

GCMS 法测定土壤和沉积物中有机磷类农药的含量

GCMS-325

摘要：本文建立了气相色谱 - 质谱联用仪测定土壤和沉积物中 37 种有机磷类农药含量的分析方法。结果表明：在 5.00-75.0 mg/L 的浓度范围内，各有机化合物的线性相关系数 R 均在 0.999 以上，线性关系良好。方法检出限为 0.011~0.291 mg/L。取 10 mg/L 的标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 4.07% 以下，精密度良好。实际样品在含量为 1.00 mg/kg 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 64.8-104%。本方法参照标准 HJ 1023-2019，操作简单、灵敏度高，可为土壤和沉积物中有机磷类化合物的测定提供参考。

关键词：气相色谱 - 质谱联用仪 土壤和沉积物 有机磷类化合物

有机磷类农药是目前农药中品种最多、使用最广的一类，主要用于防治植物病、虫、草害。大部分的有机磷类农药毒性较强，对环境和生物有较大的损害，因此土壤和沉积物中的有机磷类农药受到人们高度的重视。在 GB 36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》中，对部分有机磷类农药规定了保护人体健康的建设用地土壤污染风险筛选值和管制值。

生态环境部在 2019 年 5 月 12 日发布 HJ 1023-2019《土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47

种农药的测定 气相色谱 - 质谱法》，该标准中规定了测定土壤和沉积物中有机磷类等农药的气相色谱 - 质谱法，采用加压流体萃取或索氏提取的方式，经过净化、浓缩、定容等步骤，用气相色谱分离，质谱检测。

本文参考 HJ 1023-2019《土壤和沉积物 有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立分析土壤和沉积物中有机磷农药的检测方法，该方法操作简单、灵敏度高，完全满足标准的要求。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：InertCap 1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：40°C (1 min)_30°C /min_130°C _
5°C /min_250°C _10°C /min_280°C (8 min)

进样口温度：270°C

载气控制方式：恒线速度

线速度：42.7 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：10:1

进样量：1 μL

离子源温度：200°C

接口温度：280°C

扫描方式：SCAN

1.3 样品前处理

称取 10 g 样品，加入适量硅藻土研磨至松散状态，装入萃取池中，以正己烷 - 丙酮混合溶液 (1:1) 为溶剂，采用加压流体法提取，提取结束后，将提取液浓缩，加入萘 -d₁₀ 等内标，定容至 1 mL。

结果讨论

2.1 标准品图谱

有机磷类农药标准谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，部分质量色谱图如图 2 所示。

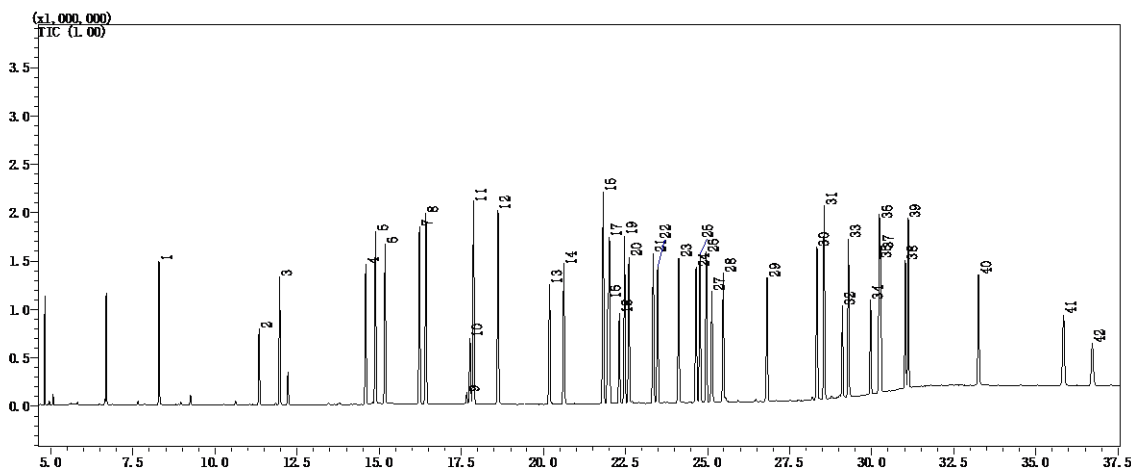
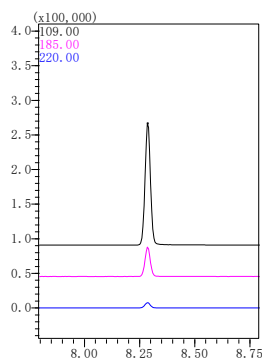


图 1 有机磷类农药标准品 TIC 图 (20 mg/L)

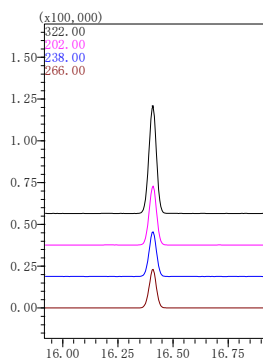
表 1 有机磷类农药化合物信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	8.295	109	185、220
2	萘-d ₁₀ (内标)	Acenaphthene-d ₁₀	15067-26-2	11.340	164	162、160
3	速灭磷	Mevinphos	7786-34-7	11.970	127	192、109、193
4	内吸磷-O	Demeton-O	8065-48-3	14.585	88	89、171
5	虫线磷	Thionazin	297-97-2	14.885	97	96、107、106
6	灭克磷	Ethoprophos	13194-48-4	15.180	158	139、200、126
7	甲拌磷	Phorate	298-2-2	16.225	75	121、260、97
8	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	16.420	322	202、266、238
9	内吸磷-S	Demeton-S	8065-48-3	17.665	88	89、171
10	菲-d ₁₀ (内标)	Phenanthrene-d ₁₀	1517-22-2	17.765	188	94、160、189
11	二嗪农	Diazinon	333-41-5	17.870	179	137、152、199
12	乙拌磷	Disulfoton	298-04-4	18.620	88	89、97、153
13	乐果	Dimethoate	60-51-5	20.185	87	93、125、143
14	皮蝇磷	Ronnel	299-84-3	20.625	285	79、125、287
15	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	21.820	97	197、199、314
16	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-0-0	21.965	125	109、263
17	毒壤磷	Trichloronat	327-98-0	22.010	297	109、269、299
18	安硫磷	Formothion	2540-82-1	22.315	93	125、126、170
19	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	22.475	278	125、153、169

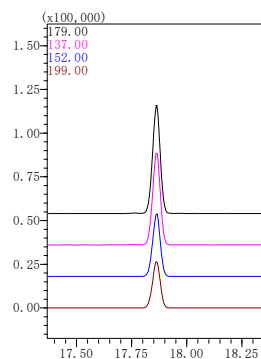
20	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	22.605	173	93、125、127
21	粉锈宁	Triadimefon	43121-43-3	23.345	57	128、181、208
22	对硫磷	Parathion	56-38-2	23.480	109	137、155、291
23	育畜磷	Crufomate	299-86-5	24.120	256	276、291
24	甲拌磷砷	Phorat sulfone	2588-4-7	24.655	199	125、153、97
25	灭蚜磷	Mecarbam	2595-54-2	24.641	97	125、153、199
26	丙硫磷	Prothiofos	34643-46-4	24.965	309	162、267、311
27	脱叶亚磷	Merphos	150-50-5	25.130	169	170、202、226
28	杀虫畏	Tetrachlorvinphos	22248-79-9	25.480	329	109、331
29	地胺磷	Mephosfolan	950-10-7	26.815	196	140、168、227
30	三硫磷	Carbophenothion	786-19-6	28.330	157	199、342
31	增效醚	Piperonyl butoxide	51-3-6	28.550	176	149、177
32	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	29.110	367	369、213、255
33	丰索磷	Fensulfothion	115-90-2	29.295	293	140、156、292
34	倍硫磷砷	Fenthion-sulfone	3761-42-0	29.965	310	105、109、125
35	蒎-d ₁₂ (内标)	Chrysene-d ₁₂	1719-03-5	30.220	240	229、236
36	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8	30.240	272	157、342、387
37	溴螨酯	Bromopropylate	18181-80-1	30.275	341	183、339、343
38	溴苯磷	Leptophos	21609-90-5	31.025	171	375、377
39	苯硫磷	EPN	2104-64-5	31.115	157	141、169、185
40	吡唑硫磷	Pyraclofos	77458-01-6	33.255	360	97、139、194
41	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	35.845	362	109、210、226
42	苊-d ₁₂ (内标)	Perylene-d ₁₂	1520-96-3	36.725	264	260、263、265



敌敌畏



治螟磷



二嗪农

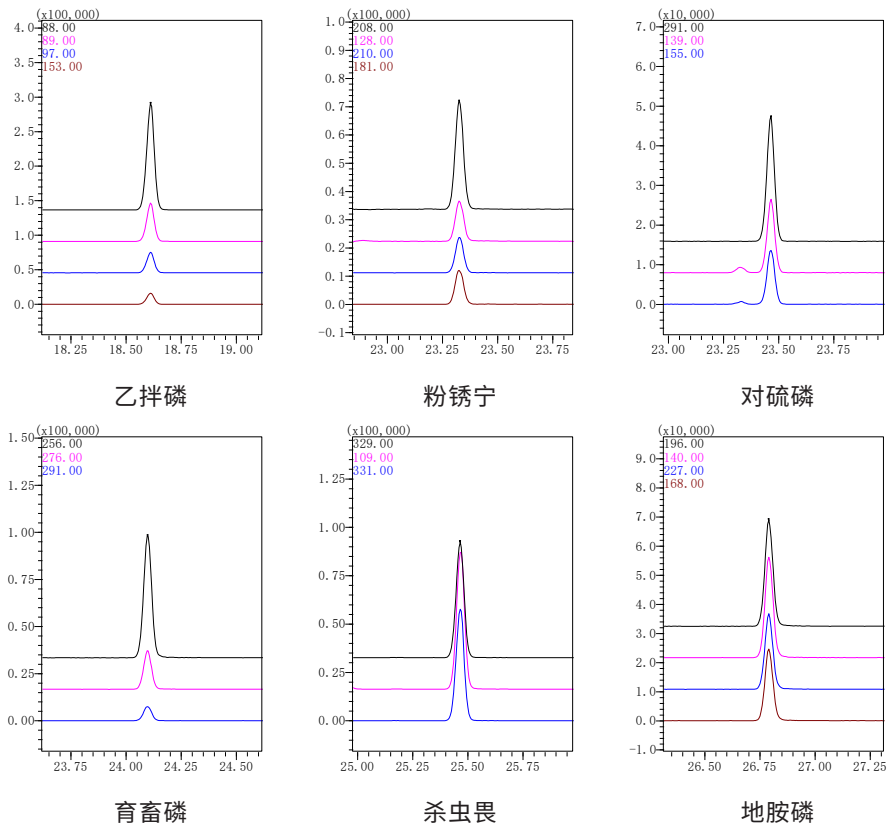
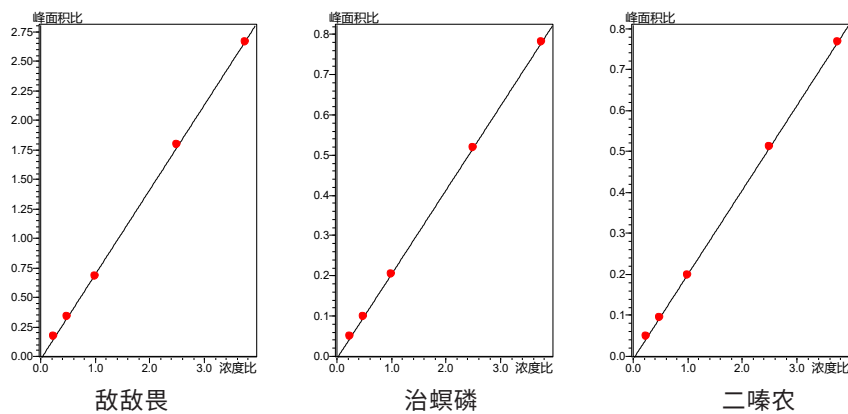


图 2 部分有机磷类农药标准品 (20 mg/L) 质量色谱图

2.2 标准曲线与检出限

配制 5 个不同浓度的标准品溶液，制作校准曲线，目标组分浓度分别为 5、10、20、50 和 75 mg/L，内标浓度为 20 mg/L。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，各化合物标准曲线如图 3 所示。根据 5 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算各组分方法检出限。线性相关系数和检出限见表 2。



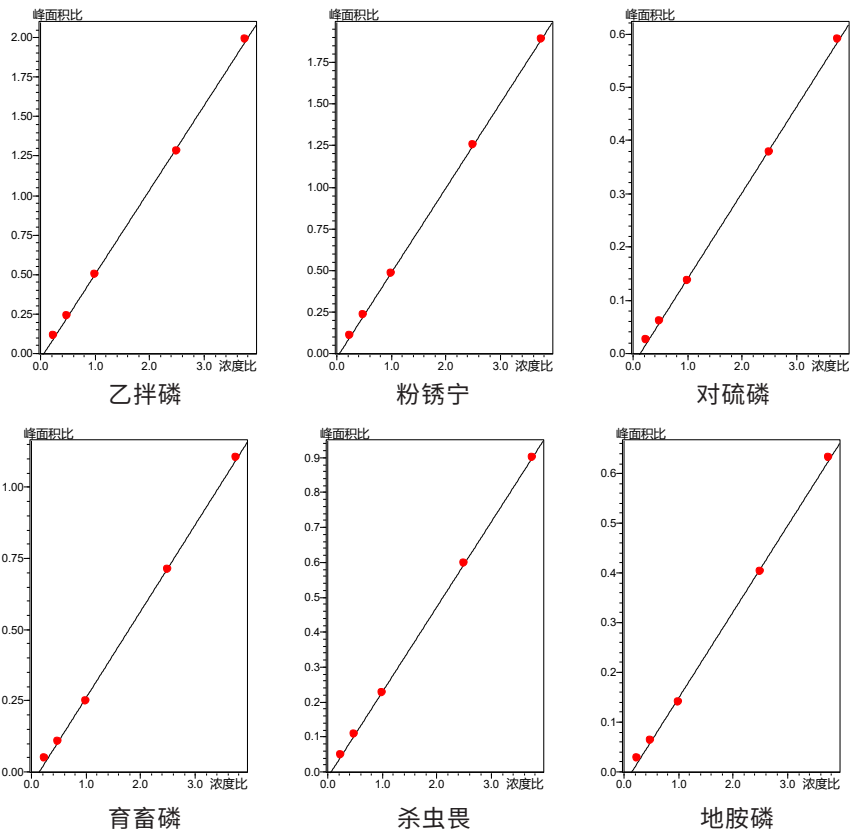


图 3 部分有机磷类农药标准品校准曲线

表 2 各有机磷类农药标准曲线线性系数和检出限 (mg/L)

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (mg/L)	No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (mg/L)
1	敌敌畏	0.9999	0.014	22	对硫磷	0.9997	0.086
2	茚-d ₁₀ (内标)	---	---	23	育畜磷	0.9996	0.048
3	速灭磷	0.9999	0.025	24	甲拌磷砒	0.9999	0.068
4	内吸磷-O	0.9999	0.023	25	灭蚜磷	0.9999	0.071
5	虫线磷	0.9999	0.077	26	丙硫磷	0.9999	0.110
6	灭克磷	0.9997	0.066	27	脱叶亚磷	0.9997	0.122
7	甲拌磷	0.9999	0.011	28	杀虫畏	0.9999	0.074
8	治螟磷	0.9999	0.051	29	地胺磷	0.9995	0.105
9	内吸磷-S	0.9990	0.291	30	三硫磷	0.9999	0.052
10	菲-d ₁₀ (内标)	---	---	31	增效醚	0.9999	0.018
11	二嗪农	0.9999	0.032	32	氟虫腈	0.9996	0.069
12	乙拌磷	0.9998	0.017	33	丰索磷	0.9994	0.077
13	乐果	0.9996	0.022	34	倍硫磷砒	0.9998	0.145
14	皮蝇磷	0.9999	0.027	35	茚-d ₁₂ (内标)	---	---

15	毒死蜱	0.9998	0.065	36	硫丹硫酸酯	0.9995	0.169
16	甲基对硫磷	0.9997	0.089	37	溴磷酯	0.9999	0.067
17	毒壤磷	0.9998	0.052	38	溴苯磷	0.9999	0.064
18	安硫磷	0.9999	0.066	39	苯硫磷	0.9997	0.091
19	倍硫磷	0.9999	0.024	40	吡唑硫磷	0.9994	0.091
20	马拉硫磷	0.9999	0.043	41	蝇毒磷	0.9998	0.160
21	粉锈宁	0.9999	0.027	42	苊-d ₁₂ (内标)	---	---

2.3 重复性结果

取浓度为 10 mg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	敌敌畏	145111	147609	149923	153762	151168	152928	2.18
2	速灭磷	140348	139399	145340	146680	145281	147127	2.30
3	内吸磷-O	121544	121667	123840	129458	126905	128058	2.69
4	虫线磷	54705	55257	57038	58100	56424	57811	2.41
5	灭克磷	53793	54446	54647	56316	55840	56755	2.12
6	甲拌磷	197921	202901	205260	213123	209991	211641	2.82
7	治螟磷	73421	75052	74196	77127	77420	77940	2.48
8	内吸磷-S	10262	10849	11279	11523	11095	11319	4.07
9	二嗪农	71240	72058	75677	75562	75731	76313	2.94
10	乙拌磷	176770	181759	184561	189266	184371	190887	2.77
11	乐果	114786	114314	118907	122497	119882	121570	2.89
12	皮蝇磷	110173	109432	114660	116891	114800	115560	2.68
13	毒死蜱	54387	55211	56693	56850	57529	57724	2.35
14	甲基对硫磷	46216	46248	48683	49585	49011	50103	3.48
15	毒壤磷	57154	57485	58622	59542	58498	59799	1.81
16	安硫磷	55800	56891	59362	59044	58568	59617	2.63
17	倍硫磷	129284	131987	134676	139424	135404	140114	3.10
18	马拉硫磷	63068	64775	67039	68075	66453	68195	3.02
19	粉锈宁	172469	173616	181103	182057	182353	185645	2.94
20	对硫磷	44963	45382	48796	48734	48164	47835	3.60
21	育畜磷	73498	74575	77426	79440	76698	76628	2.76
22	甲拌磷砒	74250	75929	78190	78651	79078	79687	2.70
23	灭蚜磷	49030	49769	51270	52648	51648	52531	2.88
24	丙硫磷	42981	43906	45821	45696	45908	46384	2.99
25	脱叶亚磷	31295	31442	32500	33617	33044	33155	2.93

26	杀虫畏	72747	72265	76707	77866	75516	77792	3.26
27	地胺磷	42859	42490	45174	45245	44588	44456	2.67
28	三硫磷	71762	74317	76153	77605	78076	78899	3.52
29	增效醚	216010	223174	228310	233803	229486	231837	2.87
30	氟虫腈	44974	44895	47886	47588	46978	47517	2.90
31	丰索磷	51950	53607	57005	55678	55689	55094	3.27
32	倍硫磷砒	38354	37870	38630	39517	39492	38806	1.66
33	硫丹硫酸酯	22864	22328	23359	24443	23744	23577	3.13
34	溴螨酯	80210	79128	85254	84436	82854	83253	2.90
35	溴苯磷	63216	66776	67395	68918	69185	68837	3.35
36	苯硫磷	81242	80380	85060	83971	85115	85506	2.63
37	吡唑硫磷	43804	44825	45575	46798	46319	46977	2.70
38	蝇毒磷	34203	36217	37573	38416	37514	36309	4.04

2.4 样品加标回收率

取 10 g 空白土壤样品，添加有机磷类农药混标，加标量为 1.00 mg/kg，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 5。

表 5 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品含量 (mg/kg)	回收量 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	敌敌畏	N.D.	0.618	0.685	0.639	64.8
2	速灭磷	N.D.	0.728	0.749	0.719	73.2
3	内吸磷-O	N.D.	0.700	0.721	0.690	70.4
4	虫线磷	N.D.	0.729	0.748	0.742	74.0
5	灭克磷	N.D.	0.742	0.753	0.737	74.4
6	甲拌磷	N.D.	0.714	0.737	0.723	72.5
7	治螟磷	N.D.	0.741	0.755	0.753	75.0
8	内吸磷-S	N.D.	0.859	0.856	0.835	85.0
9	二嗪农	N.D.	0.769	0.755	0.756	76.0
10	乙拌磷	N.D.	0.765	0.758	0.753	75.9
11	乐果	N.D.	0.840	0.827	0.821	83.0
12	皮蝇磷	N.D.	0.774	0.764	0.752	76.3
13	毒死蜱	N.D.	0.714	0.684	0.694	69.7
14	甲基对硫磷	N.D.	0.805	0.794	0.792	79.7
15	毒壤磷	N.D.	0.737	0.755	0.736	74.3
16	安硫磷	N.D.	0.822	0.807	0.817	81.5
17	倍硫磷	N.D.	0.798	0.789	0.787	79.1
18	马拉硫磷	N.D.	0.816	0.782	0.800	79.9

19	粉锈宁	N.D.	0.815	0.796	0.802	80.5
20	对硫磷	N.D.	0.842	0.808	0.828	82.6
21	育畜磷	N.D.	0.816	0.812	0.813	81.4
22	甲拌磷砒	N.D.	0.789	0.774	0.782	78.2
23	灭蚜磷	N.D.	0.807	0.788	0.791	79.5
24	丙硫磷	N.D.	0.780	0.768	0.770	77.3
25	脱叶亚磷	N.D.	1.03	1.01	1.08	104
26	杀虫畏	N.D.	0.809	0.775	0.785	79.0
27	地胺磷	N.D.	0.836	0.820	0.838	83.1
28	三硫磷	N.D.	0.799	0.773	0.771	78.1
29	增效醚	N.D.	0.799	0.783	0.783	78.8
30	氟虫腈	N.D.	0.809	0.800	0.814	80.8
31	丰索磷	N.D.	0.862	0.834	0.856	85.0
32	倍硫磷砒	N.D.	0.816	0.798	0.791	80.2
33	硫丹硫酸酯	N.D.	0.715	0.726	0.715	71.9
34	溴螨酯	N.D.	0.824	0.797	0.801	80.7
35	溴苯磷	N.D.	0.797	0.785	0.789	79.0
36	苯硫磷	N.D.	0.823	0.798	0.816	81.2
37	吡唑硫磷	N.D.	0.809	0.797	0.791	79.9
38	蝇毒磷	N.D.	0.803	0.785	0.801	79.6

注：N.D. 为未检出

2.5 样品测试

称取 10 g 土壤样品，按照 1.3 步骤对样品进行处理，得到样品色谱图，如图 4，测试结果如表 5 所示。

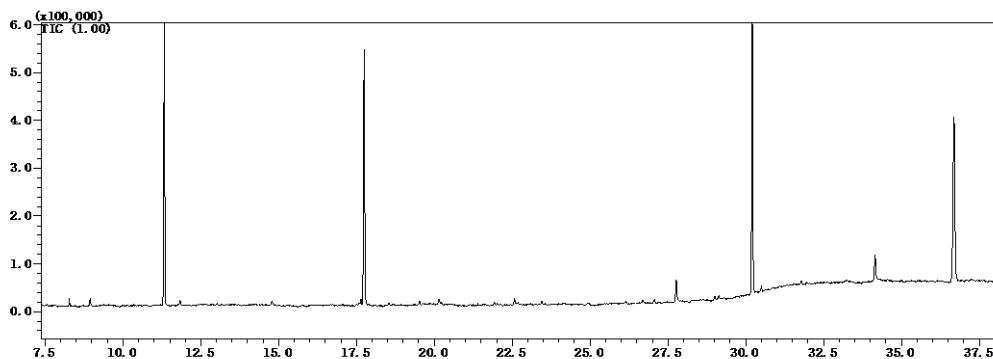


图 4 样品色谱图

表 2 各有机磷类农药标准曲线线性系数和检出限 (mg/L)

No.	组分名称	含量 (mg/kg)	No.	组分名称	含量 (mg/kg)
1	敌敌畏	0.233	20	对硫磷	0.408
2	速灭磷	N.D.	21	育畜磷	N.D.
3	内吸磷-O	N.D.	22	甲拌磷砒	N.D.

4	虫线磷	N.D.	23	灭蚜磷	N.D.
5	灭克磷	N.D.	24	丙硫磷	N.D.
6	甲拌磷	N.D.	25	脱叶亚磷	N.D.
7	治螟磷	N.D.	26	杀虫畏	N.D.
8	内吸磷-S	1.39	27	地胺磷	N.D.
9	二嗪农	N.D.	28	三硫磷	N.D.
10	乙拌磷	N.D.	29	增效醚	N.D.
11	乐果	0.365	30	氟虫腈	N.D.
12	皮蝇磷	N.D.	31	丰索磷	N.D.
13	毒死蜱	N.D.	32	倍硫磷砷	N.D.
14	甲基对硫磷	0.393	33	硫丹硫酸酯	N.D.
15	毒壤磷	N.D.	34	溴螨酯	N.D.
16	安硫磷	N.D.	35	溴苯磷	N.D.
17	倍硫磷	N.D.	36	苯硫磷	N.D.
18	马拉硫磷	0.230	37	吡啶硫磷	N.D.
19	粉锈宁	N.D.	38	蝇毒磷	N.D.

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测土壤和沉积物中 37 种有机磷类农药，在 5.00-75.0mg/L 浓度范围内，各组标准曲线线性良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，方法检出限为 0.011~0.291 mg/L。10 mg/L 标准品溶液进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 4.07%。在 1.00 mg/kg 的空白土壤样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 64.8-104%。本方法准确、灵敏度高，能够有效的监测土壤和沉积物中 37 种有机磷类农药的含量。