酚 200.0-8000.0 ng/L；甲基对硫磷、毒死蜱 500.0-8000.0 ng/L；马拉硫磷、对硫磷、灭草松、2,4-滴 20.0-800.0 ng/L 内线性良好，相关系数均大于 0.999。11 种农药的仪器检出限和定量限范围分别为：检出限 0.44-76.01 ng/L；定量限 1.76-304.04 ng/L。精密度实验中，11 种农药的保留时间和峰面积的相对准偏差在 0.02%-0.14% 和 0.41%-3.92% 之间。11 种农药的加标回收率在 58.9-111.2% 之间。

关键词：在线 SPE 大体积进样 LCMSMS 农药残留 环境水

本文参考了行标《CJ/T 141—2018 城镇供水水质标准检验方法》，该标准是国内饮用水行业通用的标准，为水质行业必检项目。为应对现阶段水质行业的检测需求，利用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8050 联用系统建立了水中农药残留的检测方法。该方法利用在线 SPE 与液质技术联用，大大减少了前处理步骤，将样品前处理、目标物分离和质谱检测一体化、自动化，减少人为误差，保证结果稳定性，

同时缩短了样品前处理时间，提高了分析效率。

水中的农药残留浓度通常为 ng/L 水平，在现有方法中，水样前处理需要借助固相萃取柱富集、浓缩、重溶后再进样分析，该过程费时、费力，且容易出现误差。在线 SPE 富集技术能够大幅增加液体样品的进样量并完成样品前处理，该技术与液质技术联用于水中农药残留分析具有明显优势。

实验部分

1.1 仪器

具体配置为：LC-30AD×2（流动相输液泵），LC-20AD（配有低压梯度单元，SPE 输液泵），SIL-16P（大体积进样自动进样器），CTO-20AC（柱温箱，配高压十通阀），CBM-20A（系统控制器）；LCMS-8050（三重四极杆质谱仪配 ESI 电离源）；LabSolutions Ver5.91（色谱工作站）。如图 1 所示。

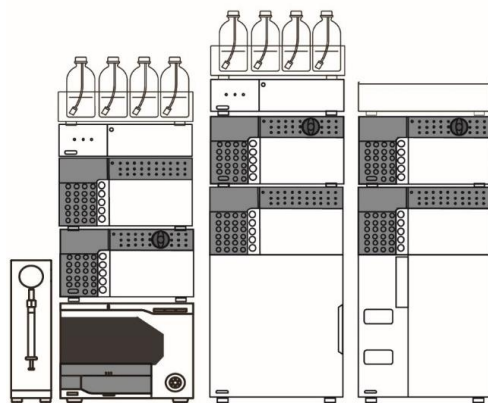


图 1 在线 SPE 大体积进样系统硬件示意图

1.2 分析条件

色谱条件 (SPE)

清洗液: 0.1% 甲酸水溶液

进样体积: 5 mL

清洗体积: 3 mL

色谱条件 (UHPLC)

色谱柱: Shim-pack Velox PFPP (2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2.7 μm)

流动相: A 相 -0.1% 甲酸水溶液; B 相 - 乙腈

流速: 0.3 mL/min

柱温: 30°C

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度 30%; 0-4 min, 30%;

4-6 min 30%-50%, 6-8 min 50%-90% 8-11 min 90%。

质谱条件

离子源: ESI, 正模式及负模式

接口温度: 300°C

雾化气流速: 3.0 L/min

DL 温度: 250°C

干燥气流速: 10 L/min

加热块温度: 400°C

加热气流速: 10 L/min

MRM 参数: 见表 1

表 1 MRM 参数

No.	名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	CE(V)
1	乐果	Dimethoate	60-51-5	331.15	126.90*	-13.0
					99.00	-24.0
2	呋喃丹	Carbofuran	1563-66-2	222.10	165.15*	-12.0
					123.00	-22.0
3	敌敌畏	Dichlorphos	62-73-7	220.85	108.85*	-17.0
					78.75	-28.0
4	阿特拉津	Atrazine	1912-24-9	216.00	174.05*	-17.0
					96.00	-25.0
5	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	263.80	125.00*	-18.0
					231.75	-19.0
6	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	331.15	126.90*	-13.0
					99.00	-24.0
7	对硫磷	Parathion	56-38-2	291.90	264.00*	-10.0
					235.90	-15.0
8	灭草松	Bentazone	25057-89-0	241.05	199.00*	-11.0
					106.90	-26.0
9	毒死蜱	Dursban	2921-88-2	350.00	197.90*	-21.0
					96.95	-32.0
10	2,4-滴	2,4-D	94-75-7	218.75	161.05*	13.0
					124.90	27.0
11	五氯酚	Ptachlorophenol	52918-63-5	264.60	34.90*	27.0
					37.25	26.0

* 表示定量离子

1.3 标准溶液配制

分别取 11 种农药标准品适量，用 0.1% 甲酸水溶液配制成不同浓度的混合标准工作溶液，现配现用。

1.4 供试品溶液制备

取一定体积的水样，过水相滤膜，按照体积比加入 0.1% 甲酸水溶液，待分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

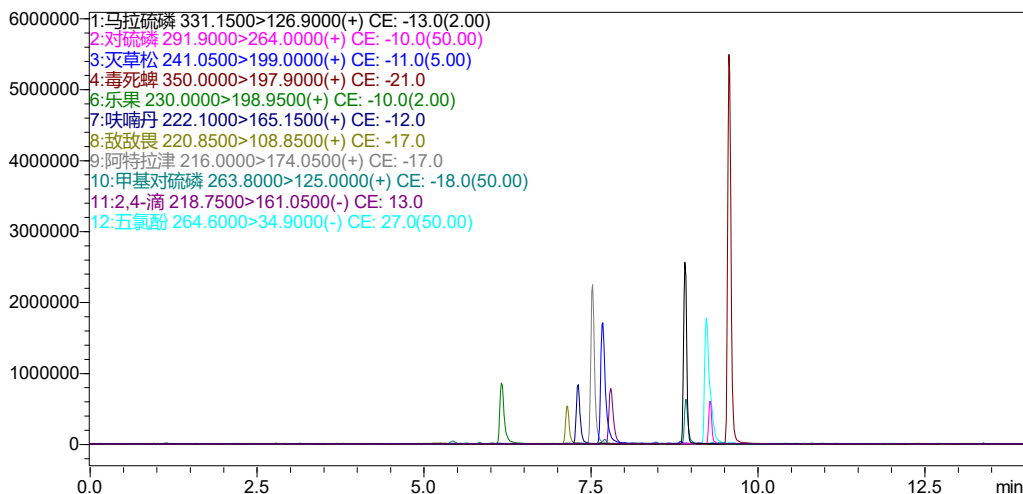
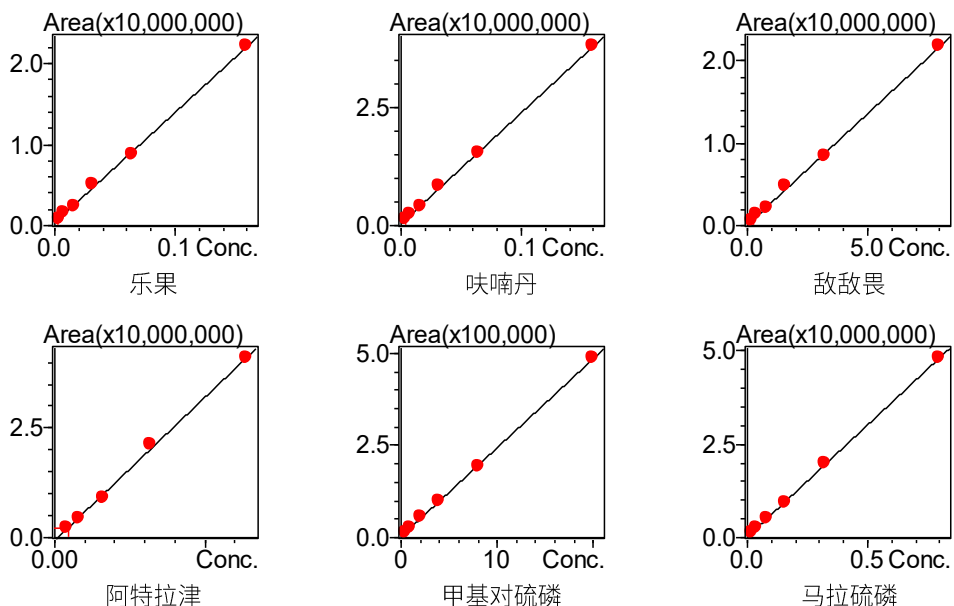


图 2 11 种农药混合标准溶液色谱图 (浓度 16.0-2000.0 ng/L)

2.2 标准曲线

按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标，双柱交替进样，采用外标法建立标准曲线，结果如图 3 所示。将标准曲线最低点连续重复进样 7 次，计算 7 次进样的浓度偏差，按照下面公式计算检出限 (LOD)，定量限 (LOQ) 以四倍检出限计算，结果如表 2 所示。



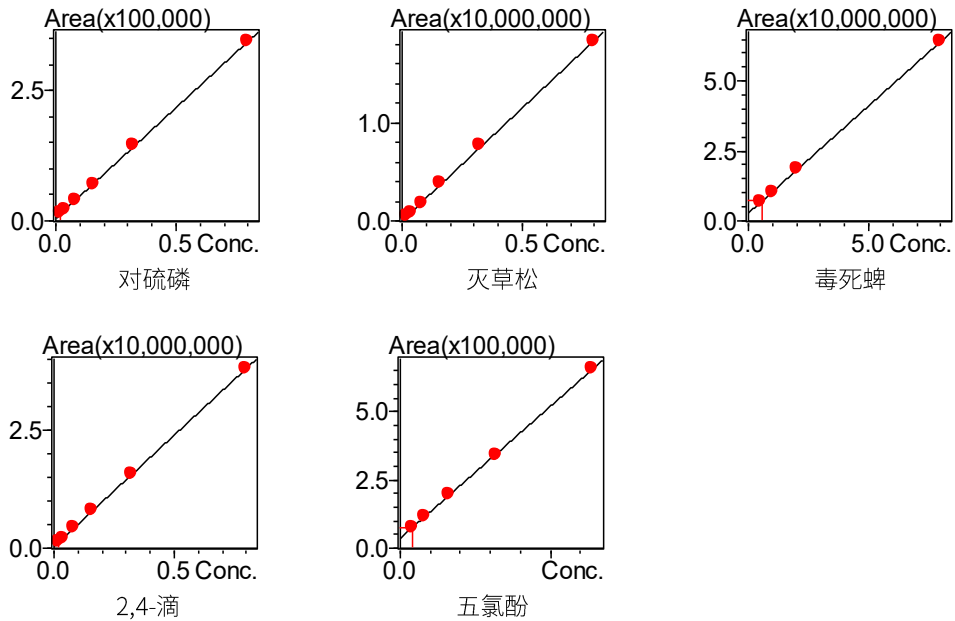


图 3 11 种农药标准曲线

表 2 标准曲线、检出限及定量限结果

化合物	线性范围 (ng/L)	线性方程	相关系数 (r)	准确度 (%)	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)
乐果	4.0-160.0	$Y=1.36135e+008x+365300$	0.9996	85.0-109.1	0.78	3.12
呋喃丹	4.0-160.0	$Y=2.34009e+008x+413922$	0.9999	92.5-104.9	0.44	1.76
敌敌畏	200.0-8000.0	$Y=2.70349e+006x+72824.4$	0.9996	91.3-109.0	16.20	64.80
阿特拉津	4.0-64.0	$Y=6.54017e+008x-640569$	0.9992	93.3-110.2	0.47	1.88
甲基对硫磷	500.0-8000.0	$Y=24132.7x+2681.98$	0.9999	94.9-105.8	16.03	64.12
马拉硫磷	20.0-800.0	$Y=6.00108e+007x+181206$	0.9998	95.0-103.9	2.92	11.68
对硫磷	20.0-800.0	$Y=424997x+4797.91$	0.9999	95.8-104.0	2.41	9.68
灭草松	20.0-800.0	$Y=2.29424e+007x+33067.6$	0.9996	86.2-106.1	1.84	7.36
毒死蜱	500.0-8000.0	$Y=7.67677e+006x+2773630$	0.9999	92.9-107.0	76.01	304.04
2,4-滴	20.0-800.0	$Y=4.72589e+007x+388422$	0.9999	90.0-103.7	3.32	13.28
五氯酚	200.0-3200.0	$Y=193698x+36791.5$	0.9998	96.7-103.2	4.73	18.92

2.3 精密度实验

按照 1.2 分析条件测定, 选择低、中、高浓度混合标准溶液依次连续进样测定 6 次, 计算目标化合物的峰面积和保留时间相对标准偏差 (RSD%)。具体结果见表 3, 目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.02%-0.14% 和 0.41%-3.92% 之间, 结果表明该仪器具有良好精密度。

表 3 精密度的结果 (n=6)

化合物	低浓度			中浓度			高浓度		
	浓度 ng/L	R.T. RSD%	Area RSD%	浓度 ng/L	R.T. RSD%	Area RSD%	浓度 ng/L	R.T. RSD%	Area RSD%
乐果	4.0	0.05	2.11	16.0	0.05	2.78	64.0	0.08	1.63
呋喃丹	4.0	0.02	1.19	16.0	0.02	1.72	64.0	0.13	0.47
敌敌畏	200.0	0.04	2.11	800.0	0.02	1.03	3200.0	0.12	1.40
阿特拉津	4.0	0.02	3.92	16.0	0.03	2.16	64.0	0.13	1.50
甲基对硫磷	500.0	0.05	1.73	2000.0	0.04	0.91	8000.0	0.11	1.30
马拉硫磷	20.0	0.03	3.48	80.0	0.046	2.13	320.0	0.12	1.74
对硫磷	20.0	0.02	2.92	80.0	0.04	1.54	320.0	0.09	1.02
灭草松	20.0	0.04	2.78	80.0	0.04	0.69	320.0	0.14	0.88
毒死蜱	500.0	0.03	2.57	2000.0	0.03	3.70	8000.0	0.10	3.53
2,4-滴	20.0	0.03	1.45	80.0	0.06	1.06	320.0	0.13	1.47
五氯酚	200.0	0.02	0.41	800.0	0.05	2.10	3200.0	0.10	0.64

2.4 实际样品测试

按 1.2 中分析条件对水样：自来水及饮用水样品进行测定，结果表明，自来水中检出阿特拉津，浓度为 13.0 ng/L。饮用水中未检出农药。自来水中阿特拉津色谱图见图 4。

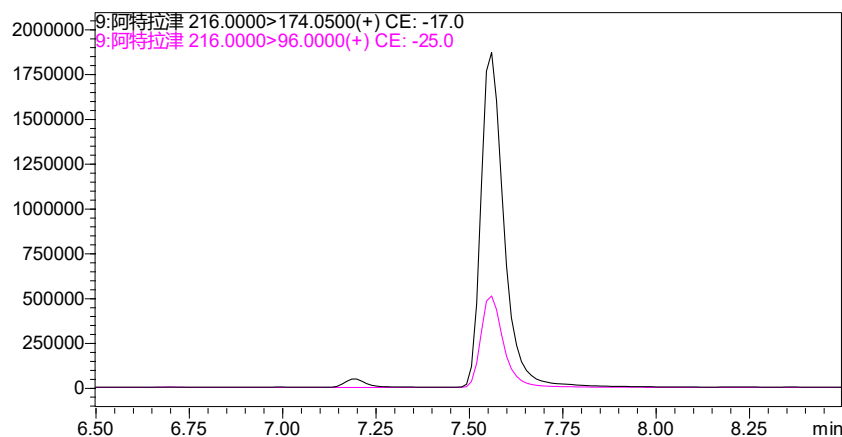


图 4 自来水中阿特拉津检出色谱图

2.5 加标回收率

取一定体积的饮用水样品，分别配制成线性范围内的低、中、高浓度的样品加标溶液，考察加标回收率。样品加标色谱图见图 5，加标回收率结果如表 4 所示。由表 4 可知，样品中的 11 种农药回收率为 58.9-111.2%。

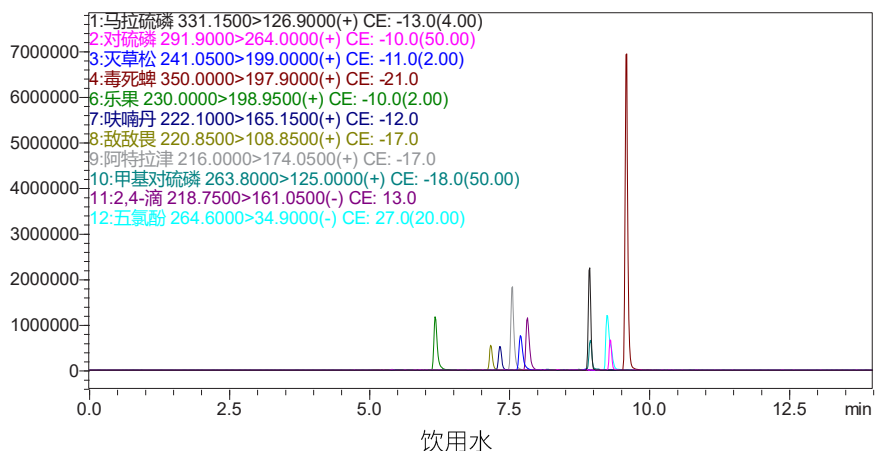
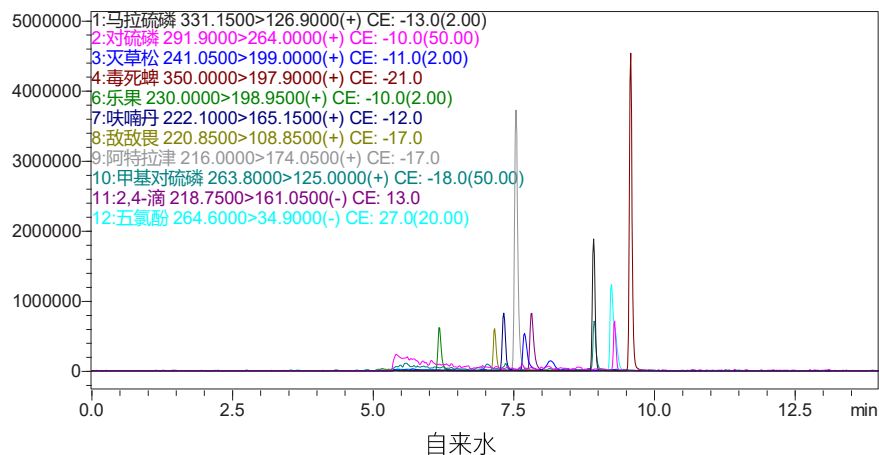


图 5 水样加标色谱图 (加标浓度 4.0-500.0 ng/L)

表 4 加标回收率结果 (n=4)

化合物	自来水						饮用水					
	低浓度		中浓度		高浓度		低浓度		中浓度		高浓度	
	浓度 (ng/L)	回收率 %	浓度 (ng/L)	回收率 %	浓度 (ng/L)	回收率 %	浓度 (ng/L)	回收率 %	浓度 (ng/L)	回收率 %	浓度 (ng/L)	回收率 %
乐果	4.0	59.2	16.0	63.1	64.0	80.2	4.0	71.5	16.0	102.6	64.0	99.7
呋喃丹	4.0	73.5	16.0	65.2	64.0	85.4	4.0	74.6	16.0	94.5	64.0	102.2
敌敌畏	200.0	101.2	800.0	98.6	3200.0	102.0	200.0	100.0	800.0	100.5	3200.0	102.9
阿特拉津	8.0	72.6	16.0	74.6	32.0	88.9	8.0	85.5	16.0	87.0	32.0	92.2
甲基对硫磷	500.0	102.0	2000.0	102.2	4000.0	103.4	500.0	104.6	2000.0	101.0	4000.0	103.1
马拉硫磷	20.0	65.0	80.0	63.3	320.0	81.7	20.0	111.2	80.0	92.0	320.0	101.2
对硫磷	20.0	82.4	80.0	104.3	320.0	98.3	20.0	88.7	80.0	107.4	320.0	106.0
灭草松	20.0	90.3	80.0	80.6	320.0	92.2	20.0	95.0	80.0	104.4	320.0	107.4
毒死蜱	500.0	58.9	2000.0	107.1	4000.0	101.7	500.0	108.1	2000.0	108.5	4000.0	106.0
2,4-滴	20.0	106.9	80.0	94.6	320.0	99.4	20.0	108.2	80.0	96.8	320.0	99.8
五氯酚	200.0	103.2	800.0	106.8	1600.0	104.5	200.0	106.2	800.0	109.7	1600.0	108.2

■ 结论

本文参考行标《CJ/T 141—2018 城镇供水水质标准检验方法》，利用岛津在线 SPE 大体积进样系统和 LCMS-8050 联用系统建立了水中农药残留的检测方法。该方法在 11 种农残化合物线性范围内线性良好，相关系数均大于 0.999。11 种农药的仪器检出限和定量限范围分别为：检出限 0.44-76.01 ng/L；定量限 1.76-304.04 ng/L，结果表明，11 种农药的仪器检出限和定量限均满足并且优于国标要求。精密度实验中，11 种农药的保留时间和峰面积的相对偏差在 0.02%-0.14% 和 0.41%-3.92% 之间，仪器精密度良好。11 种农药的水样加标回收率在 58.9-111.2% 之间，该方法的加标回收率结果良好。

使用岛津在线 SPE 大体积进样和 LCMS-8050 联用系统分析水中 11 种农药残留，结果显示出灵敏度高，良好的重复性和回收率等优点。该系统适用于环境、水质监测等相关行业对水中农药残留的分析。