

气相色谱/质谱联用法测定水中甲萘威

张平奇¹, 杨丽莉¹, 雷天学², 徐荣¹

(1. 南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013; 2. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要:采用二氯甲烷萃取、气相色谱/质谱联用选择离子方式测定水中甲萘威, 优化了试验条件。方法在 0.010 mg/L ~ 0.400 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.001 mg/L, 3 种浓度的添加试验平均回收率为 81.3% ~ 93.3%, RSD 为 3.3% ~ 12.2%。

关键词:甲萘威; 二氯甲烷; 气相色谱/质谱联用法; 水质

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)05-0052-02

甲萘威(又称西维因)属于氨基甲酸酯类杀虫剂, 具有触杀及胃毒作用, 能抑制害虫神经系统的胆碱酯酶使其致死, 主要用于水果、蔬菜、棉花和其他经济作物上的害虫防治, 对人畜毒性较小, 由于杀虫谱广和毒性较低, 在农业上应用颇广。甲萘威的广泛使用造成了全球性的环境污染, 我国已制定了其饮用水源地质量标准^[1]。氨基甲酸酯类农药由于化合物极性较大, 一般文献报道和标准推荐的测定方法均为液相色谱法^[1-5], 需采用柱后衍生以达到高灵敏度, 操作繁琐, 还要配备专用设备, 分析成本较高。今采用气相色谱/质谱联用仪的选择离子监测方式(GC-MSD-SM)测定水中甲萘威, 内标工作曲线法定量, 简化了水样的处理步骤, 提高了检测灵敏度和工作效率, 避免了杂质干扰, 定性、定量准确可靠, 能满足水质监测的要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890-5973 I 气相色谱/质谱联用仪, EI 离子源, 美国安捷伦公司; HP-5ms 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

100 mg/L 甲萘威标准溶液, 农业部标准样品研究所, 用丙酮稀释成 10.0 mg/L 标准工作溶液, 于 4℃ 冰箱中避光保存; 苊-d₁₀ (纯度 99%), 美国 Chem Service 公司, 用甲醇配制成 50.0 mg/L, 作为内标溶液; 二氯甲烷、丙酮, 色谱纯。

1.2 仪器分析条件

进样口温度 270℃; 柱温 80℃ (保持 1 min), 以 20℃/min 升至 200℃ (保持 3 min); 传输线温度 280℃; 四极杆温度 150℃; 离子源 (EI) 70 eV,

温度 230℃; 载气为高纯氦 (99.999%), 柱内流量采用恒流控制为 1.0 mL/min; 进样方式为分流进样, 分流比 10:1; 溶剂延迟时间 3.0 min; 进样体积 1.0 μL; 选择离子监测模式 (SM)。

1.3 选择离子监测

为了提高灵敏度, 对甲萘威的检测采用 SM 方式, 根据每种化合物的标准质谱峰, 选择一个特征离子作为定量离子, 二三个离子作为辅助定性离子。甲萘威监测离子 (*m/z*) 144、115, 定量离子 144; 内标苊-d₁₀ 监测定量离子 164。甲萘威标准质谱峰见图 1, 内标苊-d₁₀ 标准质谱峰见图 2, 选定条件下的标准总离子流见图 3 (出峰顺序为内标、甲萘威)。

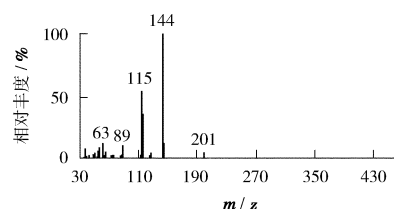


图 1 甲萘威标准质谱峰

1.4 样品采集与保存

甲萘威在碱性条件下易分解, 样品保存时调节成微酸性, 采样时不留顶上空间和气泡。水样采集后应尽快萃取分析, 若不能及时分析, 应于冰箱中 4℃ 避光保存, 但不能超过 7 d。

1.5 样品处理

收稿日期: 2009-01-15; 修订日期: 2009-06-25

作者简介: 张平奇 (1958—), 女, 江苏南京人, 工程师, 从事环境监测工作。

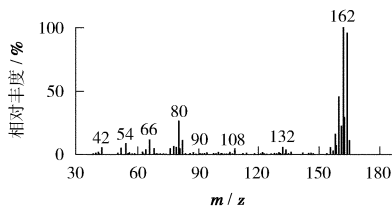


图 2 内标范 - d₁₀ 标准质谱峰

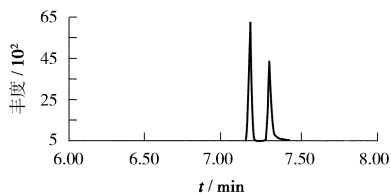


图 3 标准总离子流

取 20 mL 水样,加入内标溶液 2.0 μL,使水中内标质量浓度为 5.00 μg/L,再加入 2.0 mL 二氯甲烷,振荡萃取,静置,直接取 1.0 μL 下层液体注入气相色谱仪分析。如果水样较脏,产生乳化现象,可用离心方式离心破乳分层后直接取下层有机相分析。

2 结果与讨论

2.1 分析方法选择

甲萘威的国标方法是用二氯甲烷萃取浓缩,转换溶剂后用高效液相色谱仪测定,虽然稳定性好,但是前处理步骤较多,特别是二氯甲烷萃取后不能直接进样分析,需转换成与流动相相似的溶剂,在此过程中容易造成损失。采用气相色谱法测定,其定性依据是化合物的保留时间,当测定工业废水或复杂基体水样时,同类型化合物由于物理性质类似,在色谱柱中的行为相似,有可能难以分离,带来分析误差。该试验根据甲萘威在质谱上的分离和离子特性,利用 SM 方式定性、定量分析,可以提高灵敏度,有效避免同类物质的干扰,提高工作效率。另外,选择低流失毛细管色谱柱分离,可以有效避免甲萘威极性较大产生的拖尾现象,与内标能达到基线分离,定性结果准确,实际应用效果良好。

2.2 标准曲线

将甲萘威标准工作溶液用二氯甲烷配制成 0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L 标准溶液系列(均含有内

标 0.100 mg/L),在选定条件下分析,以质量浓度为横坐标、组分与内标的峰面积比值为纵坐标,绘制标准曲线,回归方程为 $y = 1.603x + 0.016$,相关系数 $r = 0.9990$,线性良好。

2.3 检出限

在 20 mL 空白水中添加低浓度甲萘威标准溶液,用该方法测定,以色谱响应信噪比 S/N 为 2~3 确定方法检出限为 0.001 mg/L,能满足地表水检测需求。

2.4 精密度与加标回收试验

取空白试验用水 20 mL,添加不同体积的甲萘威标准溶液,使其质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L,用该方法平行处理 5 份后测定,考察方法精密度与回收率,结果表明,3 种浓度的添加回收稳定性好,回收率较高。精密度与加标回收试验结果见表 1。

表 1 精密度与加标回收试验结果

化合物	0.005 mg/L		0.010 mg/L		0.020 mg/L	
	平均回	RSD	平均回	RSD	平均回	RSD
	收率/%	%	收率/%	%	收率/%	%
甲萘威	82.8	12.2	81.3	5.6	93.3	3.3

3 结语

用二氯甲烷萃取水样中的甲萘威,操作步骤简单,利用高效毛细管柱分离、气相色谱/质谱联用仪选择离子方式测定,定性、定量准确,干扰小,检测灵敏度高,有毒有害试剂用量少,经实际应用证明完全能满足水质监测的要求。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. GB 3838 - 2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750 - 2006 生活饮用水标准检验方法 [S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [3] 方新红,吴艳芬. 高效液相色谱法测定水中甲萘威 [J]. 西南给排水,2007,29(5): 43 - 44.
- [4] 李娟,赵永刚,丁曦宁. 固相萃取 - 高效液相色谱法测定地表水中氨基甲酸酯类农药 [J]. 环境监测管理与技术,2006,18(1): 27 - 28.
- [5] 李崇瑛,钮松召,白亚之,等. 环境水中西维因残留的检测方法 [J]. 环境监测管理与技术,2007,19(5): 7 - 11,45.

本栏目责任编辑 姚朝英