

DB34

安徽省地方标准

DB34/T 3916—2021

环境水样中极性农药的测定 超高效液相色谱-串联质谱法

Determination of polar pesticides in environmental water samples
——UPLC-MS/MS

地方标准信息服务平台

2021-06-08 发布

2021-07-08 实施

安徽省市场监督管理局 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由安徽省生态环境监测中心提出。

本文件由安徽省化学工业标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：安徽省生态环境监测中心、安徽省产品质量监督检验研究院。

本文件主要起草人：张付海、赵彬、童宁、姚帮本、唐晓菲、张敏、郭佳佳、胡雅琴、王鑫、戴杰、田丙正、杨晓冉、徐冬梅、朱超、陈晋、王琴敏、汪琳、朱琦、钟银飞、王浩、张开宇、乔东晴、崔蓓蓓、庄琼、卫志东、王金伟。

地方标准信息服务平台

环境水样中极性农药的测定 超高效液相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了环境水样中 30 种极性农药含量的超高效液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于地表水、地下水和工业废水等环境水样中 30 种极性农药的测定。

当取样量为 500 mL，最终定容体积为 0.5 mL，方法检出限为 0.2 ng/L~5 ng/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

水中极性类农药化合物采用固相萃取法进行富集、净化，用超高效液相色谱-串联质谱法（UPLC-MS/MS）进行检测，根据保留时间和特征离子峰定性，外标法定量。

5 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 乙腈（ C_2H_5N ）：农残级。

5.2 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）：农残级。

5.3 甲醇（ CH_3O ）：色谱纯。

5.4 甲酸（ CH_2O_2 ）：色谱纯。

5.5 盐酸（HCl）： ρ （HCl）=1.19 g/mL 优级纯。

5.6 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

5.7 乙腈（4+1）溶液：用乙腈（5.1）和实验用水按体积比 4:1 配制

5.8 盐酸（1+1）溶液：用盐酸（5.5）和实验用水按体积比 1:1 配制。

5.9 氢氧化钠溶液： ρ （NaOH）= 0.05 g/mL。取 50 g 氢氧化钠（5.6）溶于少量水中，稀释至 1 L。

5.10 无水硫酸镁（ $MgSO_4$ ）：优级纯。在 400℃ 下灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.11 抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$)。

5.12 固相萃取柱：填料为二乙烯苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物 (HLB) 或同等柱效的萃取柱，规格为 6 mL/500 mg。

5.13 极性农药标准贮备液： $\rho=100$ mg/L

——可用标准物质配制，标准物质纯度 $\geq 99.5\%$ ，用甲醇 (5.3) 溶解，在 -10°C 以下冷冻、避光保存。

——也可直接购买有证标准溶液，参照制造商的产品说明书保存。

5.14 极性农药标准使用液： $\rho=10.0$ mg/L

——吸取适量极性农药的标准贮备液 (5.13)，用甲醇 (5.3) 稀释，配制成极性农药质量浓度为 10.0 mg/L，在 -10°C 以下冷冻、避光保存。

——可保存 3 个月。

5.15 有机滤膜：0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜或其它等效滤膜

5.16 氮气 (N_2)：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 超高效液相色谱-质谱/质谱仪：配有电喷雾离子源 (ESI)。

6.2 采样瓶：1 L 具塞棕色磨口玻璃瓶。

6.3 微量注射器：10 μL 、20 μL 、50 μL 和 100 μL 。

6.4 氮吹仪。

6.5 旋转蒸发仪。

6.6 固相萃取装置：流速可调。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品的采集、保存和制备

7.1 样品的采集和保存

按 HJ/T 91、HJ 91.1 和 HJ 164 的相关规定进行水样的采集和保存。用采样瓶 (6.2) 采集样品，用盐酸溶液 (5.8) 和氢氧化钠溶液 (5.9) 调 pH 值到 5~6，若水中有余氯存在，要在每升水中加入 0.5 g 抗坏血酸 (5.11) 除氯。样品采集后应于 4°C 以下避光冷藏，在 2 天内完成萃取。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

先依次用 5 mL 甲醇 (5.3)、5 mL 水清洗平衡活化固相萃取柱 (5.11)。量取 500 mL 水样，加入 10 mL 甲醇 (5.3) 混匀。水样通过活化后固相萃取柱 (5.12) 的流速为 $8\text{ mL/min} \pm 1\text{ mL/min}$ ，水样富集后，用氮气 (5.15) 干燥固相萃取柱 (5.12)。再用 12 mL 乙腈溶液 (5.7) 洗脱富集后的小柱，收集洗脱液，待浓缩。

7.2.2 浓缩

用浓缩装置 (6.4 或 6.5) 浓缩萃取液 (7.2.1) 至近干，然后用流动相初始梯度溶液定容至 0.50 mL，过 0.22 μm 滤膜待测。

注：萃取洗脱液如果不能及时进行测定，应在 4°C 下避光保存，7 天内完成分析。

7.2.3 空白试样的制备

用实验用水代替实际样品，按与试样制备（7.2）相同步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考分析条件

8.1.1 液相色谱参考条件

液相色谱参考条件包括：

- a) 色谱柱：C18，100 mm×2.1 mm，1.7 μm 或相当者；
- b) 样品室温度：10℃；柱温箱温度：40℃；
- c) 进样量：10 μL ；
- d) 流动相 A：乙腈，流动相 B：0.1%甲酸-水。采用线性梯度洗脱及流速条件，见表 1。

表1 液相色谱线性梯度洗脱条件

时间 / (min)	乙腈 / (%)	0.1%甲酸-水 / (%)	流速 / (mL/min)
0	25	75	0.40
1.00	25	75	0.40
4.00	40	60	0.40
6.00	40	60	0.40
9.00	60	40	0.40
10.00	95	5	0.40
11.00	95	5	0.40
11.10	25	75	0.40
12.50	25	75	0.40

8.1.2 串联质谱参考条件

采用电喷雾离子源（ESI）正离子、负离子同时监测模式进行检测，监测模式为多级反应监测模式（MRM）。30 种极性农药的 MRM 图谱见附录B。喷射电压 1.5 kV，源温度 150℃，脱溶剂气温度为 450℃，流量为 800 L/h，锥孔气流速为 150 L/h，锥孔电压和碰撞能分析条件见附录C。

8.2 校准曲线的绘制

使用流动相初始比例，将 30 种极性农药的标准物质（5.14）逐级稀释得到 5 个级别的浓度（参考浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.00 $\mu\text{g/L}$ 、50.00 $\mu\text{g/L}$ ）的标准工作液，浓度由低到高进样检测，以定量离子峰面积—浓度作图，得到标准曲线回归方程。

8.3 试样测定

待测试样（7.2.2）与绘制标准曲线相同的条件进行测定。若试样中目标物浓度超出校准曲线范围，需稀释后重新测定。

8.4 空白试验

空白试样（7.2.3）按照与试样相同的条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

按照上述条件测定试样和标准工作溶液，如果试样中的质量色谱峰保留时间与标准工作溶液一致（变化范围 $\pm 2.5\%$ 之内）；样品中目标化合物的两个子离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表2 的规定，则可定性判定该目标物。

表2 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度 R	$R > 50\%$	$20\% < R \leq 50\%$	$10\% < R \leq 20\%$	$R \leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

9.2 定量分析

样品中目标化合物的质量浓度按公式(1) 计算，

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——样品中目标化合物的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_1 ——由标准曲线得到的试样中目标化合物的质量浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V_1 ——定容后体积，单位为毫升（ mL ）；

V ——水样体积，单位为毫升（ mL ）；

f ——稀释倍数。

9.3 结果表示

当测定结果大于等于 $1.00\mu\text{g/L}$ 时，数据保留三位有效数字；当结果小于 $1.00\mu\text{g/L}$ 时，数据保留小数点后两位。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

采集样品时每批至少采集一个全程序空白样品，分析样品时每批样品至少做一个实验室空白，所有空白测试结果中的目标化合物浓度应小于方法检出限。

10.2 平行样测定

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品）需分析一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应控制在 30% 以内。

10.3 加标回收率测定

每批样品应进行至少 10% 的样品加标回收率测定，加标回收率应在 50%~140% 以内。

10.4 校准

标准曲线的相关系数应不小于 0.995。每测定 20 个样品测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，测定值与该点初始浓度的相对误差应小于等于 20%。

地方标准信息服务平台

附录 A

(规范性)

方法的检出限和测定下限

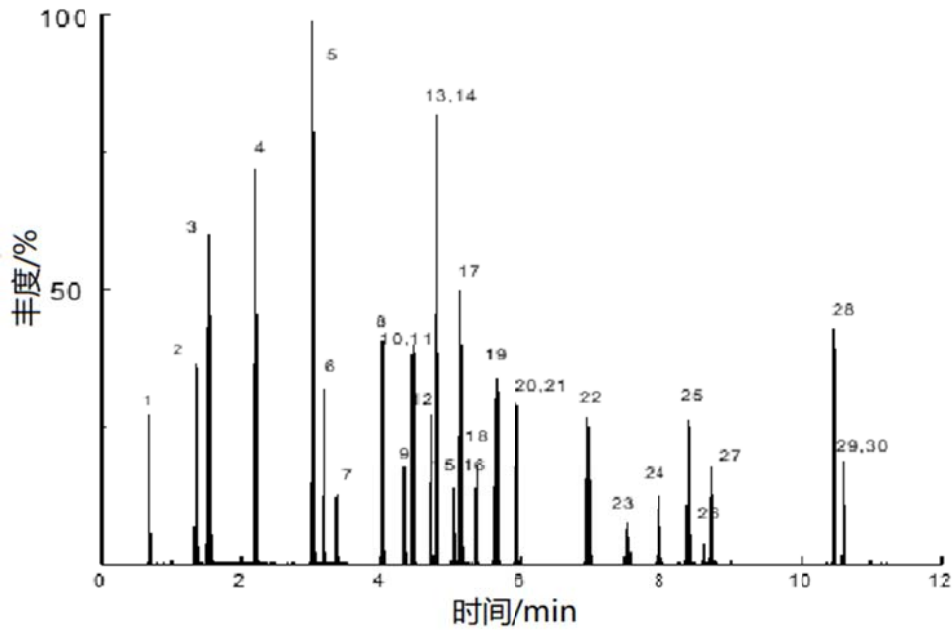
表A.1 给出了 30 种极性农药的 MRM 模式下的检出限和测定下限。

表A.1 方法的检出限和测定下限

名称	英文名称	CAS号	分子式	检出限 ng/L	测定下限 ng/L
吡蚜酮	Pymetrozine	123312-89-0	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	2	8
灭多威肟	Methomyl-oxime	13749-94-5	C ₉ H ₇ NOS	0.2	0.8
灭多威	Methomyl	16752-77-5	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₃	0.2	0.8
多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	0.1	0.4
3-羟基克百威	3-Hydroxy carbofuran	16655-82-6	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	0.2	0.8
抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	0.2	0.8
乐果	Dimethoate	60-51-5	C ₈ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	0.2	0.8
涕灭威	Aldicarb	116-06-3	C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	0.2	0.8
速灭威	Metolcarb	1129-41-5	C ₉ H ₁₁ NO ₂	1	4
敌敌畏	DDVP	62-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	1	4
甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	5	20
残杀威	Propoxur (Baygon)	114-26-1	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	0.2	0.8
恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	0.2	0.8
克百威	Carbofuran	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	0.2	0.8
甲萘威	Carbaryl	63-25-2	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	1	4
莠去津	Atrazine	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	0.1	0.4
混杀威	2,3,5-Trimethacarb	2655-15-4	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	0.2	0.8
异丙威	Isoproc carb	2631-40-5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	0.4	1.6
氯灭杀威	Carbanolate (Banol)	671-04-5	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₂	1	4
仲丁威	Fenobucarb (Baycarb)	3766-81-2	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	0.2	0.8
灭虫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	1	4
猛杀威	Promecarb	2631-37-0	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	0.2	0.8
三唑酮	Triadimefon	43121-43-3	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	0.2	0.8
戊唑醇	Tebuconazole	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	0.2	0.8
马拉硫磷	Malathion	121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	1	4
己唑醇	Hexaconazole	79983-71-4	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	0.2	0.8
毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	C ₈ H ₁₁ Cl ₃ N ₃ PS	0.2	0.8
噻螨酮	Hexythiazox	78587-05-0	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	0.2	0.8
2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	2	8
氟啶胺	Fluazinam	79622-59-6	C ₁₃ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄	0.2	0.8

附 录 B
(资料性)
30 种极性农药的 MRM 谱图

图B.1 给出了 30 种极性农药的 MRM 质谱图。



标引序号说明：
1——吡蚜酮；2——灭多威肟；3——多菌灵；4——灭多威；5——3-羟基克百威；
6——抗蚜威；7——乐果；8——涕灭威；9——速灭威；10——敌敌畏；
11——甲基对硫磷；12——残杀威；13——恶虫威；14——克百威；15——甲萘威；
16——莠去津（阿特拉津）；17——2，4-二氯苯氧乙酸；18——混杀威；19——异丙威；
20——氯灭威；21——仲丁威；22——灭虫威；23——猛杀威；24——三唑酮；25——戊唑醇；
26——马拉硫磷；27——己唑醇；28——氟啶胺；29——噻螨酮；30——毒死蜱。

图B.1 30 种极性农药的 MRM 质谱图

附录 C

(资料性)

30 种极性农药的 MRM 质谱分析条件

表C.1 给出了 30 种极性农药的 MRM 质谱分析条件

表C.1 30 种极性农药的 MRM 质谱分析条件

名称	驻留时间 /s	电离模式	监测离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
吡蚜酮	0.03	(M+H) ⁺	218/105 ^a	28	20
			218/79	28	30
灭多威肟	0.03	(M+H) ⁺	106.2/88.1 ^a	17	5
			106.2/58.2	17	10
灭多威	0.03	(M+H) ⁺	163/88 ^a	20	8
			163/106	20	10
多菌灵	0.03	(M+H) ⁺	192.1/160.1 ^a	24	18
			192.1/132.1	24	28
3-羟基克百威	0.03	(M+H) ⁺	238/181 ^a	25	10
			238/163	25	16
抗蚜威	0.03	(M+H) ⁺	239.1/72 ^a	25	18
			239.1/182.1	25	15
乐果	0.03	(M+H) ⁺	230.1/125.1 ^a	12	20
			230.1/199.1	12	10
涕灭威	0.03	(M+Na) ⁺	213.1/89.1 ^a	19	16
			213.1/116.1	19	11
速灭威	0.03	(M+H) ⁺	166/109 ^a	11	12
			166/94.1	11	27
敌敌畏	0.03	(M+H) ⁺	222.9/109 ^a	23	22
			222.9/79	23	34
甲基对硫磷	0.03	(M+H) ⁺	264.2/109 ^a	30	22
			264.2/79	30	36
残杀威	0.03	(M+H) ⁺	210/111 ^a	12	16
			210/168	12	10
恶虫威	0.03	(M+H) ⁺	224.2/167.2 ^a	17	8
			224.2/109	17	18
克百威	0.03	(M+H) ⁺	222.3/165.1 ^a	25	16
			222.3/123.1	25	20
甲萘威	0.03	(M+H) ⁺	202/145 ^a	19	22
			202/127	19	28
莠去津	0.03	(M+H) ⁺	216.1/174.1 ^a	30	18
			216.1/96.1	30	23

表C.1 (续)

名称	驻留时间 /s	电离模式	监测离子对 (m/z)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
混杀威	0.03	(M+H) ⁺	194.1/137.1 ^a	13	12
			194.1/122.1	13	26
异丙威	0.03	(M+H) ⁺	194.2/95.1 ^a	15	14
			194.2/137.1	15	8
氯灭杀威	0.03	(M+H) ⁺	214.1/157.1 ^a	30	15
			214.1/121.1	30	20
仲丁威	0.03	(M+H) ⁺	208/94.9 ^a	13	14
			208/152	13	8
灭虫威	0.03	(M+H) ⁺	226/121 ^a	19	22
			226/169	19	10
猛杀威	0.03	(M+H) ⁺	208.1/151 ^a	17	9
			208.1/109	17	15
三唑酮	0.03	(M+H) ⁺	294.1/69.3 ^a	22	20
			294.1/197.2	22	15
戊唑醇	0.03	(M+H) ⁺	308/70.1 ^a	31	22
			308/125	31	40
马拉硫磷	0.03	(M+H) ⁺	331/127 ^a	12	12
			331/99	12	24
己唑醇	0.03	(M+H) ⁺	314/70.1 ^a	31	22
			314/159	31	28
毒死蜱	0.03	(M+H) ⁺	349.9/97 ^a	27	32
			349.9/198	27	20
噻螨酮	0.03	(M+H) ⁺	353/168.1 ^a	21	26
			353/228.1	21	14
2,4-二氯苯氧乙酸	0.03	(M-H) ⁻	218.9/161 ^a	-20	10
			218.9/125	-20	15
氟啶胺	0.03	(M-H) ⁻	462.9/415.9 ^a	-30	20
			462.9/398	-30	25