

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定地表水中的氨基甲酸酯类农药残留

LCMSMS-038

摘要： 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定地表水中 14 种氨基甲酸酯类农药的方法。地表水样品经固相萃取富集后，用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 进行定量分析。使用外标法绘制 14 种氨基甲酸酯类农药的校准曲线，线性良好，相关系数为 0.999 以上；对不同浓度的标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.551% 和 4.965% 以下，系统精密度良好。

关键词： 环境水 大环内酯类抗生素 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

氨基甲酸酯类农药具有活性广、分解快、高效、选择性强等特点，是当前广泛使用的农药种类之一。随着该类杀虫剂使用量及范围的加大，其在周围环境和农作物中的残留对人类健康的危害也越来越为人们所关注。该农药能通过地表径流、大气干湿沉降等环境迁移行为进入地表水体，进而通过饮水或食物链直接或间接影响人体健康。

高效液相色谱 - 串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基体中的农药残留具有很强的定性能力，准确度高，是目前超痕量农残分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种氨基甲酸酯类农药残留的方法。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8030 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. × 150 mm L., 2.2 μm

流动相：A - 5mM 醋酸铵的水溶液；B - 甲醇

流速：0.4 mL/min

柱温：50°C

进样量：10 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 40%，洗脱程序见表 1

质谱条件

离子化模式：ESI(+)

离子喷雾电压：4.5kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

DL 温度：250°C

加热模块温度：450°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：10 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 3

表1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
6.00	Pumps	Pump B Conc.	95
7.50	Pumps	Pump B Conc.	95
7.60	Pumps	Pump B Conc.	40
9.50	Controller	Stop	

1.3 标准品溶液的配制

标准物质：共 14 种，分别为丙硫克百威、呋线威、丁硫克百威、甲萘威、异丙威、速灭威、3-羟基克百威、速丁威、涕灭威亚砷、硫双灭多威、涕灭威砷、丁硫苯威、乙霉威和甲硫威

标准工作溶液配制：用甲醇配制 20 mg/L 的混合标准中间溶液，用 40% 甲醇水溶液稀释成不同浓度的混合标准工作液。各标准物质的具体浓度见表 2。

表2 混合标准工作液中各标准物质的浓度(μg/L)

名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7
丙硫克百威	0.5	1	5	10	50	100	400
呋线威	0.5	1	5	10	50	100	400
丁硫克百威	0.25	0.5	2.5	5	25	50	200
甲萘威	2.5	5	25	50	250	500	2000
异丙威	0.5	1	5	10	50	100	400
速灭威	0.5	1	5	10	50	100	400
3-羟基克百威	5	10	50	100	500	1000	4000
速丁威	0.5	1	5	10	50	100	400
涕灭威亚砷	2.5	5	25	50	250	500	2000
硫双灭多威	2.5	5	25	50	250	500	2000
涕灭威砷	5	10	50	100	500	1000	4000
丁硫苯威	0.5	1	5	10	50	100	400
乙霉威	0.5	1	5	10	50	100	400
甲硫威	2.5	5	25	50	250	500	2000

1.4 水样前处理方法

固相萃取：分别用 10 mL 甲醇、乙腈、去离子水活化 HLB 固相萃取小柱（500 mg, 6 mL），流量为 5 mL/min。水样上样速度为 4 mL/min，上样量为 500 mL，3 mL 5% 甲醇淋洗，10 mL 甲醇：乙腈（1:1,v/v）洗脱。氮吹仪浓缩至近干，40% 甲醇水定容至 1.0 mL，过滤后进样分析。

表3 MRM优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
丙硫克百威	411.20	190.10*	-40.0	-14.0	-23.0
		252.10	-40.0	-14.0	-32.0
咪线威	383.15	195.10*	-40.0	-20.0	-23.0
		252.10	-40.0	-14.0	-33.0
丁硫克百威	381.15	118.10*	-40.0	-20.0	-26.0
		160.10	-40.0	-16.0	-20.0
甲萘威	202.10	145.05*	-22.0	-10.0	-31.0
		127.05	-22.0	-28.0	-27.0
异丙威	194.10	95.05*	-40.0	-14.0	-20.0
		137.05	-40.0	-10.0	-30.0
速灭威	166.10	109.05*	-40.0	-12.0	-23.0
		94.00	-40.0	-30.0	-20.0
3-羟基克百威	238.10	181.05*	-26.0	-16.0	-20.0
		163.05	-26.0	-12.0	-22.0
速丁威	208.10	95.05*	-40.0	-14.0	-20.0
		152.05	-40.0	-10.0	-32.0
涕灭威亚砷	207.05	132.10*	-23.0	-10.0	-30.0
		89.00	-23.0	-14.0	-20.0
硫双灭多威	258.05	125.00*	-40.0	-16.0	-27.0
		100.05	-40.0	-12.0	-22.0
涕灭威砷	240.10	223.05*	-40.0	-10.0	-28.0
		148.00	-40.0	-14.0	-32.0
丁硫苯威	226.10	107.05*	-40.0	-16.0	-23.0
		164.15	-40.0	-10.0	-20.0
乙霉威	268.15	226.10*	-40.0	-10.0	-32.0
		124.05	-40.0	-34.0	-26.0
甲硫威	226.15	169.05*	-40.0	-12.0	-20.0
		121.10	-40.0	-18.0	-26.0

注：*表示定量离子

结果讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

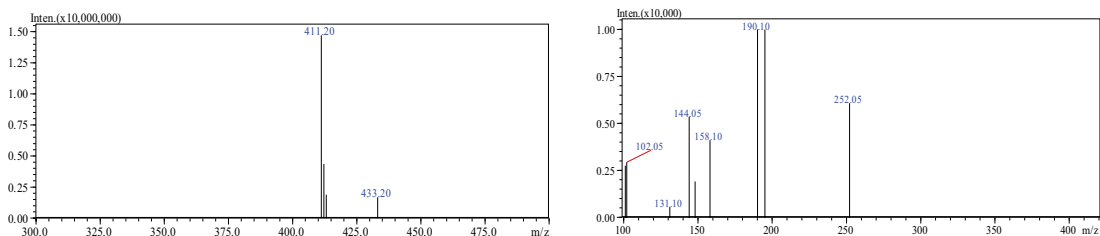


图1 丙硫克百威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见右图）

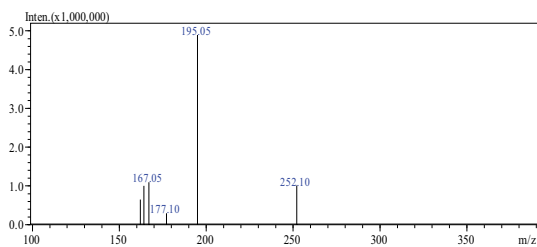
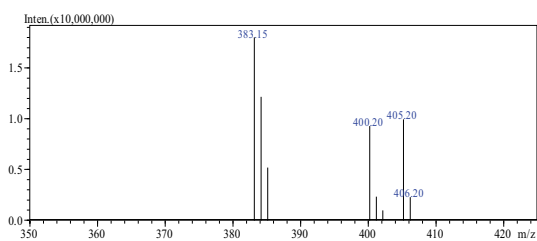


图2 味线威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

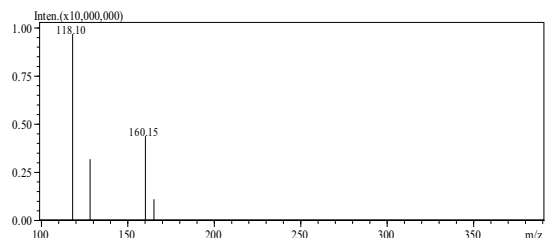
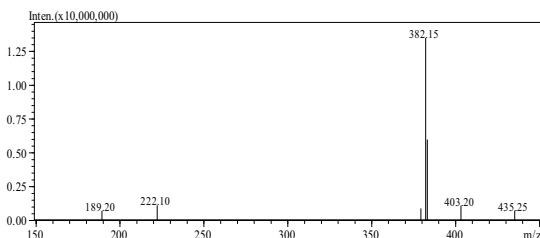


图3 丁硫克百威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

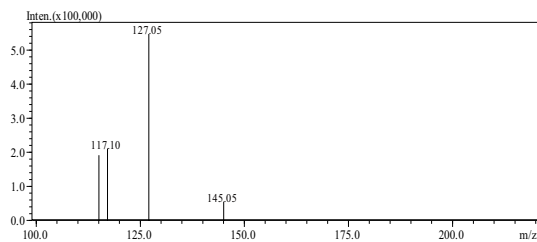
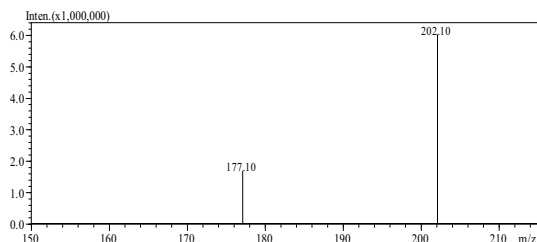


图4 甲萘威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

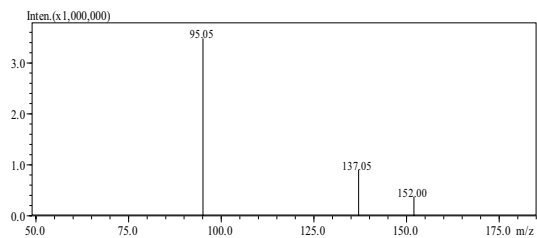
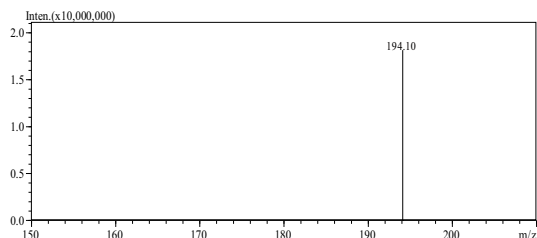


图5 异丙威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

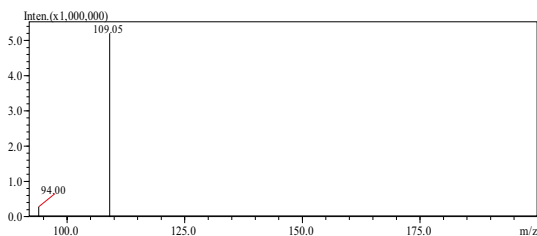
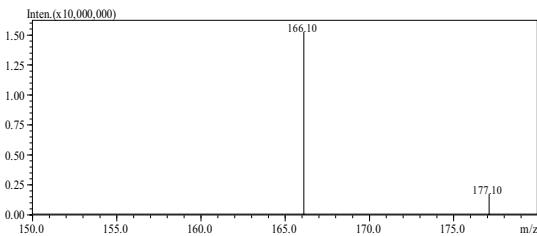


图6 速灭威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

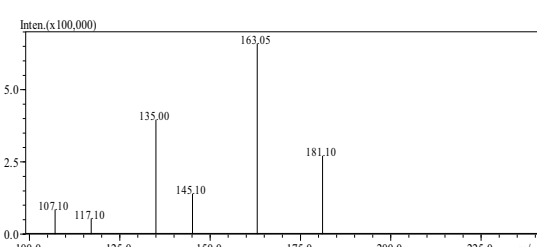
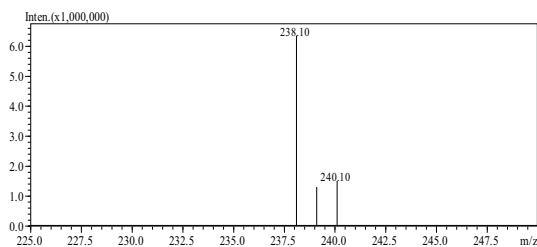


图7 3-羟基克百威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

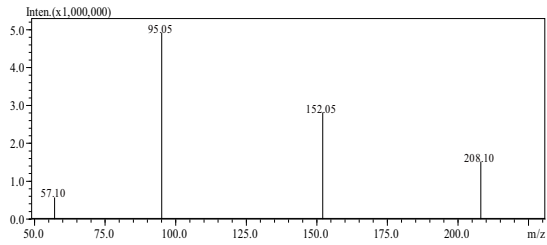
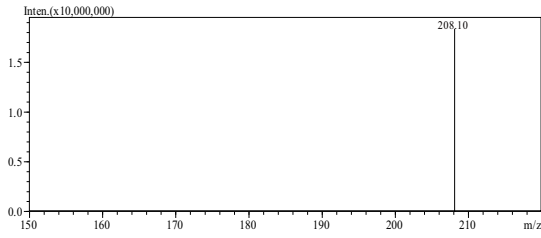


图8 速丁威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-10V) (见右图)

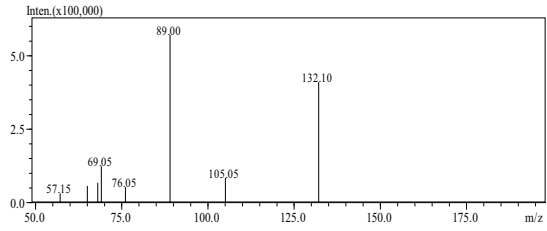
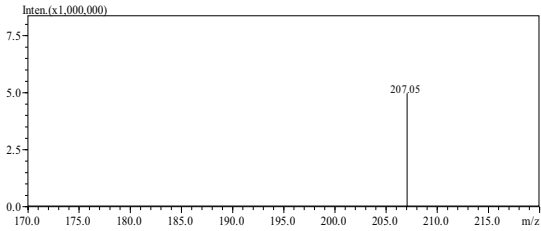


图9 涕灭威亚砷的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

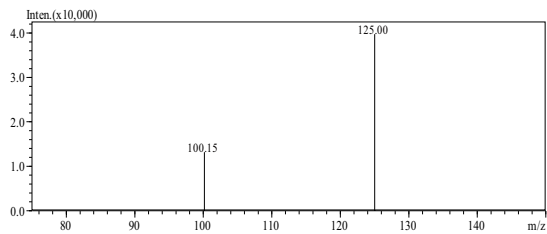
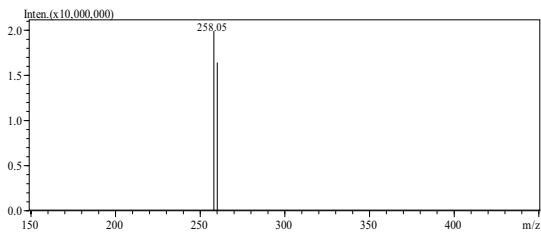


图10 硫双灭多威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

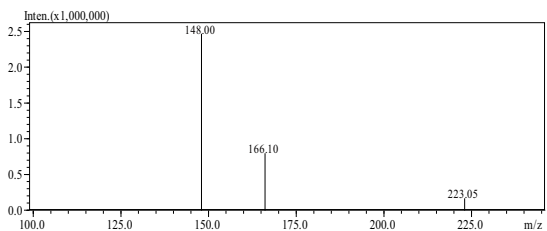
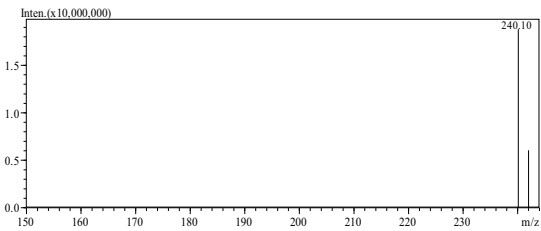


图11 涕灭威砷的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

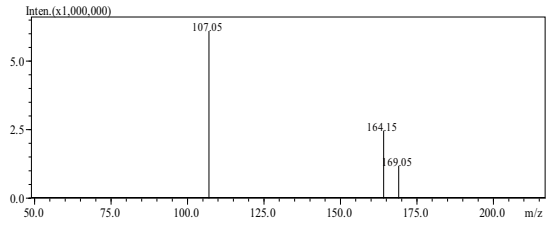
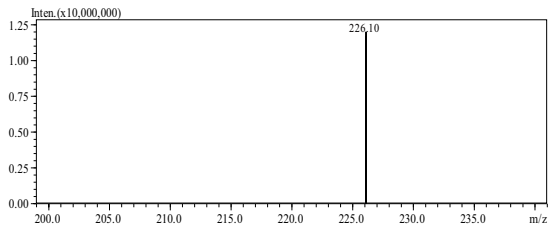


图12 丁硫苯威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-10V) (见右图)

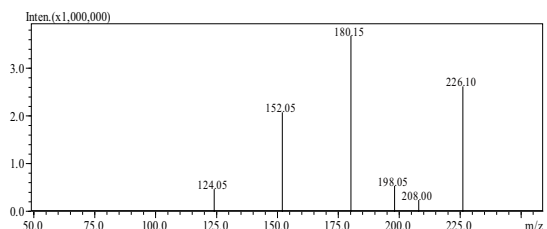
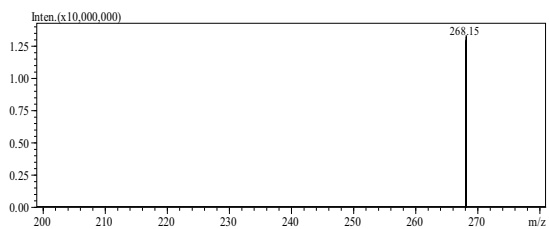


图13 乙霉威的一级质谱图 (见左图) 和产物离子扫描质谱图 (CE值-20V) (见右图)

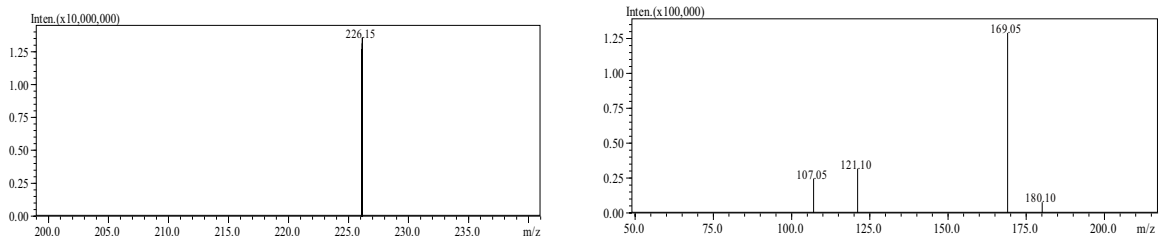


图14 甲硫威的一级质谱图（见左图）和产物离子扫描质谱图（CE值-20V）（见右图）

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

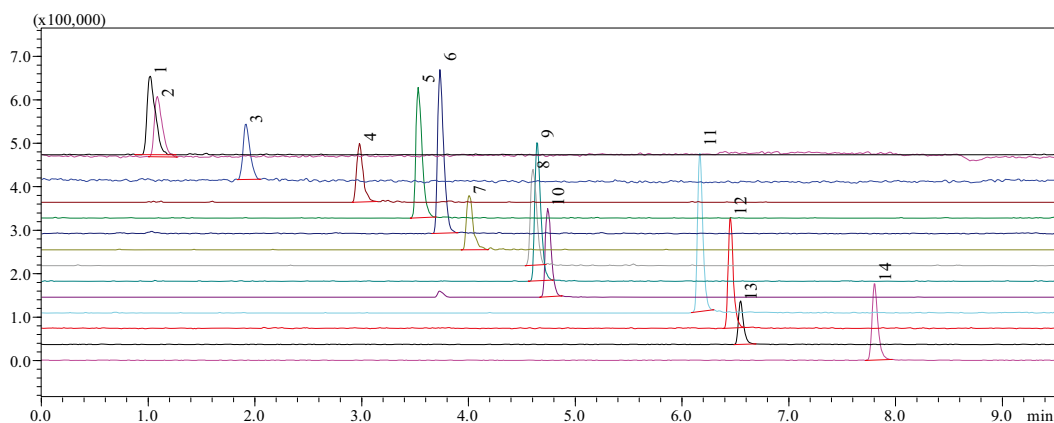


图14 标准样品的 MRM 色谱图

（1、25 $\mu\text{g/L}$ 涕灭威亚砷；2、50 $\mu\text{g/L}$ 涕灭威砷；3、50 $\mu\text{g/L}$ 3-羟基克百威；4、5 $\mu\text{g/L}$ 速灭威；5、25 $\mu\text{g/L}$ 甲萘威；6、5 $\mu\text{g/L}$ 丁硫苯威；7、5 $\mu\text{g/L}$ 异丙威；8、5 $\mu\text{g/L}$ 速丁威；9、5 $\mu\text{g/L}$ 乙霉威；10、25 $\mu\text{g/L}$ 甲硫威；11、25 $\mu\text{g/L}$ 硫双灭多威；12、5 $\mu\text{g/L}$ 丙硫克百威；13、5 $\mu\text{g/L}$ 呋线威；14、2.5 $\mu\text{g/L}$ 丁硫克百威）

2.3 线性范围

将不同浓度的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图 16~29 所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 4。

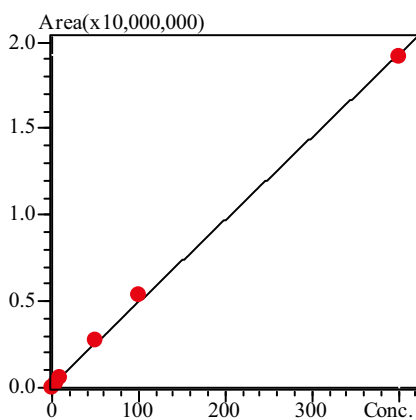


图16 丙硫克百威的校准曲线

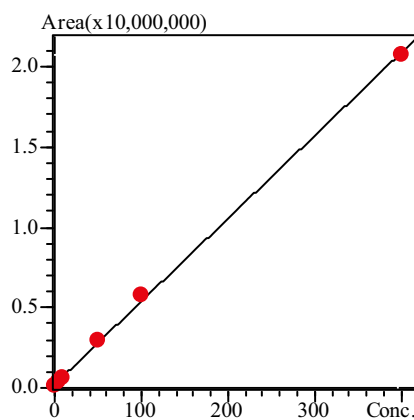


图17 呋线威的校准曲线

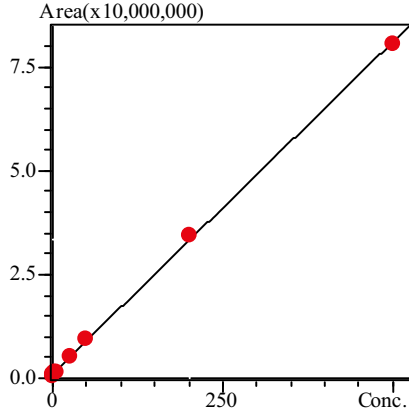


图 18 丁硫克百威的校准曲线

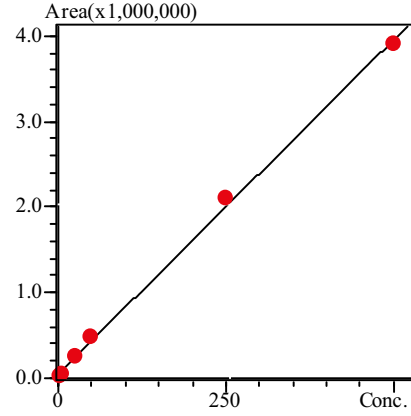


图 19 甲萘威的校准曲线

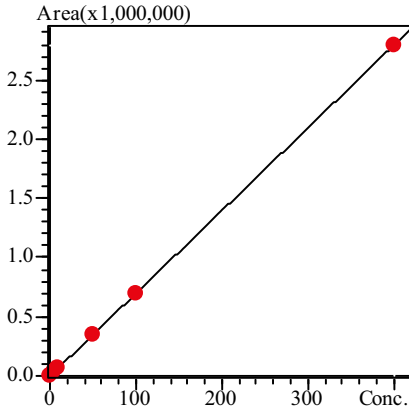


图 20 异丙威的校准曲线

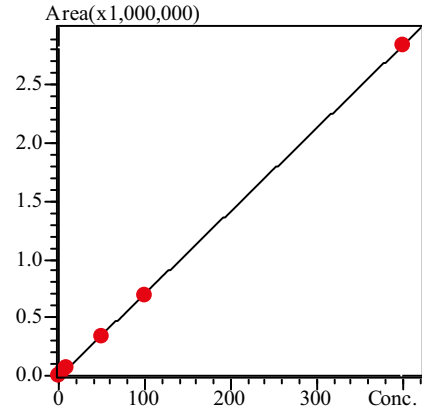


图 21 速灭威的校准曲线

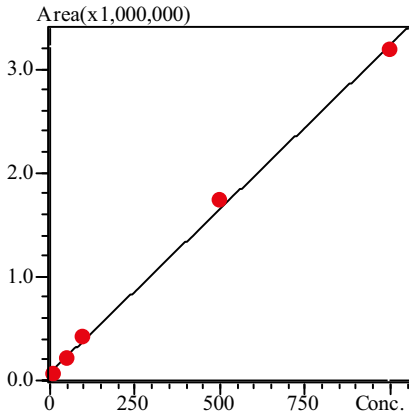


图 22 3-羟基克百威的校准曲线

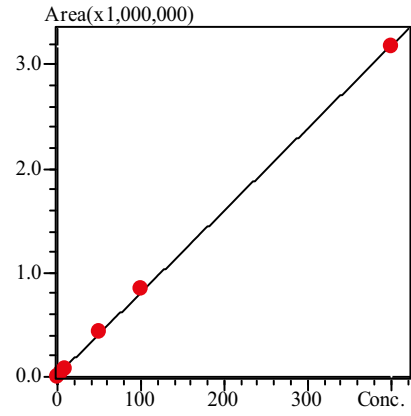


图 23 速丁威的校准曲线

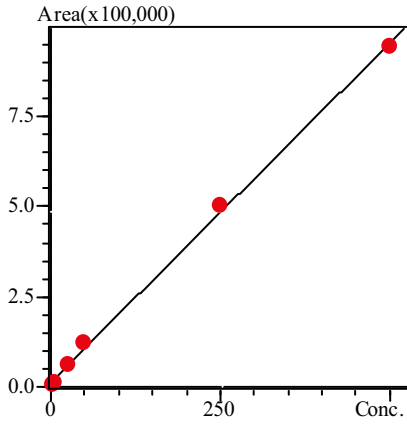


图24 涕灭威亚砷的校准曲线

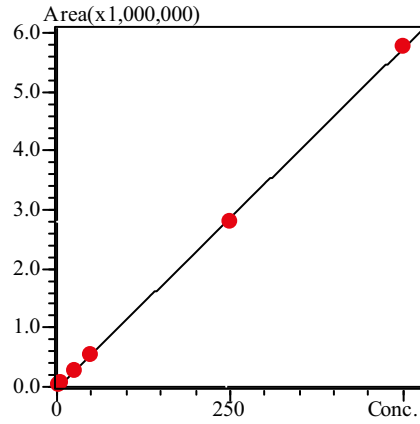


图25 硫双灭多威的校准曲线

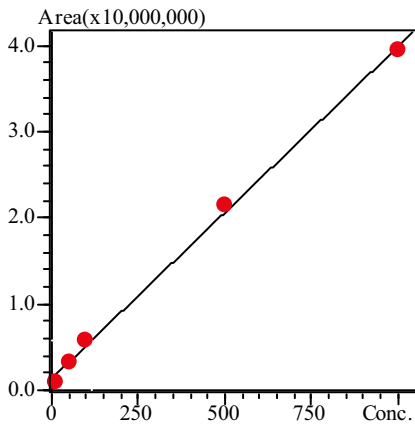


图26 涕灭威砷的校准曲线

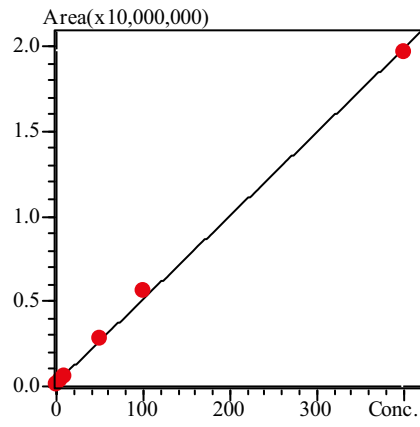


图27 丁硫苯威的校准曲线

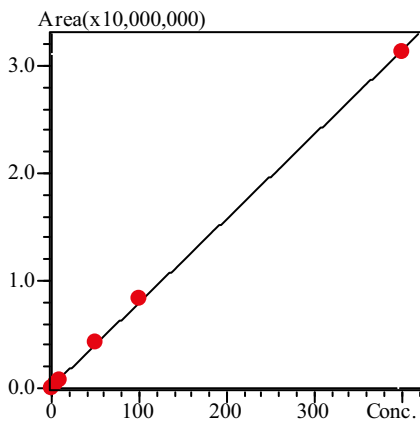


图28 乙霉威的校准曲线

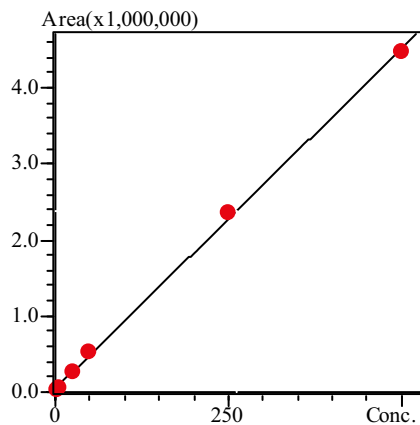


图29 甲硫威的校准曲线

表4 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r
1	丙硫克百威	$Y = (47705.5)X + (184354)$	1.0~400	0.9996
2	呋线威	$Y = (51603.6)X + (224628)$	1.0~400	0.9996
3	丁硫克百威	$Y = (160119)X + (1.08286e+006)$	0.25~500	0.9998
4	甲萘威	$Y = (7819.62)X + (48317.3)$	2.5~500	0.9993
5	异丙威	$Y = (6989.22)X + (-1779.65)$	1.0~400	1.0000
6	速灭威	$Y = (7119.28)X + (-7322.01)$	1.0~400	1.0000
7	3-羟基克百威	$Y = (3155.76)X + (74752.2)$	10~1000	0.9991
8	速丁威	$Y = (7903.27)X + (17260.4)$	1.0~400	0.9999
9	涕灭威亚砷	$Y = (1881.87)X + (13099.8)$	2.5~500	0.9993
10	硫双灭多威	$Y = (11524.8)X + (-21385.3)$	2.5~500	0.9999
11	涕灭威砷	$Y = (38508.9)X + (1.37031e+006)$	10~1000	0.9991
12	丁硫苯威	$Y = (49057.5)X + (228672)$	1.0~400	0.9993
13	乙霉威	$Y = (78177.9)X + (159444)$	1.0~400	0.9999
14	甲硫威	$Y = (8940.38)X + (42658.0)$	2.5~500	0.9997

2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 5 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.009% ~ 0.551% 和 0.586% ~ 4.965% 之间，仪器精密度良好。

表5 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (10 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
丙硫克百威	0.012	1.959	0.029	1.679	0.042	1.235
呋线威	0.019	1.882	0.015	3.286	0.041	0.586
异丙威	0.045	4.619	0.042	4.965	0.045	1.618
速灭威	0.102	4.203	0.053	4.028	0.050	1.616
速丁威	0.042	4.714	0.017	4.091	0.050	2.568
丁硫苯威	0.027	3.082	0.047	2.338	0.042	2.603
乙霉威	0.022	2.223	0.021	1.549	0.049	1.433
	RSD% (25 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (250 $\mu\text{g/L}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
甲萘威	0.049	1.232	0.060	1.274	0.059	3.636
涕灭威亚砷	0.248	3.963	0.551	2.679	0.090	2.696
硫双灭多威	0.024	4.106	0.041	3.470	0.045	4.395
甲硫威	0.016	1.991	0.009	1.921	0.049	1.746
	RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (100 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (500 $\mu\text{g/L}$)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area

3-羟基克百威	0.033	2.344	0.112	0.834	0.077	1.289
涕灭威砒	0.067	1.088	0.110	1.794	0.168	1.406
	RSD% (2.5 µg/L)		RSD% (5 µg/L)		RSD% (25 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
丁硫克百威	0.019	2.072	0.047	2.695	0.031	1.589

2.5 灵敏度实验

为考察仪器的灵敏度，将低浓度混合标准工作液按 1.2 中的分析条件下进行测定。通过 LabSolutions Ver. 5.41 软件计算信噪比和检出限 (3 倍信噪比计算)，丙硫克百威、呋线威、丁硫克百威、甲萘威、异丙威、速灭威、3-羟基克百威、速丁威、涕灭威亚砒、硫双灭多威、涕灭威砒、丁硫苯威、乙霉威和甲硫威的信噪比和方法检出限如表 6 所示。该方法检出限优于欧盟饮用水水质草案 98/83/CE 规定饮用水中氨基甲酸酯农药最高允许浓度为 0.1µg/L 的标准。

表 6 信噪比(S/N)和方法检出限(LOD)

名称	浓度水平 (µg/L)	S/N	LOD(ng/L)
涕灭威亚砒	2.50	5.81	2.84
涕灭威砒	5.00	3.54	9.32
3-羟基克百威	5.00	10.39	3.18
速灭威	0.50	12.54	0.26
甲萘威	2.50	16.08	1.03
丁硫苯威	0.50	17.01	0.19
异丙威	0.50	12.05	0.27
速丁威	0.50	39.74	0.08
乙霉威	0.50	20.29	0.16
甲硫威	2.50	19.43	0.85
硫双灭多威	2.50	43.91	0.38
丙硫克百威	0.50	12.37	0.27
呋线威	0.50	14.26	0.23
丁硫克百威	0.25	90.22	0.02

2.6 加标回收率实验

以地表水为待测样品，检测 14 种氨基甲酸酯类农药。在地表水中检测到丙硫克百威，含量为 5.5 ng/L，色谱图如图 30。为了研究该前处理方法对不同浓度水样的提取效率，以 500 mL 水样为研究对象，分别加入不同量丙硫克百威标准物质，水样的浓度分别为 20 ng/L、100 ng/L 和 200 ng/L，加标回收率分别为 86.0 %、93.5 % 和 86.5 %。地表水加标样品的色谱图见图 31、图 32 和图 33。

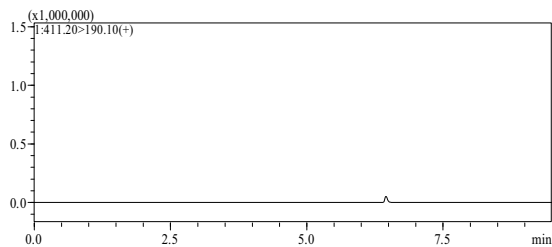


图30 地表水样检测到丙硫克百威色谱图

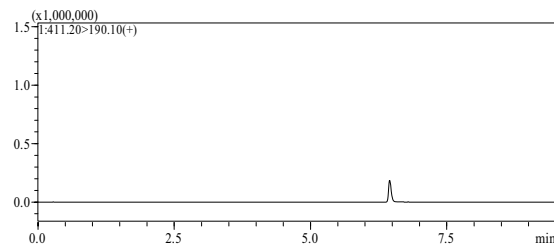


图31 地表水样加标 (20 ng/L) 色谱图

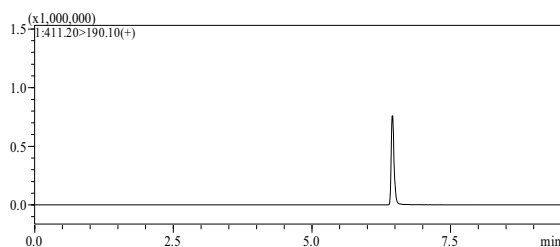


图32 地表水样加标 (100 ng/L) 色谱图

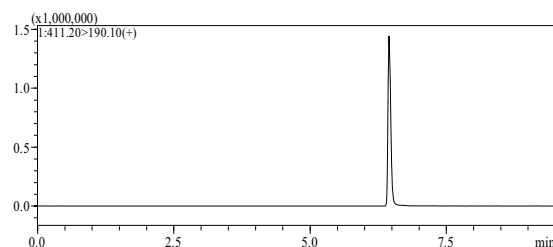


图33 地表水样加标 (200 ng/L) 色谱图

■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定地表水中 14 种氨基甲酸酯类农药的方法。该方法在 9.5min 之内完成 14 种目标物的分离分析，且精密度高，线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。在地表水中检测到丙硫克百威，丙硫克百威的加标回收率在 86.0 % ~93.5 % 之间。该方法具有分析速度快、灵敏高的特点，适合大规模环境水体污染现状的调研工作。