

采用气相色谱-质谱联用仪分析 生活饮用水中乙草胺残留量

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GCMS 1000按照GB 5750.9-2022《生活饮用水标准检验方法 第9部分: 农药指标 气相色谱-质谱法》征求意见稿对水样进行加标回收实验。实验结果表明, 在 $10\mu\text{g/L}$ - $250\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 大于0.990, 精密度为1.63%-10.3%, 水质的加标回收率为88.3%-107.2%, 检测限为 $0.01\mu\text{g/L}$ 。

关键词: 饮用水;乙草胺

乙草胺是一种在世界范围内广泛应用的除草剂, 也是目前我国使用量最大的除草剂之一。具有杀草谱广、效果突出、价格低廉和施用方便等优点。研究表明, 乙草胺具有明显的环境激素效应, 能够造成动物和人的蛋白质、DNA 损伤, 脂质过氧化, 对低等脊椎动物、浮游生物和中小型环节动物表现出较强的急性毒性, 对人体健康以及环境安全存在着较大的威胁。水专项全国调查数据显示, 乙草胺在我国主要水厂的检出率为61%。因此, GB 5749-2022 生活饮用水卫生标准将其列为新增检测指标之一。

本文参考 GB 5750.9-2022《生活饮用水标准检验方法 第9部分: 农药指标 气相色谱-质谱法》征求意见稿, 使用气相色谱-质谱联用仪检测水样中的乙草胺残留量, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足检测的需要。

1 材料和方法

1.1 试剂和材料

二氯甲烷 (CH_2Cl_2): 色谱纯;

甲醇 (CH_3OH): 色谱纯;

乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): 色谱纯;

乙草胺 ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$), 纯度 $\geq 97\%$;

乙草胺标准使用液: 用甲醇将标准溶液稀释成浓度为 1.0 mg/L 。将其至于聚四氟乙烯封口, 避光于 0°C - 4°C 保存。

1.2 仪器和设备

气相色谱质谱仪：禾信 GCMS 1000；

色谱柱：填料为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷，柱长 30m，色谱柱内径 0.25mm，膜厚 0.25 μ m；

全自动固相萃取仪；氮吹仪；

1.3 样品前处理

样品制备：取出水样放置室温；

固相萃取柱的活化与除杂：固相萃取柱依次用 5mL 氯甲烷、5mL 乙酸乙酯以 3mL/min 的流速缓慢过柱，加压或抽真空尽量让溶剂流干(约半分钟)；再依次用 10mL 甲醇、10ml 纯水过柱活化，此过程不能让吸附剂暴露在空气中。上样吸附：准确量取 500mL 水样，以约 15mL/min 的流速过固相萃取柱。脱水干燥：用氮吹或真空抽吸固相萃取柱至干，以去除水分。洗脱：将 3mL 乙酸乙酯加入固相萃取柱，稍作静置，以大约 3mL/min 的流速缓慢收集洗脱液。洗脱液浓缩与测定：在室温下用氮气将洗脱液浓缩至 1.0mL，待测。

1.4 仪器条件

仪器条件设置如表 1

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	220°C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5ms (30m×0.25mm×0.25 μ m)
	升温程序	起始温度100°C，保持1min，以20°C/min升至200°C，保持3min； 20°C/min升至260°C，保持5min；再以20°C/min升至280°C，保持3min
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min 恒流模式
质谱	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	230°C
	接口温度	280°C
	检测器电压	1300V
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	16min
	采集模式	SIM

2 结果与结论

2.1 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图1, 乙草胺加标浓度为250 $\mu\text{g/L}$ 。保留时间以及特征离子信息见表2。

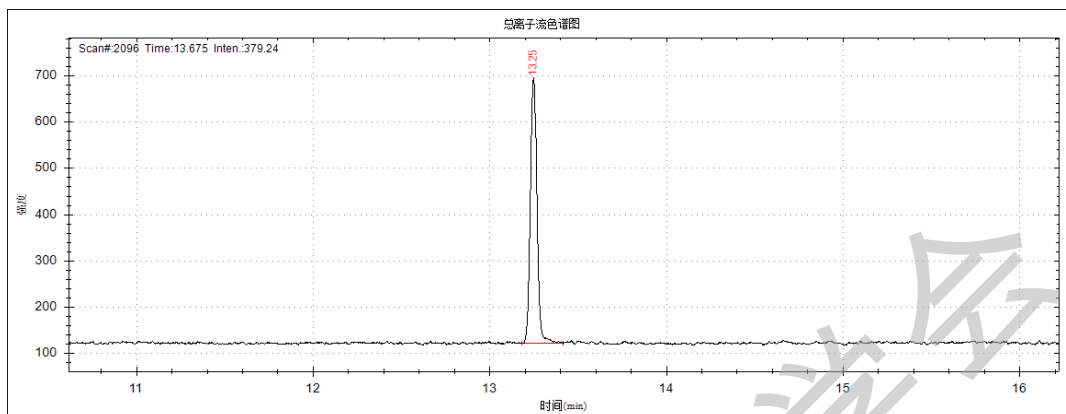


图1 乙草胺总离子流图

表2 乙草胺保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子m/z	定性离子m/z
1	乙草胺	34256-82-1	13.25	146	174, 162

2.2 标准曲线

取浓度为乙草胺标准使用液10 μL 、25 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL 、250 μL 用乙酸乙酯定容至1mL, 配制成乙草胺量浓度分别为10 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$ 、200 $\mu\text{g/L}$ 、250 $\mu\text{g/L}$ 系列标准溶液, 各取1 μL 经气相色谱-质谱联用仪分析, 线性相关系数 $R^2=0.9966$ 。

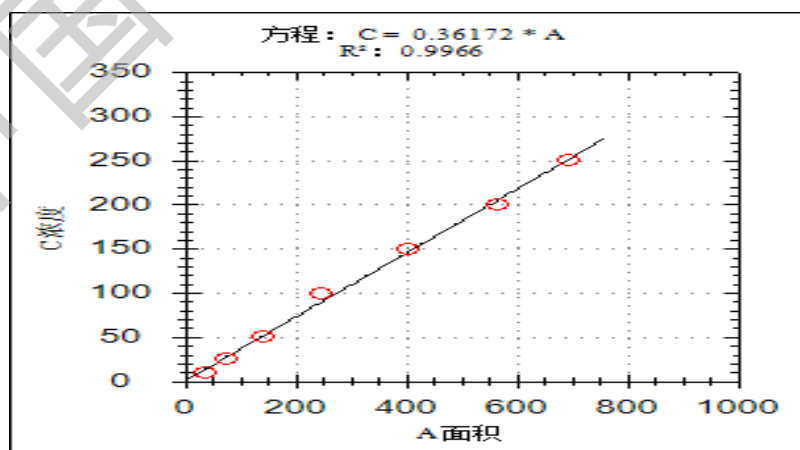


图2 乙草胺标准曲线图

2.3 加标回收实验

1) 精密度

分别对 500 mL 水样进行加标实验，最终浓缩定容后加标浓度为 10 μ g/L、150 μ g/L、250 μ g/L 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 3。乙草胺浓度为 10 μ g/L 的相对标准偏差 (RSD) 为 10.3% 范围内，浓度为 150 μ g/L 和 250 μ g/L 时，RSD 分别为 4.2% 和 1.6%。

表3 加标精密度

序号	化合物	目标物加标浓度 (μ g/L)		
		10	150	250
1	乙草胺	10.3%	4.2%	1.6%

2) 准确度

分析 500mL 水样加标（最终定容后加标浓度为 10 μ g/L、150 μ g/L、250 μ g/L），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 4。加标浓度为 10 μ g/L、150 μ g/L 和 250 μ g/L 水样基质的回收率分别为 107.2%、101.6%、88.3%。

表4 水样加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (μ g/L)		
		10	150	250
1	乙草胺	107.2%	101.6%	88.3%

3) 检出限

方法 GB 5750.9-2022《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标 气相色谱-质谱法》征求意见稿对 500mL 水样进行前处理，并最终定容至 1mL。测定平行加标样品 7 次，计算标准偏差 (SD)，根据方法检出限 $MDL=t(n-1, 0.99) \times SD$ 计算各目标化合物的方法检出限。计算可知，乙草胺检出限为 0.01 μ g/L。

2.4 结论

本文依据 GB 5750.9-2022《生活饮用水标准检验方法 第 9 部分：农药指标 气相色谱-质谱法》征求意见稿，采用禾信 GCMS 1000 对水样进行加标回收实验，结果显示乙草胺的线性相关系数 R^2 大于 0.990；RSD 在 1.6%-10.3% 范围；水样乙草胺的加标回收率在 88.3%-107.2% 范围；检测限为 0.01 μ g/L 范围。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，满足检测需求。

参考文献

- [1] 《生活饮用水标准检验方法 第9部分：农药指标 气相色谱-质谱法》

中国仪器仪表学会