

一、EXPEC 5231 GC-MS 法测定生活饮用水中乙草胺的含量

参考标准：GB 5749-2022

1 前言

乙草胺，化学式为 $C_{14}H_{20}ClNO_2$ ，英文通用名为 acetochlor，化学名称为 2-氯-N-(乙氧基甲基)-N-(2-乙基-6-甲基苯基)乙酰胺，是一种酰胺类除草剂，主要用于大豆、花生、玉米、棉花等农作物芽前防除禾本科杂草和部分阔叶杂草。乙草胺具有较好的水溶性和流动性，与土壤吸附作用较弱，可以通过降雨、渗透、灌溉等方式进入水体，对水体造成长期和不可逆的污染。随着饮用水进入人体后，会造成内分泌紊乱，也会对肝、肾和红细胞造成损害，其已经被美国环境保护署列为 B2 类致癌物。根据 2022 年发布、2023 年即将实施的我国最新饮用水标准 GB 5749-2022，乙草胺已被列入检测指标，生活饮用水中乙草胺检出含量不得超过 0.02 mg/L。

本研究针对这一限值检测要求，开发出了一种快速、稳定、灵敏的三重四极杆气质联用法，采用 C18 固相萃取柱萃取、乙酸乙酯洗脱，洗脱液经脱水、氮吹浓缩后，用气相色谱-质谱 (GC-MS) 法对生活饮用水中的乙草胺进行检测分析，为饮用水安全检测提供参考。

2 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

仪器：GC 2000 气相色谱仪、EXPEC 5231 三重四极杆串联质谱仪。

对照标准品，购自北京坛墨质检科技有限公司。甲醇，购自 Merck。二氯甲烷、乙酸乙酯，购自北京百灵威科技有限公司。实验用水均为超纯水。C18 固相萃取柱 (500mg/6mL, 50 μ m)，购自 NanoChrom。



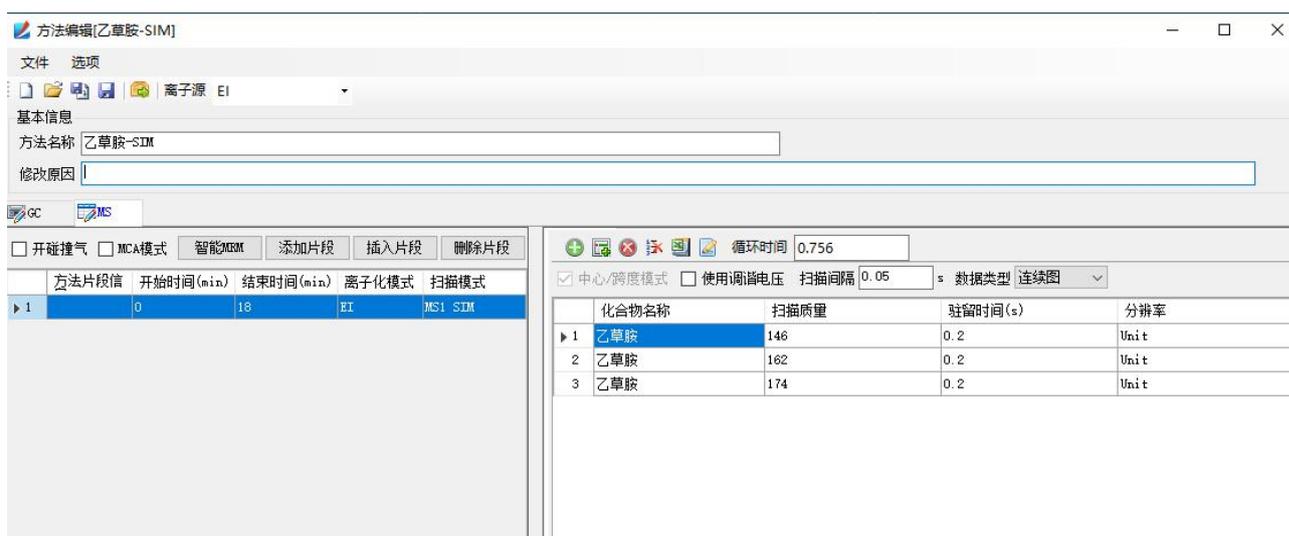
2.2 气相和质谱条件

表 1 液相和质谱条件参数

GC 条件	载气	氦气		
	恒流	1.0 mL/min		
	色谱柱	HP-5MS (30 m*0.25 mm,0.25 μm)		
	进样口温度	280°C		
	进样量	1 uL		
	是否分流	不分流		
	运行时间	18.2min		
	升温程序	升温速率 (°C/min)	温度(°C)	保持时间 (min)
	/	85	0	
	20	165	2	
	5	220	0	
	50	280	0	
MS 条件	电压	70eV		
	EI 源温度	250 °C		
	传输线温度	280 °C		
	数据采集	SIM		
	溶剂延迟时间	5min		

监测模式为选择离子监测(SIM)，各化合物监测扫描质量、驻留时间等参数见下表。

表 2 质谱参数



2.3 样品前处理

样品制备：将固相萃取柱依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙酸乙酯以大约 3 mL/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 10 mL 甲醇、10 mL 纯水过柱活化，此过程不能让吸附剂暴露在空气中。准确量取 500 mL 水样，以约 15 mL/min 的流速过固相萃取柱。用氮吹或真空抽吸固相萃取柱至干，以去除水分。将 3 mL 乙酸乙酯加入固相萃取柱，稍作静置，以大约 3 mL/min 的流速缓慢收集洗脱液。在室温下用氮气将洗脱液浓缩至 1.0 mL，待测。如样品浑浊则使用 0.45 μm 有机系滤膜过滤。

对照品标准曲线配制：准确量取一定量乙草胺标准溶液，用乙酸乙酯稀释配制 1mL 的浓度分别为 5 μg/L，10 μg/L，25 μg/L，50 μg/L，100 μg/L，200 μg/L，250 μg/L 的标准溶液曲线系列。

精密度样品配制：选取标准曲线中适合的高、中、低 3 个不同浓度的样品作为精密度样品，至少平行进样 6 次，计算各浓度样品测定的相对标准偏差。

分别精密取 1 μL 溶液经气相色谱-质谱联用仪分析。以峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

3 结果

3.1 标准曲线

乙草胺对照品的典型图谱和标准曲线如下图 1 和图 2 所示，具体线性范围及相关系数结果如下表 3 所示。

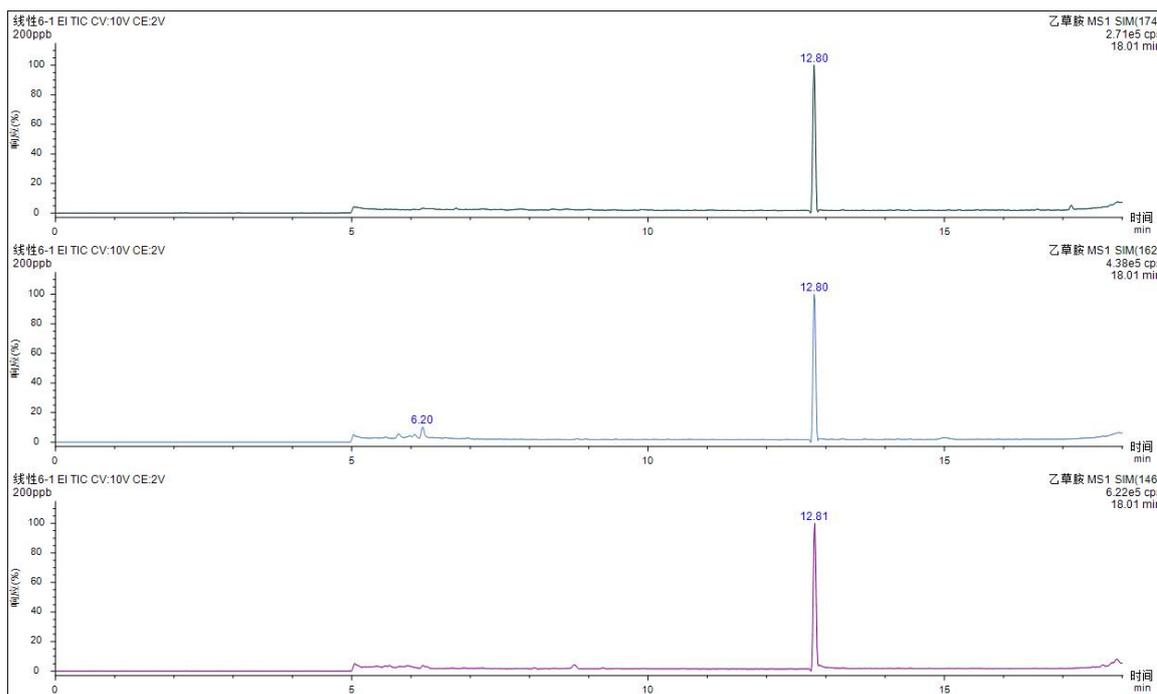


图1 乙草胺定量定性离子通道图谱 (200 µg/L)

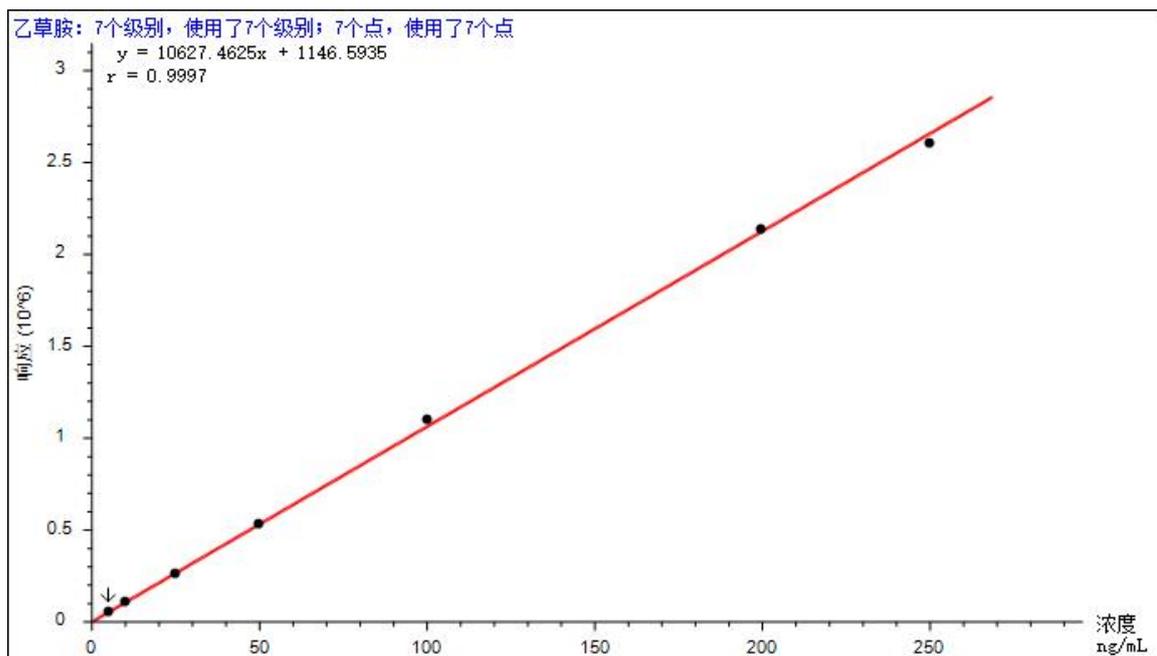


图2 乙草胺标准曲线

表3 乙草胺的线性范围、标准曲线方程及相关系数

化合物名称	线性范围	标准曲线方程	相关系数
乙草胺	5~250 µg/L	$y = 10627.4625x + 1146.5935$	$r = 0.9997$

3.2 灵敏度

取线性最低点 5 µg/L 乙草胺标准溶液，重复进样 7 次计算 SD 值，通过公式 $MDL = SD \times$

$t(n-1, 1-\alpha=0.99)$ 计算方法检出限, 其中 $t=3.143$ 。灵敏度数据进样情况如下图 3 所示, 重复进样 7 针的 SD 值为 0.3481。最终计算得到的方法检出限结果为 $MDL=0.3418 \times 3.143=1.07 \mu\text{g/L}$ 。

	样品信息				乙草胺		
	!	▼	☑	数据文件	定量方法	信噪比	计算浓度
1		▼	☑	灵敏度测试-1	乙草胺定量曲线5~250ppb	20.9	5.4302
2		▼	☑	灵敏度测试-2	乙草胺定量曲线5~250ppb	19.6	5.3686
3		▼	☑	灵敏度测试-3	乙草胺定量曲线5~250ppb	21.4	5.3755
4			☑	灵敏度测试-4	乙草胺定量曲线5~250ppb	20.7	5.2988
5		▼	☑	灵敏度测试-5	乙草胺定量曲线5~250ppb	27.6	4.8716
6		▼	☑	灵敏度测试-6	乙草胺定量曲线5~250ppb	20.7	4.6405
7			☑	灵敏度测试-7	乙草胺定量曲线5~250ppb	25.2	5.6648
Min						19.6	4.6405
Max						32.0	5.6648
AVG						23.5	5.2776
▶ SD						4.4	0.3481
RSD						18.7	6.5958

图 3 乙草胺灵敏度进样结果 (5 $\mu\text{g/L}$)

3.3 精密度

分别配置 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 低中高三个不同浓度对照品, 分别连续进样 7 次, 考察保留时间和响应的重复性, 结果如下图 4 所示。在低中高三种浓度下, 保留时间和响应的 RSD 值分别为 0.04%-0.05%和 2.99%-4.96%。

	样品信息			乙草胺		样品信息			乙草胺		样品信息			乙草胺				
	!	▼	☑	数据文件	保留时间	峰面积	!	▼	☑	数据文件	保留时间	峰面积	!	▼	☑	数据文件	保留时间	峰面积
1			☑	精密度2-1	12.81	112884.90			☑	精密度4-1	12.83	505753.50			☑	精密度6-1	12.83	1893177.00
2			☑	精密度2-2	12.83	98200.18			☑	精密度4-2	12.83	483023.90			☑	精密度6-2	12.83	1939372.00
3			☑	精密度2-3	12.83	105757.70			☑	精密度4-3	12.81	503510.30			☑	精密度6-3	12.81	2070575.00
4			☑	精密度2-4	12.83	110274.10			☑	精密度4-4	12.83	513242.30			☑	精密度6-4	12.83	2053301.00
5			☑	精密度2-5	12.81	101238.00			☑	精密度4-5	12.81	524750.40			☑	精密度6-5	12.83	2034994.00
6			☑	精密度2-6	12.83	106925.40			☑	精密度4-6	12.83	521135.90			☑	精密度6-6	12.83	2054045.00
7			☑	精密度2-7	12.83	101913.90			☑	精密度4-7	12.83	491576.60			☑	精密度6-7	12.83	2036706.00
Min					12.81	98200.18					12.81	483023.90					12.81	1893177.00
Max					12.83	112884.90					12.83	524750.40					12.83	2070575.00
AVG					12.82	105313.40					12.82	506141.80					12.83	2011739.00
SD					0.01	5220.09					0.01	15139.23					0.00	67622.66
▶ RSD					0.05	4.96					0.05	2.99					0.04	3.36

图 4 乙草胺精密度进样结果

3.4 实样检测及加标回收率

对实际饮用水样品进行乙草胺检测并进行加标实验, 加标量为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$, 实际上机测试浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$, 平行两次, 考察回收率, 实际样品和加标样品 TLC 图见图 5, 加标回收率样品分析结果见图 6。实际样品中乙草胺未检出, 加标量为 0.02 $\mu\text{g/L}$

和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的实际样品平均加标回收率分别为 100.79%和 101.65%。

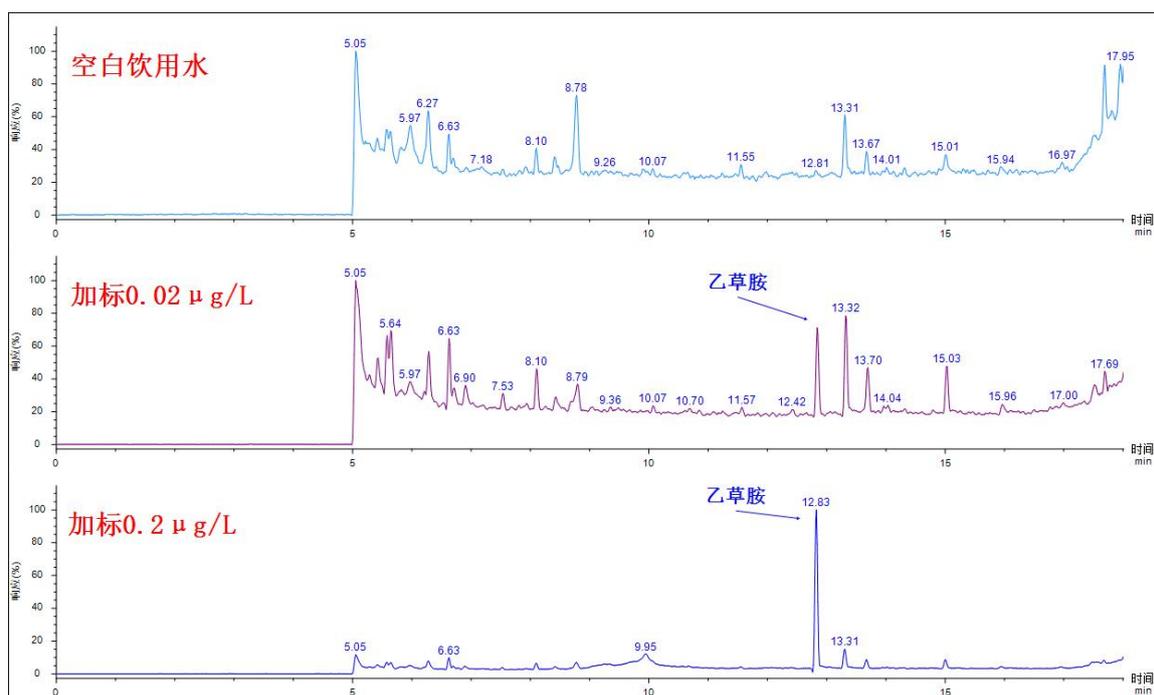


图 5 饮用水实际样品及加标样品 TLC 图

	样品信息			乙草胺			
	!	▼	数据文件	保留时间	峰面积	计算浓度	回收率
1	▼	☐	加标回收率0.02ugL-1	12.84	105386.50	9.8085	98.09
2	▼	☐	加标回收率0.02ugL-2	12.83	111128.20	10.3488	103.49
3	▼	☐	加标回收率0.2ugL-1	12.83	1092744.00	102.7148	102.71
4	▼	☐	加标回收率0.2ugL-2	12.81	1070149.00	100.5887	100.59

图 6 加标回收率样品结果分析

4 结论

本文建立了一种使用谱育科技三重四极杆气质联用仪 EXPEC 5231 测定生活饮用水中乙草胺的分析方法。本文还考察了该方法的线性、灵敏度、精密度和回收率等，结果显示：乙草胺在 5~250 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数 0.9997，方法检出限为 1.07 $\mu\text{g/L}$ ，精密度 RSD 在 2.99%~4.96%，加标量为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的实际样品平均加标回收率分别为 100.79%和 101.65%。本方法可充分满足新国标中所规定的检测要求，并能对生活饮用水中的乙草胺进行快速、准确、灵敏的定量测定。