

doi: 10.12452/j.fxcxb.26050904

在线固相萃取-液相色谱-三重四极杆质谱法同时测定饮用水中28种农药残留

林 顶^{1,2,3,4}, 杨天福^{1,2,3,4}, 朱丽红^{1,2,3,4}, 王学成^{1,2,3,4},
李 静^{1,2,3,4}, 周晓华^{1,2,3,4*}

(1. 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 2. 云南省三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650051; 3. 云南省矿产资源勘查与综合利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650217; 4. 云南省地质矿产勘查开发局中心实验室, 云南 昆明 650217)

摘要: 建立了同时检测饮用水中28种农药残留的在线固相萃取-液相色谱-三重四极杆质谱(Online-SPE-LC-MS/MS)联用法。基于吸附机理对比了HLB、C₁₈、WAX 3种固相萃取柱, 确定HLB柱为最佳萃取柱。通过单因素实验优化萃取参数, 确定萃取条件为: 水样 pH 5.0、上样体积 10 mL、上样流速 2 mL/min, 采用 90% 乙腈-2 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸水溶液以 0.2 mL/min 流速洗脱。方法学验证结果表明: 28 种目标物在 0.025~10 µg/L 范围内线性关系良好($r \geq 0.9979$), 方法检出限和定量下限分别为 0.003~0.010 µg/L、0.012~0.040 µg/L。3 个加标水平下的回收率为 80.3%~114%, 相对标准偏差为 1.4%~14%。将该方法应用于 20 份饮用水样品检测, 结果显示乙酰甲胺磷、灭草松、2, 4-滴、乙草胺、氯虫苯甲酰胺的检出浓度相对较高, 其余目标物的检出浓度较低。该方法灵敏、准确, 适用于生活饮用水中 28 种农药残留的同时分析。

关键词: 在线固相萃取; 液相色谱-三重四极杆质谱; 饮用水; 农药残留; 多残留检测

中图分类号: O657.7; X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-0001-08

Simultaneous Detection of 28 Pesticide Residues in Drinking Water Using Online Solid-phase Extraction-Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

LIN Ding^{1,2,3,4}, YANG Tian-fu^{1,2,3,4}, ZHU Li-hong^{1,2,3,4}, WANG Xue-cheng^{1,2,3,4},
LI Jing^{1,2,3,4}, ZHOU Xiao-hua^{1,2,3,4*}

(1. Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization Ministry of Natural Resources, Kunming 650051, China; 2. Yunnan Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resources Exploration and Utilization, Kunming 650051, China; 3. Yunnan Engineering Research Center of Exploration and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Kunming 650217, China; 4. Yunnan Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development Center Laboratory, Kunming 650217, China)

Abstract: Online solid-phase extraction-liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry was established to simultaneously determine 28 pesticide residues in drinking water. Three solid-phase extraction cartridges, namely, hydrophilic-lipophilic balance (HLB), C₁₈, and weak anion exchange (WAX), were compared based on adsorption mechanisms, and HLB was identified as the best extraction cartridge. Extraction parameters were optimized via single-factor experiments, and the optimal conditions were determined as follows: water sample pH: 5.0, sample loading volume: 10 mL, sample loading flow rate: 2 mL/min, and elution with 90% acetonitrile-2 mmol/L ammonium acetate-0.1% formic acid solution at a flow rate of 0.2 mL/min. The methodological validation results showed that the 28 target compounds exhibited good linearity within the range of 0.025–10 µg/L ($r \geq 0.9979$), with the limits of detection and quantification being 0.003–0.010 µg/L and 0.012–0.040 µg/L, respectively. Recoveries at three spiked levels ranged from 80.3% to 114%, with relative standard deviations of 1.4%–14%. The method was applied to analyze 20 drinking water sam-

收稿日期: 2026-05-09; 修回日期: 2026-06-09

* 通讯作者: 周晓华, 高级工程师, 研究方向: 地质实验测试及质量管理, E-mail: 778395362@qq.com

ples. Acephate, bentazone, 2, 4-D, acetochlor, and chlorantraniliprole were detected at relatively high concentrations, whereas the other target analytes were observed at low concentrations. This sensitive and accurate method is suitable for the simultaneous analysis of 28 pesticide residues in drinking water.

Key words: online solid-phase extraction; liquid chromatography–triple quadrupole mass spectrometry; drinking water; pesticide residues; multiresidue determination

农药是农业稳产增产的必要材料,其大量使用带来的环境残留问题备受关注。农药在田间施用后,可通过地表径流、土壤渗透、大气干湿沉降等途径进入水体环境,对饮用水安全构成潜在威胁^[1]。研究表明,即使痕量水平的农药残留也可能通过长期暴露对人体健康产生不利影响^[2],部分农药具有内分泌干扰效应、神经毒性或潜在致癌性。结合研究区域周边农业种植结构特征及前期农药污染专项调查的筛查结果,有机磷类、氨基甲酸酯类、三嗪类、酰胺类、苯氧羧酸类、氯酚类、拟除虫菊酯类及氯苯脲类在内的 8 类 28 种农药为当地广泛使用的品种,且多数指标在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749–2022)^[3]中有限量要求,前期预调查也显示该类农药在当地饮用水中已有不同程度检出,是当地饮用水安全监管的重点关注对象。因此,系统开展饮用水中以上 8 类农药的污染特征与风险研究,对保障水环境质量、生态安全及人群健康具有重要的科学与现实意义,建立同时监测水环境中多类别农药残留的高效、灵敏分析方法已成为当前的迫切需求。

饮用水中的农药残留具有痕量、种类多、极性跨度大等特点,这是该类分析检测方法的核心难点^[4]。传统液液萃取前处理方法操作繁琐、有机溶剂消耗量大,且难以实现多类别农药的同步提取^[5–7]。固相萃取技术因溶剂消耗少、富集倍数高、操作简便等优势,已成为水样前处理的主流技术^[8–10]。离线固相萃取虽应用广泛,但人工操作环节多,易引入人为误差,方法重现性欠佳^[11–14]。在线固相萃取(Online–SPE)可实现集样品富集、净化与色谱检测的一体化在线分析,兼具高富集倍数、低人为误差、高自动化的优势,是当前水体痕量有机物检测的主流前处理技术^[15–17]。然而,目前针对上述多类别农药的同时测定方法仍有待完善,不同类别农药的理化性质差异显著,尤其是极性、酸碱性、水溶性等参数跨度较大,这对固相萃取填料的选择和萃取条件的优化提出了挑战^[18–21]。现有研究中,部分方法覆盖上百种目标物^[4, 18–19],虽检测范围广,但多侧重于有机磷类或其中某一类别的检测,或分析周期较长,难以适配日常多类别同时、批量监测需求;部分研究仅针对少数几类农药,无法全面反映区域复合污染特征;多污染物同步检测方法还存在前处理条件妥协、检测灵敏度不足的问题^[21–23],针对这 8 类农药的精准高效检测方法仍有待完善。

本研究选取上述 8 类 28 种典型农药为目标物,建立了饮用水中 28 种农药残留的同步检测方法。相较于已有研究,本方法实现了所有目标物的高效萃取与分离,分析周期仅 17 min,检出限低至 0.003~0.010 $\mu\text{g/L}$,有效解决了多类别农药极性跨度大带来的前处理适配难题,具备自动化程度高、重现性好、灵敏度高的优势,可为流域饮用水的农药污染监测与健康风险评估提供可靠的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

Triple Quad 5500+超高效液相色谱–三重四极杆质谱仪(UPLC–MS/MS,美国 AB Sciex 公司);全自动在线固相萃取平台(广州智达实验科技有限公司)。

在线 SPE 柱: HLB 柱(2.1 mm×30 mm, 30 μm)、Oasis® WAX Online column(2.1 mm×20 mm, 30 μm)、C₁₈ 柱(2.1 mm×20 mm, 30 μm)(均为广州智达实验科技有限公司产品)。分析柱: Kinetex C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm)(美国 Phenomenex 公司)。0.22 μm 聚醚砜滤膜(美国 Agilent 公司)。

标准品: 苯基尿素类农药混合标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$): 包括甲氧隆、敌草隆、氯虫苯甲酰胺、利谷隆、除虫脲、杀铃脲、氟铃脲、氟丙氧脲、氟苯脲、氟虫脲、氟啶脲 11 种化合物; 5 种农药混合标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$): 包括灭草松、克百威、2, 4-滴、莠去津、五氯苯酚; 6 种有机磷混标溶液(100 $\mu\text{g/mL}$): 包括敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷; 西草净、乙草胺、毒死蜱、溴氰菊酯、乙酰甲胺磷、涕灭威(1 000 $\mu\text{g/mL}$)。9 种同位素内标物(均为 100 $\mu\text{g/mL}$): 包括乙酰甲

胺磷-D₆、灭草松-D₇、2, 4-滴-D₃、克百威-D₃、敌草隆-D₆、甲基对硫磷-D₆、乙草胺-D₁₁、毒死蜱-D₁₀、溴氰菊酯-D₅。上述标准品及内标物均购自上海安谱瑾世标准技术服务有限公司。

色谱纯甲醇(MeOH)、乙腈(ACN)为美国 ThermoFisher 产品; 色谱纯甲酸、乙酸铵购自上海麦克林生化科技有限公司; 分析纯 L-抗坏血酸购自上海麦克林生化科技有限公司; 优级纯磷酸、氢氧化钠购自科密欧化学试剂厂; 实验用水为屈臣氏 105 °C 重蒸水。

移取适量混标、单标溶液, 用甲醇逐级稀释, 配制成各目标物质量浓度为 1 μg/mL 的混合标准储备液; 同法配制 1 μg/mL 的混合内标储备液, 于 4 °C 下避光保存。临用前, 取恢复至室温的混合标准储备液, 用水逐级稀释, 配制成质量浓度为 0.025、0.050、0.250、0.500、2.50、5.00、10.0 μg/L 的系列标准工作溶液; 向该系列溶液中加入 0.05 mL 1% 抗坏血酸溶液, 用 20% 磷酸溶液调节 pH 至 5.0, 用水定容至 100 mL, 待分析。

1.2 样品采集

按照《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》(GB/T 5750.2-2023)^[3]的要求, 采集云南省昆明市某集镇水厂的 20 份饮用水样品, 每份取 100 mL 水样置于棕色玻璃瓶中, 立即加入 0.05 mL 1% 抗坏血酸溶液, 并用 20% 磷酸溶液或 5 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.0, 于 4 °C 密封避光保存, 24 h 内完成分析。

1.3 样品预处理

分析前, 将标准工作溶液与实际样品置于室温下平衡 30 min, 充分摇匀后, 准确移取 20 mL 样品溶液, 加入 10 μL 1 μg/mL 混合内标储备溶液, 涡旋混匀 2 min, 经 0.22 μm 聚醚砜滤膜过滤后进行分析。

1.4 仪器条件

Online-SPE 柱为 HLB 柱(2.1 mm×30 mm, 30 μm), 流动相为 2 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸水溶液(A)和 ACN(B), 洗针液为甲醇-乙腈-异丙醇(1:1:1, 体积比)和纯水; 进样针规格 20 000 μL, 样品上样体积 10 000 μL; 取样速度 50 μL·s⁻¹, 进样速度 200 μL·s⁻¹。梯度洗脱程序: 0.00~5.5 min, 0% B, 流速 2 mL/min(上样阶段); 5.5~5.8 min, 0% B, 流速 0.01 mL/min(柱切换平衡阶段); 5.8~6.0 min, 0%~90% B, 流速 0.1 mL/min, 保持 6.0 min(目标物洗脱阶段); 12.0~12.2 min, 90% B, 流速 2 mL/min, 保持 1 min(萃取柱冲洗阶段); 13.2~14.5 min, 90%~0% B, 保持 2.5 min(萃取柱平衡阶段)。

液相色谱柱为 Luna® Omega C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 2.7 μm, 美国 Phenomenex 公司), 流动相为 0.1% 甲酸-水溶液(A)和 ACN(B), 梯度洗脱程序为 0~0.5 min, 20% B; 0.5~1.5 min, 20%~40% B; 1.5~6.5 min, 40%~95% B; 6.5~9.5 min, 95% B; 9.5~9.7 min, 95%~20% B; 9.7~12 min, 20% B。流速 0.3 mL/min, 柱箱 40 °C。

质谱条件: 采用电喷雾电离(ESI)源, 分别在正离子(ESI+)和负离子(ESI-)模式下进行检测, 扫描模式为多反应监测(MRM)。离子源参数设置如下: 喷射电压: 正离子模式 5.5 kV, 负离子模式 4.5 kV; 离子源温度 550 °C; 碰撞气压力 344.74 kPa; 气帘气压力 241.32 kPa; 辅助气压力 379.21 kPa。28 种目标农药及 9 种同位素内标的保留时间、定量离子对、定性离子对、去簇电压(DP)、碰撞能量(CE)见表 1。

表 1 农药及内标的保留时间、定量离子对、定性离子对、去簇电压和碰撞能量

Table 1 Retention times, quantification ions, confirmation ions, declustering potential(DP), and collision energy(CE) of pesticides and internal standard(ISTD)

No.	Analyte	Retention time/min	Quantification ion(m/z)	Confirmation ion(m/z)	DP/V	CE/eV
ISTD1	Acephat-D ₆ (乙酰甲胺磷-D ₆)	1.22	190.1/149.0	190.1/101.1	50	12, 30
1	Acephat(乙酰甲胺磷)	1.22	184.0/142.9	184.0/95.0	50	12, 30
ISTD2	Bentazone-D ₇ (灭草松-D ₇)	2.32	226.2/168.2	226.2/170.1	-40	-19, -19
2	Bentazone(灭草松)	2.32	239.2/132.1	239.2/197.2	-30	-20, -20
ISTD3	2, 4-D-D ₃ (2, 4-滴-D ₃)	2.67	222.0/164.0	222.0/166.0	-40	-20, -20
3	2, 4-D(2, 4-滴)	2.68	219.0/161.0	219.0/163.0	-40	-19, -19
4	Pentachloropaenol(五氯酚)	3.07	264.7/36.9	264.7/35.0	-70	-56, -61
5	Dimethoate(乐果)	3.30	230.0/199.0	230.0/125.0	56	13, 29
6	Metoxuron(甲氧隆)	3.51	227.0/212.0	227.0/168.0	-57	-17, -25

(续表 1)

No.	Analyte	Retention time/min	Quantification ion(<i>m/z</i>)	Confirmation ion(<i>m/z</i>)	DP/V	CE/eV
7	Aldicarb(涕灭威)	3.65	208.0/116.0	208.0/89.0	55	11, 14
8	Dichlorvos(敌敌畏)	3.80	221.0/109.0	221.0/127.0	70	23, 27
ISTD4	Carbofuran-D ₃ (克百威-D ₃)	4.07	225.1/165.3	225.1/123.1	70	16, 29
9	Carbofuran(克百威)	4.07	222.1/165.3	222.1/123.1	70	16, 29
10	Simetryn(西草净)	4.30	214.1/124.2	214.1/96.0	65	25, 32
11	Atrazine(莠去津)	4.37	216.1/174.0	216.1/104.0	85	23, 39
ISTD5	Diuron-D ₆ (敌草隆-D ₆)	4.53	236.9/192.0	236.9/156.0	-43	-25, -32
12	Diuron(敌草隆)	4.54	230.9/186.0	230.9/150.0	-45	-24, -32
13	Chlorantraniliprole(氯虫苯甲酰胺)	4.78	482.0/204.0	482.0/202.0	-36	-20, -27
14	Linuron(利谷隆)	5.09	246.8/159.8	246.8/231.9	-35	-16, -18
ISTD6	Parathion-methyl-D ₆ (甲基对硫磷-D ₆)	5.29	270.1/238.1	270.1/131.0	80	22, 32
15	Parathion-methyl(甲基对硫磷)	5.30	264.0/232.0	264.0/125.0	80	22, 32
16	Diflubenzuron(除虫脲)	5.47	308.9/288.9	308.9/156.0	-45	-9, -13
17	Malathion(马拉硫磷)	5.59	331.0/127.0	331.0/99.0	70	16, 32
ISTD7	Acetochlor-D ₁₁ (乙草胺-D ₁₁)	5.72	281.1/235.1	281.1/159.1	20	15, 15
18	Acetochlor(乙草胺)	5.72	270.1/224.1	270.1/148.1	20	15, 15
19	Triflumuron(杀铃脲)	5.96	356.8/154.3	356.8/84.1	-60	-18, -35
20	Parathion(对硫磷)	6.06	292.0/236.0	292.0/264.0	73	20, 15
21	Hexaflumuron(氟铃脲)	6.22	459.1/439.0	459.1/403.1	-40	-20, -20
22	Teflubenzuron(氟苯脲)	6.27	379.1/195.9	379.1/358.8	-35	-29, -9
23	Phorate(甲拌磷)	6.43	261.0/75.0	261.0/47.0	51	51, 53
24	Lufenuron(氟丙氧脲)	6.76	509.1/325.9	509.1/175.0	-45	-27, -50
25	Flufenoxuron(氟虫脲)	6.93	487.0/156.3	487.0/467.0	-45	-21, -9
ISTD8	Chlorpyrifos-D ₁₀ (毒死蜱-D ₁₀)	7.07	360.1/207.9	360.1/106.8	73	27, 45
26	Chlorpyrifos(毒死蜱)	7.07	350.0/198.0	350.0/97.0	75	28, 45
27	Chlorfluazuron(氟啶脲)	7.12	539.9/520.1	539.9/356.6	-60	-17, -30
ISTD9	Deltamethrin-D ₅ (溴氰菊酯-D ₅)	7.64	527.9/285.9	527.9/511.1	52	23, 16
28	Deltamethrin(溴氰菊酯)	7.64	523.0/281.0	523.0/506.0	55	23, 16

2 结果与讨论

2.1 Online-SPE 条件优化

通过空白饮用水加标(5.0 μg/L)回收实验,采用单因素变量法进行 Online-SPE 条件优化。设置 3 次平行实验,以所有目标物的平均加标回收率处于 80%~120%,相对标准偏差(RSD)≤10%作为参数筛选标准。

2.1.1 固相萃取柱吸附剂类型的选择 由表 2 可见,28 种目标农药极性差异较大,筛选合适的吸附剂对提升目标物的吸附效率至关重要。Online-SPE 柱的常用吸附剂为 HLB、C₁₈、WAX 等,本研究的多数目标物均含有烷基、芳香环等疏水官能团,兼有酰胺基、酯基、氨基、酚羟基等极性基团。C₁₈ 固相萃取柱的作用机制为反相疏水相互作用,对中等-弱极性的农药保留稳定;对强极性目标物的疏水作用不足,上样时易发生穿漏,保留效果较差。WAX 固相萃取柱的保留机制为疏水作用、 π - π 共轭,辅以弱氢键作用,对中等-弱极性目标物的保留效果与 HLB 接近,但对强极性物质的保留能力弱于 HLB。HLB 固相萃取柱核心为疏水作用、 π - π 共轭及氢键作用的协同保留机制,可覆盖 8 类全极性跨度的目标物,对弱极性目标物的保留效果优异,同时通过氢键作用可弥补强极性目标物的疏水性缺陷,无穿漏风险,是适配性最优的填料。实验结果显示,HLB 柱的平均加标回收率为 86.5%~108%,RSD 为 1.3%~9.2%;WAX 柱的平均加标回收率为 71.9%~115%,RSD 为 1.2%~17%;C₁₈ 柱的平均加标回收率为 78.7%~107%,RSD 为 1.3%~13%;因此确定最佳 Online-SPE 柱为 HLB 柱。

2.1.2 水样 pH 值的影响 因敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、对硫磷等有机磷农药在酸性、中性环境中较为稳定,在碱性环境中易分解。本研究考察了酸性、中性 pH 条件下的加标回收率(如图 1)。

结果显示, pH 值为 3.0、5.0、7.0 时 28 种农药的加标回收率分别为 86.2%~117%、90.9%~113%、83.3%~116%。pH 值为 5.0 时,所有目标物的加标回收率更接近 100%,因此确定最佳 pH 值为 5.0。

表 2 28 种农药的正辛醇-水分配系数(log*P*)值
Table 2 log*P* values of 28 pesticides

Analyte	log <i>P</i>	Analyte	log <i>P</i>	Analyte	log <i>P</i>
Acephat	-0.92	Atrazine	2.70	Hexaflumuron	5.14
Bentazone	-0.76	Diuron	2.68	Teflubenzuron	4.30
2, 4-D	2.81	Chlorantraniliprole	2.76	Phorate	3.56
Pentachloropaenol	3.08	Linuron	3.00	Lufenuron	5.12
Dimethoate	0.78	Parathion-methyl	3.02	Flufenoxuron	5.90
Metoxuron	1.52	Diflubenzuron	3.95	Chlorpyrifos	4.92
Aldicarb	1.15	Malathion	2.36	Chlorfluazuron	6.10
Dichlorvos	1.47	Acetochlor	4.14	Deltamethrin	6.40
Carbofuran	1.63	Triflumuron	4.66		
Simetryn	2.21	Parathion	3.81		

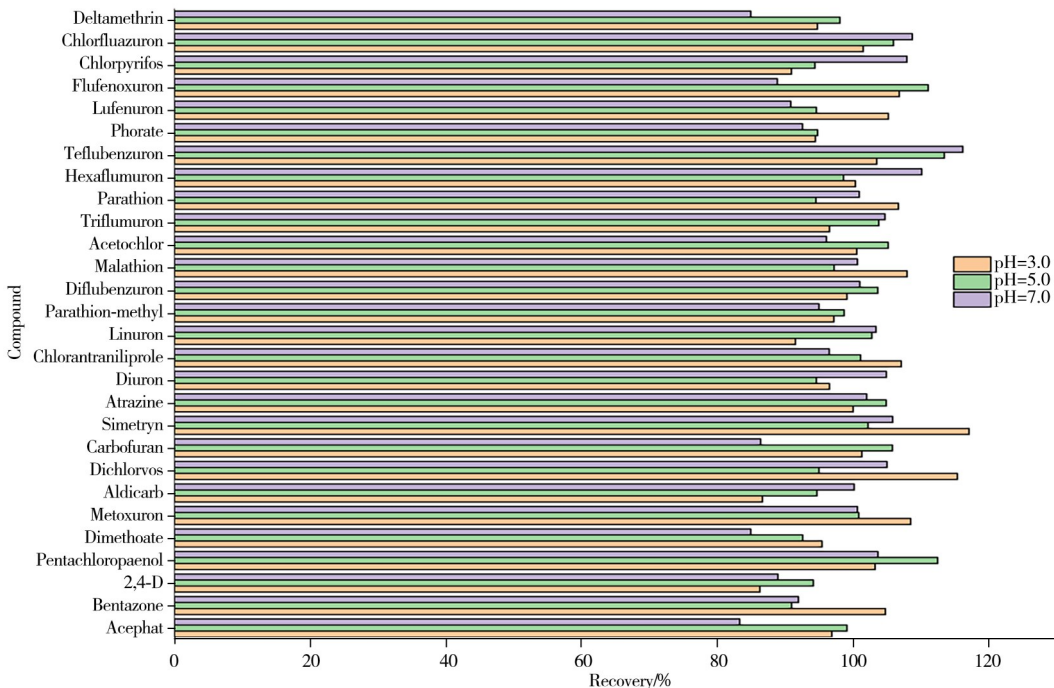


图 1 pH 值对 28 种农药加标回收率的影响
Fig. 1 Effect of pH value on spiked recoveries of 28 pesticides

2.1.3 上样体积与流速的选择 增加上样体积可提升目标物响应值，提高加标回收率，但上样体积过大则会增强基质效应；提高上样流速可减少目标物挥发、节省实验时间，但上样流速过快会导致目标物直接从吸附剂表面经过而未被吸附，造成加标回收率降低。本研究评估了上样体积为 5、10、15 mL 及上样流速为 1、2、3 mL 时 28 种农药的加标回收率。

结果显示，上样体积为 10 mL 时，所有目标物的加标回收率为 80.1%~111%，较 5 mL 和 15 mL 更接近 100%；当上样流速为 2 mL/min 时，所有目标物的加标回收率为 86.3%~113%，较 1 mL 和 3 mL 更接近 100%。因此确定最佳上样体积为 10 mL，上样流速为 2 mL/min。

2.1.4 淋洗溶液和洗脱溶液类型的选择 增加淋洗溶液中有有机相比比例有助于去除杂质，但过高极性的淋洗会导致目标物损失；在洗脱溶液中添加水相添加剂，可更精准地调控分析物与吸附剂间的相互作用力，使目标物更高效洗脱。本研究评估了纯水、5%乙腈水溶液、10%乙腈水溶液作为淋洗溶液及 90%乙腈-水溶液、90%乙腈-0.1%甲酸水溶液、90%乙腈-2 mmol/L 乙酸铵-0.1%甲酸水溶液作为洗脱溶液时目标物的回收率。

结果显示，当淋洗溶液中乙腈比例为 5% 时，目标物的加标回收率为 94.1%~115%，较纯水和 10% 乙腈水淋洗更接近 100%；以 90% 乙腈-水溶液、90% 乙腈-0.1% 甲酸溶液、90% 乙腈-2 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸水溶液洗脱时的加标回收率分别为 84.6%~123%、87.5%~111%、91.7%~105%。因此选择最佳淋洗溶液为 5% 乙腈水溶液，洗脱溶液为 90% 乙腈-2 mmol/L 乙酸铵-0.1% 甲酸水溶液。

2.2 液相色谱-串联质谱条件优化

2.2.1 液相色谱条件优化 碱性流动相虽能促进五氯酚去离子化,但会导致有机磷农药降解,因此,着重优化了以 0.1% 甲酸-水溶液、乙腈为流动相时的梯度洗脱程序,在“1.4”的色谱条件下 28 种农药可在 8 min 内全部出峰且实现良好分离。Online-SPE-LC-MS/MS 单个样品分析周期仅 17 min。

2.2.2 质谱条件优化 采用针泵进样模式对质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的各目标化合物标准溶液进行 Q1 全扫描模式分析,确定母离子后进行子离子碎裂扫描,筛选响应值高且稳定性良好的 2 个特征碎片离子,分别与母离子组成定量离子对和定性离子对。通过仪器参数优化功能确定各化合物的最佳去簇电压、碰撞能量等质谱参数,在“1.4”的质谱条件下 28 种农药及 9 种同位素内标物均获得良好的响应(如图 2)。

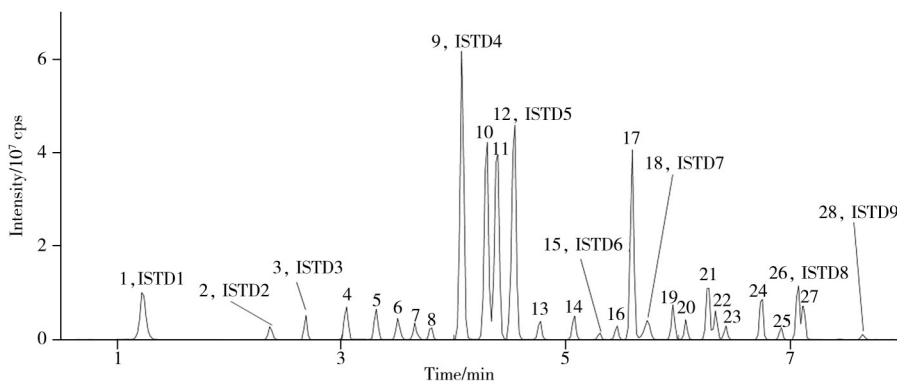


图 2 5 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of the mixed standard solution at 5 $\mu\text{g/L}$
peak numbers 1-28 and ISTD1-ISTD9 correspond to the same compounds as those in Table 1

2.3 方法学验证

2.3.1 线性相关性、检出限与定量下限 配制质量浓度为 0.025、0.050、0.25、0.50、2.5、5.0、10 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液系列,采用 Online-SPE-LC-MS/MS 进行测定。以目标物与对应内标物的质量浓度比值为横坐标(x),目标物与内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标(y),经最小二乘法拟合线性回归方程。方法检出限(LOD)按照公式 $\text{LOD} = t \times (n-1, 0.99) \times S$ 计算,其中 S 为 7 次平行测定 0.025 $\mu\text{g/L}$ 加标空白样品的标准偏差, t 为自由度为 $n-1$ 时 99% 置信度的 t 分布值;定量下限(LOQ)以 4 倍 LOD 进行计算。如表 3 所示,28 种目标物在 0.025~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r \geq 0.9979$);方法检出限为 0.003~0.010 $\mu\text{g/L}$,定量下限为 0.012~0.040 $\mu\text{g/L}$,均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中的限量要求,表明该方法线性范围宽,灵敏度高,可满足饮水中痕量农药残留的检测需求。

2.3.2 准确度和精密度 取空白生活饮用水样品,分别添加 0.025、2.5、10 $\mu\text{g/L}$ 3 个浓度水平的目标物混合标准溶液,每个浓度水平进行 7 次平行测定,以加标回收率评价方法准确度,以测定结果的 RSD 评价方法精密度。

结果显示:加标质量浓度为 0.025 $\mu\text{g/L}$ 时,28 种农药的加标回收率为 88.3%~114%,RSD 为 1.4%~13%;加标质量浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ 时,加标回收率为 83.5%~113%,RSD 为 2.9%~12%;加标质量浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 时,加标回收率为 80.3%~113%,RSD 为 1.8%~14%。本方法具有较高的准确度和精密度,能够满足实际饮水中 28 种农药的同时分析要求。

2.4 实际样品分析

采用本方法对 30 个实际饮用水(水源水)样品进行测定(如表 4),乙酰甲胺磷、灭草松、2,4-滴、乙草胺、氯虫苯甲酰胺的检出浓度较大,甲氧隆、涕灭威、克百威、莠去津、敌草隆、利谷隆、除虫脲、杀铃脲、氟铃脲、氟苯脲、甲拌磷、氟丙氧脲、氟虫脲、氟啶脲、毒死蜱、溴氰菊酯的检出浓度居中,五氯酚、乐果、敌敌畏、西草净、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷的检出浓度很小。高检出类农药使用广泛且迁移性强,中等检出类具有一定持久性,低检出类检出量小或因降解快、用量少,整体表明水源受农事活动影响,需关注复合暴露风险。

表3 28种农药的线性关系、检出限与定量下限
Table 3 Linear correlations, limits of detection, and limits of quantification of 28 pesticides

Analyte	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Correlation coefficient(<i>r</i>)	LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Acephat	0.025~10	0.999 6	0.006	0.024
Bentazone	0.025~10	0.998 8	0.010	0.040
2, 4-D	0.025~10	0.999 5	0.005	0.020
Pentachloropaenol	0.025~10	0.999 7	0.009	0.036
Dimethoate	0.025~10	0.999 6	0.006	0.024
Metoxuron	0.025~10	0.999 8	0.008	0.032
Aldicarb	0.025~10	0.997 9	0.007	0.028
Dichlorvos	0.025~10	0.999 9	0.006	0.024
Carbofuran	0.025~10	0.999 7	0.009	0.036
Simetryn	0.025~10	0.999 9	0.006	0.024
Atrazine	0.025~10	0.999 6	0.008	0.032
Diuron	0.025~10	0.999 6	0.003	0.012
Chlorantraniliprole	0.025~10	0.999 7	0.004	0.016
Linuron	0.025~10	0.999 6	0.005	0.020
Parathion-methyl	0.025~10	0.999 6	0.008	0.032
Diiflubenzuron	0.025~10	0.999 8	0.006	0.023
Malathion	0.025~10	0.999 9	0.006	0.024
Acetochlor	0.025~10	0.999 8	0.009	0.036
Triflumuron	0.025~10	0.999 3	0.003	0.012
Parathion	0.025~10	0.999 5	0.004	0.016
Hexaflumuron	0.025~10	0.999 5	0.006	0.024
Teflubenzuron	0.025~10	0.999 9	0.007	0.028
Phorate	0.025~10	0.999 4	0.004	0.016
Lufenuron	0.025~10	0.999 1	0.007	0.028
Flufenoxuron	0.025~10	0.999 1	0.009	0.036
Chlorpyrifos	0.025~10	0.999 6	0.008	0.032
Chlorfluazuron	0.025~10	0.999 2	0.006	0.024
Deltamethrin	0.025~10	0.998 9	0.008	0.032

表4 实际样品的检出浓度及检出率
Table 4 Detection concentrations and detection rates of actual samples

Analyte	Measured concentration range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Detection rate/%	Analyte	Measured concentration range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Detection rate/%
Acephat	0.044~6.655	100	Parathion-methyl	0.011~0.082	100
Bentazone	0.030~4.197	76.7	Diiflubenzuron	0.037~2.598	76.7
2, 4-D	0.035~4.918	76.7	Malathion	0.006~0.062	73.3
Pentachloropaenol	0.045~0.190	70.0	Acetochlor	0.028~9.011	76.7
Dimethoate	0.006~0.052	63.3	Triflumuron	0.039~2.630	76.7
Metoxuron	0.040~2.783	76.7	Parathion	0.005~0.049	50.0
Aldicarb	0.008~2.112	80.0	Hexaflumuron	0.040~2.693	76.7
Dichlorvos	0.008~0.051	83.3	Teflubenzuron	0.040~2.409	76.7
Carbofuran	0.027~0.853	76.7	Phorate	0.025~1.751	76.7
Simetryn	0.017~0.111	76.7	Lufenuron	0.044~2.115	76.7
Atrazine	0.030~2.357	76.7	Flufenoxuron	0.037~2.095	76.7
Diuron	0.034~2.973	76.7	Chlorpyrifos	0.008~0.892	96.7
Chlorantraniliprole	0.005~4.487	80.0	Chlorfluazuron	0.007~2.355	80.0
Linuron	0.034~2.852	76.7	Deltamethrin	0.008~0.243	100

2.5 干扰条件试验

从 30 个实际样品中抽取 3 个(检出范围为 0.006~5.734 $\mu\text{g/L}$)进行平行测定,结果显示,平行样测定结果间的相对偏差(RD)为 0.00%~12.8%。对上述 3 个样品进行 3 个浓度梯度(0.025、2.5、10 $\mu\text{g/L}$)加标实验及 7 次平行测定, RSD 为 4.3%~14%,加标回收率为 77.1%~119%。平行样间相对偏差、加标回收率、相对标准偏差均在良好的范围,说明所建方法能有效地去除干扰。

2.6 方法比较

将本方法与现行的标准方法进行比较,标准方法测定该 28 种农药需经 4 次液液萃取或固相萃取及 1 次乙酸酐衍生化对样品进行前处理,同时需使用气相色谱仪、液相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-串联质谱仪 4 类设备,分 8 次进行测定。而本方法一次进样可同时分析 28 种农药,且检出限

均优于标准方法,前处理成本显著降低,人工操作步骤减少,人为误差降低,在处理大批量样品时更加简便高效。虽然许多学者应用 Online-SPE-LC-MS/MS 技术解决了上百种农药的同时测定问题,但本研究建立的方法与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)更适配。

3 结 论

本研究通过优化 Online-SPE 柱吸附剂类型、水样 pH 值、上样体积与上样速度、淋洗和洗脱溶液类型等前处理条件,建立了 HLB 柱结合在线固相萃取-液相色谱-串联质谱同时测定饮用水中 28 种农药的方法。该方法准确、灵敏,检出限和定量下限分别为 0.003~0.010 $\mu\text{g/L}$ 、0.012~0.040 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 80.3%~114%,为同时评估生活饮用水中 28 种农药的暴露水平提供了技术支撑。

参考文献:

- [1] Zhang W, Chen J, Wen F W, Li M M. *China Meas. Test* (张伟,陈静,文凤伟,李明明.中国测试), **2024**, 50(4): 68-73.
- [2] Qiao Y, Wang Y, Guo X K, Jiang L, Yuan B, Zhang H, Yin H L. *Environ. Chem.* (譙炀,王勇,郭小可,江莉,袁波,张辉,印红玲.环境化学), **2025**, 44(8): 2944-2954.
- [3] GB 5749-2022. Standards for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China (生活饮用水卫生标准.中华人民共和国国家标准).
- [4] Wang N, Su Y Z, Lei H Q, Li Y M, Li F, Wang X L. *J. Anal. Sci.* (王宁,粟有志,雷红琴,李艳美,李芳,王兴磊.分析科学学报), **2023**, 39(3): 309-318.
- [5] Zhen Z, Zhong W Y, Yin J W. *J. Environ. Health* (甄珍,钟伟燕,尹江伟.环境与健康杂志), **2021**, 38(3): 250-254.
- [6] Jia L L, Dong L Y, Fan P D. *Chin. Rare Earths* (贾亮亮,董凌云,范培栋.稀土), **2026**, 47(2): 152-158.
- [7] Liang M, Xian Y P, He G S, Hu J P, Chen R Q, Dai H, Huang X G, Hou X C. *Chin. J. Anal. Chem.* (梁明,洗燕萍,何国山,胡均鹏,陈荣桥,戴航,黄晓钢,侯向昶.分析化学), **2026**, 54(2): 272-286.
- [8] Chen S J, Liang Y P, Qin L T, Zeng H H, Song X H, Mo L Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (陈思佳,梁延鹏,覃礼堂,曾鸿鹄,宋晓红,莫凌云.分析实验室), **2026**, 45(2): 180-187.
- [9] Li J H, Zhou H, Yin Y, Lin J W, Zhao C, Shan Q, Wang Q. *J. Instrum. Anal.* (李佳豪,周豪,尹怡,林嘉薇,赵城,单奇,王庆.分析测试学报), **2026**, 45(3): 543-550.
- [10] Qin W Z, Huang C P, Wang F, Ren Y, Lu S Y, Luo L. *J. Instrum. Anal.* (秦威振,黄承鹏,王甫,任燕,陆少游,罗兰.分析测试学报), **2025**, 44(4): 726-731.
- [11] Song X J, Li T T, Cheng H. *Chem. Res.* (宋晓娟,李婷婷,程汗.化学研究), **2026**, 37(1): 59-67.
- [12] Ling T, Li H L, Zhang N, Pan L P, Sun S Y, Liu J L, Yan W. *J. Instrum. Anal.* (凌婷,李慧玲,张娜,潘力平,孙世元,刘珈利,颜炜.分析测试学报), **2026**, 45(3): 600-607.
- [13] Zhong L, Han J L, Zhang C, Yang J, Deng Y J, Deng Z X. *J. Anal. Sci.* (钟蕾,韩洁莲,张橙,杨健,邓云江,邓昭祥.分析科学学报), **2025**, 41(1): 79-84.
- [14] Qian X M, Wan L, Li W G, Xue A L. *Chin. J. Anal. Lab.* (钱晓敏,万玲,李卫国,薛爱龙.分析实验室), **2025**, 44(4): 502-510.
- [15] Jiang L W, Yang Z, Wu Y D, Yang S Y, Li J Y, Lü J X. *J. Instrum. Anal.* (蒋力维,杨哲,吴一荻,杨思瑶,李佳益,吕建霞.分析测试学报), **2024**, 43(12): 1873-1882.
- [16] Wang R Y, Liu J, Zhou J, Li T, Wang X, Ji W H. *J. Instrum. Anal.* (王荣雨,刘杰,周静,李涛,王晓,纪文华.分析测试学报), **2025**, 44(1): 163-171.
- [17] Yu Z Y, Li H Y, Cheng Y L, Wang Y, Hu E K. *Chin. J. Environ. Eng.* (于志勇,李红岩,程雅丽,王宇,胡尔康.环境工程学报), **2025**, 19(9): 2311-2320.
- [18] Li J, Xu Q, Li J, Wang T Q, Yang J W, Yu X F. *J. Instrum. Anal.* (李珏,徐巧,李剑,王天琦,杨继伟,俞晓峰.分析测试学报), **2024**, 43(5): 722-730.
- [19] Chen Y Y, Lü J, Zhang L, Ye B X, Jin N. *Chin. J. Chromatogr.* (陈永艳,吕佳,张岚,叶必雄,金宁.色谱), **2022**, 40(12): 1064-1075.
- [20] Zhang C J, Qin Y, Li Y H, Tan M, Lei J H, Jiang H, Jiang X Q, Zhang Y F, Zhang L. *J. Instrum. Anal.* (张成江,秦悦,李玉凰,谭梦,雷佳红,蒋红,蒋欣庆,张艳飞,张浪.分析测试学报), **2025**, 44(8): 1683-1690.
- [21] Xiao R, Xie B Q, Li Z, Qian R J, Li X, Ye X L, Tang C Q, Peng B H. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (肖蓉,谢秉沁,李政,钱荣敬,李欣,叶小兰,唐超群,彭博华.理化检验-化学分册), **2026**, 62(1): 79-85.
- [22] Chen J H, Shen N, Han T Z, He X P, Li X G. *Chin. J. Anal. Chem.* (陈军辉,申楠,韩同竹,何秀平,李先国.分析化学), **2025**, 53(7): 1146-1157.
- [23] Xu F X, Niu H, Ge Y T, Zhu G H, Lü H B, Li J S, Yi L S, Fu J J, Jiang G B. *Chin. J. Anal. Chem.* (徐方曦,牛禾,葛宇涛,朱国华,吕杭斌,李劲松,易浪莎,傅建捷,江桂斌.分析化学), **2025**, 53(6): 998-1029.