

LC-MS/MS快速检测生活饮用水中农药残留

Determination of trace amounts of Pesticides in Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

李广宁, 李志刚, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Li Guangning, Li Zhigang, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX China

Keywords: SCIEX Triple Quad; Drinking Water; Pesticides

引言

2022年元旦刚过, 饮用水行业就迎来了重磅消息: 国家标准信息公共服务平台上发布了新的《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750的征求意见稿, 其中征求意见稿的第九部分GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法 第9部分: 农药指标》明确了饮用水中痕量农残的检测项目及指标, 新标准与GB/T 5750.9-2006相比, 新增了12个新指标和9个检验方法。新增的方法中, 其中有3个项目明确使用液质联用的方法进行相关检测, 即呋喃丹、草甘膦、灭草松、2,4-滴、莠去津、五氯酚和甲基对硫磷的检测方法及11种苯基尿素类杀虫剂等检验方法。

针对新的《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750标准, 我们在SCIEX液相色谱质谱系统上采用饮用水直接进样的方式开发了痕量农药的检测方法, 相对传统的GC, LC分析方法, 该方法具有以下特点:

1. 灵敏度高, 无需进行萃取等富集操作提高灵敏度。
2. 通量高, 无需前处理, 可直接进样完成相关分析。
3. 覆盖面广, 一针进样正负切换采集, 基本做到了对GB/T 5750新标准液质农残检测项目的覆盖。
4. 抗基质干扰: SCIEX Turbo V™离子源具有强大的抗基质干扰能力, 减少仪器的维护频次。

仪器设备

SCIEX ExionLC™ 系统 + SCIEX Triple Quad™ 系统



样品处理:

饮用水直接上样

色谱方法:

色谱柱: C18

流动相: A: 5 mM 甲酸铵水溶液

B: 甲醇

梯度洗脱:

Time [min]	Flow [mL/min]	B[%]
0.00	0.3000	5
0.30	0.3000	80
8.00	0.3000	98
12.00	0.3000	98
12.10	0.3000	5
15.00	0.3000	5

流速：0.3 mL/min；

柱温：40°C；

质谱方法：

扫描方式：MRM 正负同时采集

离子源：ESI

离子源参数：

IS电压：5500 V/(-4500 V)

气帘气 CUR: 30 psi

雾化气 GAS1: 40 psi

辅助加热器 GAS2: 55 psi

源温度 TEM: 450°C

碰撞气 CAD: Medium

离子对列表见附表

实验结果

化合物提取离子流色谱图

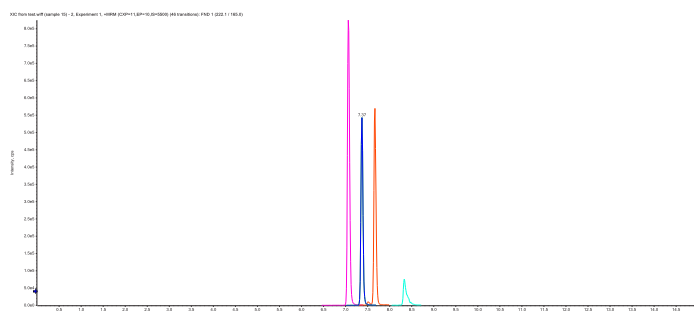


图1 饮用水中痕量农残的提取离子流色谱图（正模式）

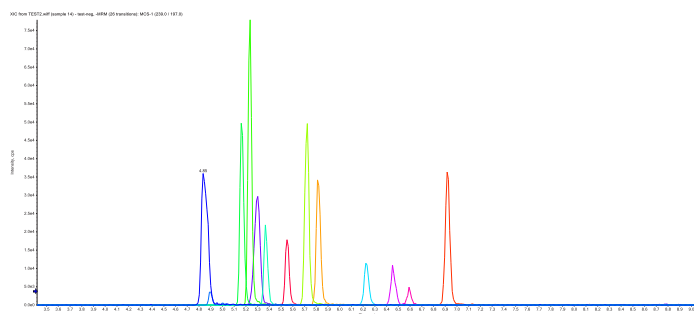


图2 饮用水中痕量农残的提取离子流色谱图（负模式）

1. 方法线性范围

使用空白饮用水基质配制0.01~50 ng/mL标准测试液，相关曲线见图3，如图所示，所有化合物回归系数 $r > 0.996$ ，方法从低浓度点到高浓度点均具有良好的准确度。不同化合物的线性范围见表1。

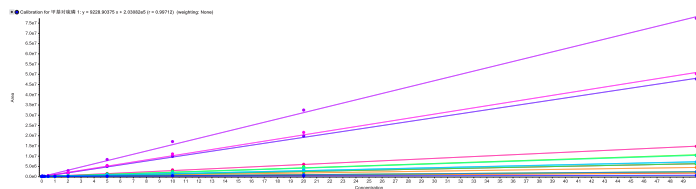


图3 饮用水中痕量农残的校准曲线

表1 饮用水中痕量农残的线性范围

化合物	线性范围 (ng/mL)	化合物	线性范围 (ng/mL)
甲基对硫磷	0.2-50	杀铃脲	0.01-50
呋喃丹	0.05-50	氟丙氧脲	0.05-50
甲萘威	0.05-50	敌草隆	0.01-50
莠去津	0.05-50	氯虫苯甲酰胺	0.01-50
灭草松	0.05-50	利谷隆	0.02-50
2,4-滴	0.05-50	甲氧隆	0.05-50
氟苯脲	0.02-50	氟啶脲	0.01-50
氟虫脲	0.05-50	氟铃脲	0.01-50
除虫脲	0.01-50	-	-

2. 检出限值

使用饮用水空白基质加标考察方法灵敏度，本检测方法可满足GB5750中关于饮用水的相关检测需求。具体检测限值见附表2。

总结

本实验在SCIEX Triple Quad™ 系统上，建立了饮用水中17种农药残留的液质检测方法，方法采用直接进样的方式，操作简便，通量高，且可满足《生活饮用水标准检验方法》GB/T 5750的征求意见稿中的相关要求，可用于相关水检测项目的分析使用。

表2 饮用水中痕量农残的灵敏度

化合物	GB5750方法		本方法	
	处理方式 (ng/mL)	检测限值 (ng/mL)	处理方式 (ng/mL)	检测限值 (ng/mL)
甲基对硫磷	直接进样	0.2	直接进样	0.2
呋喃丹	直接进样	0.15	直接进样	0.01
甲萘威	直接进样	0.5	直接进样	0.05
莠去津	直接进样	0.1	直接进样	0.02
灭草松	直接进样	0.5	直接进样	0.02
2,4-滴	直接进样	0.5	直接进样	0.05
氟苯脲	直接进样	0.02	直接进样	0.02
氟虫脲	直接进样	0.05	直接进样	0.05
除虫脲	直接进样	0.03	直接进样	0.01
杀铃脲	直接进样	0.02	直接进样	0.01
氟丙氧脲	直接进样	0.05	直接进样	0.05
敌草隆	直接进样	0.01	直接进样	0.005
氯虫苯甲酰胺	直接进样	0.05	直接进样	0.01
利谷隆	直接进样	0.03	直接进样	0.02
甲氧隆	直接进样	0.05	直接进样	0.05
氟啶脲	直接进样	0.01	直接进样	0.01
氟铃脲	直接进样	0.02	直接进样	0.01

参考文献

1. GB/T 5750.9《生活饮用水标准检验方法 第9部分：农药指标》
征求意见稿

附录： 饮用水中痕量农残的质谱离子对参数

化合物	加合方式	Q1	Q3	DP	CE
甲基对硫磷	[M+H] ⁺	264	232	80	24
			125		26
呋喃丹	[M+H] ⁺	222.1	165	68	17
			123.1		30
甲萘威	[M+H] ⁺	202.1	145.1	50	18
			127.1		40
莠去津	[M+H] ⁺	216	174	75	25
			132		34
灭草松	[M-H] ⁻	239	197	-120	-28
			132.1		-36
2,4-滴	[M-H] ⁻	219	161	-50	-19
			125		-38
氟苯脲	[M-H] ⁻	379.1	196	-75	-32
			358.9		-11
氟虫脲	[M-H] ⁻	487	156.3	-80	-20
			467		-14
除虫脲	[M-H] ⁻	308.9	288.9	-70	-13
			156		-15
氟啶脲	[M-H] ⁻	539.9	520.1	-85	-20
			356.6		-31
氟铃脲	[M-H] ⁻	459.1	439	-70	-17
			403.1		-19
杀铃脲	[M-H] ⁻	357	154	-90	-18
			85		-65
敌草隆	[M-H] ⁻	230.9	186	-80	-23
			150		-33
氯虫苯甲酰胺	[M-H] ⁻	482	204	-85	-17
			202		-17
利谷隆	[M-H] ⁻	247	160	-65	-18
			232		-19
氟丙氧脲	[M-H] ⁻	508.9	326	-80	-28
			175		-52
甲氧隆	[M-H] ⁻	227	212.2	-63	-17
			168		-32

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-14984-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7200
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话：020-8510-0200
传真：020-3876-0835
官方微信：SCIEX-China