

固相微萃取 - 便携式 GC/MS 快速测定水中痕量有机磷农药

陈欢¹, 应方^{1*}, 孙丽丽², 许燕冰¹, 邓家辉², 沈毅¹, 马乔²

(1. 杭州市环境监测中心站, 浙江 杭州 310007;

2. 聚光科技(杭州)股份有限公司, 浙江 杭州 310052)

摘要:采用固相微萃取 - 便携式气相色谱/质谱联用法(In-situ SPME/GC-MS)分析地表水和废水中6种有机磷农药,通过优化测定条件,使6种有机磷农药在2.00 μg/L ~ 50.0 μg/L范围内线性良好。方法检出限为0.33 μg/L ~ 1.22 μg/L,低、高质量浓度标准溶液6次测定结果的RSD为6.8% ~ 17.5%,加标回收率为84.9% ~ 109%,与实验室方法的测定结果基本一致。

关键词:有机磷农药;固相微萃取;便携式气质联用法;地表水;废水

中图分类号:O657.63 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)06-0058-03

Quick Determination of Trace Organophosphorus Pesticides in Water by Solid Phase Microextraction-Portable GC/MS

CHEN Huan¹, YING Fang^{1*}, SUN Li-li², XU Yan-bing¹, DENG Jia-hui², SHEN Yi¹, MA Qiao²

(1. Environmental Monitoring Center Station of Hangzhou, Hangzhou, Zhejiang 310007, China;

2. Focused Photonics (Hangzhou) Inc., Hangzhou, Zhejiang 310052, China)

Abstract: A method for the determination of 6 kinds of organophosphorus pesticide in surface water and wastewater was established by solid phase microextraction-portable gas chromatography/mass spectrometry (In-situ SPME/GC-MS). By optimizing the measurement parameters, the method had good linearity in the concentration range of 2.00 μg/L to 50.0 μg/L, the method detection limits were between 0.33 μg/L and 1.22 μg/L. The RSDs of 6 measurements of standard solution at high and low mass concentration levels were 6.8% ~ 17.5%, the recoveries were 84.9% ~ 109%. The result was consistent with that by the laboratory method.

Key words: Organophosphorus pesticide; SPME; Portable GC-MS; Surface water; Waste water

目前,地表水、地下水等相关标准中均包含有机磷项目,且地下水、地表水和饮用水等都已检出有机磷残留^[1-3]。水中有机磷农药常用的分析方法有顶空、液液萃取或固相萃取等结合气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)法^[4-5]。固相微萃取(SPME)集采样、浓缩、萃取和进样于一体,无须使用溶剂前处理,操作简便,便于携带,可缩短样品预处理时间^[6]。便携式GC-MS对突发环境事件现场有机物定性、定量分析起到重要作用,在近几年的环境监测特别是应急监测方面具有很好的前景,如地震灾区水质监测、监测槽罐车事故、交通干线挥发性有机物的监测等^[7]。利用固相微萃取结合便携式GC-MS监测水中有机磷的相关系统性研究

较少^[8],今采用SPME结合便携式GC-MS建立现场固相微萃取-气质联用法(In-situ SPME/GC-MS),用于测定水中痕量有机磷农药,结果令人满意,可用于现场检测废水和地表水中有机磷农药。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

收稿日期:2019-10-15;修订日期:2020-09-29

基金项目:杭州市社会发展科研专项基金资助项目(No. 20150533B09, No. 20180533B15)

作者简介:陈欢(1993—),女,浙江绍兴人,助理工程师,本科,主要从事环境监测工作。

*通信作者:应方 E-mail: fying991@hotmail.com

Mars-400 Plus 型便携式气相色谱-质谱联用仪,固相微萃取综合前处理装置,中国聚光;SPME 手柄,PDMS/DVB 型萃取头(65 μm),美国 Supelco 公司;6890N 型气相色谱仪,带火焰光度检测器(FPD),LTM DB-5ms 型快速气相色谱柱(5 m \times 0.1 mm \times 0.4 μm),氮吹仪,美国安捷伦科技有限公司。Milli-Q 型超纯水净化器。

50.0 mg/L 的 6 种有机磷农药标样(包含甲基对硫磷、对硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、内吸磷-O 和内吸磷-S);甲烷;甲醇;二氯甲烷;无水硫酸钠。

1.2 样品采集与保存

地表水和污水的采集和保存分别参照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91-2002)和《污水监测技术规范》(HJ 91.1-2019)。

1.3 仪器条件

SPME 条件:使用 SPME 综合前处理装置,设置样品温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,老化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,搅拌转速为 1 000 r/min,控制平衡时间为 5 min,老化时间为 3 min,萃取时间为 20 min。

便携式色谱条件:色谱柱为 DB-5ms 型石英毛细管柱,载气为高纯氦气(99.999%);柱流量为 0.3 mL/min;进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;气质接口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$;分流进样比为 10:1;升温程序为 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.0 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 1.5 min。

质谱条件:离子阱温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,质谱传输线温度为 220 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟为 2.5 min。测定时通过各组分保留时间和质谱库定性,采用峰面积定量。

实验室气相色谱条件:色谱柱为 HP-5ms 型石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);柱流量为 1.0 mL/min;进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样;升温程序:起始温度 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 1.0 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$,再以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 3.0 min;检测器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;尾吹氮气流量为 58.5 mL/min,氢气流量为 75 mL/min,空气流量为 100 mL/min。进样体积为 1 μL 。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的优化

萃取时间对萃取效率有着直接影响,试验考察萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,转速为 1 000 r/min 条件下,不同萃取时间下 6 种有机磷的响应情况。结果表明,响应值随萃取时间的延长而增加,其中马拉硫磷的

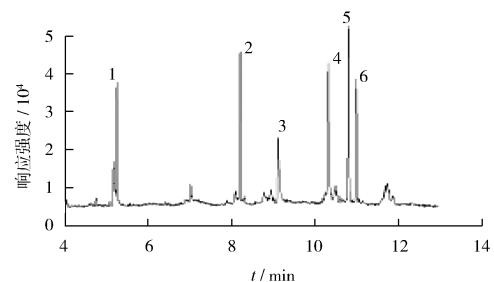
响应值翻倍增加,其他物质从 20 min 延长到 40 min 的响应值增加变缓。在保证方法灵敏度的前提下,为满足应急工作的需要,应尽量缩短前处理时间,故确定萃取时间为 20 min。

在上述试验条件下,考察萃取时间为 20 min、转速为 1 000 r/min 条件下,不同萃取温度下 6 种有机磷的响应情况。结果表明,甲基对硫磷、马拉硫磷和对硫磷的响应值随萃取温度的升高而增强;内吸磷-O 和内吸磷-S 的响应值随萃取温度的升高而降低,这是因为内吸磷不稳定,受热易分解;敌敌畏的响应值随萃取温度的升高变化不大。在保证其他物质灵敏度的前提下,考虑内吸磷-O 和内吸磷-S 受热不稳定的性质,确定萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 方法效能验证

用超纯水将标准样品梯度稀释,配制成 2.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准系列,经 SPME 前处理后,使用 Mars-400 Plus 型便携式气相色谱-质谱联用仪测定有机磷,6 种有机磷标准溶液总离子流见图 1。采用特征离子定量法定量,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表 1。由图 1 可见,上述 6 种有机磷农药在 12 min 内可以得到较好的分离。

用上述方法在 1.3 条件下测定 2.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准样品,平行测定 7 次,计算得到其标准偏差 S 。在 99% 的置信区间里,按 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1,0.99)}$ ($t_{6,0.99}$ 取 3.143) 计算方法检出限,结果 6 种有机磷的方法检出限为 0.33 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~ 1.22 $\mu\text{g}/\text{L}$,见表 1。其中,方法检出限最低的是内吸磷-O,最高的是敌敌畏,相关物质的方法检出限都低于地表水环境质量标准规定的限值。



1—敌敌畏; 2—内吸磷-O; 3—内吸磷-S; 4—甲基对硫磷; 5—马拉硫磷; 6—对硫磷。

图 1 6 种有机磷的总离子流

Fig. 1 Total ion current of 6 kinds of organophosphorus

表 1 标准曲线和方法检出限

Table 1 Standard curve and method detection limit

化合物	定量离子(辅助定性离子)	回归方程	方法检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
敌敌畏	109(79)	$Y = 285X + 1.23 \times 10^3$	1.22
内吸磷-O	88(60)	$Y = 518X - 765$	0.33
内吸磷-S	88(60)	$Y = 1.39 \times 10^3 X - 2.15 \times 10^3$	0.61
甲基对硫磷	127(263)	$Y = 1.05 \times 10^3 X - 1.98 \times 10^3$	0.61
马拉硫磷	173(93)	$Y = 1.48 \times 10^3 X - 399$	0.52
对硫磷	291(109)	$Y = 1.45 \times 10^3 X - 2.56 \times 10^3$	0.93

在 1.3 条件下,用上述方法分别测定低质量浓度 5.00 $\mu\text{g/L}$ 和高质量浓度 40.0 $\mu\text{g/L}$ 的 6 种有机磷混合标准溶液,平行测定 6 组,测定结果的 RSD 分别为 6.9% ~ 17.5% 和 6.8% ~ 15.6%,说

明方法的精密度良好。

2.3 两种方法测定有机磷结果比对

为验证便携式 GC-MS 法测定水中有机磷的准确性,实验室配制 4.00 $\mu\text{g/L}$ (低质量浓度) 和 12.0 $\mu\text{g/L}$ (高质量浓度) 的有机磷混合液,分别由 In-situ SPME/GC-MS 和实验室液液萃取-气相色谱法(GC)进行对比测定,结果见表 2。由表 2 可知,便携式 GC-MS 与实验室 GC 法测得的低、高质量浓度有机磷混合标液中各目标物最大绝对差值分别为 1.6 $\mu\text{g/L}$ 、3.4 $\mu\text{g/L}$,回收率为 84.9% ~ 117%。此外,采集有机磷污水水样,用两种方法测得的结果基本接近,说明 In-situ SPME/GC-MS 适用于水中有机磷农药的测定。

表 2 两种方法测定有机磷标准溶液结果比对

Table 2 Comparison of the results of organophosphorus standard solution determined by the two methods

化合物	便携式 GC-MS 法		实验室 GC 法		两方法测定值的绝对差值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 /%	测定均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 /%		
低质量浓度	敌敌畏	4.3	105	4.4	110	0.1
	内吸磷-O	3.6	87.9	4.2	105	0.6
	内吸磷-S	3.6	87.0	3.9	97.5	0.3
	甲基对硫磷	4.1	99.3	4.3	108	0.2
	马拉硫磷	3.9	97.7	5.5	138	1.6
	对硫磷	3.8	93.6	4.1	102	0.3
高质量浓度	敌敌畏	12.6	106	13.1	109	0.5
	内吸磷-O	10.6	88.6	14.0	117	3.4
	内吸磷-S	10.2	84.9	12.6	105	2.4
	甲基对硫磷	11.5	95.8	12.6	105	1.1
	马拉硫磷	10.3	85.3	11.6	96.7	1.3
	对硫磷	13.0	109	12.5	104	0.5

3 结语

采用 In-situ SPME/GC-MS 法测定 6 种有机磷农药,目标物在 12 min 内可以得到较好的分离,方法检出限低,精密度和准确度良好,满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 中的限值要求。该方法快速简便,结合固相微萃取可实现去溶剂化高效分析,能够在现场快速而又准确地定性定量,适合环境应急事故现场污染水体中有机磷农药的快速检测。

[参考文献]

[1] 唐文志. 有机磷农药和硝酸盐的电化学快速检测方法研究[D]. 杭州:浙江大学,2016.
[2] 王汝平,王军,孙长青,等. 有机磷农药类雌/抗雄激素效应研

究进展[J]. 海洋科学,2014,38(12):128-135.

[3] 李勇,蒋婷婷,景龙飞,等. 舟山岛水库有机农药和抗生素残留特征及潜在风险评估[J]. 水资源保护,2014(3):31-37.
[4] 杨敏娜,高翔云,汤志云. UPLC-串联质谱法快速测定地表水中多种农药残留[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(1):54-57.
[5] 何娟,赵利,张宗祥,等. 气相色谱-火焰光度法测定土壤中有有机磷农药残留[J]. 环境监测管理与技术,2016,28(2):52-54.
[6] 万译文,康天放,张雁. 固相萃取气相色谱法测定地表水中有机磷农药[J]. 中国环境监测,2008,24(6):40-43.
[7] 张宇. 环境污染物快速检测技术的国内外研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(6):10-14.
[8] 冯永刚. SPME-GC-MS 法测定龙胆草中 15 种有机磷农药残留[J]. 江苏农业科学,2018,46(22):215-218.

本栏目编辑 吴珊