

水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷残留量的测定

SGLC-LC/MS-052

摘要：本文建立了水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷残留量测定的方法。参照国标 HJ 1183-2021 方法，采用岛津 SHIMSEN Styra C18 以及 SHIMSEN Styra HLB 固相萃取小柱对水进行净化，Shim-pack Velox Biphenyl 色谱柱进行分离，采用岛津液相色谱-质谱联用仪 LCMS-8060NX 进行检测分析。对水空白样品进行 2.0 µg/L 加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 71.91%-103.69%，RSD 为 2.22%-7.54%，回收率高，重现性好。该方法可为水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷残留量的测定提供参考。

关键词：

1. 实验部分

1.1 实验仪器及耗材

Shimadzu LC-40B X3 与 LCMS-8060NX 联用系统；

色谱柱：Shim-pack Velox Biphenyl (2.7 µm, 4.6×150 mm; P/N: 227-32017-04)；

固相萃取小柱：SHIMSEN Styra C18 (500mg/6mL, P/N: 380-00872-02)；

SHIMSEN Styra HLB (500mg/6mL, P/N: 380-00197-02)；

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器 (P/N: 380-00341-05)；

LC-MS 认证样品瓶 LabTotal Vial (P/N: 227-34001-01)；

SHIMSEN Pipet 移液枪：SHIMSEN Pipet PMII-10 (P/N: 380-00751-02)；

SHIMSEN Pipet PMII-100 (P/N: 380-00751-04)；

SHIMSEN Pipet PMII-1000 (P/N: 380-00751-06)。

1.2 分析条件

UHPLC 条件：

色谱柱：Shim-pack Velox Biphenyl (2.7 µm, 4.6×150 mm; P/N: 227-32017-04)

流速：0.6 mL/min；

进样量：5 µL (CO-injection, 20 µL 水)

柱温：30 °C

流动相：A：5 mmol/L 甲酸铵溶液

B：5 mmol/L 甲酸铵甲醇溶液

梯度洗脱程序如下：

时间(Min)	0	1	3	4.5	8.5	8.6	11
A(%)	95	60	15	5	5	95	95
B(%)	5	40	85	95	95	5	5

质谱条件：

离子化模式：ESI，正离子扫描；

扫描模式：多反应监测（MRM）

碰撞气：氩气

加热气：干燥空气 10 L/min

雾化气：氮气 3 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

接口温度：300 °C

DL 温度：150 °C

加热模块温度：400 °C

各化合物 MRM 参数见下表

序号	化合物	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	甲胺磷	142.0	93.9	-10	-14	-24
		142.0	124.9	-17	-15	-25
2	甲胺磷-d ₆	148.0	97.1	-11	-16	-22
		148.0	130.9	-11	-18	-26
3	乙酰甲胺磷	184.0	142.9	-20	-9	-30
		184.0	95.0	-10	-23	-22
4	氧化乐果	214.0	183.0	-11	-9	-15
		214.0	154.9	-11	-16	-19
5	氧化乐果-d ₆	220.2	188.9	-11	-11	-16
		220.2	161.0	-12	-16	-19
6	辛硫磷	299.1	77.0	-15	-29	-19
		299.1	129.0	-15	-11	-29
7	辛硫磷-d ₅	303.8	82.2	-22	-29	-18
		303.8	134.0	-16	-10	-29

1.3 样品前处理

辛硫磷的净化：SHIMSEN Styra C18（500 mg/6 mL）

依次加 10 mL 甲醇，10 mL 水，弃去流出液；取 5.0 mL 样品上样，以约 3 mL/min（约 1 滴/秒）的流速通过 C18 小柱，接收上样流出液¹，待用下述 SHIMSEN Styra HLB 小柱净化；抽干小柱 15 min；10 mL 乙腈-乙酸乙酯混合溶液（1：4）洗脱，收集洗脱液¹。净化流程图见图 1：

甲胺磷、氧化乐果和乙酰甲胺磷的净化：SHIMSEN Styra HLB (500 mg/6 mL)

依次加 10 mL 甲醇，10 mL 水，弃去流出液；取上述上样流出液¹上样，以约 3 mL/min (约 1 滴/秒) 的流速通过 HLB 小柱，弃去流出液；抽干小柱 15 min；10 mL 甲醇洗脱，收集洗脱液²。合并上述洗脱液¹和洗脱液²，减压浓缩至近干，用乙腈-水混合溶液 (1: 1) 定容至 5.0 ml。经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后，取 1.0 mL 滤液于棕色样品瓶中，加入 10.0 μL 内标使用液，混匀，供 LC-MS/MS 分析。

净化流程图见图 2：

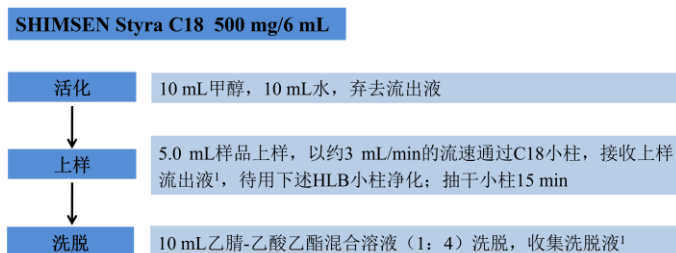


图 1 辛硫磷净化流程图

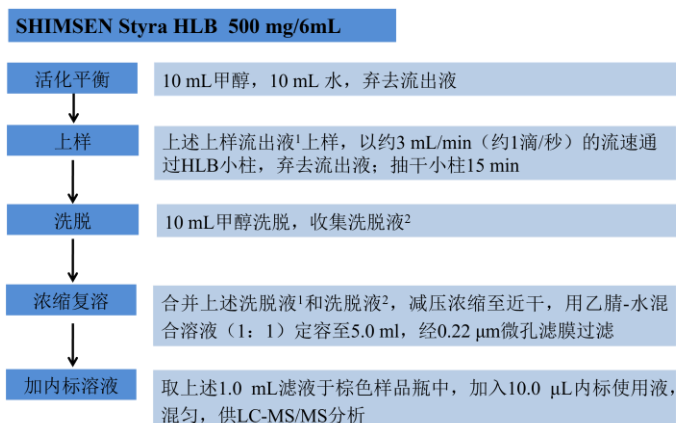
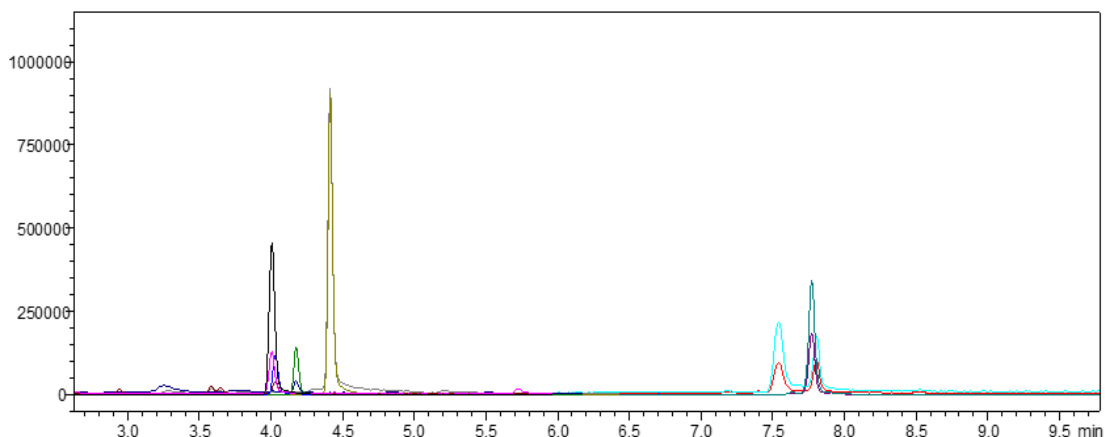


图 2 甲胺磷、氧化乐果和乙酰甲胺磷净化流程图

2. 实验结果及讨论

2.1 标准品的 MRM 色谱图



水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷标准品 MRM 谱图（浓度：2 ng/mL）

2.2 水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将水空白样品进行 2.0 $\mu\text{g/L}$ 加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 71.91%-117.12%，RSD 为 2.22%-7.54%，回收率高，重现性好。各化合物回收率及 RSD 数据见下表：

序号	化合物	添加水平 (2.0 $\mu\text{g/L}$, n=3)	
		平均回收率	RSD
1	甲胺磷	103.69%	3.35%
2	乙酰甲胺磷	90.59%	7.07%
3	氧化乐果	103.14%	2.22%
4	辛硫磷	71.91%	7.54%

3. 结论

本文建立了水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷残留量测定的方法。参照国标 HJ 1183-2021 方法，采用岛津 SHIMSEN Styra C18 以及 SHIMSEN Styra HLB 固相萃取小柱对水进行净化，Shim-pack Velox Biphenyl 色谱柱进行分离，采用岛津液相色谱-质谱联用仪 LCMS-8060NX 进行检测分析。对水空白样品进行 2.0 $\mu\text{g/L}$ 加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 71.91%-103.69%，RSD 为 2.22%-7.54%，回收率高，重现性好。该方法可为水质中氧化乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、辛硫磷残留量的测定提供参考。