

气相色谱-质谱法测定水质中乙草胺含量

周海英, 张燕*

(浙江极地检测科技有限公司, 台州 318000)

摘要:目的 建立一种高灵敏度、选择性强的气相色谱-质谱联用方法,用于准确测定水质中的乙草胺残留。**方法** 采用固相萃取净化水样,利用选择离子监测模式进行定量分析,优化分析条件并验证方法性能。

结果 方法在 0.1~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好 ($r^2=0.9999$),检出限为 0.025 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 89.3%~98.7%,相对标准偏差小于 7%。9 个水源样品中乙草胺普遍检出,浓度范围为 0.02~0.21 $\mu\text{g/L}$,地表水浓度较高。

结论 本方法灵敏、准确,适用于饮用水中乙草胺的常规监测和污染预警。

关键词: 乙草胺;气相色谱-质谱法;水质;固相萃取;农药残留检测

0 引言

乙草胺是一种酰胺类除草剂,因除草范围广泛、效果显著、成本低廉以及使用方式便捷等优点,是我国目前使用量最多的除草剂之一^[1]。由于高水溶性和低吸附性,其易随降雨或灌溉进入水体,威胁水生态安全和人体健康。研究表明,乙草胺具有持久性、生物毒性及内分泌干扰潜力,需加强其在饮用水中的监测^[2]。气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)具备高灵敏度和选择性,是检测痕量有机污染物的常用方法。本文旨在建立一套适用于饮用水中乙草胺残留检测的 GC-MS 分析方法,通过优化前处理流程和检测参数,提升方法的准确性与灵敏度,并验证其在不同水源样品中的应用效果。本研究为乙草胺的监测和风险评估提供了技术支持,具有重要的环境保护和公共卫生意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

实验采用 Agilent 7890B 气相色谱仪与 5977B 质谱检测器(EI 模式)联用的 GC-MS 系统,色谱柱为 Agilent DB-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。乙草胺标准品($\geq 99.5\%$)购自 Dr. Ehrenstorfer,内标莠去津-D₅($\geq 99.0\%$)^[3-4]。甲醇、乙酸乙酯为色谱纯,超纯水由 Milli-Q 系统提供。器皿经去离子水与有机溶剂冲洗,120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。

1.2 样品前处理

采集自来水、井水、水库水样,以 2 L 棕色玻璃瓶密封取样,4 $^{\circ}\text{C}$ 避光冷藏,48 h 内完成检测。样品经

0.45 μm 滤膜过滤,pH 调至 7.0 \pm 0.2,经 Waters Oasis HLB (500 mg/6 mL)固相萃取柱净化。以 10 mL 乙酸乙酯/甲醇(9:1,体积比)洗脱,氮吹浓缩,重溶于 1 mL 甲醇并加内标,供检测。

1.3 标准溶液配制

乙草胺标准母液(1000 mg/L)以甲醇溶解,-20 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存;使用前配制 0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 系列工作溶液构建标准曲线^[5]。内标物莠去津-D₅同样配制为 1000 mg/L 母液,工作浓度为 10 $\mu\text{g/L}$,分析时按等体积加入样品与标准溶液中。

1.4 仪器分析条件优化

气相色谱分流比 10:1,进样量 1 μL ,进样口 250 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氦气(1.0 mL/min)。柱温程序:60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) \rightarrow 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)^[6-7]。质谱以 EI 源检测,源温 230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆 150 $^{\circ}\text{C}$,接口 280 $^{\circ}\text{C}$ 。SIM 模式监测乙草胺的 m/z 162 (定量)、146、188(定性),内标为 m/z 200,离子选择参照 NIST 数据库。

1.5 方法学验证

在 0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内建立标准曲线,回归系数 r^2 达 0.9999。检出限与定量限分别为 0.025 $\mu\text{g/L}$ 与 0.083 $\mu\text{g/L}$,满足饮用水中痕量检测需求。采用自来水加标(0.5、5.0、50.0 $\mu\text{g/L}$),每浓度重复 6 次,计算回收率与 RSD;同时开展日内与日间重复性验证,评估方法稳定性与精密度^[8-9]。

第一作者:周海英,中级工程师,检测检验部部长,研究方向为化工工程。

* 通信作者:张燕,助理工程师,质量管理部副部长,研究方向为标准化、计量、质量和认证认可工程技术。E-mail: 467957664@qq.com

2 结果与分析

2.1 标准曲线与检出限

为构建乙草胺的定量检测模型, 配制 0.1~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围的系列标准溶液, 采用气相色谱-质谱联用技术进行分析。图 1 所示为乙草胺浓度与仪器响应之间的标准曲线。由图可见, 各浓度点响应值分布均匀, 回归线通过所有数据点, 表现出优异的线性趋势。由图 1 可见, 乙草胺在所设浓度范围内的峰面积响应呈线性增长趋势, 回归方程为 $y=998.46x+8.19(r^2=0.9999)$ 。结果表明, 乙草胺在 0.1~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 仪器响应稳定, 具备可靠的定量能力。检出限和定量限分别为 0.025 $\mu\text{g/L}$ 和 0.083 $\mu\text{g/L}$, 显著优于常规方法, 满足饮用水中痕量农药残留的检测需求。

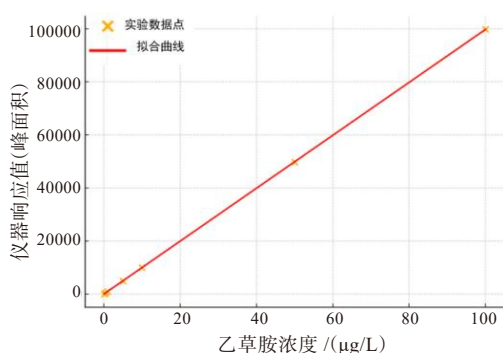


图 1 乙草胺浓度与响应值标准曲线图

2.2 方法精密度与准确度

为系统评估本方法在不同浓度条件下的稳定性与准确性, 选取 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 六个加标水平, 在空白自来水基质中分别进行 6 次平行实验, 测定回收率及 RSD。图 2 展示了不同浓度下平均回收率与 RSD 随浓度变化的趋势。可以看出, 随着加标浓度由 0.1 $\mu\text{g/L}$ 逐步升高至 50.0 $\mu\text{g/L}$, 回收率由 89.3% 提升至 98.7%, 呈稳定上升趋势; 同时, RSD 由 6.4% 逐渐下降至 2.5%, 波动范围显著收敛。这表明方法在高浓度条件下重复性更好、定量结果更为稳定。该趋势反映出随着浓度增加, 仪器响应信号强度增强, 基体干扰影响减弱, 从而提升了检测的精密度与可靠性, 符合高灵敏度色谱检测系统的典型性能特征。

表 1 进一步列出了各加标浓度下乙草胺的平均回收率及对应 RSD 的具体数值。从表 1 结果可见, 所有加标浓度的平均回收率均位于 85%~115% 的理想区间内, RSD 亦全部控制在 7% 以内, 符合环境水质监测中对方法重复性和准确度的技术规范(一般要求 $RSD < 10\%$)。尤其在低浓度 (0.1~1.0 $\mu\text{g/L}$) 区间内, 依然表现出良好的回收与精密控制能力, 进一步证实了本方法在痕量分析中的稳定性。

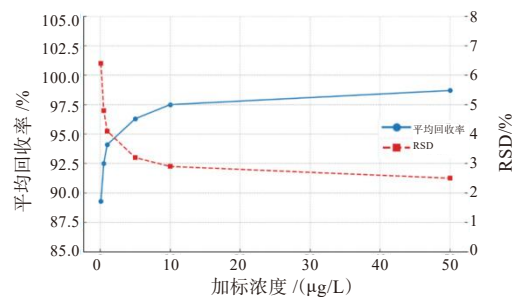


图 2 加标回收率与 RSD 随浓度变化趋势图

表 1 不同加标浓度下的回收率与精密度统计

加标浓度 / ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 / %	RSD / %
0.1	89.3	6.4
0.5	92.5	4.8
1	94.1	4.1
5	96.3	3.2
10	97.5	2.9
50	98.7	2.5

2.3 实际水样检测结果

为验证方法适用性, 选取来自城市供水、农村井水、地表水及自然水体的 9 份样品, 均经固相萃取后在统一条件下进行 GC-MS 分析。图 3 展示了自来水、井水和水库水中乙草胺的典型色谱图, 反映不同水源中目标物浓度的差异。

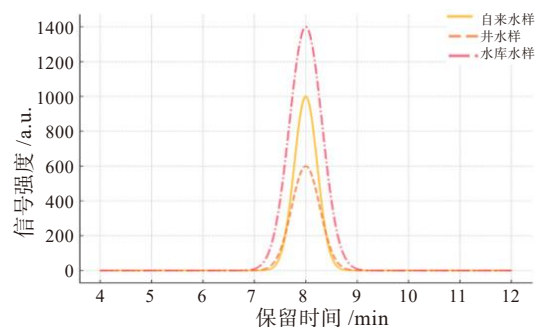


图 3 典型水样中乙草胺色谱图对比

乙草胺在三种水样中均在 8.0 min 处出现清晰主峰, 峰型尖锐、无明显拖尾, 基线稳定, 表明本方法在不同基质中均具良好分离效果。水库水样中峰高约 1400, 自来水样峰高约 1000, 井水样峰值最低约 600, 响应强度反映浓度差异, 趋势与定量结果一致。具体检测值见表 2。

乙草胺在所有水样中均有检出, 浓度范围为 0.02~0.21 $\mu\text{g/L}$, 远低于《生活饮用水卫生标准》^[10] 限值 (3 $\mu\text{g/L}$)。其中水库与湖泊水中的浓度相对较高, 最高达 0.21 $\mu\text{g/L}$, 反映地表水体受农业径流影响较大。自来水样中亦检测到 0.09~0.12 $\mu\text{g/L}$, 说明常规水处理对乙草胺去除效果有限。雨水与山泉水虽为非常规水源, 亦检出微量乙草胺, 提示其具一定环境迁移性。色谱图与定量结果高度一致, 验证了本方法在不同水源基质中的适应性与检测稳定性, 适用于饮用水中乙草胺的常规监测与污染预警。

表 2 不同水源中乙草胺检测结果

水源类型	乙草胺检测浓度 /($\mu\text{g/L}$)
自来水 -A	0.12
自来水 -B	0.09
井水 -A	0.05
井水 -B	0.07
水库水 -A	0.21
水库水 -B	0.18
湖泊水	0.14
雨水	0.02
山泉水	0.03

2.4 干扰实验结果

为进一步评估本方法在复杂水体基质中的专属性与抗干扰能力, 设置若干常见环境共存物(如腐殖酸、有机酯类、氨氮、余氯)作为潜在干扰源, 对乙草胺的检测效果进行系统分析。其中, 余氯还原实验则在添加抗坏血酸(VC)后进行对照测试。从表 3 可见, 腐殖酸对固相萃取柱存在吸附竞争作用, 致乙草胺回收率降至 82.4%, RSD 升至 7.1%, 对检测造成干扰。邻苯二甲酸酯类(DMP、DBP)未产生离子重叠, 回收率约 90%, RSD 低于 5%, 影响较小。氨氮对检测基本无影响, 说明本方法对无机基质适应性良好。余氯实验显示, 0.1 mg/L 时回收率降至 87.3%, 0.3 mg/L 时进一步降至 68.9%, RSD 接近 10%, 表明其氧化作用显著。加入 1.0 mg/L 抗坏血酸作为还原剂后, 回收率恢复至 92.8%, RSD 降至 4.0%, 验证了方法的抗氧化干扰能力。

表 3 干扰物质对乙草胺检测的影响

干扰因素	回收率 /%	RSD/%
腐殖酸(5 mg/L)	82.4	7.1
邻苯二甲酸二甲酯(DMP, 20 $\mu\text{g/L}$)	91.2	4.2
邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 20 $\mu\text{g/L}$)	89.7	4.5
氨氮(1 mg/L)	93.5	3.8
余氯(0.1 mg/L)	87.3	6.2
余氯(0.3 mg/L)	68.9	9.8
余氯 + 抗坏血酸(1.0 mg/L)	92.8	4

3 讨论与结论

本研究建立了一种基于气相色谱-质谱联用的乙草胺检测方法, 结合固相萃取和选择离子监测模式, 成功实现了对生活饮用水中乙草胺的高效定量分析。通过优化仪器分析条件与前处理流程, 本方法在 0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内具有良好的线性关系($r^2=0.9999$), 且检出限与定量限分别为 0.025 $\mu\text{g/L}$ 和 0.083 $\mu\text{g/L}$, 灵敏度满足微量农药残留的检测需求。

在加标回收实验中, 回收率在六个浓度水平中均保持

在 89.3%~98.7% 之间, RSD 在 2.5%~6.4% 之间, 表明该方法具有良好的准确性和重现性。在 9 类实际水样的检测结果中, 乙草胺均成功检出, 浓度范围为 0.02~0.211 $\mu\text{g/L}$, 虽然所有水样的浓度均低于《生活饮用水卫生标准》的限值, 但水库与湖泊水中的乙草胺浓度相对较高, 提示地表水体受到农业径流的影响, 存在一定的污染风险。

干扰实验进一步验证了方法的抗干扰能力。腐殖酸、有机酯类、氨氮等常见水质干扰物对乙草胺的检测几乎没有影响。然而, 余氯的存在会显著抑制乙草胺的信号, 但通过添加 1.0 mg/L 抗坏血酸(VC)可以有效消除这种干扰, 回收率恢复至 90% 以上, 显示了本方法优秀的抗干扰能力。

本研究所提出的 GC-MS 方法具有较高的灵敏度、准确性和抗干扰能力, 适用于饮用水中乙草胺的常规监测与污染预警。本方法不仅可以用于水质安全监控, 还能够为进一步的水质风险评估与控制提供技术支持。未来, 随着对农药污染源控制的加强, 可以结合更多水源数据, 改进本方法的适用性与稳定性, 推动其在水质监测中的广泛应用。

参考文献

- [1] 张凯玮, 陈蒙, 张雪, 等. 基于代谢组学研究乙草胺对上海青生理代谢影响[J/OL]. 农业环境科学学报, 1-12 (2025-01-14)[2025-03-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20250114.1513.004.html>.
- [2] 谢健, 卢志. 高效液相色谱质谱联用仪测定饮用水及水源水中的乙草胺[J]. 供水技术, 2024, 18(5): 47-49.
- [3] 郑建峰, 郑亚萍. 气相色谱-质谱联用技术测定饮用水中的二氯乙酸和三氯乙酸[J]. 实验室检测, 2024, 2(8): 4-7.
- [4] 贾燕, 罗彦铮, 张添翼, 等. 稗草对酰胺类除草剂抗药性水平的测定及对乙草胺的抗药性生理生化机制[J]. 湖北农业科学, 2024, 63(7): 60-66.
- [5] 闫妍, 常希玥, 王欣莹, 等. GC-MS/MS法同时测定饮用水中乙草胺、六氯苯、溴氰菊酯的方法研究[J]. 城镇供水, 2024, (4): 33-38.
- [6] 周怀宇. 莠去津和乙草胺农药水热降解行为研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2024.
- [7] 何悦华. 气相色谱-质谱联用技术在饮用水水质检测中的运用解析[J]. 清洗世界, 2025, 41(2): 125-127.
- [8] 袁林, 阎睿, 匡文玲, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对佛手中挥发性成分的代谢组学分析[J]. 中国野生植物资源, 2025, 44(2): 10-18.
- [9] 江阳, 李九龙, 袁悦, 等. 基于全自动在线顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术测定生活饮用水中4种氯酚[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 131-139.
- [10] 国家卫生健康委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.