

使用离子色谱-串联质谱法检测水质中的 7 种极性有机磷残留

作者

朱红霞
中国环境监测总站，国家环境保护
环境监测质量控制重点实验室，北京

杜伟，陈波
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本应用简报介绍了一种使用离子色谱-串联质谱同时测定水质中的草甘膦、草铵膦、氨基磷酸、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘膦等 7 种有机磷的方法。该方法将水样用微孔滤膜和离子净化柱过滤后直接进样，经 Ion Pac AS11-HC 离子色谱柱分离，用串联四极杆质谱仪在多反应监测模式下进行检测，然后通过外标法进行定量。结果表明，各有机磷化合物的线性关系良好，线性相关系数均大于 0.999；检出限在 0.007–0.40 $\mu\text{g/L}$ 之间；7 种有机磷化合物在低、中、高三个浓度水平下的加标回收率均在 94%–124% 范围内，且六次平行测定结果的相对标准偏差在 3.0%–20% 的范围内。该方法适用于同时测定水质中的 7 种痕量极性有机磷化合物，灵敏度高、操作简单且抗干扰性强。



前言

常见的极性有机磷类农药包括草甘膦 (GLY)、草铵膦 (GLUF) 等除草剂, 以及杀木膦 (FOMA)、乙烯利 (ETH) 和增甘膦 (GLYP) 等植物生长调节剂。这些有机磷类农药的大量和任意使用导致这些化合物残留于植物中, 进而通过食物链进入人体, 对健康造成潜在威胁^[1]。特别是, 草甘膦作为一种广泛使用的内吸传导型广谱灭生性除草剂, 其主要代谢物氨基磷酸 (AMPA) 和生产中间体双甘膦 (PMIDA) 可能对人体造成危害, 被国际癌症研究机构 (IARC) 归类为 2A 类致癌物。

目前, 中国地下水^[2]和生活饮用水标准^[3]中仅对草甘膦提出限值要求, 并有相应的测定方法。常用的测定方法包括衍生化液相色谱法、液相色谱-质谱法、气相色谱法、离子色谱法和离子色谱-质谱法等。其中, 液相色谱-质谱法操作简单, 无需衍生化处理, 但灵敏度往往难以匹配 I 类地下水中草甘膦的限值要求 (0.1 µg/L)^[2]。本文建立了一种可同时测定不同水样中的七种极性有机磷的离子色谱-质谱法。该方法无需繁琐的样品衍生化过程, 且具有灵敏度高、操作简便、抗干扰性强等优点。

实验部分

试剂和样品

实验用水为经 Milli-Q 系统净化的超纯水 (电阻率 18.2 MΩ·cm); 颗粒状 NaOH 为优级纯, 购自德国默克公司; 草甘膦、氨基磷酸、草铵膦、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘膦标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。实验用水样采自北京地区。

仪器和设备

Agilent 6460 三重四极杆质谱系统、DIONEX ICS-2000 型抑制型离子色谱仪 (美国 ThermoFisher 公司) 和 Milli-Q 超纯水装置 (美国 Millipore 公司)。

样品保存和前处理

水样采集后, 于 4 °C 避光保存, 并在 24 h 内完成分析。临用前, 依次用微孔滤膜、Na 柱、Ba 柱和 C18 前处理柱进行过滤。

离子色谱条件

色谱柱: Ion Pac AS11-HC (250 mm × 2 mm)
淋洗液: 氢氧化钠水溶液
梯度淋洗程序: 0–10 min, 10 mmol/L; 12–18 min, 35 mmol/L; 18–21 min, 60 mmol/L; 25–30 min, 10 mmol/L
流速: 0.25 mL/min
柱温: 35 °C
进样量: 100 µL

质谱条件

离子源: ESI, 正/负离子模式
毛细管电压: 3500 V (+)/2500 V (-)
喷嘴电压: 500 V (+)/1500 V (-)
雾化气: 30 psi
鞘气温度: 350 °C
鞘气流速: 11 L/min
干燥气温度: 300 °C
干燥气流速: 6 L/min
多反应监测 (MRM) 采集参数: 见表 1

表 1. MRM 采集参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	极性
氨基磷酸 (AMPA)	112	30	60	11	正
	110	63	80	13	负
草铵膦 (GLUF)	182	136	80	13	正
	182	56	80	31	正
草甘膦 (GLY)	170	88	75	8	正
	170	42	75	33	正
双甘膦 (PMIDA)	228	146	70	6	正
	228	88	70	21	正
杀木膦 (FOMA)	152	109	80	6	负
	152	63	80	20	负
乙烯利 (ETH)	143	107	60	5	负
	143	79	60	20	负
增甘膦 (GLYP)	262	244	90	12	负
	262	79	90	52	负

结果与讨论

色谱与质谱条件优化

配制 1 mg/L 的 7 种有机磷单标，采用电喷雾离子源，分别在正、负离子模式下优化各目标化合物的碎片离子、碰撞电压和毛细管碎裂电压。优化后的质谱条件如表 1 所示，其中草甘膦、草铵膦、双甘膦和氨甲基膦酸采用正离子扫描模式，另外三种目标化合物采用负离子扫描模式。

确定质谱条件后，选择柱容量较大的 AS11-HC 色谱柱，根据 7 种有机磷与常见阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等) 在色谱柱上的分离状况来调整淋洗液浓度和梯度，尽量避免高浓度常见离子与目标化合物的保留时间重叠，从而减少基质效应干扰。优化后的离子色谱条件见实验部分。

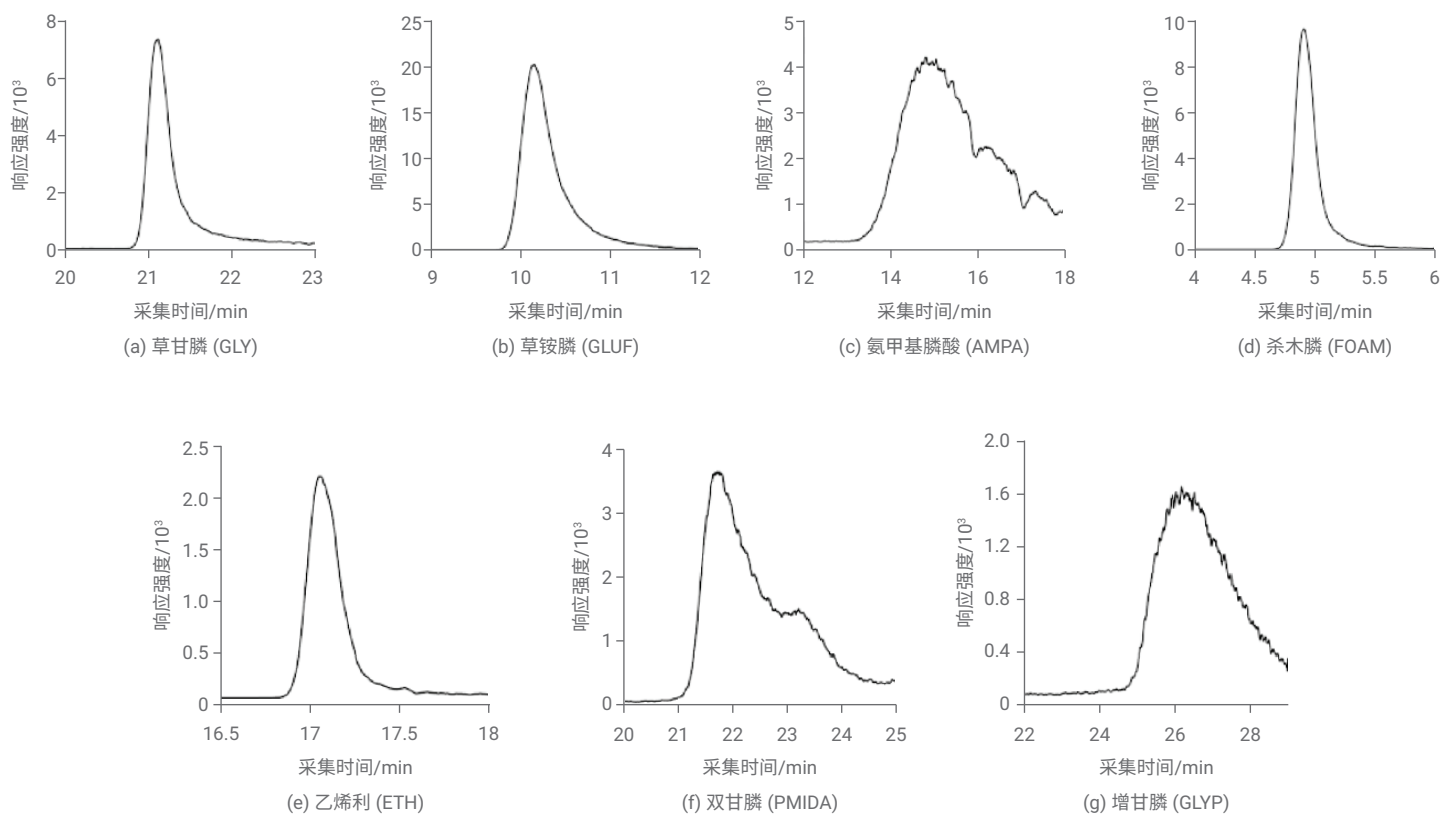


图 1.7 7 种有机磷标准溶液的 MRM 色谱图

离子净化柱的影响

水样中常见的浓度较高的氯离子和硫酸根离子会在质谱检测中产生基质效应干扰，且游离重金属和非极性有机物在离子色谱柱上的积聚会影响色谱柱寿命。因此，在水样分析前，需要采用净化柱去除干扰物质。利用浓度 5.0 µg/L 的 7 种有机磷的加标水样，考察 5 种常见净化柱对有机磷回收率的影响。实验结果列于表 2 中。从表中可以看出，使用 Na 柱、Ba 柱和 C18 柱时，7 种有机磷的回收率均在 86%–115% 之间。由于实际水样质谱测定的基质效应比较严重，因此在样品前处理过程中，推荐依次用 Na 柱、Ba 柱和 C18 柱对样品进行净化。

表 2. 离子净化柱对 7 种有机磷回收率的影响

离子净化柱	回收率 (%)						
	草甘膦	草铵膦	AMPA	杀木膦	乙烯利	双甘膦	增甘膦
Na 柱	87.0	100	95.8	96.3	101	92.9	98.5
Ba 柱	86.3	105	98.3	94.5	102	99.7	115
C18 柱	93.3	118	114	111	102	91.4	86.0
AgNa 柱	97.0	113	63.8	101	101	102	92.6
BaAgH 柱	103	102	43.7	106	106	103	101

线性范围与灵敏度

用纯水配制 7 种有机磷的混合标准溶液，在 0.01–100 µg/L 的浓度范围内对方法线性进行评估。按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[4] 的检出限计算方法，对低浓度混合标准溶液平行测定 7 次，计算方法检出限。所得各目标化合物的线性范围和检出限如表 3 所列。从表中可以看出，各目标化合物表现出良好的线性，线性系数 (R^2) 高于 0.999；且检出限在 0.007–0.40 µg/L 之间。其中草甘膦的检出限为 0.01 µg/L，满足实际检测需求。实验结果表明所开发的方法具有较宽的线性范围和优异的灵敏度。

表 3. 线性范围和检出限

化合物	线性范围 (µg/L)	R^2	LOD (µg/L)
草甘膦	0.05–5	0.9998	0.01
草铵膦	0.5–50	0.9998	0.08
AMPA	1–100	0.9996	0.40
杀木膦	0.5–50	0.9999	0.20
乙烯利	0.5–50	0.9998	0.20
双甘膦	0.05–5	0.9997	0.007
增甘膦	1–100	0.9995	0.40

方法准确度和精密度

取空白水样，将七种有机磷化合物按对应的方法检出限以低、中、高三个浓度水平加标（加标浓度见表 4），然后平行测定 6 次，对方法准确度和精密度进行评估。结果如表 4 所示。从表中可以看出，七种目标化合物在三种加标浓度下的回收率均在 94%–124% 之间，且相对标准偏差 (RSD) 在 3.0%–20% 的范围内，表明该方法能够准确可靠地测定水质中 7 种有机磷的含量。

表 4. 方法准确度和精密度 (n = 6)

化合物	加标浓度 (µg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)
草甘膦	0.05	100	8.0
	0.25	104	6.1
	0.5	110	7.4
草铵膦	0.5	122	4.8
	2.5	105	5.2
	5	100	4.7
AMPA	1	106	15
	5	102	5.8
	10	108	5.0
杀木膦	0.5	110	5.4
	2.5	124	6.4
	5	107	20
乙烯利	0.5	94	11
	2.5	112	8.0
	5	109	16
双甘膦	0.05	120	3.0
	0.25	104	6.5
	0.5	104	6.3
增甘膦	1	108	12.5
	5	100	8.2
	10	97	7.8

实际样品检测

采集北京某地的地下水、地表水、生活污水和工业废水样品，并将水样用 Na 柱、Ba 柱和 C18 柱过滤以去除重金属、硫酸根和非极性有机物，减小基质效应，然后按照实验部分所述的仪器条件进行分析。结果在 4 份样品中均未检出 7 种有机磷残留。

结论

本文建立了一种采用离子色谱-串联质谱同时测定草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸、杀木膦、乙烯利、双甘膦和增甘膦等 7 种极性有机磷的方法。该方法操作简单；抗干扰性强；灵敏度高，特别是对草甘膦的检出限可达 0.01 $\mu\text{g/L}$ ，满足《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017) 中规定的 I 类水中草甘膦的限值要求。所开发的方法适用于水质中 7 种极性有机磷的同时测定。

参考文献

1. 杨小红, 朱红霞, 刘进斌等. 离子色谱-串联质谱法测定 4 类水质中 7 种极性有机磷. 中国环境监测, 2022(002): 038
2. GB/T 14848-2017 地下水质量标准. 北京: 中国环境科学出版社, 2017
3. GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准. 北京: 国家卫生健康委员会, 2022
4. HJ 168-2020 环境监测分析方法标准制订技术导则. 北京: 中国环境科学出版社, 2020

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE00080916

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2024
2024年1月17日, 中国出版
5994-6987ZHCN

