

UPLC - 串联质谱法快速测定地表水中多种农药残留

杨敏娜, 高翔云, 汤志云

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 采用超高效液相色谱 - 串联质谱法测定地表水中 21 种氨基甲酸酯和有机磷农药, 通过优化试验条件, 使方法在 0.500 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性良好, 方法检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 6.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。对空白水样做 3 个质量浓度水平的加标回收试验, 5 次测定结果的 RSD 为 0.3% ~ 9.5%, 回收率为 82.0% ~ 113%。将该方法用于测定徐州某地表水样品, 3 个水样均为未检出。

关键词: 氨基甲酸酯农药; 有机磷农药; 超高效液相色谱 - 串联质谱法; 快速测定; 地表水

中图分类号: O657.63 文献标志码: B 文章编号: 1006 - 2009(2019)01 - 0054 - 04

Rapid Determination of Pesticide Residues in Surface Water by Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YANG Min-na, GAO Xiang-yun, TANG Zhi-yun

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract: A method for determination of 21 pesticides in surface water by UPLC-MS-MS was developed. By optimizing the experimental conditions, good linearity was observed in the range of 0.500 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ and the method detection limit was 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 6.2 $\mu\text{g}/\text{L}$. The RSDs of spiked samples with 5 repeated measurements in three concentration levels were 0.3% ~ 9.5% and the spiked recoveries were 82.0% ~ 113%. The method was applied to detecting three surface water samples in Xuzhou, and the residues of all these pesticides were undetected.

Key words: Carbamates pesticide; Organophosphorous pesticide; UPLC-MS-MS; Rapid determination; Surface water

在农业现代化生产中, 农药由于具有防治病虫害、调节植物生长等作用被广泛应用。20 世纪 70 年代末, 氨基甲酸酯类农药和有机磷农药、拟除虫菊酯成为取代有机氯农药的 3 大农药^[1]。农药进入自然环境后, 会通过湿沉降、地表径流等途径进入水环境, 影响水环境质量^[2]。评价农药残留对水生态环境和饮用水源的影响, 建立分析水环境样品中农药残留的方法很有必要。

目前气相色谱(GC)、液相色谱(LC)及气相色谱 - 质谱(GC - MS)是常用的农残分析技术^[3-6], 而水体中有机磷农药和氨基甲酸酯农药同时测定的分析方法报道并不多。通常样品需要萃取浓缩或衍生处理后才能测定, 耗时长、前处理过程复杂。超高效液相色谱 - 三重四级杆串联质谱以其分离

速度快、灵敏度高、抗干扰能力好等特点, 成为农残分析的新技术, 适合环境介质中农药残留的快速筛查和测定。今采用直接进样 - UPLC - MS/MS 法测定地表水中的 21 种有机磷和氨基甲酸酯农药, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

1290 Infinity 型超高效液相色谱仪, 美国 Agi-

收稿日期: 2017 - 12 - 28; 修订日期: 2018 - 12 - 27

基金项目: 中国地质调查局地质调查子项目“苏南现代化建设示范区综合地质调查”基金资助项目(12120115043201)

作者简介: 杨敏娜(1980—), 女, 辽宁辽阳人, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境有机污染物分析。

lent 公司; Triple Quad 5500 型串联四级杆质谱仪, 美国 AB Sciex 公司; Milli-Q 纯水机, 美国 Millipore 公司。0.22 μm 亲水针式过滤器, 美国 PALL 公司。

编号为 SB05-070-2008 的 10 种氨基甲酸酯类农药混合标准溶液(包含涕灭威、灭多威、速灭威、异丙威、仲丁威、残杀威、恶虫威、克百威、抗蚜威、甲萘威等), 编号为 SB05-069-2008 的 11 种有机磷农药混合标准溶液(包含敌敌畏、乐果、对硫磷、马拉硫磷、甲基对硫磷、甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、二嗪磷、啶硫磷、水胺硫磷等), 农业部环境保护科研监测所; 甲醇(色谱纯), 美国 Tedia 公司; 甲酸(纯度 >98%), 日本东京化成工业株式会社; 乙酸铵(纯度 $\geq 99.0\%$), Sigma Fluka 公司。

1.2 样品采集与保存

水样的采集与保存参照《水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四级杆质谱法》(HJ 827—2017) 和《水、土中有机磷农药测定气相色谱法》(GB 14552—2003)。用预先洗涤干净并干燥的磨口棕色玻璃瓶采集水样, 采样瓶要完全注满不留气泡^[7]。水样 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光保存, 测定灭多威时应在 3 d 内完成分析, 测定其

他组分时应在 7 d 内完成分析^[8-9]。

1.3 色谱质谱条件

色谱条件: Agilent ZORBAX Eclipse Plus C_{18} 柱 (2.1 mm \times 50 mm \times 1.8 μm); 流动相 A 为乙酸铵 (5 mmol/L) - 甲酸 (体积分数为 0.1%) 溶液, 流动相 B 为甲醇^[10]; 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 流量 200 $\mu\text{L}/\text{min}$; 进样体积为 2.0 μL ; 梯度洗脱程序为: 0 min ~ 1 min $\varphi(\text{A})$ 为 60%, 1 min ~ 6 min $\varphi(\text{A})$ 为 60% \rightarrow 10%, 6 min ~ 7 min $\varphi(\text{A})$ 为 10% \rightarrow 60%, 7 min ~ 9 min $\varphi(\text{A})$ 为 60%。

质谱条件: 离子源为电喷雾 (ESI+), 碰撞气为氮气, 电喷雾电压 5 500 V, 离子源温度 450 $^{\circ}\text{C}$; 气帘气压力 206.8 kPa, 碰撞气压力 48.3 kPa, 雾化气压力 344.7 kPa, 辅助加热气压力 344.7 kPa; 驻留时间 50 ms, 去簇电压 60 V, 扫描方式为多反应监测 (MRM)。其他质谱相关参数见表 1。

1.4 测定

取 1.0 mL 水样与等体积甲醇混合均匀, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后直接上机分析, 经 UPLC 分离后采用质谱多反应监测模式定性、定量分析。

表 1 质谱条件及方法效能验证结果

Table 1 Mass spectrometry conditions and method effectiveness verification results

化合物	母离子(碎片离子) 质荷比	碎裂电压 U/V	线性方程	相关系数	检出限 $\rho/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回 收率/%	RSD/%
涕灭威	213.2(88.9 ^① , 116.0)	20, 15	$y = 6.14 \times 10^3 x + 4.55 \times 10^3$	0.999 88	6.2	86.3 ~ 101	3.1 ~ 5.5
灭多威	163.0(87.9 ^① , 105.9)	12, 13	$y = 1.22 \times 10^5 x + 9.05 \times 10^4$	0.999 91	0.7	93.0 ~ 106	1.7 ~ 3.2
速灭威	166.1(109.1 ^① , 93.9)	15, 38	$y = 2.31 \times 10^5 x + 2.91 \times 10^5$	0.999 44	0.4	97.4 ~ 105	0.8 ~ 3.0
异丙威	194.1(95.0 ^① , 137.0)	19, 12	$y = 3.40 \times 10^5 x + 1.70 \times 10^5$	0.999 68	0.1	95.5 ~ 104	1.7 ~ 2.2
仲丁威	208.1(94.9 ^① , 152.0)	19, 10	$y = 4.35 \times 10^5 x + 5.30 \times 10^5$	0.999 11	0.1	97.4 ~ 105	2.0 ~ 2.9
残杀威	210.1(111.0 ^① , 168.0)	19, 10	$y = 3.67 \times 10^5 x + 3.08 \times 10^5$	0.999 15	0.4	95.6 ~ 107	1.3 ~ 2.8
恶虫威	224.1(167.0 ^① , 109.0)	23, 12	$y = 4.41 \times 10^4 x + 3.81 \times 10^4$	0.999 70	0.2	94.7 ~ 105	2.2 ~ 3.2
克百威	222.0(165.0 ^① , 123.0)	15, 28	$y = 4.96 \times 10^5 x + 6.99 \times 10^5$	0.997 98	0.3	93.3 ~ 103	1.9 ~ 3.2
抗蚜威	239.1(72.0 ^① , 182.1)	32, 22	$y = 5.38 \times 10^5 x + 1.16 \times 10^6$	0.997 77	0.3	95.0 ~ 104	1.4 ~ 2.9
甲萘威	202.0(145.0 ^① , 127.0)	13, 38	$y = 3.23 \times 10^5 x + 4.49 \times 10^4$	0.999 89	0.4	96.2 ~ 104	1.8 ~ 2.5
敌敌畏	221.0(109.0 ^① , 144.9)	23, 17	$y = 1.57 \times 10^5 x + 6.32 \times 10^4$	0.999 89	1.0	95.9 ~ 103	1.4 ~ 2.0
乐果	230.0(199.0 ^① , 170.9)	12, 19	$y = 4.34 \times 10^5 x + 3.73 \times 10^5$	0.998 96	0.2	94.5 ~ 110	1.5 ~ 2.3
对硫磷	292.0(236.0 ^① , 264.1)	24, 11	$y = 6.01 \times 10^4 x + 1.14 \times 10^4$	0.999 93	0.1	82.0 ~ 113	6.3 ~ 8.9
马拉硫磷	331.0(127.0 ^① , 285.0)	16, 10	$y = 2.30 \times 10^5 x + 1.67 \times 10^5$	0.999 74	0.1	94.5 ~ 106	2.8 ~ 3.8
甲基对硫磷	264.0(125.0 ^① , 231.9)	22, 37	$y = 5.60 \times 10^3 x + 3.36 \times 10^3$	0.999 91	5.4	87.1 ~ 112	4.7 ~ 9.5
甲胺磷	141.9(93.9 ^① , 125.0)	18, 17	$y = 3.30 \times 10^5 x + 2.78 \times 10^5$	0.999 10	0.4	92.0 ~ 105	2.2 ~ 3.6
甲拌磷	261.0(74.9 ^① , 142.9)	14, 24	$y = 1.26 \times 10^5 x + 6.54 \times 10^4$	0.999 85	1.0	94.9 ~ 102	0.3 ~ 2.4
氧乐果	213.9(154.9 ^① , 182.8)	20, 15	$y = 2.48 \times 10^5 x + 1.36 \times 10^5$	0.999 83	0.1	94.7 ~ 106	1.8 ~ 4.3
二嗪磷	305.4(169.0 ^① , 153.0)	28, 27	$y = 5.25 \times 10^5 x + 3.83 \times 10^5$	0.999 21	0.1	92.9 ~ 102	1.4 ~ 3.0
啶硫磷	299.1(163.0 ^① , 147.0)	30, 30	$y = 2.14 \times 10^5 x + 1.66 \times 10^5$	0.999 72	0.1	94.8 ~ 104	1.8 ~ 2.1
水胺硫磷	312.0(269.9 ^① , 236.0)	19, 19	$y = 1.11 \times 10^4 x + 1.73 \times 10^4$	0.998 72	1.1	89.2 ~ 105	2.8 ~ 3.8

①为定量离子。

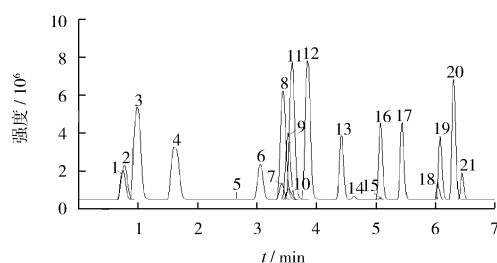
2 结果与分析

2.1 质谱条件选择

配制 500 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液, 针泵以 7 $\mu\text{L/min}$ 的流量进样。目标化合物的分析选择正离子模式扫描, 根据各化合物分子量选择分子离子峰作为母离子。子离子扫描时, 调整碎裂电压使母离子强度为图谱中基峰强度的 1/3 到 1/4, 选择峰强度较大的离子作为定性定量离子。根据选择好的离子对优化去簇电压和碎裂电压, 得到满意的质谱条件。

2.2 色谱分离

ESI 源分析常用的流动相有甲醇、乙腈、水等。分别考察甲醇-水体系、乙腈-水体系作为流动相的效果, 并在流动相中分别添加体积分数为 0.1% 的甲酸和 5 mmol/L 的乙酸铵溶液, 比较分离效果和灵敏度。结果表明, 甲醇-水体系化合物分离度优于乙腈-水体系, 在流动相中添加了甲酸和乙酸铵后灵敏度有明显提高。故选择甲醇-水体系作为流动相, 在水中添加 0.1% 甲酸和 5 mmol/L 的乙酸铵溶液, 用来增强化合物的离子化效率^[11-13]。通过优化梯度洗脱程序, 实现大多数化合物的基线分离。虽然有个别化合物色谱峰重叠, 保留时间接近, 但是由于各化合物的监测离子对有明显差异, 对定性、定量结果不产生影响。21 种农药混合标准溶液 (50.0 $\mu\text{g/L}$) 的总离子流见图 1。



1—氧乐果; 2—甲胺磷; 3—灭多威; 4—乐果; 5—涕灭威;
6—速灭威; 7—敌敌畏; 8—抗蚜威; 9—残杀威; 10—恶虫
威; 11—克百威; 12—甲萘威; 13—异丙威; 14—水胺硫磷;
15—甲基对硫磷; 16—仲丁威; 17—马拉硫磷; 18—对硫磷;
19—啶硫磷; 20—二嗪磷; 21—甲拌磷。

图 1 标准溶液的总离子流

Fig. 1 Total ion chromatogram of standard solution

2.3 样品过滤条件优化

2.3.1 滤膜的选择

选取孔径均为 0.22 μm 的尼龙、聚丙烯 (PP)、和聚四氟乙烯 (PTFE) 3 种材料的滤膜试验, 配制 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样, 考察 3 种不同类型滤

膜对目标化合物的回收率。结果显示, 尼龙滤膜的样品回收率为 14.6% ~ 106%, PP 滤膜的样品回收率为 36.9% ~ 107%, PTFE 滤膜的样品回收率为 62.5% ~ 109%。说明尼龙滤膜和 PP 滤膜对目标化合物都存在一定程度的吸附, 相比较 PTFE 滤膜效果最好。

2.3.2 pH 值对回收率的影响

PTFE 滤膜的样品回收试验结果显示, 对硫磷、啶硫磷、二嗪磷和甲拌磷等 4 种有机磷农药的回收率低于 70%, 其他化合物回收率均在 85% 以上, 故针对有机磷类农药进行方法优化。由于有机磷农药在碱性条件下易分解, 故调节样品为酸性考察回收率^[14-15]。配制 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样, 用体积分数为 50% 的盐酸调节水样 pH 值分别为 1、2、3、4、5, 经 PTFE 滤膜过滤后上机测定。结果表明, 水样调节为酸性后甲胺磷、氧化乐果、乐果和敌敌畏的回收率从 99.6% ~ 103% 降低到 70.7% ~ 88.7%, 而对硫磷、啶硫磷、二嗪磷和甲拌磷的回收率变化不明显, 当 pH 值 < 2 时, 这 4 种化合物的回收率分别降低了 5% ~ 30%。由此可见, 将水样调节为酸性并不能提高方法回收率, 反而降低了一些化合物的回收率。故将采集的水样调至中性后直接测定。

2.3.3 有机助剂对回收率的影响

为了提高目标化合物的回收率, 通过添加有机助剂来降低目标化合物在滤膜上的吸附。配制 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样, 对待测样品分别添加体积分数为 5%、10%、20%、40%、50%、60% 的甲醇, 经 PTFE 滤膜过滤后上机测定。结果表明, 随着甲醇加入量增大, 化合物的回收率不断增大; 当甲醇添加量为 50% 时, 目标化合物的回收率从 56.1% ~ 103% 提高到 101% ~ 108%, 回收率达到最大值; 甲醇添加量高于 50% 回收率基本不再增加。故选择甲醇添加量为 50%。

2.4 方法效能验证

用甲醇稀释标准溶液, 配制成 0.500 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、2.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列, 在 1.3 条件下测定。以质量浓度为横坐标, 对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线, 结果见表 1。

以 3 倍信噪比计算出目标化合物的仪器检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ ~ 3 $\mu\text{g/L}$ 。配制 1.00 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标水样 (由于涕灭威在该质量浓度下无响应, 另

配制 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的水样用以测定涕灭威的检出限),按照 1.4 处理后,在 1.3 条件下分别测定 7 次,并计算 7 次测定结果的标准偏差 s ,按照公式 $\text{MDL} = t \times s$ ($n = 7$ 时, $t = 3.143$) 计算出方法检出限,结果见表 1。

对空白水样做低(5.00 $\mu\text{g/L}$)、中(20.0 $\mu\text{g/L}$)、高(50.0 $\mu\text{g/L}$)3 个质量浓度水平的加标回收试验,重复试验 5 次,考察方法的准确度和精密度,结果见表 1。由表 1 可知,方法在 0.500 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ~ 6.2 $\mu\text{g/L}$ 。加标回收试验 5 次测定结果的 RSD 为 0.3% ~ 9.5%,回收率为 82.0% ~ 113%,说明准确度与精密度良好。

2.5 实际样品测定

用上述方法测定徐州某地表水样品,3 个水样均未检出上述 21 种氨基甲酸酯和有机磷农药。

3 结语

采用 UPLC-MS-MS 法测定地表水中 21 种氨基甲酸酯和有机磷农药,水样添加一定量甲醇再经滤膜过滤,可提高目标物的回收率,在 8 min 内实现 21 种化合物的分离检测。该方法前处理简单,减少化合物损失,方法灵敏度高,准确度和精密度好,能够快速准确地对水样中多种有机磷和氨基甲酸酯农药筛查并定量。

[参考文献]

- [1] 张蓓蓓,章勇,赵永刚,等.水中 14 种氨基甲酸酯类农药残留测定[J].广州化工,2013,41(23):98-104.
- [2] 朱月芳,尹艳敏,秦红兵.直接进样-超高效液相色谱串联质谱法同时测定水源水中 9 种农药[J].化学分析计量,2016,25(1):19-21.
- [3] 江阳,王艳,魏红,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定饮用水中的 13 种农药残留[J].中国卫生检验杂志,2016,26(2):184-188.
- [4] 环境保护部. HJ 168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [5] 环境保护部. HJ 827—2017 水质 氨基甲酸酯类农药的测定 超高效液相色谱-三重四极杆质谱法[S].北京:中国环境科学出版社,2017.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. GB 14552—2003 水、土壤中有机磷农药测定的气相色谱法[S].北京:中国质检出版社,2004.
- [7] 胡贝贞,郭伟强,陈笑梅.小麦中氨基甲酸酯类农药残留的 HPLC-MS/MS 测定方法研究[J].浙江大学学报(理学版),2007,34(4):426-431.
- [8] 王静,刘铮铮,钟光剑.超高效液相色谱-串联质谱法分析土壤及沉积物中氨基甲酸酯农药[J].中国环境监测,2013,29(4):103-106.
- [9] 陈贝,张胜军,冯元群,等.地表水中 SVOCs 和氨基甲酸酯类农药同步萃取技术的探讨[J].环境监测管理与技术,2016,28(6):51-54.
- [10] 杨晓松,余辉菊,马子元.固相萃取-高效液相色谱法测定饮用水中 12 种氨基甲酸酯类农药残留[J].中国卫生检验杂志,2012,22(7):1539-1541.
- [11] 李娟,赵永刚,丁曦宁.固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药[J].环境监测管理与技术,2006,18(1):27-28.
- [12] 茅海琼,杜宇峰,叶文波,等.超高效液相色谱串联质谱法快速测定地表水和饮用水中 6 种氨基甲酸酯类农药[J].中国环境监测,2011,27(4):54-56.
- [13] MAYERHELM B. Method development for the determination of 52 pesticides in tobacco by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(51):8953-8959.
- [14] 钱宗耀,刘河疆,张维维,等.固相微萃取-气相色谱法测定水中甲拌磷及其代谢产物残留[J].环境监测管理与技术,2017,29(1):50-52.
- [15] RASTRELLI L, TOTARO K, SIMONE F D. Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography [J]. Food Chemistry, 2002, 79(3):303-305.

· 简讯 ·

2018 年国内十大环境新闻发布

中国环境报社 2019 年 1 月 20 日在北京发布了 2018 年国内国际十大环境新闻,并请生态环境部宣传教育司和国际合作司有关负责人进行解读。本次评出的 2018 年国内十大环境新闻是:生态文明写入宪法;全国生态环境保护大会召开,正式确立习近平生态文明思想;生态环境部组建,实现了“五个打通”;中央生态环保督察“回头看”持续高压力度不减;中共中央国务院发布《意见》,部署打好污染防治攻坚战;陕西拆除秦岭北麓西安境内违建别墅,恢复生态;“7+4”标志性战役和专项行动全面打响,成效显著;生态环境系统开展“以案为鉴”专项治理,打造生态环保铁军;核安全法发布施行,土壤污染防治法出台,填补生态环境领域立法空白;《公民生态环境行为规范(试行)》正式发布。

摘自 <http://hbt.jiangsu.gov.cn> 2019-01-21