

黄允河, 吴春玲, 张立亚. 直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中乙草胺[J]. 净水技术, 2021, 40(4):49-51, 153.

HUANG Y H, WU C L, ZHANG L Y. Determination of acetochlor in water by UPLC-MS/MS with direct injection[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(4):49-51, 153.



扫我试试?

直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水中乙草胺

黄允河, 吴春玲, 张立亚

(杭州市水务集团有限公司, 浙江杭州 310014)

摘要 建立了直接进样-超高效液相色谱-串联质谱测定水源水和生活饮用水中乙草胺的分析方法。样品经 0.22 μm 聚偏氟乙烯滤膜过滤后, 直接进液相色谱-质谱联用仪进行分析。结果显示: 乙草胺在 0.10~5.00 $\mu\text{g/L}$ 呈现良好的线性关系 ($R=0.9998$), 该方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。实际样品在低、中、高 3 个加标水平下的平均加标回收率为 93.8%~105%, 相对标准偏差为 1.6%~5.9%。该检测方法具有样品处理简单、灵敏度高、分析速度快等优点, 适用于水源水和生活饮用水中乙草胺的检测。

关键词 直接进样 液质联用 乙草胺

中图分类号: X832; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2021)04-0049-04

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.04.009

Determination of Acetochlor in Water by UPLC-MS/MS with Direct Injection

HUANG Yunhe, WU Chunling, ZHANG Liya

(Hangzhou Water Group Co., Ltd., Hangzhou 310014, China)

Abstract A method of the determination of acetochlor in source water and drinking water by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with direct injection was established. Water samples were filtered by 0.22 μm polyvinylidene fluoride (PVDF), then injected to UPLC-MS/MS directly. The results showed that a good liner relationship of acetochlor from 0.10 to 5.00 $\mu\text{g/L}$, with a correlation coefficient of 0.9998, and the detection limit was 0.02 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries of acetochlor in water samples were 93.8%~105%, and the relative standard deviation (RSD) were 1.6%~5.9% under the low, the medium and the high additive concentrations. This method is simple, rapid and accurate, easy to operate for acetochlor analysis in source water and drinking water.

Keywords direct injection UPLC-MS/MS acetochlor

乙草胺是一种酰胺类农药, 是我国使用量最大的除草剂之一, 广泛应用于玉米、棉花、豆类等多种农作物。乙草胺不仅具有直接毒性, 还具有不易光解、易残留等特点^[1]。残留于土壤的乙草胺则通过降雨、径流等方式进入地表水、地下水等水体中, 造成水源污染, 并对饮用水安全造成威胁^[2]。在全国重点城市水源水和出厂水乙草胺残留调查中, 水源水中检出率达 66.9%, 而水厂处理对乙草胺的去除

效果有限^[3]。国家卫生健康委员会 20201948-Q-361 项目中对《生活饮用水卫生标准》进行了修订, 在饮用水标准中增加了乙草胺指标^[4]。

目前, 水中乙草胺的检测方法主要有液液微萃取-气相色谱法、固相萃取-气相色谱-串联质谱法、固相膜萃取-气相色谱-串联质谱法、固相萃取-液相色谱法等^[5-8]。这些检测方法均需进行萃取富集后才能达到较高的灵敏度, 前处理过程复杂, 处理时间长。

本文建立了直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水源水和生活饮用水中乙草胺。该方法

[收稿日期] 2020-07-23

[作者简介] 黄允河(1990—), 女, 硕士, 研究方向为水质检测。
电话: 13758142879; E-mail: 761709918@qq.com。

前处理简单,具有快速、简便、稳定等特点,为生活饮用水的安全把关提供技术保障。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC H Class/XEVO TQ-Smicro 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司);Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司);0.22 μm 针式聚偏氟乙烯(PVDF)滤膜(天津津腾公司)。

乙草胺标准溶液,1 000 mg/L(北京坛墨质检);乙腈,色谱纯(Fisher Scientific);甲醇,色谱纯(Fisher Scientific);甲酸,LC-MS 级(Fisher Scientific);次氯酸钠(宁波万华化学有限公司);抗坏血酸(国药)。

1.2 色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.7 μm);柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$;进样量为 5 μL ;流速为 0.25 mL/min;流动相 A 0.05%甲酸水溶液,流动相 B 乙腈,梯度洗脱程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱程序
Tab. 1 Gradient Elution Program

时间/min	流动相	
	A(0.05%甲酸水溶液)	B(乙腈)
初始	50%	50%
1	0	100%
3	0	100%
3.5	50%	50%
5	50%	50%

1.3 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(ESI+);离子源温度为 120 $^{\circ}\text{C}$;毛细管电压为 3.5 kV;脱溶剂气温度为 350 $^{\circ}\text{C}$;脱溶剂气流量为 400 L/h。扫描方式:多反应离子检测(MRM)。表 2 为乙草胺的 MRM 参数。

表 2 乙草胺的 MRM 参数
Tab. 2 MRM Conditions of Acetochlor

物质名称	母离子 m/z	子离子 m/z	锥孔电压 /V	碰撞能量 /eV
乙草胺	270	224 *	12	12
		148	12	26

注:* 为定量离子

1.4 标准溶液的配制

将 1 000 mg/L 的乙草胺标准溶液用甲醇稀释至 1.0 mg/L 的标准使用溶液。然后,将此标准使用溶液用甲醇水溶液(1+1)逐级稀释成浓度分别为 0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、5.00 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

1.5 水样前处理

水样经 0.22 μm 针式 PVDF 滤膜过滤后,加入等体积的甲醇,直接进超高效液相色谱-串联质谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

用乙腈水溶液(1+1)配制 100 $\mu\text{g/L}$ 的乙草胺标准溶液,直接灌注于质谱,在 ESI 正离子模式下,进行母离子全扫描,调节灌注流速、毛细管电压使母离子 m/z 270 信号稳定。然后进行系统调谐,优化锥孔电压、碰撞能量等质谱参数,找到丰度最高、干扰最小的两个子离子,分别为 270>224 和 270>148,将其作为多反应离子检测的监测离子。

2.2 色谱条件的优化

比较了乙腈和甲醇两种有机相与水溶液组成的流动相体系对样品的分离效果。结果显示,在相同条件下,以乙腈-水体系为流动相时,保留时间较短,峰型较好,且灵敏度较甲醇-水体系高。因此,有机相选择乙腈作为流动相。

在液相色谱-串联质谱分析中,流动相常加入适量的添加剂提高离子化效率。正离子模式检测时,以甲酸为常用添加剂,考察了纯水、0.05%甲酸水(V/V)、0.1%甲酸水(V/V)作为流动相对乙草胺检测的影响。结果表明,在纯水中加入适量甲酸后,乙草胺灵敏度明显增强,随着甲酸浓度的加大,0.1%甲酸水流动相的乙草胺响应信号较 0.05%甲酸水流动相已有所下降。因此,选择在水相中加入 0.05%甲酸。

在最优试验条件下,乙草胺的色谱图如图 1 所示,保留时间在 2.50 min。

2.3 方法线性关系和检出限

取 1.4 中配制的标准系列溶液,在最优试验条件下对其进行测定,并以峰面积和浓度绘制标准曲线。结果显示,乙草胺的质量浓度在 0.10~5.00 $\mu\text{g/L}$ 时呈现良好的线性关系,相关系数为 0.999 8。

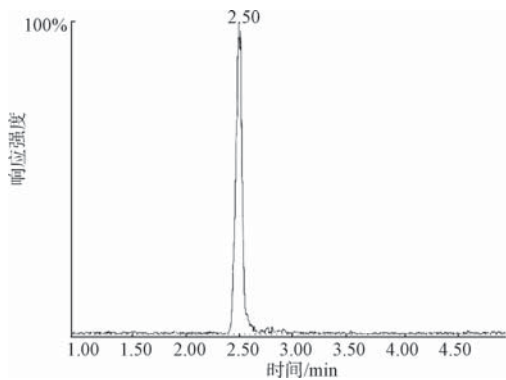


图 1 乙草胺特征离子质量色谱图(270>224)
Fig. 1 Characteristic Ion Mass Chromatogram of Acetochlor

依据《环境监测分析方法标准制修技术导则》(HJ 168—2010)中方法检出限指标的确定方法^[9],当空白试验中未检测出目标物质时,对浓度值为估计方法检出限 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定后,计算方法检出限(LOD),以 4 倍检出限作为方法定量限(LOQ),结果如表 4 所示。乙草胺检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 干扰

饮用水在生产过程中常添加次氯酸钠等消毒剂对水样进行消毒,这些消毒剂可氧化水中痕量的有机物。考察了水中余氯对本方法测定水中乙草胺的

表 3 乙草胺的回归方程
Tab. 3 Regression Equations of Acetochlor

乙草胺浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00
峰面积	175	285	730	1 433	2 730	6 868
回归方程	$Y=1\,367x+33\ (R=0.999\,8)$					

表 4 乙草胺的检出限和定量限
Tab. 4 Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantitative (LOQ) of Acetochlor

0.10 $\mu\text{g/L}$ 样品平行测定 7 次结果/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)							检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	2	3	4	5	6	7		
0.102	0.091	0.103	0.101	0.093	0.101	0.092	0.02	0.08

影响,通过在实际水样中添加不同体积的次氯酸钠溶液,配制成总氯分别为 0.30、1.20、3.00 mg/L 的水样,取一份实际水样加入抗坏血酸进行脱氯。在

水样中加入 0.20 $\mu\text{g/L}$ 乙草胺,不同时间后进行测定。分析结果表明,在 24 h 检测时间内,饮用水中余氯未对乙草胺的测定产生影响。

表 5 不同浓度余氯水样的乙草胺测定结果
Tab. 5 Results of Acetochlor with Different Concentration of Residual Chlorine in Water

测定时间	水中总氯含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	纯水	0.30	1.20	3.00	脱氯水样
加标后立即测定	0.205	0.209	0.213	0.201	0.206
加标后 24 h	0.210	0.217	0.204	0.210	0.212

2.5 方法准确度

为验证方法准确度,进行了实际样品加标试验。在地下水、地表水、出厂水、管网水、样品中分别添加了低(0.20 $\mu\text{g/L}$)、中(1.00 $\mu\text{g/L}$)、高(4.00 $\mu\text{g/L}$) 3 种浓度的标准物质,每个浓度水平平行测定 6 次,加标回收率及相对标准偏差(RSD)结果如表 6 所示。分析结果表明,本方法平均加标回收率为 93.8%~105%,相对标准偏差在 1.6%~5.9%,可满足实际检测要求。

2.6 实际水样测定

采用本文建立的方法,对钱塘江、千岛湖、苕溪 3 个地表水、杭州市不同区域内各 2 个地下水、出厂水、管网水共 9 个水样进行了分析,均未有乙草胺的检出。

3 结论

本试验建立了直接进样-超高效液相色谱-串联质谱法测定水源水和生活饮用水中乙草胺的检测

(下转第 153 页)

元件是降低泵房振动噪声传播的有效手段。

(3)在后期运行过程中,应对水泵、电机和相关设施进行定期巡检及维护保养,从源头上削减震动及噪声。

参考文献

- [1] 胡嘉莹. 水泵房噪声与振动综合治理[J]. 环境与发展, 2018, 30(10): 236-237.
- [2] 王圣光, 江世强, 卓建文, 等. 水泵系统噪声与振动控制[J]. 环境工程, 2012(s1): 128-130.

- [3] 王庭佛, 郜树义. 高层住宅楼地下水水泵房进水系统噪声的治理[J]. 噪声与振动控制, 2002, 22(4): 37-38.
- [4] 田文宝, 许岩, 李安起. 高层住宅地下室水泵噪声的治理[J]. 四川建筑科学研究, 2011, 37(6): 294-297.
- [5] 周健功. 建筑设备的噪声与振动控制[J]. 施工技术, 2010, 39(s2): 110-112.
- [6] 王琦, 刘日晖. 泵房噪声与振动控制工程实例与分析[J]. 噪声与振动控制, 2013, 33(s1): 322-325.
- [7] 朱文学, 廖嘉文. 水泵房噪声产生原因及控制措施浅析[J]. 通用机械, 2014(11): 84-86.

【编辑推荐】随着国内供水企业对二次供水的全面接管,二次供水设施,特别是二次供水泵房的高规格建设已经成为了供水企业工作的重点内容之一。二次供水泵房的建设不仅需要考虑到水质、安全和管理上的需求,也要考虑机电设备产生的噪声对社区居民生活的影响,但此类实践经验报道较少。文中针对二次供水泵房噪声控制问题,结合实践,以案例形式分享相关工作经验,对高规格二次供水泵房的建设可提供有用参考。

(上接第 51 页)

表 6 不同水样的加标回收率和精密度 ($n=6$)

Tab. 6 Recovery and Precision of Different Water Samples ($n=6$)

水样类型	低浓度加标		中浓度加标		高浓度加标	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
地下水	97.5%	5.0%	105%	2.1%	98.4%	2.5%
地表水	98.5%	5.9%	102%	2.6%	101%	1.8%
出厂水	93.8%	4.7%	98.4%	1.7%	97.7%	1.6%
管网水	96.8%	3.0%	103%	2.3%	102%	1.9%

方法。水样经过滤后可直接进样,操作简便,5 min 内可完成测定,分析速度快,方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$,加标回收率在 93.8%~105%,灵敏度和准确度均可满足水中痕量乙草胺的分析测定,适用于水源水和生活饮用水中乙草胺的常规检测。

参考文献

- [1] 刘静, 陈鲲鹏, 王杰, 等. 乙草胺除草剂的环境行为及去除技术研究进展[J]. 山东建筑大学学报, 2019, 34(5): 60-65, 87.
- [2] 郭华, 杨红. 乙草胺及其它酰胺类除草剂在环境中的降解与迁移[J]. 农药, 2006, 45(2): 87-91.
- [3] 于志勇, 金芬, 李红岩, 等. 我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平[J]. 环境科学, 2014, 35(5): 1694-1697.

- [4] 国家卫生健康委员会. 20201948-Q-361 生活饮用水卫生标准[EB/OL]. (2020-04-27) [2020-6-16]. <http://std.samr.gov.cn/gb/search/gbDetailed?id=9EE8B082DBB621D6E05397BE0A0A43C4>.
- [5] 王鹤, 陈忠林, 沈吉敏, 等. 液液微萃取/气相色谱法速检水中四种酰胺类除草剂[J]. 中国给水排水, 2011, 27(12): 90-93.
- [6] 张艳丽. 气相色谱-质谱联用法测定水中的乙草胺[J]. 科技视界, 2019(20): 118-119.
- [7] 卞战强, 于建, 查玉娥, 等. 固相膜萃取-气相色谱/质谱法测定水中 3 种除草剂[J]. 中国给水排水, 2017, 33(4): 93-95, 108.
- [8] 陆梅, 丁长春. 高效液相色谱法测定水中 4 种酰胺类除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 35-36.
- [9] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.