

LCMS-8040 测定生活饮用水中 7 种农药残留

LCMSMS-069

摘要：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-8040 联用测定生活饮用水中 7 种农药残留的方法。根据生活饮用水基质比较干净的特点，在过滤后直接进样分析，借助超高效液相色谱 LC-30A 在 7 min 内实现快速分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定量分析，因此可以快速、准确的测定这 7 种农药残留（敌敌畏、对硫磷、2,4-滴、克百威、乐果、灭草松和莠去津）。对这 7 种农药残留的线性、精密度、检出限（MDL）、定量限（LOQ）以及加标回收率进行了验证。7 种农药残留的线性良好，相关系数均大于 0.999；分别用低、中、高三个浓度进行了精密度实验，实验结果表明连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02 ~ 0.11% 和 1.03 ~ 3.63% 间，仪器精密度良好；MDL 为 0.002 ~ 0.18 $\mu\text{g/L}$ ，LOQ 为 0.01 ~ 0.73 $\mu\text{g/L}$ ，样品加标回收率为 85.0 ~ 115.0%。

关键词：农药残留 生活饮用水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

应对“十二五环保检测”要求，新的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）于 2012 年 7 月 1 日起全面实施。具体检验标准参照 GB/T 5750-2006《生活饮用水卫生标准检验方法》，在这个标准中，给出呋喃丹（克百威）和莠去津是用液相色谱分析，灭草松、2,4-滴（2,4-D）、敌敌畏、对硫磷和乐果都是采用气相色谱分析，其前处理都要进行提取、浓缩，部分物质还要进行衍生化处理后再分析；这些前处理繁琐而复杂。在以往的文献中，也有液相色谱质谱法测定这 7 种物质（敌

敌畏、对硫磷、2,4-D、克百威、乐果、灭草松和莠去津）。因此，参考相关文献，我们用液相色谱质谱法直接进样测定饮用水中这 7 种物质，也能满足测定日常饮用水中这 7 种农药残留项目的要求。与标准方法相比，前处理简单，无需进行预浓缩，也无需进行衍生化，只需过滤膜后直接上机测定，而且准确度和灵敏度有很大的提高。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用，建立了测定生活饮用水中 7 种农药残留（敌敌畏、对硫磷、2,4-D、克百威、乐果、灭草松和莠去津）的方法，供相关检测人员参考。

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-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 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-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS II 2.0 mmI.

D. \times 75 mmL., 2.2 μm

流动相：A - 0.1% 甲酸水溶液；B - 甲醇

流速：0.3 mL/min

进样体积：20 μL

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 40%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
3.00	Pumps	Pump B Conc.	90
4.00	Pumps	Pump B Conc.	90
4.01	Pumps	Pump B Conc.	40
7.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8040
离子源: ESI, 正离子和负离子同时扫描
离子源接口电压: 4.5 kV
雾化气: 氮气 3.0 L/min
干燥气: 氮气 15 L/min
碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250 °C
加热模块温度: 400 °C
扫描模式: 多反应监测 (MRM)
驻留时间: 40 ms
延迟时间: 3 ms
MRM 参数: MRM 分组采集, 见表 2

表 2 MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	乐果	230.0	198.9*	-26	-10	-20
			125.0	-26	-22	-23
2	敌敌畏	221.0	109.0*	-25	-17	-21
			79.1	-25	-28	-15
3	克百威	222.1	165.1*	-25	-12	-30
			123.1	-25	-21	-23
4	对硫磷	292.0	236.1*	-21	-15	-24
			264.0	-21	-11	-28
5	莠去津	216.1	174.0*	-24	-17	-17
			96.1	-24	-26	-17
6	灭草松	239.1	132.2*	17	26	22
			175.2	17	19	30
7	2,4-D	219.1	161.1*	15	12	29
			125.3	16	26	22

* 表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

将 100 mg/L 的标准溶液, 用水逐级稀释, 敌敌畏、对硫磷和 2,4-D 浓度为 100、50、20、10、5、2 和 1 µg/L 的标准工作液; 克百威、乐果、灭草松和莠去津浓度为 10、5、2、1、0.5、0.2 和 0.1 µg/L 的标准工作液。

样品前处理方法: 水样经 0.22 µm 微孔滤膜过滤后, 直接进行液质分析。

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

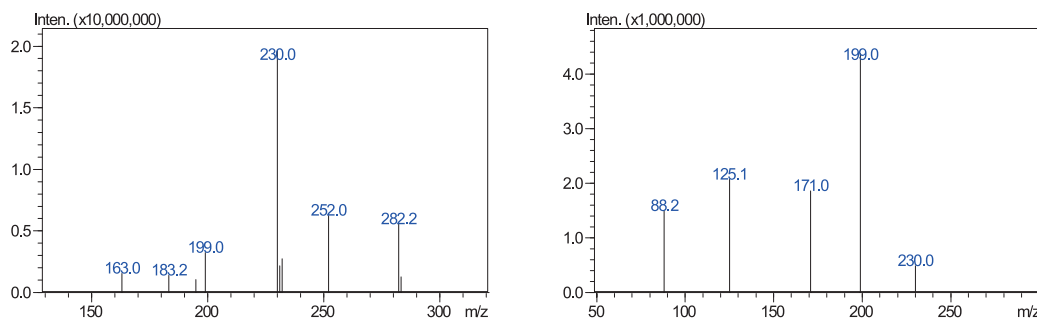


图 1 乐果的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值-13V, 右图)

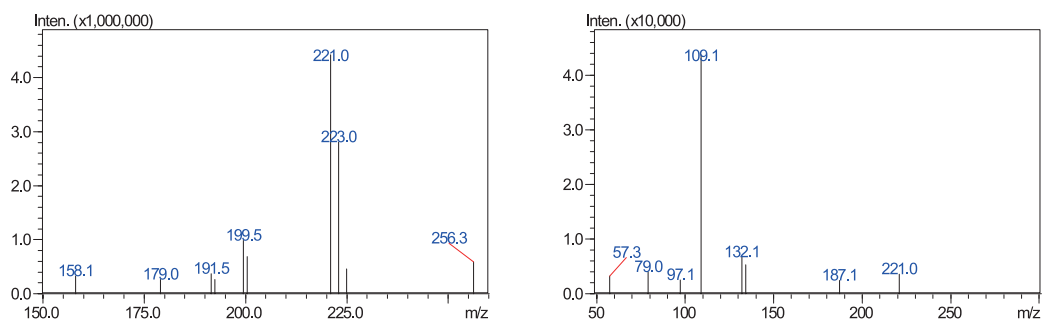


图 2 敌敌畏的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值-18V, 右图)

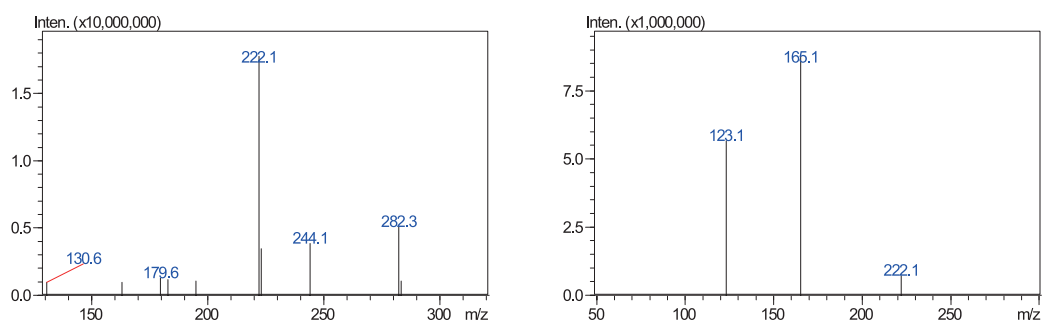


图 3 克百威的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值-15V, 右图)

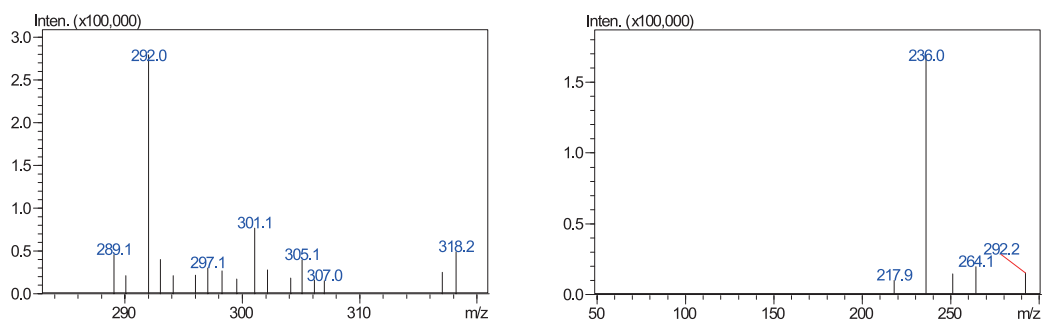


图 4 对硫磷的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值-15V, 右图)

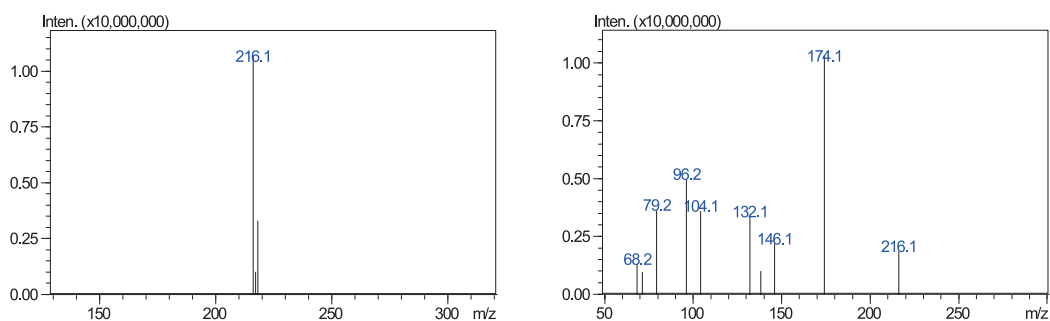


图 5 莠去津的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值-23V, 右图)

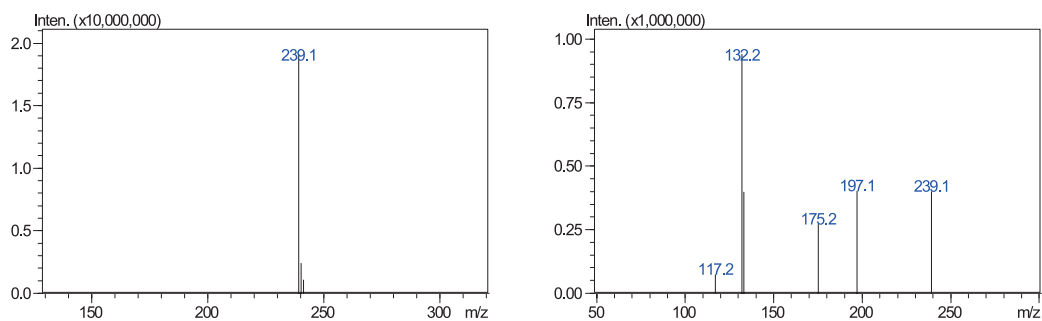


图 6 灭草松的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值 25V, 右图)

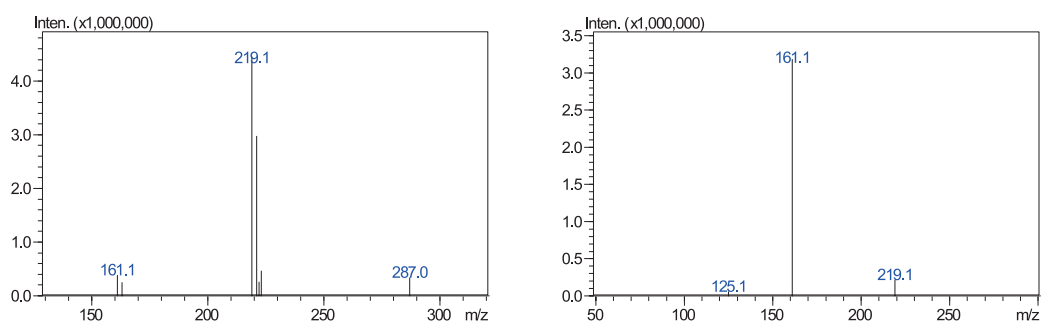


图 7 2,4-D 的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(CE 值 12V, 右图)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

混合标准样品的 MRM 色谱如图 8 所示。

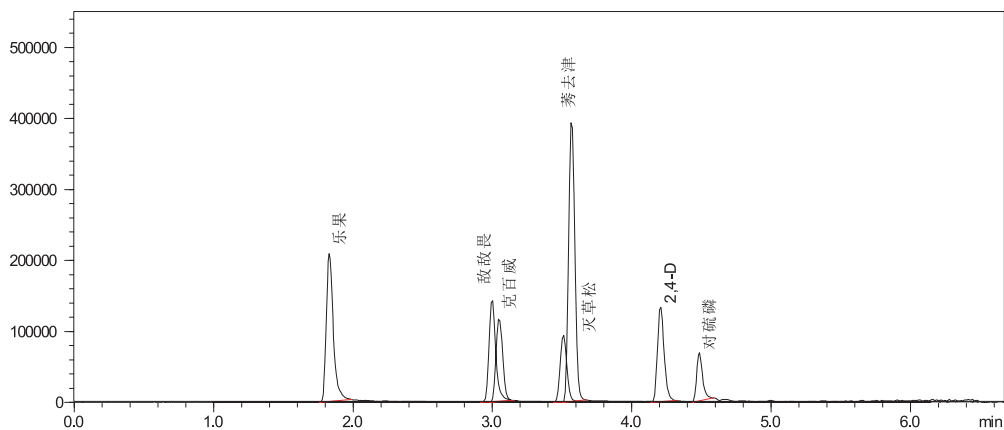


图 8 混合标准样品的 MRM 色谱图

(敌敌畏、对硫磷和 2,4-D 的浓度为 20 $\mu\text{g/L}$, 克百威、乐果、灭草松和莠去津浓度为 2 $\mu\text{g/L}$)

2.3 线性关系

将浓度为 1, 2, 5, 10, 20, 50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 敌敌畏、对硫磷和 2,4-D 的混合标准工作液和浓度为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 和 10 $\mu\text{g/L}$ 克百威、乐果、灭草松和莠去津的混合标准工作液, 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, 外标法制作校准曲线, 如图 9~16 所示。乐果、克百威和莠去津在 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好; 敌敌畏和 2,4-D 在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好; 对硫磷在 2~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好; 灭草松在 0.1~5 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好。线性方程、线性范围和相关系数见表 3。

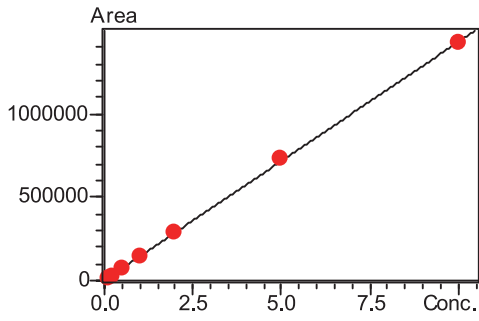


图 9 乐果的标准工作曲线

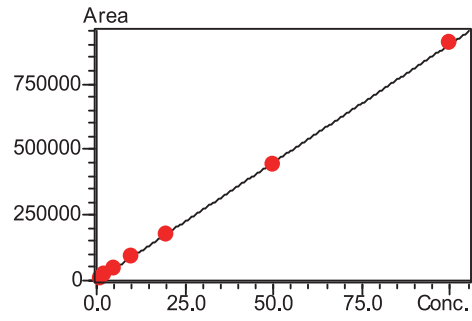


图 10 敌敌畏的标准工作曲线

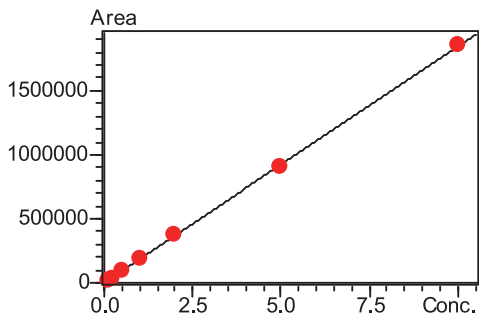


图 11 克百威的标准工作曲线

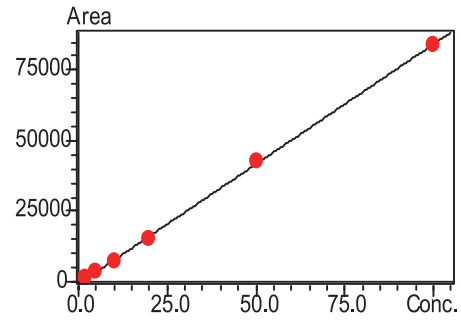


图 12 对硫磷的标准工作曲线

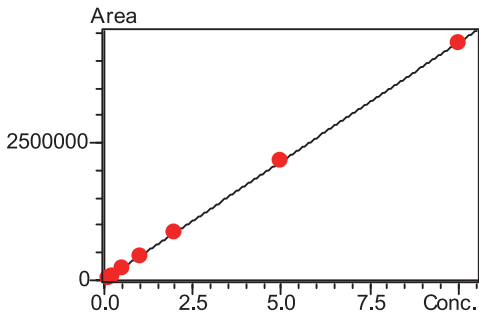


图 13 莠去津的标准工作曲线

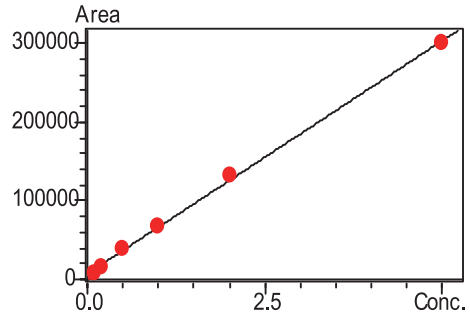


图 14 灭草松的标准工作曲线

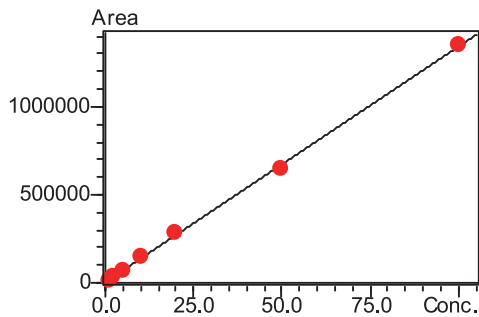


图 15 152,4-D 的标准工作曲线

表 3 7 种物质的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数 R
1	乐果	$Y = (143059)X + (1973.57)$	0.1~10	0.9999
2	敌敌畏	$Y = (9028.22)X + (-938.264)$	1~100	0.9999
3	克百威	$Y = (184595)X + (-166.995)$	0.1~10	0.9999
4	对硫磷	$Y = (850.609)X + (-825.344)$	2~100	0.9997
5	莠去津	$Y = (432270)X + (3057.47)$	0.1~10	1.0000
6	灭草松	$Y = (59305.2)X + (7157.37)$	0.1~5	0.9992
7	2,4-D	$Y = (13362.4)X + (4669.38)$	1~100	0.9998

2.3 检出限和定量限

配制如表 4 浓度的混合标样 7 份, 直接进样分析, 根据 HJ 168-2010 规定对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S, 此时检出限 $MDL = 3.14 \times S$, 定量限 $LOQ = 4 \times MDL$ 。测定结果如表 4 所示:

表 4 7 种物质的检出限和定量限

No.	名称	浓度 (μg/L)	标准偏差(S)	检出限(μg/L)	定量限(μg/L)
1	乐果	0.02	0.001	0.002	0.01
2	敌敌畏	0.50	0.014	0.045	0.18
3	克百威	0.02	0.001	0.003	0.01
4	对硫磷	1.00	0.060	0.180	0.73
5	莠去津	0.02	0.001	0.004	0.02
6	灭草松	0.02	0.001	0.003	0.01
7	2,4-D	0.20	0.010	0.030	0.12

2.4 精密度实验

配置如表 5 浓度的混合标液, 平行测试 6 次。7 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02 ~ 0.11% 和 1.03 ~ 3.63% 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% (0.5μg/L)		RSD% (1μg/L)		RSD% (5μg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
乐果	0.04	2.36	0.05	2.47	0.07	1.79
克百威	0.03	1.62	0.04	2.37	0.08	1.43
莠去津	0.03	2.60	0.03	2.00	0.05	1.39
灭草松	0.11	2.80	0.05	1.58	0.07	1.06

样品名称	RSD% (5μg/L)		RSD% (10μg/L)		RSD% (50μg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
敌敌畏	0.02	2.27	0.03	1.71	0.07	1.57
对硫磷	0.05	3.63	0.05	2.93	0.04	1.57
2,4-D	0.08	1.84	0.04	1.03	0.05	1.71

2.5 基质加标实验

在按照 1.3 中样品制备方法，样品中添加混合标样，加标含量为如表 6，各平行 4 次。测试结果显示：生活水中含有克百威是 0.02 $\mu\text{g/L}$ ，莠去津为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ；扣除这两者后样品加标回收率在 85.0 ~ 116.5% 之间；具体结果如表 6。生活用水色谱图如图 16 所示，生活用水的加标样品色谱图如图 17 所示。

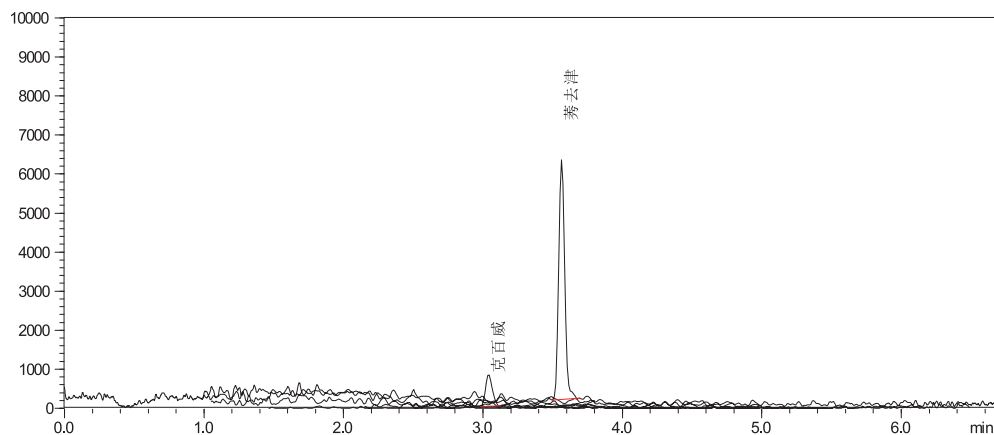


图 16 生活用水基质色谱图

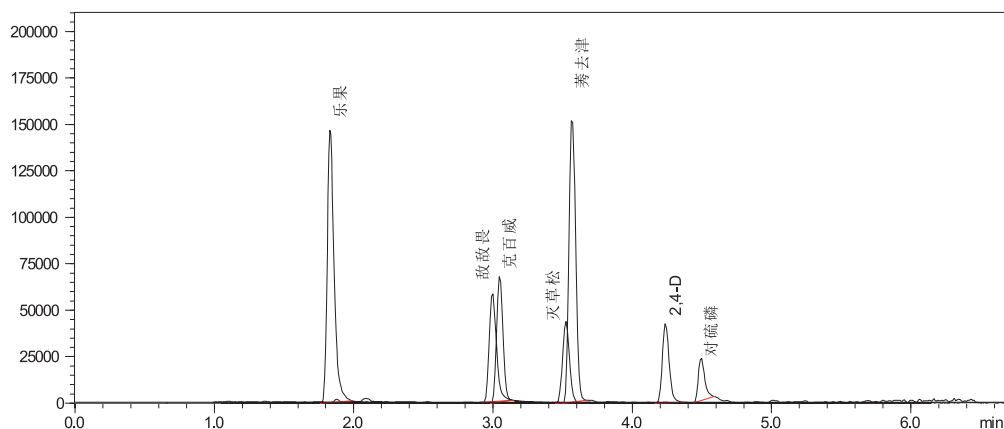


图 17 样品基质加标样色谱图

(敌敌畏、对硫磷和 2,4-滴的浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ ，克百威、乐果、灭草松和莠去津浓度为 1 $\mu\text{g/L}$)

表 6 加标样的回收率结果 (n=4)

样品名称	测量值 ($\mu\text{g/L}$)			回收率 (%)		
	0.2 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	5 $\mu\text{g/L}$	0.2 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	5 $\mu\text{g/L}$
乐果	0.17	0.95	4.68	85.0%	95.1%	93.6%
克百威	0.24	1.15	4.60	111.5%	113.6%	91.7%
莠去津	0.26	1.14	4.62	110.0%	110.6%	91.5%
灭草松	0.20	1.11	4.27	97.5%	111.3%	85.4%

样品名称	测量值 ($\mu\text{g/L}$)			回收率 (%)		
	2 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$
敌敌畏	2.30	11.37	50.91	115.0%	113.7%	101.8%
对硫磷	1.87	10.54	56.96	93.6%	105.4%	113.9%
2,4-D	1.92	10.79	45.82	96.0%	107.9%	91.6%

■ 结论

使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定生活饮用水中 7 种农药残留。采用直接进样法，样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样检测，7 种农药残留线性良好，相关系数均大于 0.999。方法检出限为 0.002 ~ 0.18 $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 0.01 ~ 0.73 $\mu\text{g/L}$ ；均大于《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）规定的限值要求。在过滤后的空白生活用水样品中添加标样，基质加标样品有很好的响应，加标回收率在 85.0 ~ 115.0% 之间。本法简单、快速、准确，能满足测定日常饮用水中这 7 种农药残留项目的要求。