

# 离子色谱串联质谱（IC-MS/MS）法定量 分析生活污水中 5 种有机磷

## 1 前言

有机磷农药（Organophosphorus pesticides OPs）通常是指磷（膦）酸酯或硫代膦酸酯类有机化合物。有机磷类农药一直在农药中占有很重要的位置，对世界农业的发展起了很重要的作用，但随着这些有机磷类农药的广泛被使用，暴露出了很多问题，如高残留、毒性强等，尤其在环保意识日益增强的今天，其暴露的问题也引起了人们的高度重视。

杀木膦、草铵膦、乙烯利、氨甲基膦酸、草甘膦都属于有机磷农药种类。根据其使用情况，在生活污水、地表水、地下水、工业废水中都可能存在，从而导致环境污染，甚至会被当做生活饮用水使用，严重者会危害到人体的健康安全。

谱育科技针对这一现象，开发出了一种快速、稳定、灵敏的离子色谱串联三重四级杆质谱联用法，对生活污水、地表水、地下水、工业废水进行分析，建立了包含杀木膦、草甘膦、乙烯利、草甘膦、氨甲基膦酸在内的 5 种有机磷检测方法，为环境保护和人体健康的检测提供参考。

## 2. 实验部分

### 2.1 标准品、试剂和设备：

对照标准品：杀木膦、草铵膦、乙烯利、氨甲基膦酸、草甘膦购自上海安谱；<sup>13</sup>C-草铵膦、<sup>13</sup>C-草甘膦购自北京坛墨质检。实验用水均为超纯水。

仪器：EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪、青岛盛瀚离子色谱 CIC-D120。

### 2.2 离子色谱和质谱条件

表 1 离子色谱和质谱条件参数

IC 条件	淋洗液种类	KOH
-------	-------	-----

	柱流速	0.35m L/min		
	色谱柱	Dionex IonPac AS19 Analytical (2*250mm)		
	进样量	100μL		
	柱温	30℃		
	运行时间	40min		
	淋洗液梯度方法	Time (min)	KOH (mM)	
		0	6	
2.0		6		
20.0		40		
35.0		40		
35.1		6		
40.0	6			
MS 条件	运行模式	负离子扫描		
	雾化气流量	1.5L/min		
	去溶剂气流量	8.0L/min		
	反吹气流量	1.8L/min		
	去溶剂气温度	500℃		
	碰撞气流量	0.55mL/min (5.24e <sup>-3</sup> Torr)		
	毛细管高压	4.5kV		

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、碰撞电压(CE)等参数见下表。为提高检测灵敏度, 可根据保留时间分段监测各化合物。

表 2 MRM 优化参数

The figure displays three screenshots of the MRM optimization software interface, showing method segments and MRM parameters for different compounds.

**Screenshot 1: Method Segments and MRM Parameters for Parathion (杀木磷)**

方法片段信	开始时间 (min)	结束时间 (min)	离子化模式	扫描模式
1	0	9.5	ESI-	MRM
2	9.5	25.5	ESI-	MRM
3	25.5	40	ESI-	MRM

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间 (s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 杀木磷	151.9	109	0.6	50	6	Unit-Unit
2 杀木磷	151.9	63.1	0.6	50	17	Unit-Unit

**Screenshot 2: Method Segments and MRM Parameters for Various Compounds**

方法片段信	开始时间 (min)	结束时间 (min)	离子化模式	扫描模式
1	0	9.5	ESI-	MRM
2	9.5	25.5	ESI-	MRM
3	25.5	40	ESI-	MRM

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间 (s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 氯甲基磷酸	109.9	78.9	0.4	50	30	Unit-Unit
2 氯甲基磷酸	109.9	63	0.4	50	19	Unit-Unit
3 草胺磷	179.9	136	0.4	50	16	Unit-Unit
4 草胺磷	179.9	63	0.4	50	45	Unit-Unit
5 乙烯利	143.1	78.85	0.3	50	15	Unit-Unit
6 乙烯利	143.1	106.95	0.3	50	5	Unit-Unit
7 草胺磷内标	183	122.2	0.4	50	16	Unit-Unit
8 草胺磷内标	183	97.9	0.4	50	18	Unit-Unit

**Screenshot 3: Method Segments and MRM Parameters for Glyphosate (草甘磷) and its internal standard**

方法片段信	开始时间 (min)	结束时间 (min)	离子化模式	扫描模式
1	0	9.5	ESI-	MRM
2	9.5	25.5	ESI-	MRM
3	25.5	40	ESI-	MRM

化合物名称	母离子质量	子离子质量	驻留时间 (s)	锥孔电压	碰撞能量	分辨率
1 草甘磷	168.05	62.95	0.8	50	21	Unit-Unit
2 草甘磷	168.05	149.95	0.8	50	6	Unit-Unit
3 草甘磷内标	171	62.85	0.8	50	24	Unit-Unit
4 草甘磷内标	171	152.95	0.8	50	8	Unit-Unit

## 2.3 样品前处理

生活污水、地表水、地下水、工业废水水样过 Na 柱、C18 柱、Ba 柱, 最后过 0.22 μm

滤膜后上机进样。方法验证按照下列具体要求用纯水稀释配制样品，过 0.22 μm 滤膜后上机进样。

检出限及测定下限：参照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中规定的方法确定方法检出限及测定下限。按照样品分析的全部步骤，对浓度值或含量为估计方法检出限值 3~5 倍的纯水加标样品进行直接进样全过程重复 7 次空白试验，计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式  $MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算方法检出限，以 4 倍检出限作为方法测定下限。

精密度：采用高（校准曲线线性范围上限 90%附近的浓度或含量）、中（校准曲线中间点附近浓度或含量）、低（测定下限附近的浓度或含量）3 个不同浓度或含量的统一样品，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各浓度或含量样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数

标准曲线配制：准确量取各储备标准溶液用纯水稀释成 1ppm 浓度母液，再吸取适量母液用纯水配制成标准曲线溶液。

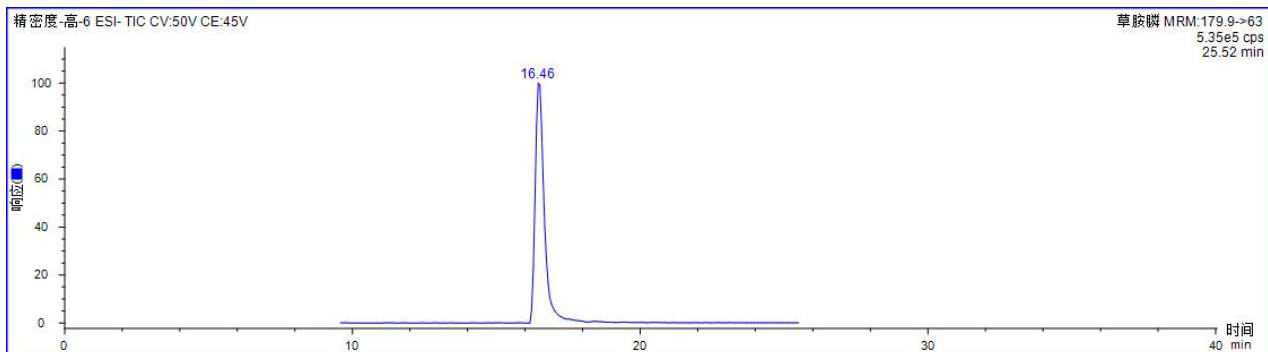
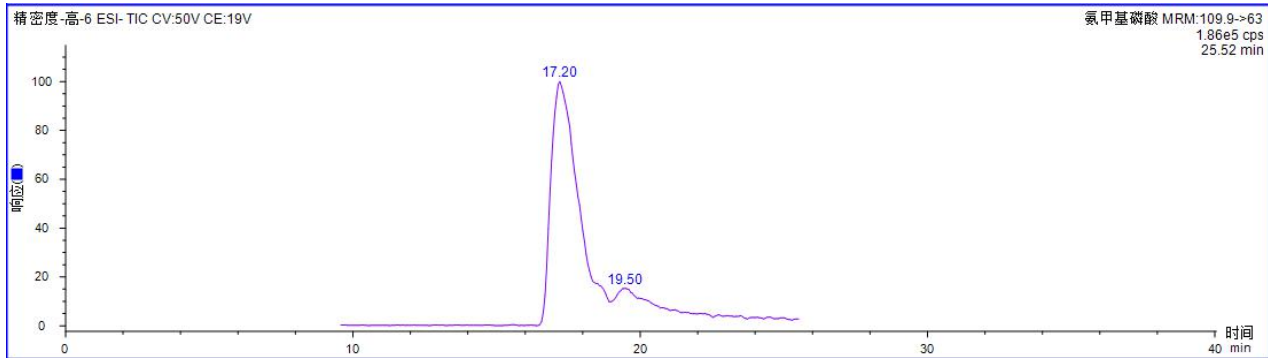
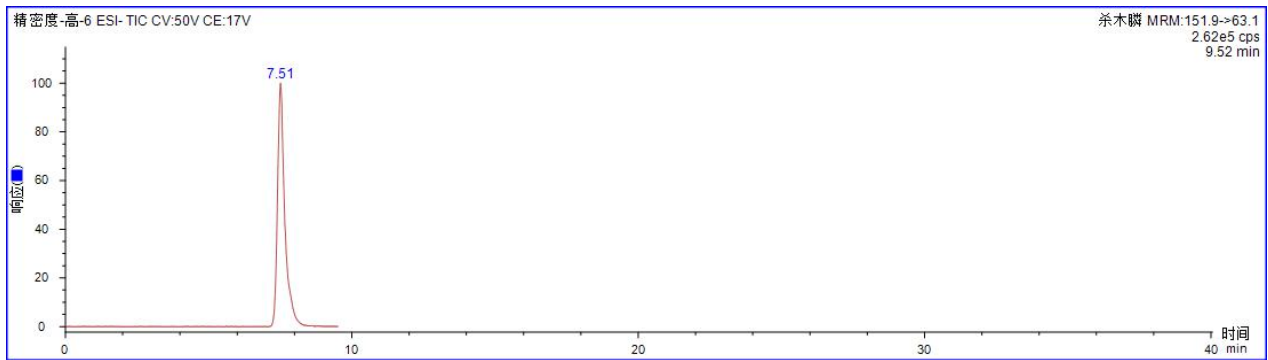
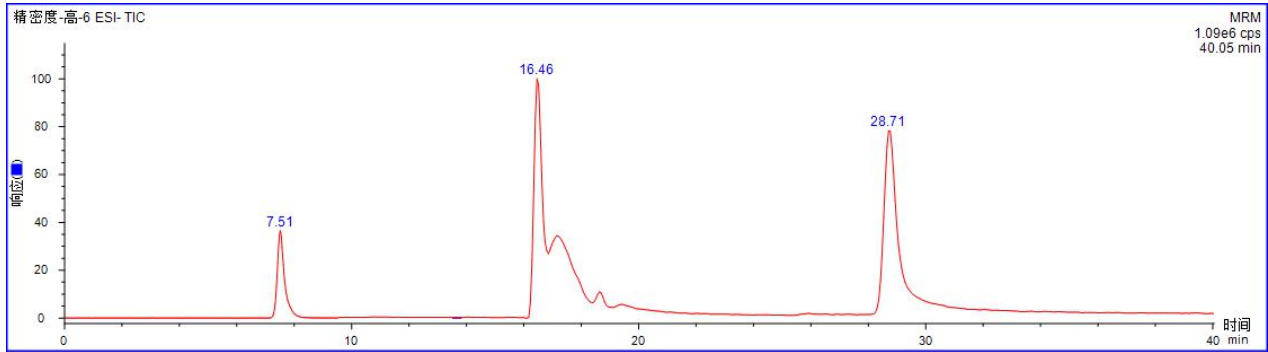
内标法定量，草铵膦同位素内标适用于杀木膦、氨甲基磷酸、草铵膦和乙烯利，草甘膦同位素内标适用于草甘膦。添加到样品中两种内标浓度均为 5.0 μg/L。标准曲线和精密度样品浓度如下表 3 所示。

表 3 标准曲线和精密度样品浓度（ppb）

	杀木膦	草铵膦	氨甲基磷酸	乙烯利	草甘膦	草铵膦内标	草甘膦内标
线性 1	0.025	0.1	0.3	0.15	0.08	5	5
线性 2	0.05	0.2	0.6	0.3	0.16	5	5
线性 3	0.2	0.8	2.4	1.2	0.64	5	5
线性 4	0.5	2	6	3	1.6	5	5
线性 5	1.25	5	15	7.5	4	5	5
线性 6	2.5	10	30	15	8	5	5
线性 7	5	20	60	30	16	5	5
精密度-低	0.05	0.2	0.6	0.3	0.16	5	5
精密度-中	1.25	5.0	15.	7.5	4.0	5	5
精密度-高	4.5	18	54	27	14.4	5	5

### 3. 结果

#### 3.1 总离子流图及化合物响应



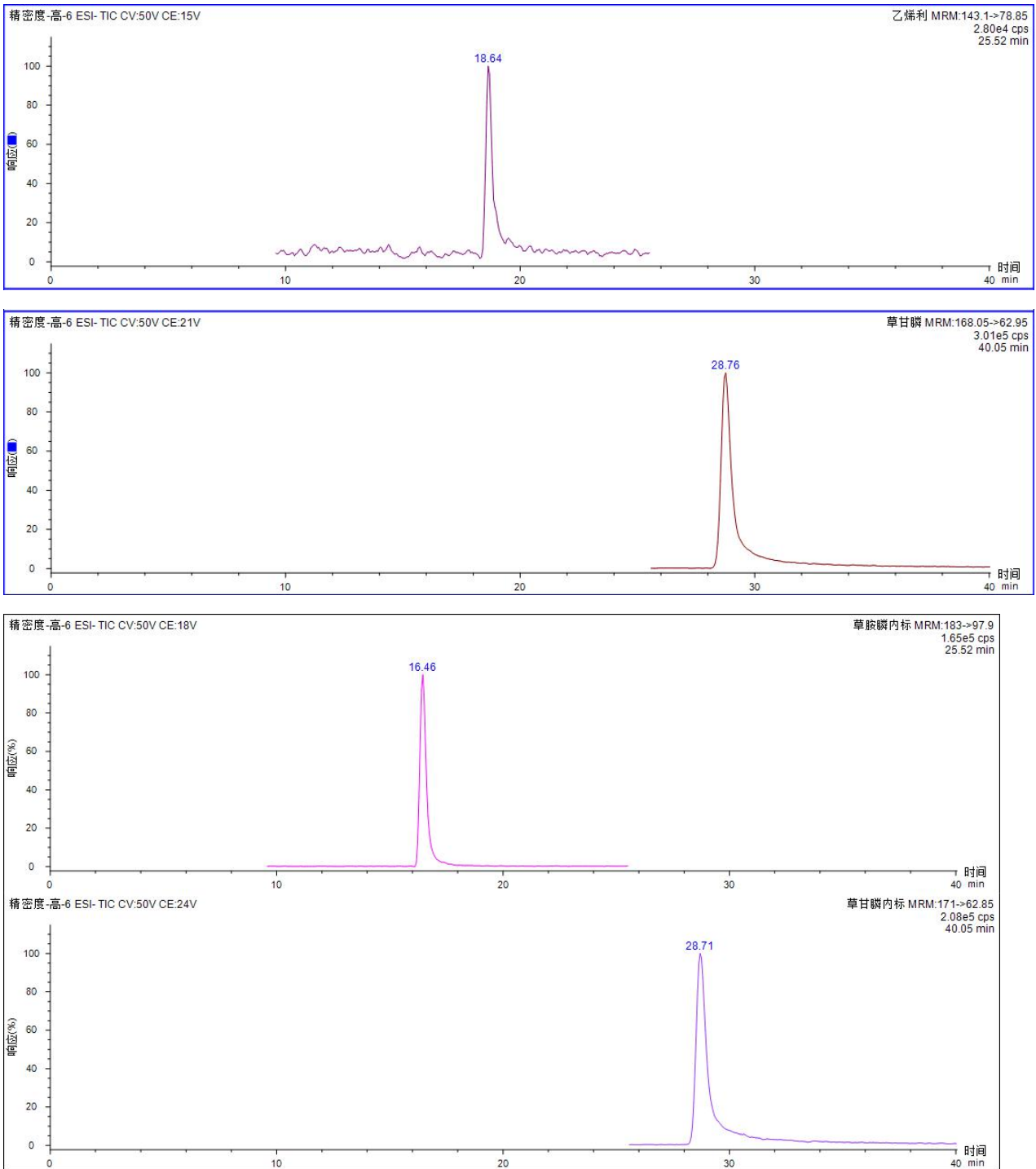


图 15 种有机磷和 2 种内标的离子图及响应

### 3.2 检出限、测定下限和标准曲线

5 种有机磷的检出限和测定下限如下表 4 所示，标准曲线及相关系数如下表 5 和图 1 所示。

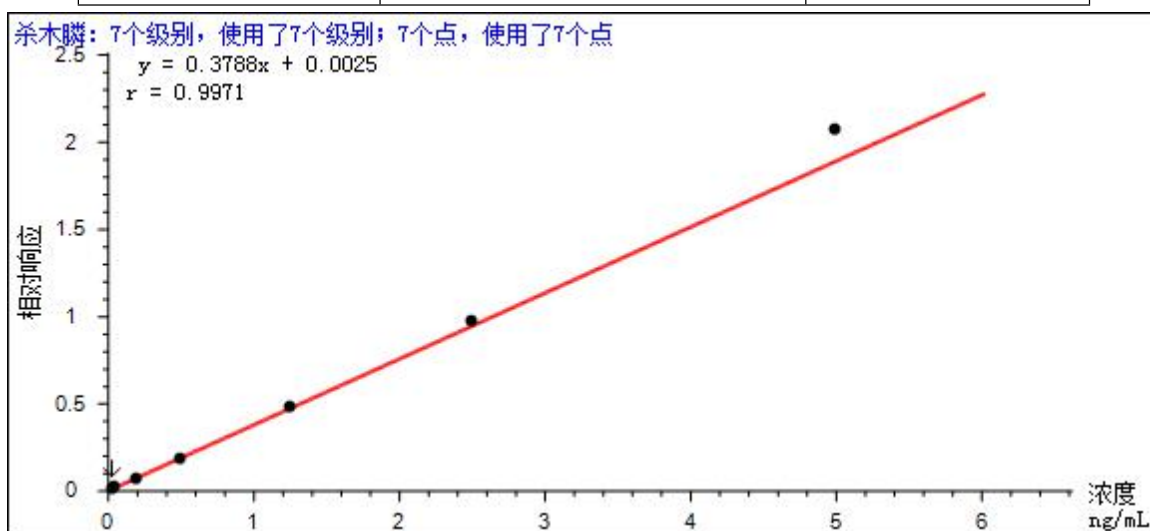
表 4 方法检出限、测定下限数据表

目标化合物	草甘膦	草胺磷	氨甲基磷酸	杀木磷	乙烯利
-------	-----	-----	-------	-----	-----

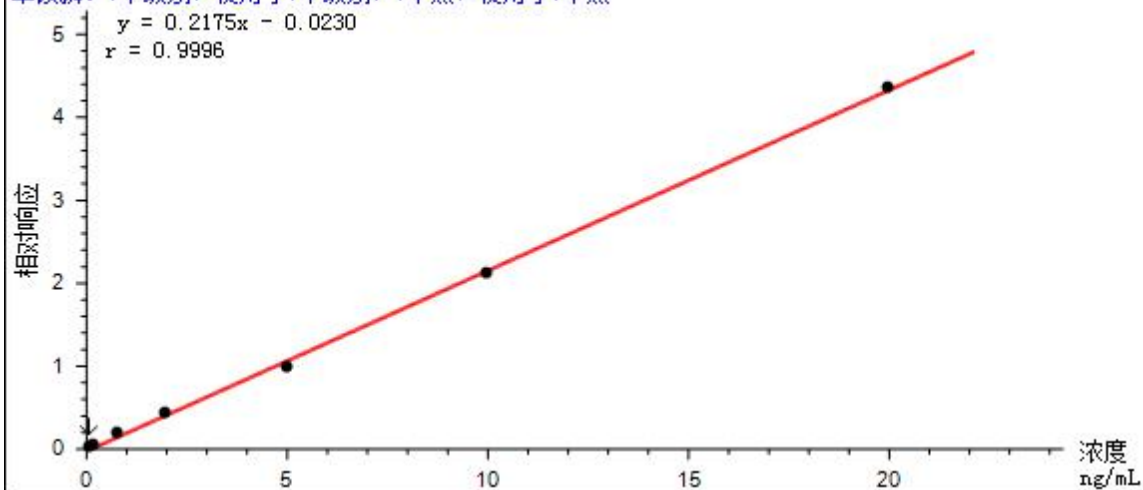
测定次数 (ug/L)	1	0.0944	0.0992	0.3249	0.0198	0.1907
	2	0.0857	0.0800	0.2994	0.0189	0.1767
	3	0.0930	0.0978	0.3494	0.0216	0.2000
	4	0.0987	0.0876	0.3624	0.0200	0.1903
	5	0.0941	0.0838	0.3541	0.0217	0.1968
	6	0.1028	0.0924	0.3676	0.0222	0.1928
	7	0.1008	0.0897	0.3453	0.0237	0.1815
平均值 (ug/L)		0.0956	0.0901	0.3433	0.0211	0.1898
标准偏差		0.0057	0.0070	0.0237	0.0016	0.0082
加标浓度 (ug/L)		0.10	0.10	0.40	0.02	0.20
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
计算方法检出限 (ug/L)		0.0179	0.0220	0.0745	0.0050	0.0258
方法检出限 (ug/L)		0.02	0.03	0.08	0.005	0.03
测定下限 (ug/L)		0.08	0.12	0.32	0.020	0.12

表 5 5 种有机磷标准曲线及相关系数

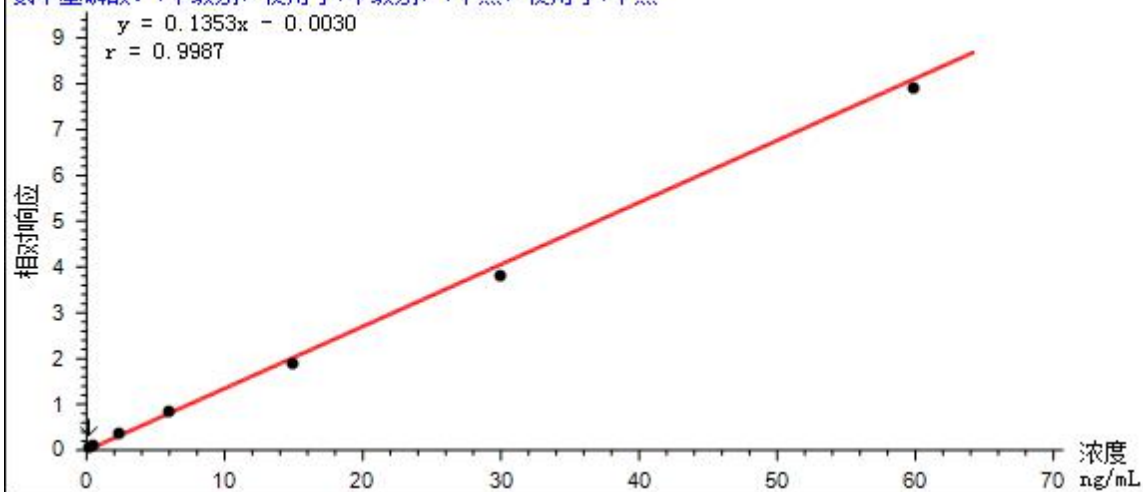
	标准曲线方程	相关系数
杀木磷	$y = 0.3788x + 0.0025$	$r = 0.9971$
草铵磷	$y = 0.2175x - 0.0230$	$r = 0.9996$
氨甲基磷酸	$y = 0.1353x - 0.0030$	$r = 0.9987$
乙烯利	$y = 0.1868x + 0.0013$	$r = 0.9966$
草甘磷	$y = 0.1755x - 0.0018$	$r = 0.9990$



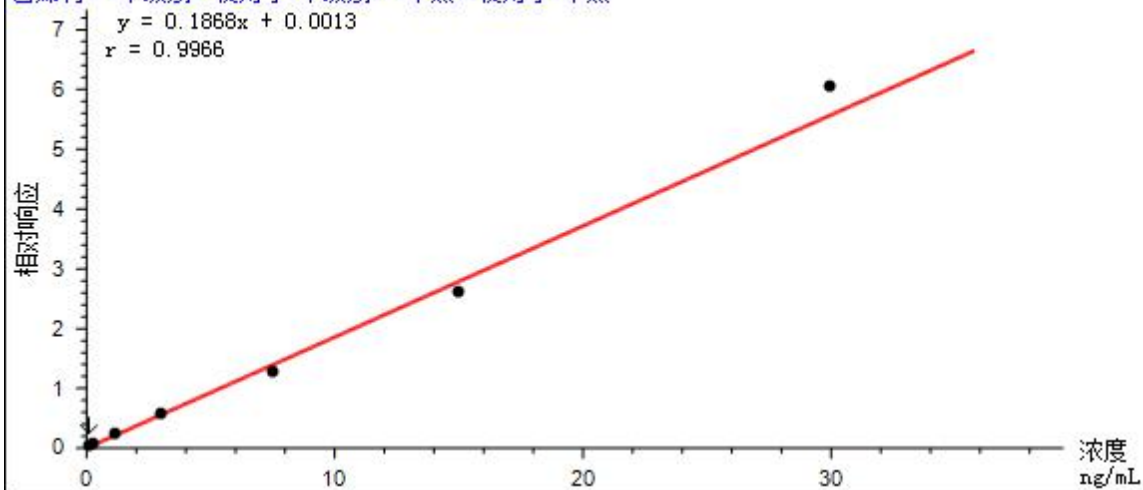
草铵膦: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个点



氯甲基磷酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个点



乙烯利: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个点





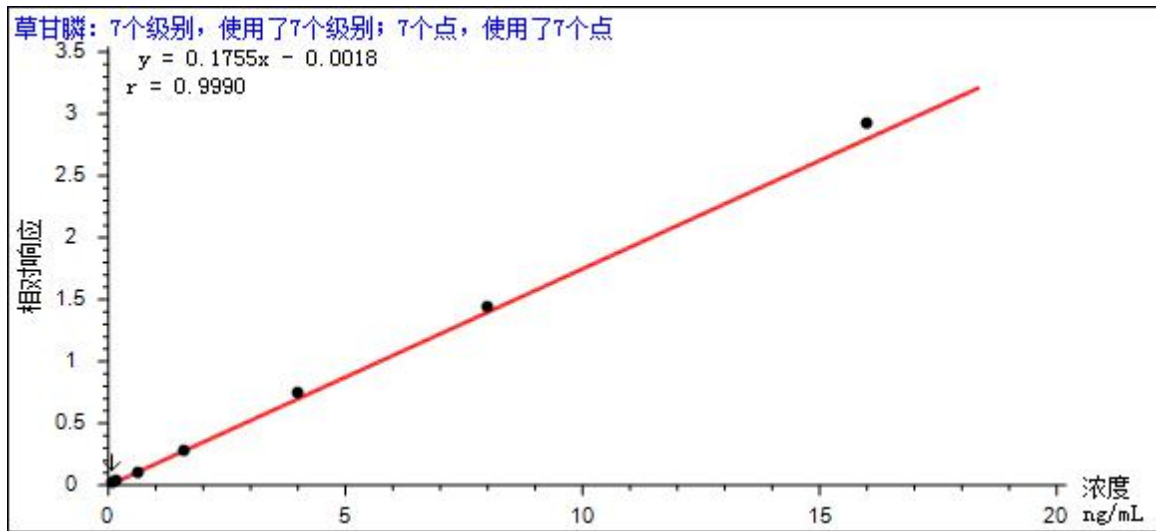


图 2 5 种有机磷标准曲线及相关系数

### 3.2 精密度

分别低、中、高不同浓度对照品，分别连续进样 6 次，考察保留时间和响应的重复性，结果如下图所示。

低浓度点精密度：保留时间和响应的 RSD 值分别在 0.00%-0.61%和 2.35%-7.15%。

!	样品信息		杀木磷			草铵膦内标			草铵膦			氯甲基磷酸			乙稀利			草甘膦内标			草甘膦		
	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度
1	精度度1-6	有机磷曲线	6.09	60785.05	0.0448	15.17	3131213.00	1.0000	15.23	138642.80	0.2050	16.85	213636.50	0.5328	17.54	145577.50	0.2426	28.56	5026902.00	1.0000	28.56	139245.80	0.1681
2	精度度1-5	有机磷曲线	6.09	61585.92	0.0478	15.17	3000656.00	1.0000	15.23	135421.70	0.2090	16.75	208964.10	0.5432	17.54	138640.70	0.2410	28.56	5205360.00	1.0000	28.56	149916.40	0.1744
3	精度度1-4	有机磷曲线	6.14	60975.35	0.0464	15.23	3046453.00	1.0000	15.23	129339.20	0.1966	16.75	207082.90	0.5309	17.54	150609.20	0.2584	28.61	5503037.00	1.0000	28.61	137919.90	0.1530
4	精度度1-3	有机磷曲线	6.09	60582.59	0.0434	15.17	3211606.00	1.0000	15.23	137100.90	0.1977	16.75	218374.10	0.5311	17.54	146634.80	0.2381	28.56	5303375.00	1.0000	28.56	136686.70	0.1571
5	精度度1-2	有机磷曲线	6.09	62041.74	0.0472	15.23	3054110.00	1.0000	15.23	133907.00	0.2030	16.96	221442.50	0.5644	17.54	144652.40	0.2473	28.56	5174343.00	1.0000	28.61	149373.90	0.1748
6	精度度1-1	有机磷曲线	6.09	61760.38	0.0457	15.17	3129469.00	1.0000	15.23	138648.40	0.2052	16.96	206496.70	0.5162	17.54	150119.10	0.2505	28.56	3829727.00	1.0000	28.56	117703.00	0.1854
Min			6.09	60582.59	0.0434	15.17	3000656.00	1.0000	15.23	129339.20	0.1966	16.75	206496.70	0.5162	17.54	138640.70	0.2381	28.56	3829727.00	1.0000	28.56	117703.00	0.1530
Max			6.14	62041.74	0.0478	15.23	3211606.00	1.0000	15.23	138648.40	0.2090	16.96	221442.50	0.5644	17.54	150609.20	0.2584	28.61	5503037.00	1.0000	28.61	149916.40	0.1854
AVG			6.10	61288.50	0.0459	15.19	3095585.00	1.0000	15.23	135510.00	0.2027	16.84	212666.10	0.5364	17.54	146039.00	0.2463	28.57	5007124.00	1.0000	28.58	138474.30	0.1688
SD			0.02	587.93	0.0016	0.03	76189.23	0.0000	0.00	3545.45	0.0048	0.10	6220.71	0.0162	0.00	4353.37	0.0074	0.02	597931.30	0.0000	0.03	11706.99	0.0121
RSD			0.35	0.96	3.5213	0.38	2.46	0.0000	0.00	2.62	2.3503	0.61	2.93	3.0167	0.00	2.98	3.0113	0.08	11.94	0.0000	0.09	8.45	7.1577
IDL			0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000

图 3 低浓度 5 种有机磷精密度结果

中浓度点精密度：保留时间和响应的 RSD 值分别在 0.16%-3.63%和 2.41%-5.70%。

!	样品信息		杀木磷			草铵膦内标			草铵膦			氯甲基磷酸			乙稀利			草甘膦内标			草甘膦		
	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度
1	精度度2-1	有机磷曲线	6.04	1504074.00	1.2238	15.28	3233181.00	1.0000	15.28	3232312.00	4.6294	18.27	5360707.00	12.2785	17.48	3882730.00	6.4561	28.56	3772250.00	1.0000	28.56	2541460.00	3.8596
2	精度度2-2	有机磷曲线	6.04	1409583.00	1.2767	15.17	2905187.00	1.0000	15.23	3098159.00	4.9382	17.48	5673352.00	14.4566	17.48	3704285.00	6.8552	28.51	4857180.00	1.0000	28.56	3727838.00	4.2189
3	精度度2-3	有机磷曲线	6.09	1517699.00	1.3382	15.17	2984996.00	1.0000	15.23	3050069.00	4.7316	16.80	5513506.00	13.6752	17.48	3628735.00	6.5355	28.51	5628760.00	1.0000	28.51	3829009.00	3.8969
4	精度度2-4	有机磷曲线	6.04	1479666.00	1.3189	15.17	2952459.00	1.0000	15.17	3029057.00	4.7508	16.75	5541998.00	13.8969	17.48	3652811.00	6.6515	28.46	5272857.00	1.0000	28.46	3854852.00	4.1873
5	精度度2-5	有机磷曲线	6.04	1485269.00	1.2799	15.12	3053563.00	1.0000	15.17	3195588.00	4.8460	16.75	5668998.00	13.7448	17.43	3626668.00	6.3850	28.35	5253764.00	1.0000	28.40	3755816.00	4.0948
6	精度度2-6	有机磷曲线	6.04	1528874.00	1.3157	15.12	3058170.00	1.0000	15.17	3081021.00	4.6652	16.80	5347322.00	12.9472	17.43	3789295.00	6.6615	28.35	5303051.00	1.0000	28.35	3856187.00	4.1650
Min			6.04	1409583.00	1.2238	15.12	2905187.00	1.0000	15.17	3029057.00	4.6294	16.75	5347322.00	12.2785	17.43	3626668.00	6.3850	28.35	3772250.00	1.0000	28.35	2541460.00	3.8596
Max			6.09	1528874.00	1.3382	15.28	3233181.00	1.0000	15.28	3232312.00	4.9382	18.27	5673352.00	14.4566	17.48	3882730.00	6.8552	28.56	5628760.00	1.0000	28.56	3856187.00	4.2189
AVG			6.05	1487528.00	1.2922	15.17	3031259.00	1.0000	15.21	3114368.00	4.7602	17.14	5517631.00	13.4999	17.47	3714087.00	6.5908	28.46	5014644.00	1.0000	28.47	3569194.00	4.0704
SD			0.02	42510.91	0.0411	0.06	115098.20	0.0000	0.04	81602.16	0.1150	0.62	142388.10	0.7695	0.03	102834.40	0.1686	0.09	656126.10	0.0000	0.09	514316.80	0.1548
RSD			0.35	2.86	3.1810	0.38	3.80	0.0000	0.28	2.62	2.4152	3.68	2.58	5.7092	0.16	2.77	2.5587	0.31	13.08	0.0000	0.30	14.41	3.8026
IDL			0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000

图 4 中浓度 5 种有机磷精密度结果

高浓度点精密度：保留时间和响应的 RSD 值分别在 0.00%-0.68%和 1.29%-8.35%。



序号	样品信息	杀木磷			草铵膦内标			草铵膦			氨基磷酸			乙烯利			草甘膦内标			草甘膦		
		数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间	峰面积	计算浓度	保留时间
1	精度3-1 有机磷曲线	6.04	4615163.00	4.8748	15.12	2500498.00	1.0000	15.17	10704440.00	19.8234	16.70	18500820.00	54.6928	17.43	12835270.00	27.6207	28.30	4888474.00	1.0000	28.35	12832130.00	15.0093
2	精度3-2 有机磷曲线	6.04	4947388.00	4.9302	15.12	2650420.00	1.0000	15.17	11116500.00	19.4220	16.75	19246180.00	53.6785	17.43	13198950.00	26.7965	28.30	4917971.00	1.0000	28.35	12996380.00	15.1102
3	精度3-3 有机磷曲线	6.04	4840722.00	4.6092	15.17	2773630.00	1.0000	15.17	11742180.00	19.6038	16.75	20383860.00	54.3257	17.43	12685760.00	24.6099	28.35	5019913.00	1.0000	28.35	13555430.00	15.4399
4	精度3-4 有机磷曲线	6.04	4910298.00	4.8002	15.12	2701736.00	1.0000	15.17	11545050.00	19.7876	16.75	20370140.00	55.7331	17.43	12290960.00	24.4785	28.35	5074427.00	1.0000	28.35	12997810.00	14.6463
5	精度3-5 有机磷曲线	6.04	4833566.00	4.3723	15.17	2919382.00	1.0000	15.17	11934150.00	18.9296	16.85	21651310.00	54.8225	17.43	12605030.00	23.2320	28.40	4829478.00	1.0000	28.40	13000260.00	15.3915
6	精度3-6 有机磷曲线	6.04	5691192.00	4.8091	15.17	3125596.00	1.0000	15.17	12229970.00	18.1189	17.01	22889750.00	54.1348	17.43	12876800.00	22.1668	28.35	5353758.00	1.0000	28.35	14845790.00	15.8550
Min		6.04	4615163.00	4.3723	15.12	2500498.00	1.0000	15.17	10704440.00	18.1189	16.70	18500820.00	53.6785	17.43	12290960.00	22.1668	28.30	4829478.00	1.0000	28.35	12832130.00	14.6463
Max		6.04	5691192.00	4.9302	15.17	3125596.00	1.0000	15.17	12229970.00	19.8234	17.01	22889750.00	55.7331	17.43	13198950.00	27.6207	28.40	5353758.00	1.0000	28.40	14845790.00	15.8550
AVG		6.04	4973055.00	4.7326	15.15	2778544.00	1.0000	15.17	11545380.00	19.2809	16.80	20507010.00	54.5646	17.43	12748800.00	24.8174	28.34	5014004.00	1.0000	28.36	13371300.00	15.2420
SD		0.00	370236.10	0.2072	0.03	219056.80	0.0000	0.00	556714.30	0.6556	0.12	1589671.00	0.7036	0.00	303564.60	2.0723	0.04	188758.40	0.0000	0.02	763735.50	0.4156
RSD		0.00	7.44	4.3790	0.19	7.88	0.0000	0.00	4.82	3.4000	0.68	7.75	1.2895	0.00	2.38	8.3503	0.14	3.76	0.0000	0.08	5.71	2.7268
IDL		0.00	1.13	0.6631	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000	0.00	0.00	0.0000

图 5 高浓度 5 种有机磷精密度结果

### 3.3 实际样品加标测试

表 6 生活污水样品加标回收率计算结果

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	加标回收率 $P_1$ (%)
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0	0	0	0	0	0	0.086	0.1	0.0035	4.1	86
	加标样品	0.081	0.089	0.089	0.084	0.090	0.086					
草铵膦	样品	0	0	0	0	0	0	0.085	0.1	0.0040	4.7	85
	加标样品	0.083	0.084	0.080	0.092	0.087	0.084					
氨基磷酸	样品	0	0	0	0	0	0	0.084	0.1	0.0042	5.0	84
	加标样品	0.084	0.077	0.083	0.090	0.085	0.084					
杀木磷	样品	0	0	0	0	0	0	0.234	0.2	0.13	5.4	117
	加标样品	0.221	0.242	0.222	0.253	0.227	0.236					
乙烯利	样品	0	0	0	0	0	0	0.209	0.2	0.0070	3.3	105
	加标样品	0.215	0.198	0.215	0.211	0.213	0.203					

表 7 地表水样品加标回收率计算结果

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	加标回收率 $P_1$ (%)
		1	2	3	4	5	6					
草甘膦	样品	0.019	0.016	0.017	0.022	0.016	0.016	0.017	0.04	0.0026	4.3	108
	加标样品	0.064	0.060	0.059	0.060	0.062	0.056					
草铵膦	样品	0	0	0	0	0	0	0.092	0.1	0.085	9.2	92
	加标样品	0.083	0.088	0.096	0.084	0.099	0.104					
氨基磷酸	样品	0.075	0.095	0.091	0.101	0.083	0.098	0.091	0.2	0.016	6.5	80
	加标样品	0.234	0.240	0.246	0.278	0.245	0.263					

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	加标回收率 $P_1$ (%)
		1	2	3	4	5	6					
杀木磷	样品	0	0	0	0	0	0	0.2	0.012	5.8	105	
	加标样品	0.191	0.201	0.206	0.218	0.212	0.224					0.209
乙烯利	样品	0	0	0	0	0	0	0.2	0.017	8.3	101	
	加标样品	0.207	0.207	0.182	0.221	0.179	0.209					0.201

表 8 地下水样品加标回收率计算结果

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	加标回收率 $P_1$ (%)
		1	2	3	4	5	6					
草甘磷	样品	0	0	0	0	0	0	0.1	0.0043	4.5	94	
	加标样品	0.096	0.100	0.090	0.094	0.098	0.089					0.0944
草铵磷	样品	3.33	3.26	3.24	3.18	3.32	3.34	5.0	0.081	1.0	91	
	加标样品	7.93	7.86	7.72	7.72	7.78	7.83					7.81
氨甲基磷酸	样品	0	0	0	0	0	0	0.1	0.014	16	91	
	加标样品	0.088	0.101	0.114	0.091	0.078	0.077					0.0913
杀木磷	样品	0	0	0	0	0	0	0.2	0.0095	4.2	114	
	加标样品	0.224	0.239	0.225	0.225	0.212	0.236					0.227
乙烯利	样品	0	0	0	0	0	0	0.2	0.032	16	98	
	加标样品	0.233	0.218	0.191	0.208	0.175	0.146					0.195

表 9 工业废水样品加标回收率计算结果

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_1$ 、 $\bar{y}_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	加标回收率 $P_1$ (%)
		1	2	3	4	5	6					
草甘磷	样品	0	0	0	0	0	0	0.1	0.013	13	102	
	加标样品	0.105	0.109	0.107	0.114	0.101	0.077					0.102
草铵磷	样品	3.71	3.56	3.35	3.36	3.52	3.60	5.0	0.29	3.5	94	
	加标样品	7.97	8.17	8.29	8.00	8.11	8.76					8.21
氨甲	样品	0	0	0	0	0	0	0.1	0.016	14	107	

目标化合物		测定结果 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g/L}$ )	标准偏差 $S_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	相对标准偏差 $RSD_1$ (%)	加标回收率 $P_1$ (%)
		1	2	3	4	5	6					
基磷酸	加标样品	0.111	0.111	0.135	0.094	0.099	0.094	0.107				
杀木磷	样品	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.0084	4.2	100
	加标样品	0.198	0.208	0.205	0.192	0.203	0.185	0.199				
乙烯利	样品	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.017	9.4	88.0
	加标样品	0.195	0.193	0.176	0.167	0.179	0.151	0.176				

## 4. 结论

本文建立了一种使用谱育科技三重四极杆质谱仪 EXPEC 5210 结合离子色谱 (IC-MS/MS) 法对生活污水、地表水、地下水、工业废水中杀木磷、草铵磷、乙烯利、氨甲基磷酸、草甘磷的定量分析检测方法。本文还考察了该方法的线性、精密度、灵敏度等, 结果显示: 杀木磷在 0.025~5ng/ml 浓度范围内、草铵磷在 0.1~20ng/ml 浓度范围内、氨甲基磷酸在 0.3~60ng/ml 浓度范围内、乙烯利在 0.15~30ng/ml 浓度范围内、草甘磷在 0.08~16ng/ml 浓度范围内均线性良好, 相关系数均大于 0.998; 方法精密度均在 12.48% 以内, 灵敏度符合实样检测要求。因此, 本方法可以充分满足实际样品检测要求, 并能对生活污水、地表水、地下水、工业废水中杀木磷、草铵磷、乙烯利、氨甲基磷酸、草甘磷进行快速、准确、灵敏的实现定量测定, 给新国标的建立提供参考。