

GCMS 法测定土壤中 47 种有机磷和拟除虫菊酯农药残留

GCMS-357

摘要：本文建立了气相色谱质谱联用仪测定土壤样品中 47 种有机磷和拟除虫菊酯类农药残留含量的分析方法。结果表明：在 10~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，各化合物的线性良好，相关系数均在 0.995 以上。以浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 10% 以下，精密度良好。实际土壤样品中加标，加标浓度为 1 mg/kg 水平下，各化合物的加标回收率在 82.3%~113.1% 之间。本方法参照标准 HJ 1023-2019，可为土壤样品中的有机磷类和拟除虫菊酯类农药的测定提供参考。

关键词：气相色谱质谱联用仪 土壤 有机磷 拟除虫菊酯

有机磷类农药是一类广谱性杀虫剂。具有高效、低毒、低残留等优点，近年来广泛用于农业虫害的防治。但环境中残留的农药会进入食物链中影响人体健康。拟除虫菊酯类农药对病菌、害虫、杂草等具有很强的杀伤作用在农业中生产中也得到了广泛应用。但该类农药也有一定的蓄积性，部分有对人体有致畸、致突变作用。

本文参考标准 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》，采用岛津气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2020 NX）分析土壤环境中有机磷类和拟除虫菊酯类农药。可为土壤样品中的有机磷类和拟除虫菊酯类农药的测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-1701 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _130 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

载气控制方式：恒线速度 (42.7 cm/sec)

进样方式：分流进样 (分流比为 10:1)

进样量：1 μL

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压

采集方式：SCAN

1.3 样品前处理

同时称取两份约 10 g 的土壤样品，一份用于干物质含量的测定；另一份用于提取，按以下步骤处理。样品前处理见图 1。



图 1 样品前处理流程

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

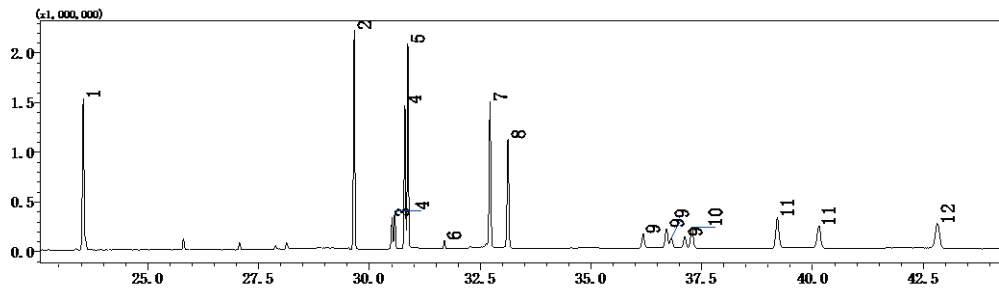


图 2 10 种拟除虫菊酯类农药标准品色谱图 (20 $\mu\text{g/mL}$)

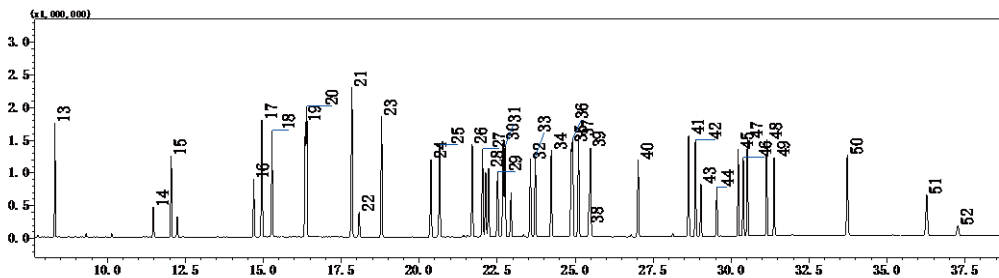
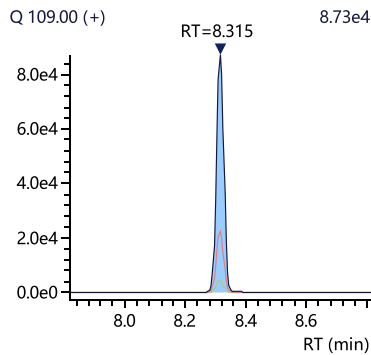


图 3 37 种有机磷类农药及杂环类农药标准品色谱图 (20 $\mu\text{g/mL}$)

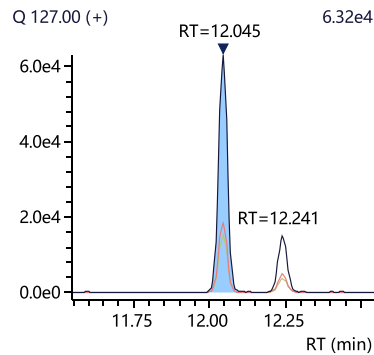
表 1 农药组分和内标物的名称、保留时间和选择离子

No.	化合物名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	反式丙烯菊酯	23.545	28438-00-6	123	136、79
2	联苯菊酯	29.658	82657-04-3	181	165、166
3	蒎 -d12 (内标 3)	30.510	1719-03-5	240	236、229
4	胺菊酯	30.572/30.801	7696-12-0	164	123、107
5	甲氰菊酯	30.870	39515-41-8	97	125、55
6	除虫菊酯	31.692	8003-34-7	107	121、167
7	顺式氯氟氰菊酯	32.721	91465-08-6	181	197、208
8	氯菊酯	33.128	52645-53-1	183	163
9	氯氰菊酯 -1/2 氯氰菊酯 -3/4	36.180/36.706 36.813/37.116	52315-07-8	165	163、181
10	茛 -d12 (内标 4)	37.276	1520-96-3	264	260、265
11	氰戊菊酯	39.204/40.149	51630-58-1	125	167、152
12	溴氰菊酯	42.813	52918-63-5	253	209、255
13	敌敌畏	8.318	62-73-7	109	185、220
14	茛 -d10 (内标 1)	11.471	15067-26-2	164	162、160
15	速灭磷	12.047	7786-34-7	127	109、193
16	内吸磷 -S	14.694	8065-48-3	88	89、171
17	虫线磷	14.959	297-97-2	97	107、192
18	灭克磷	15.279	13194-48-4	158	200、139
19	甲拌磷	16.348	298-02-2	75	121、260
20	治螟磷	16.392	3689-24-5	322	266、238
21	二嗪农	17.841	333-41-5	179	152、137
22	菲 -d10 (内标 2)	18.072	1517-22-2	188	189、160
23	乙拌磷	18.795	298-04-4	88	89、97
24	乐果	20.379	60-51-5	87	93、125
25	皮蝇磷	20.656	299-84-3	285	287、125
26	毒死蜱	21.702	2921-88-2	197	199、314
27	毒壤磷	22.032	327-98-0	297	299、269
28	甲基对硫磷	22.227	298-00-0	125	109、263
29	安硫磷	22.515	2540-82-1	125	126、93
30	倍硫磷	22.692	55-38-9	278	169、153
31	马拉硫磷	22.754	121-75-5	173	125、127
32	粉锈宁	23.568	43121-43-3	208	181、128
33	对硫磷	23.724	56-38-2	291	139、155
34	育畜磷	24.236	299-86-5	256	276、291
35	甲拌磷砒	24.877	2588-04-7	199	153、125

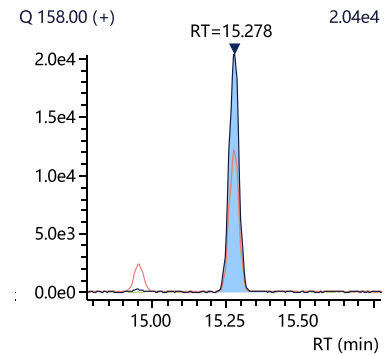
36	灭蚜磷	24.918	2595-54-2	131	159、97
37	丙硫磷	25.110	34643-46-4	309	267、311
38	脱叶亚磷	25.445	150-50-5	169	202、170
39	杀虫畏	25.492	22248-79-9	329	331、109
40	地胺磷	27.021	950-10-7	196	140、168
41	三硫磷	28.639	786-19-6	157	199、342
42	增效醚	28.857	51-03-6	176	177、149
43	氟虫腴	29.036	120068-37-3	367	369、213
44	丰索磷	29.544	115-90-2	293	292、156
45	倍硫磷砷	30.229	3761-42-0	125	310、109
46	硫丹硫酸酯	30.390	1031-07-8	272	422、387
47	溴螨酯	30.525	18181-80-1	341	343、339
48	溴苯磷	31.145	21609-90-5	377	375、171
49	苯硫磷	31.382	2104-64-5	157	169、185
50	吡唑硫磷	33.726	77458-01-6	360	194、139
51	蝇毒磷	36.276	56-72-4	362	226、210
52	茛 -d12 (内标 4)	37.271	1520-96-3	264	260、265



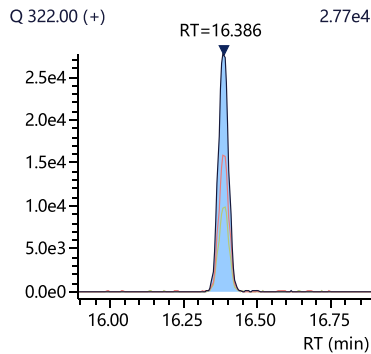
敌敌畏



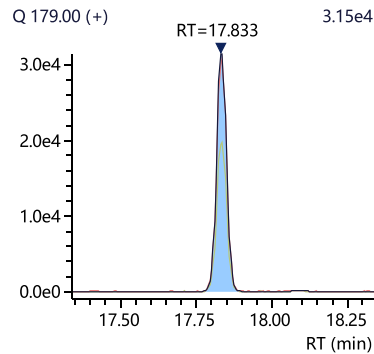
速灭磷



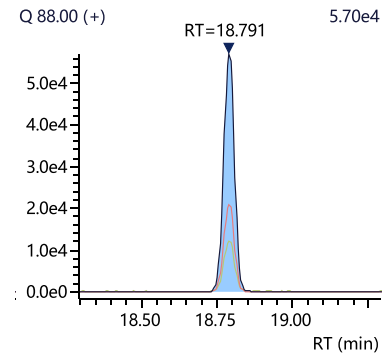
灭克磷



治螟磷



二嗪农



乙拌磷

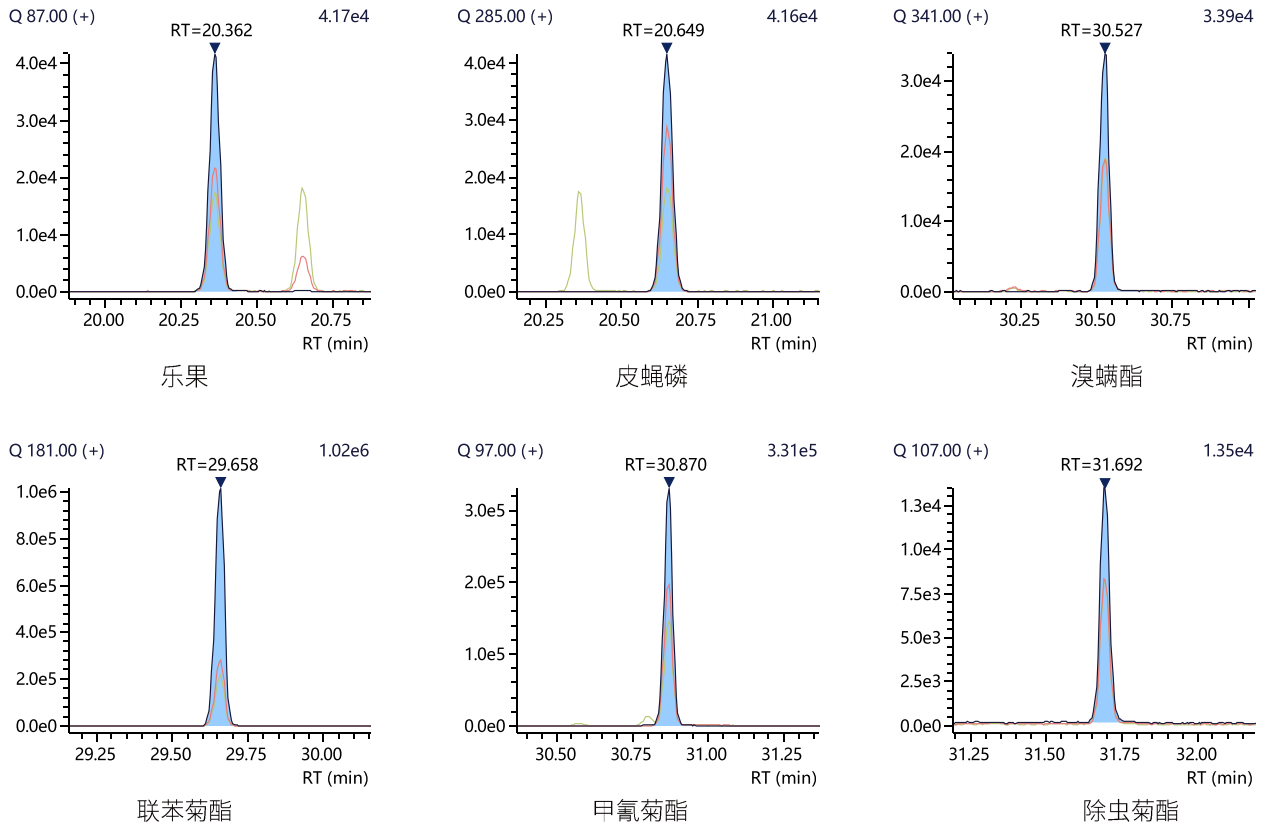
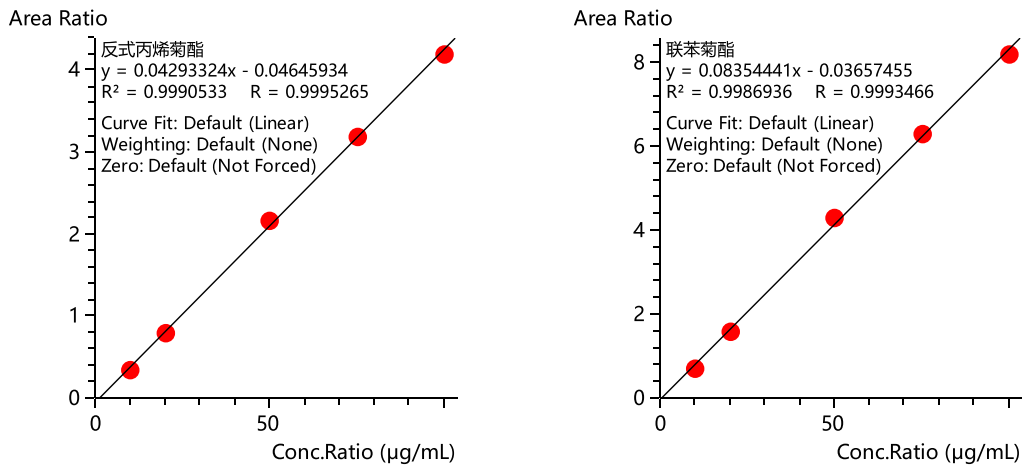


图 4 部分目标化合物质量色谱图 (20 $\mu\text{g/mL}$)

2.2 标准曲线与检出限

将 10 种拟除虫菊酯类农药混标和 37 种有机磷类农药混标分别配制成浓度为 10、20、50、75 和 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液，并加入一定体积的内标溶液后，混合均匀后上 GCMS 分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标峰面积与内标峰面积比值为纵坐标，建立标准曲线。部分目标组分标准曲线见图 5，线性相关系数见表 2。以浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液结果计算检出限 ($S/N=3$)，检出限结果见表 2。



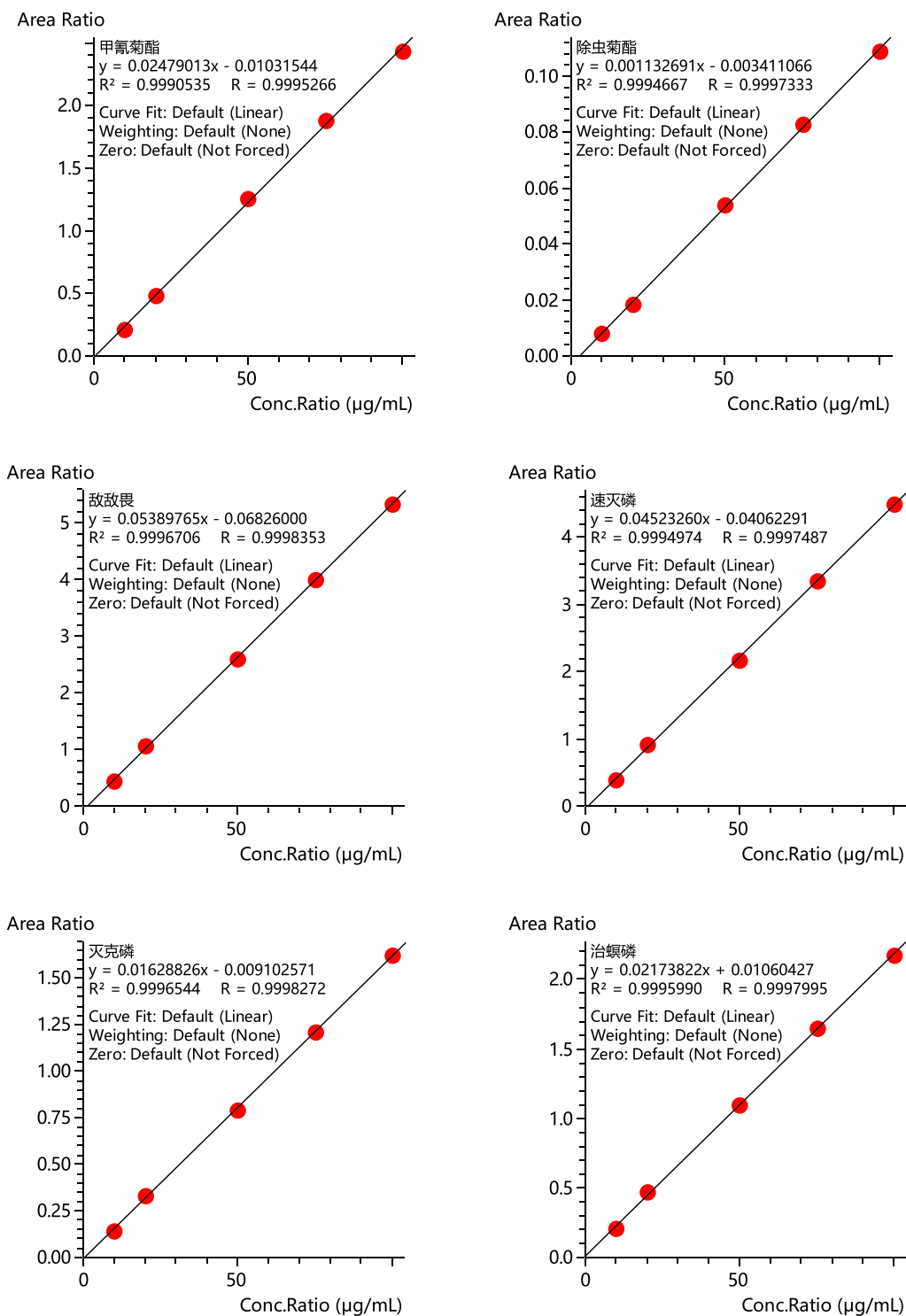


图 5 部分目标化合物校准曲线

表 2 目标化合物线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数 r	检出限 (µg/mL)	No.	化合物名称	相关系数 r	检出限 (µg/mL)
1	反式丙烯菊酯	0.9995	0.024	24	甲基对硫磷	0.9996	0.054
2	联苯菊酯	0.9993	0.010	25	安硫磷	0.9998	0.121
3	胺菊酯	0.9997/0.9994	0.093	26	倍硫磷	0.9998	0.011
4	甲氰菊酯	0.9995	0.041	27	马拉硫磷	0.9997	0.035
5	除虫菊酯	0.9997	0.827	28	粉锈宁	0.9996	0.062
6	顺式氯氟氰菊酯	0.9999	0.078	29	对硫磷	0.9998	0.082
7	氯菊酯	0.9997	0.051	30	育畜磷	0.9997	0.025
8	氯氰菊酯 -1/2	0.9997/0.9998	1.505	31	甲拌磷砷	0.9997	0.044
	氯氰菊酯 -3/4	0.9997/0.9996		32	灭蚜磷	0.9995	0.059
9	氰戊菊酯	0.9996/0.9996	0.508	33	丙硫磷	0.9996	0.044
10	溴氰菊酯	0.9997	0.742	34	脱叶亚磷	0.9994	0.151
11	敌敌畏	0.9993	0.012	35	杀虫畏	0.9994	0.033
12	速灭磷	0.9991	0.015	36	地胺磷	0.9994	0.035
13	内吸磷 -S	0.9992	0.032	37	三硫磷	0.9993	0.027
14	虫线磷	0.9992	0.071	38	增效醚	0.9996	0.012
15	灭克磷	0.9991	0.037	39	氟虫腈	0.9994	0.035
16	甲拌磷	0.9994	0.013	40	丰索磷	0.9990	0.083
17	治螟磷	0.9993	0.030	41	倍硫磷砷	0.9994	0.047
18	二嗪农	0.9995	0.019	42	硫丹硫酸酯	0.9993	0.064
19	乙拌磷	0.9996	0.014	43	溴螨酯	0.9994	0.032
20	乐果	0.9996	0.016	44	溴苯磷	0.9997	0.029
21	皮蝇磷	0.9997	0.023	45	苯硫磷	0.9997	0.035
22	毒死蜱	0.9993	0.072	46	吡啶硫磷	0.9991	0.056
23	毒壤磷	0.9998	0.042	47	蝇毒磷	0.9995	0.102

2.3 重复性结果

以浓度为 10 µg/mL 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 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	反式丙烯菊酯	81171	83105	78585	81394	83021	83802	2.32
2	联苯菊酯	156614	158662	150339	156709	157644	161337	2.32
3	胺菊酯	97916	100112	93895	96658	98789	98294	2.19
4	甲氰菊酯	49454	50184	47440	48960	49834	50848	2.38
5	除虫菊酯	1557	1541	1427	1644	1517	1514	4.59
6	顺式氯氟氰菊酯	36254	37072	35311	36041	36070	37126	1.90

7	氯菊酯	67835	66964	64351	64966	67797	67151	2.24
8	氯氰菊酯	20906	17897	19322	20585	21300	17448	8.29
9	氰戊菊酯	29302	29064	28868	29200	27995	30797	3.12
10	溴氰菊酯	8491	9167	8369	9341	9984	9729	7.07
11	敌敌畏	140402	140519	140515	138828	138903	138660	0.66
12	速灭磷	126080	127744	128148	125860	125193	126575	0.90
13	内吸磷-S	63179	62049	61753	60933	60263	62152	1.65
14	虫线磷	48006	48326	47826	48223	47331	47932	0.73
15	灭克磷	43508	43141	42251	41686	41482	42844	1.91
16	甲拌磷	130685	132168	131129	129423	127665	128627	1.29
17	治螟磷	61133	62265	61211	60074	58765	58978	2.28
18	二嗪农	67129	67628	65787	66323	65678	65570	1.28
19	乙拌磷	135413	137250	136557	133959	133861	135258	1.00
20	乐果	99014	101036	100870	101081	100925	101819	0.93
21	皮蝇磷	89026	90495	89859	87813	85861	88272	1.86
22	毒死蜱	31195	30553	31142	31027	30373	30718	1.09
23	毒壤磷	36661	36389	36944	36157	35356	34894	2.19
24	甲基对硫磷	25097	26716	28037	27656	27507	27822	4.04
25	安硫磷	46583	47743	48558	47045	46668	47586	1.58
26	倍硫磷	97840	96330	99461	99773	94601	95717	2.15
27	马拉硫磷	52186	51997	52414	52712	51794	52858	0.79
28	粉锈宁	40507	40858	40437	40333	40143	40235	0.62
29	对硫磷	18969	19780	20756	21192	19998	20784	4.05
30	育畜磷	59975	60652	60876	62839	61431	63112	2.04
31	甲拌磷砒	47770	47544	48217	48188	47070	47965	0.91
32	灭蚜磷	46216	45901	46591	46831	45904	45733	0.94
33	丙硫磷	32433	31750	32488	33015	30881	31361	2.49
34	脱叶亚磷	17767	17841	17836	18545	17743	17674	1.80
35	杀虫畏	68167	67516	68338	67398	63960	65396	2.61
36	地胺磷	41670	41254	41865	43054	43364	43341	2.20
37	三硫磷	59212	58870	59376	59800	59002	58332	0.84
38	增效醚	139898	138305	137638	138487	137425	137180	0.72
39	氟虫腈	35353	35872	36018	36991	35996	36255	1.49
40	丰索磷	18214	18196	18726	19250	18729	18723	2.11
41	倍硫磷砒	41521	40930	40497	41506	39932	41441	1.59
42	硫丹硫酸酯	17720	16991	17779	17133	16801	16965	2.41
43	溴螨酯	63764	60818	63630	62498	60647	60353	2.49
44	溴苯磷	48467	47531	48251	47631	46439	46360	1.87

45	苯硫磷	36633	39105	37749	37864	39992	39499	3.30
46	吡啶硫磷	36441	36359	36479	36686	35589	36523	1.06
47	蝇毒磷	23542	23573	24069	23819	23057	23506	1.44

2.4 样品测试结果及回收率

在土壤样品中分别加入 47 种农药混合标准溶液，添加浓度为 1 mg/kg，平行测试 3 次。按上述前处理进行加标回收率试验。样品加标回收率结果见表 4。对土壤样品进行分析，未检测出上述 47 种农药。该样品检测结果见表 4。

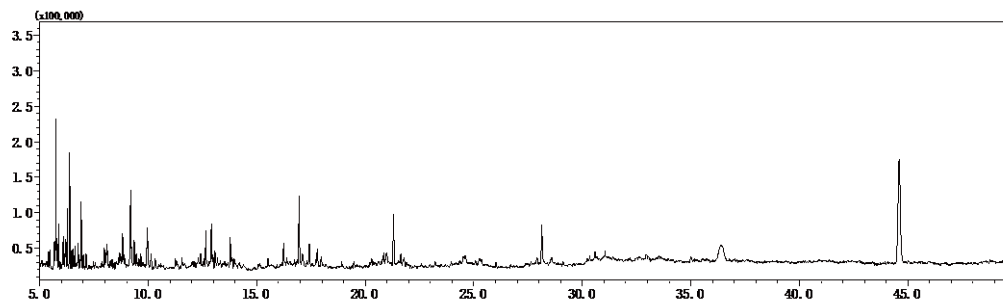


图 6 土壤样品色谱图

表 4 土壤样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果 (mg/kg)	回收率 1 (%)	回收率 2 (%)	回收率 3 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
1	反式丙烯菊酯	N.D	90.0	91.3	89.3	90.2	1.11
2	联苯菊酯	N.D	81.8	82.9	82.2	82.3	0.70
3	胺菊酯	N.D	89.7	90.4	87.2	89.1	1.87
4	甲氰菊酯	N.D	82.3	83.8	82.8	83.0	0.90
5	除虫菊酯	N.D	121.6	107.6	110.1	113.1	6.63
6	顺式氯氟氰菊酯	N.D	93.2	91.3	92.5	92.3	1.04
7	氯菊酯	N.D	86.0	83.7	83.2	84.3	1.79
8	氯氰菊酯	N.D	83.4	87.8	84.6	85.3	2.63
9	氰戊菊酯	N.D	95.7	98.2	98.2	97.4	1.47
10	溴氰菊酯	N.D	102.7	80.7	103.7	95.7	3.56
11	敌敌畏	N.D	88.2	91.7	90.6	90.2	1.95
12	速灭磷	N.D	95.3	95.7	95.0	95.3	0.36
13	内吸磷-S	N.D	98.0	99.8	97.5	98.4	1.20
14	虫线磷	N.D	93.3	94.2	93.2	93.6	0.60
15	灭克磷	N.D	90.7	91.4	90.9	91.0	0.44
16	甲拌磷	N.D	87.4	87.8	88.3	87.8	0.48
17	治螟磷	N.D	87.3	86.5	84.7	86.2	1.52
18	二嗪农	N.D	89.9	91.6	90.4	90.6	0.93
19	乙拌磷	N.D	96.5	96.7	96.7	96.6	0.11

20	乐果	N.D	96.8	97.7	96.6	97.0	0.58
21	皮蝇磷	N.D	91.6	89.6	89.3	90.2	1.38
22	毒死蜱	N.D	88.4	89.4	87.2	88.4	1.27
23	毒壤磷	N.D	89.1	88.8	88.8	88.9	0.22
24	甲基对硫磷	N.D	92.8	93.6	90.9	92.4	1.50
25	安硫磷	N.D	98.5	97.5	95.7	97.3	1.48
26	倍硫磷	N.D	89.6	89.6	88.4	89.2	0.79
27	马拉硫磷	N.D	95.2	95.3	95.3	95.3	0.04
28	粉锈宁	N.D	86.8	88.0	88.2	87.7	0.83
29	对硫磷	N.D	92.8	91.2	92.0	92.0	0.85
30	育畜磷	N.D	90.6	95.2	92.4	92.7	2.51
31	甲拌磷砷	N.D	88.1	92.9	91.9	91.0	2.82
32	灭蚜磷	N.D	94.8	95.5	92.7	94.3	1.51
33	丙硫磷	N.D	91.0	90.3	90.5	90.6	0.41
34	脱叶亚磷	N.D	114.7	109.5	109.3	111.2	2.77
35	杀虫畏	N.D	102.7	100.9	100.7	101.4	1.08
36	地胺磷	N.D	101.8	105.1	105.8	104.3	2.04
37	三硫磷	N.D	102.3	102.4	103.4	102.7	0.56
38	增效醚	N.D	102.5	104.4	104.6	103.9	1.10
39	氟虫腈	N.D	100.0	100.5	99.6	100.0	0.49
40	丰索磷	N.D	103.1	104.1	104.3	103.9	0.64
41	倍硫磷砷	N.D	104.8	102.2	104.3	103.8	1.34
42	硫丹硫酸酯	N.D	101.8	99.1	99.3	100.1	1.50
43	溴螨酯	N.D	95.3	95.2	95.9	95.5	0.40
44	溴苯磷	N.D	99.2	95.2	97.3	97.3	2.06
45	苯硫磷	N.D	102.4	99.4	99.0	100.3	1.82
46	吡唑硫磷	N.D	98.3	98.9	96.9	98.0	1.03
47	蝇毒磷	N.D	97.8	99.1	97.9	98.3	0.75

N.D. 表示未检出。

■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2020 NX）参照标准 HJ 1023-2019，分析土壤样品中的有机磷类和拟除虫菊酯类农药，在 10~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，相关系数 r 均在 0.995 以上。以浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液，重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 10% 以下。在浓度为 1 mg/kg 的加标水平下，各组分的加标回收率分别在 82.3~113.1% 之间。该方法可为土壤样品中的有机磷类和拟除虫菊酯类农药的测定提供参考。

岛津应用云

