

气相色谱-串联质谱法测定水中痕量有机磷农药和甲萘威

施择, 黄云, 张榆霞*, 赵安楠, 金玉, 铁程
(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要:采用二氯甲烷萃取水样, 气相色谱-串联质谱法同时测定水中有机磷农药和甲萘威。试验表明: 方法在 20.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 各目标化合物线性良好; 方法检出限为 0.004 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.01 $\mu\text{g/L}$; 对实际水样进行 3 个质量浓度水平的加标回收试验, 回收率在 71.8% ~ 94.5% 之间, RSD 为 3.7% ~ 8.5%, 满足水中痕量有机磷农药和甲萘威的测定要求。

关键词:有机磷农药; 甲萘威; 气相色谱-串联质谱法; 水质

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2014)04-0048-03

Determination of Organophosphorus Pesticides and Carbaryl in Environmental Water by Gas Chromatography with Triple Quadrupole Mass Spectrometry

SHI Ze, HUANG Yun, ZHANG Yu-xia*, ZHAO An-nan, JIN Yu, TIE Cheng
(Yunnan Environmental Monitoring Centre, Kunming, Yunnan 650034, China)

Abstract: A method of gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry was established for determining organophosphorus pesticides and carbaryl in water. The experimental results showed that all the target compounds had good linear relations in the range of 20.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$. The method limits of detection were 0.004 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.01 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of the target compounds ranged from 71.8% to 94.5% and the RSDs were between 3.7% ~ 8.5% for three concentrations of 0.02 $\mu\text{g/L}$, 0.05 $\mu\text{g/L}$ and 0.1 $\mu\text{g/L}$. The method could meet the requirements for determination of trace organophosphorus pesticide and carbaryl in water samples.

Key words: Organophosphorus pesticides; Carbaryl; Gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry; Water quality

有机磷农药因其药效高、用途广等特点, 成为我国使用范围最广、用量最大的一类农药。部分有机磷农药对人与牲畜的毒性较大, 易发生急性中毒, 某些品种在环境中有一定的残留期^[1]。甲萘威又称西维因, 是 20 世纪 50 年代出现的第一个大规模使用的氨基甲酸酯类杀虫剂, 对昆虫具有触杀及胃毒作用, 因其广谱高效、毒性较低的特点, 在农业上应用颇广^[2]。地表水中残留的痕量农药能够通过食物链方式转移, 直接危害人类健康。随着人们饮用水安全意识的不断增强, 对于饮用水水源中农药残留量的要求越来越严格, 灵敏度高、选择性好的分析方法对准确、快速分析地表水中农药残留具有重要意义。

测定有机磷农药和甲萘威的常用方法有气相色谱法、高效液相色谱法和气相色谱/质谱联用法^[3-9]。气相色谱-串联质谱法较常用方法具有更高的选择性和灵敏度, 特别是针对基体较复杂的样品时优势更为突出。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A/7000B 型气相色谱-串联质谱

收稿日期: 2014-02-24; 修订日期: 2014-06-20

作者简介: 施择(1966-), 男, 云南峨山人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测与管理工作。

* 通讯作者: 张榆霞 E-mail: zhangyx@263.net

仪, EI离子源; 色谱柱: HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管柱; SA400型振荡器, 日本YAMATO公司; Turbo Vap II型自动氮吹浓缩仪, 美国Caliper公司; PB-21型pH计, 德国Sartorius公司。

100 mg/L 6种有机磷(含有敌敌畏、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷等)混合标准溶液, 100 mg/L 甲萘威标准溶液, 美国AccuStandard公司; 二氯甲烷(农残级), 美国J. T. Baker公司; 无水硫酸钠、氯化钠(分析纯), 在马弗炉中400 °C下烘焙2 h, 置于干燥器中冷却后备用; 氢氧化钠(优级纯); 依云矿泉水; 氦气(纯度>99.999%)。

1.2 样品采集与保存

将有聚四氟乙烯隔垫的1 L棕色玻璃瓶在采样前用铬酸洗液浸泡2 h以上, 经清水冲洗、蒸馏水润洗后于烘箱中300 °C下干燥4 h。采样时水样应完全注满, 不留空气, 同时调节水样pH值为3。水样应尽快分析, 于冷藏箱中4 °C下保存不超过2 d。

1.3 样品预处理

将1 L水样倒入2 L分液漏斗中, 称取30 g氯化钠溶解于水中, 用氢氧化钠溶液调节水样pH值至6.5。向分液漏斗中加入30 mL二氯甲烷, 振荡放气后置于振荡器上振荡5 min。静置, 分层, 有机相经无水硫酸钠脱水后收集于浓缩瓶中。重复萃取1次, 将2次收集的萃取液用氮吹浓缩仪浓缩后, 用二氯甲烷定容至1 mL, 待测。

完成上述萃取后, 用2.5 mol/L氢氧化钠溶液

调节留下的水相至pH值>9.6, 并倒入1 L锥形瓶中, 盖好瓶塞, 置于水浴锅中50 °C碱解, 使敌百虫转化为敌敌畏。15 min后取出锥形瓶, 冷却至室温, 将此溶液转移至2 L分液漏斗中, 用2 mol/L稀盐酸溶液调节pH值至6.5, 再按上述萃取和浓缩步骤操作, 最后得到1.0 mL二氯甲烷萃取液进行敌敌畏的测定, 间接得到敌百虫的含量。

1.4 仪器分析条件

色谱条件: 载气流量1.2 mL/min; 进样口温度250 °C; 不分流进样; 程序升温为80 °C保持0.5 min, 以25 °C/min升温至160 °C, 再以5 °C/min升温至240 °C, 保持5 min; 进样体积1 μL。

质谱条件: 电子轰击电离源(EI); 电子能量70 eV; 离子源温度230 °C; 四极杆温度150 °C; 色谱-质谱接口温度280 °C; 溶剂延迟3.75 min; 采集方式为多离子反应检测模式(MRM)。

2 结果与讨论

2.1 串联质谱(MS-MS)MRM工作参数

将2.00 mg/L的有机磷和甲萘威混合标液进行一级质谱全扫描分析, 选取目标化合物的某一个或两个特征离子作为前级离子。设定不同的碰撞能量将前级离子打碎, 以二级质谱全扫描方式对其进行分析, 根据产物离子的丰度和质荷比, 选出目标化合物的最佳碰撞能量和最佳定量产物离子, 根据色谱出峰顺序, 分段建立其检测条件, 结果见表1。

表1 串联质谱MRM工作参数
Table 1 The detection parameters of GC-MS-MS MRM mode

化合物	前级离子(m/z)		最佳定量产物离子		最佳定性产物离子	
	定量	定性	m/z	碰撞能量 Q/eV	m/z	碰撞能量 Q/eV
敌敌畏	184.9	108.9	93.1	15	79.1	30
内吸磷	88.2	170.9	60.2	10	114.9	15
乐果	124.9	92.9	79.1	15	63.2	15
甲基对硫磷	108.9	263.0	79.1	10	109.0	10
甲萘威	144.2	144.2	115.1	30	115.1	30
马拉硫磷	127.2	173.0	99.1	10	99.1	15
对硫磷	108.9	96.9	81.1	15	79.1	15

2.2 标准曲线的绘制

将100 mg/L的标准溶液逐级稀释, 精确配制成20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L的混合标准系列, 分别在1.4条件下测定, 外标法定量。以峰面积(y)对各目标物质

量浓度(x)绘制标准曲线, 结果见表2。混合标准溶液(200 μg/L)的总离子流见图1。试验表明, 在上述范围内, 各组分线性良好, 相关系数r均>0.999。

2.3 敌百虫的测定

将敌百虫转化成敌敌畏, 通过 $\rho = \rho_1 / 0.86$ 计

算,间接测定得到。其中, ρ 为试样中敌百虫质量浓度; ρ_1 为试样中由敌百虫转化生成的敌敌畏质量浓度;0.86 为敌敌畏与敌百虫相对分子质量之比。

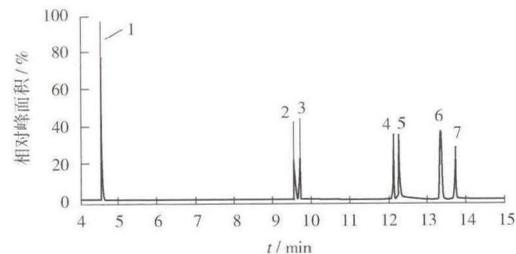
表 2 标准曲线
Table 2 The standard curve

化合物	回归方程	相关系数 r
敌敌畏	$y = 45.0x - 81.7$	0.999 8
内吸磷	$y = 18.5x - 78.9$	0.999 9
乐果	$y = 10.4x - 57.3$	0.999 1
甲基对硫磷	$y = 15.0x + 32.8$	0.999 8
甲萘威	$y = 117x - 1.13 \times 10^3$	0.999 0
马拉硫磷	$y = 46.4x - 327$	0.999 2
对硫磷	$y = 14.9x - 90.4$	0.999 6

2.4 方法效能验证

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168 - 2010)中方法检出限的规定,配制 0.02 $\mu\text{g/L}$ 的有机磷和甲萘威混合标液,按样品测定步骤测定 7 个平行样品,计算 7 次测定结果的标准偏差 s ,按照公式 $\text{MLD} = t_{(n-1,0.99)} \times s$ (为置信度

为 99% 时的值, $t = 3.143$) 计算其方法检出限,结果见表 3。由表 3 可见,各目标物方法检出限均低于《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 限值要求。对 1 L 实际水样进行 3 个质量浓度水平的加标回收试验,各质量浓度水平样品平行测定 6 次,结果见表 3。



1—敌敌畏(4.547 min); 2—内吸磷(9.577 min); 3—乐果(9.714 min); 4—甲基对硫磷(12.137 min); 5—甲萘威(12.28 min); 6—马拉硫磷(13.367 min); 7—对硫磷(13.737 min)。

图 1 标准溶液(200 $\mu\text{g/L}$) 总离子流

Fig. 1 The MRM chromatogram of six organophosphorus pesticide and carbaryl

表 3 方法效能验证结果

Table 3 The proof of the effectiveness for this method

化合物	方法检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量(20 ng/L)		加标量(50 ng/L)		加标量(100 ng/L)	
		RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%
敌敌畏	0.004	6.5	80.9	8.5	71.8	6.4	80.7
内吸磷	0.008	7.2	76.3	6.4	82.5	5.8	86.5
乐果	0.008	8.0	88.5	7.2	86.7	5.3	91.3
甲基对硫磷	0.006	6.2	79.6	4.3	88.2	6.3	94.5
甲萘威	0.008	3.7	92.3	5.8	78.0	4.1	84.8
马拉硫磷	0.008	5.2	83.2	6.1	86.4	6.7	85.5
对硫磷	0.01	5.3	90.3	6.4	87.6	5.9	92.0
敌百虫	0.005	5.9	87.6	8.1	72.9	5.4	76.7

3 结语

采用液液萃取,气相色谱 - 串联质谱法同时测定水中有机磷农药和甲萘威,该方法操作简便,选择性好,灵敏度高,精密度和准确度良好,适用于水体中痕量有机磷农药和甲萘威的分析。

[参考文献]

- 王祎亚,饶竹. 大口径毛细管柱气相色谱法测定水中 15 种有机磷农药[J]. 岩矿测试, 2007, 26(1): 17 - 20.
- 张平奇,杨丽莉,雷天学,等. 气相色谱/质谱联用法测定水中甲萘威[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(5): 52 - 53.
- 杨丽莉,胡恩宇,母应锋,等. 大体积进样 - 气相色谱法测定水中多种痕量有机磷农药[J]. 中国环境监测, 2008, 24(5): 31 - 35.
- 周芳,孙成,钟明,等. 固相萃取毛细管气相色谱法分析水中有机磷农药残留[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 151 - 153.
- 刘泰. 气相色谱法测定水中甲萘威[J]. 北方环境, 2011, 12(23): 161 - 162.
- 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.9 - 2006 生活饮用水标准检验方法 农药指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- 田晓露,术洪英,马景文. HPLC 同时检测水中甲萘威、莠去津农药残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(7): 1490 - 1491.
- 杨元,高玲,景露,等. SPE - GC/MS 法测定水中有机磷和氨基甲酸酯农药[J]. 中国测试, 2009, 35(2): 86 - 89.
- 柯天将. 自动固相萃取与气相色谱 - 质谱联用测定水中有机磷农药[J]. 福建分析测试, 2005, 14(3): 2215 - 2221.