

# GC-MS/MS 法测定生活饮用水中农药残留含量

## GCMSMS-008

**摘要：**本文利用二氯甲烷萃取生活饮用水中农药，结合岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪，建立了 GC-MS/MS 测定生活饮用水中 19 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数  $r$  均大于 0.996；连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 6.5%，检出限为 0.02~1.67  $\mu\text{g/L}$ ；1  $\mu\text{g/L}$  和 5  $\mu\text{g/L}$  两个加标水平下，样品加标回收率为 70~100%。该方法可用于生活饮用水中有机磷和有机氯农药的快速测定。

**关键词：**GC-MS/MS 生活饮用水 有机磷农药 有机氯农药

水是生命之源，生活饮用水安全是影响人体健康和生活品质的大问题。有机磷和有机氯农药因其品种多、用途广等优点，在农业生产中得到广泛的应用，但同时这也成为了水源尤其生活饮用水中农药残留污染的主要来源之一。因此，检测生活饮用水中农药残留具有较大的显示意义。

我国高度重视生活饮用水的安全标准。现行国标是 2007 年 7 月 1 日起实施的 GB/T 5749-2006《生活饮用水卫生标准》，其中农药残留检测方法现行国标是 GB/

T 5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法 农药指标》。

本文采用二氯甲烷萃取生活饮用水中有机磷和有机氯农药。由于使用了多反应监测模式 (MRM) 有效降低了背景干扰，避免了单四极杆 GCMS 因为保留时间偏移导致的定性不准问题，提高了分析灵敏度，大部分待测组分的检出限低于 0.09  $\mu\text{g/L}$ ，且该方法重现性良好，各组份加标回收率大于 70%。实验结果表明，该方法能满足生活饮用水中农药残留含量的痕量监测工作。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5 Sil MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

载气控制方式：恒线速度

色谱柱流量：1.69 mL/min

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_25 $^{\circ}\text{C}$  /min \_125 $^{\circ}\text{C}$  \_

10 $^{\circ}\text{C}$  /min \_300 $^{\circ}\text{C}$  (8 min)

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

溶剂切除时间：2 min

MRM 采集条件见表 1

### 1.3 样品制备

样品前处理见图 1 所示。

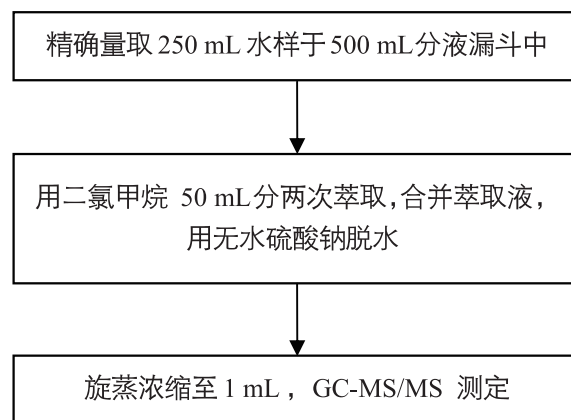


图 1 样品前处理流程图

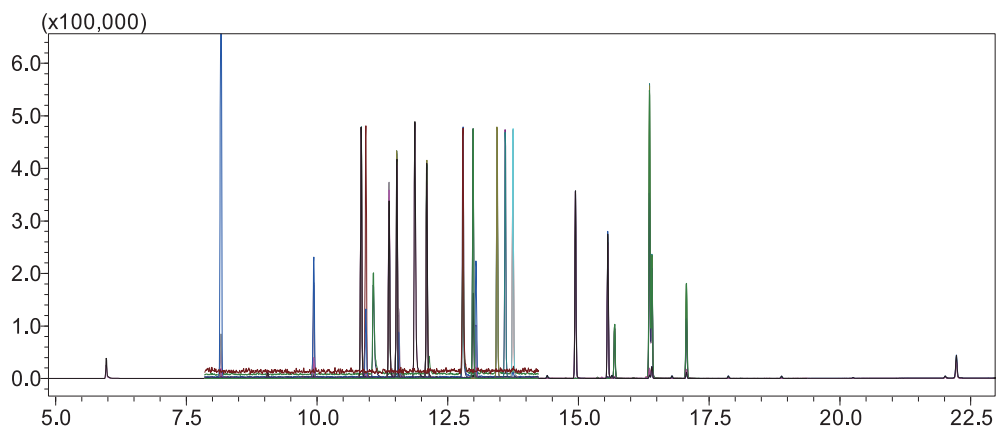
表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

编号	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.955	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	10.814	$\alpha$ -六六六 (alpha-HCH)	219>183 (8)	219>145 (18)
3	10.908	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	284>249 (24)	284>214 (28)
4	11.031	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)
5	11.332	$\beta$ -六六六 (beta-HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
6	11.496	$\gamma$ -六六六 (Lindane)	219>183 (8)	219>147 (20)
7	12.056	$\delta$ -六六六 (delta-HCH)	219>183 (10)	219>145 (22)
8	11.860	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
9	12.764	甲基对硫磷 (Parathion-methyl)	263>109 (14)	263>136 (8)
10	12.962	七氯 (Heptachlor)	272>237 (20)	272>117 (32)
11	13.422	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
12	13.583	毒死蜱 (Chlorpyrifos)	314>258 (14)	314>286 (8)
13	13.820	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
14	14.919	o,p'-DDE (o,p'-DDE)	246>176 (30)	246>211 (22)
15	15.538	p,p'-DDE (p,p'-DDE)	246>176 (28)	246>211 (22)
16	15.664	p,p'-DDD (p,p'-DDD)	235>165 (24)	235>199 (14)
17	16.330	o,p'-DDT (o,p'-DDT)	235>165 (24)	235>199 (16)
18	17.036	p,p'-DDT (p,p'-DDT)	235>165 (22)	235>199 (14)
19	21.945, 22.223	溴氰菊酯 (Deltamethrin)	253>93 (18)	253>172 (4)

## 结果

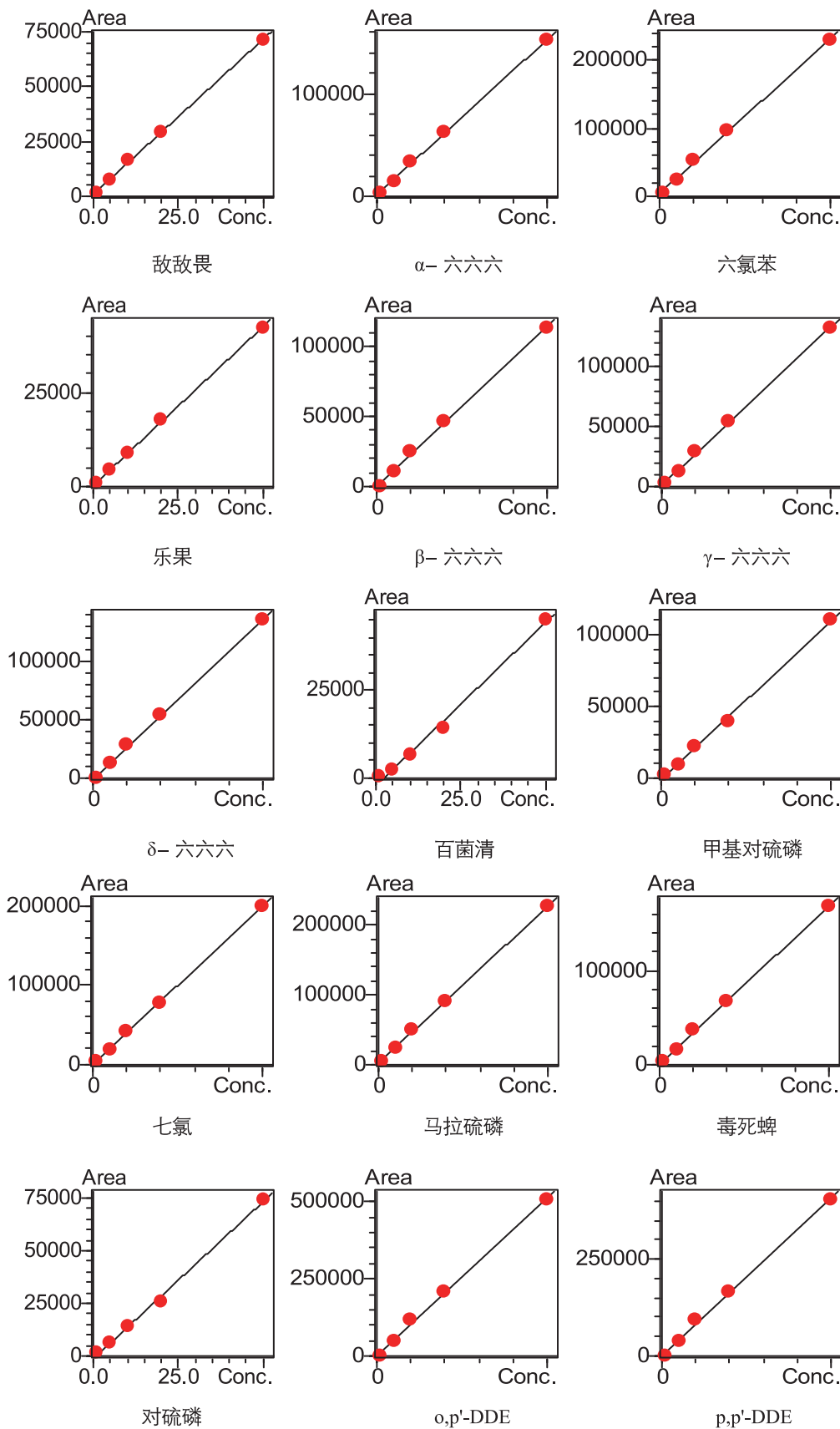
### 2.1 标准样品谱图

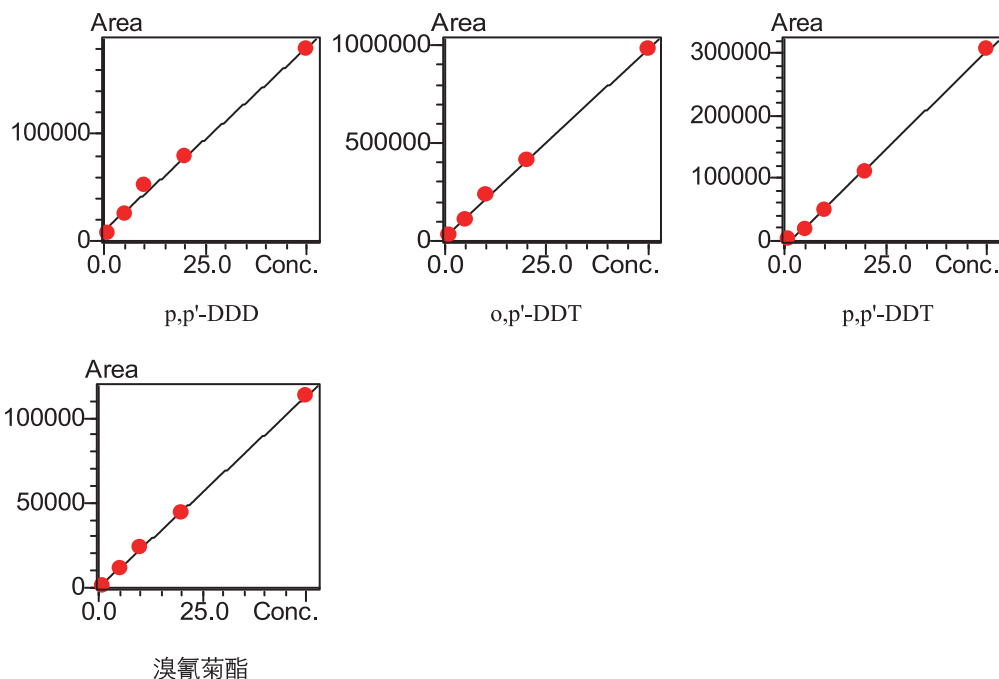
19 种混标溶液总离子流图如图 2 所示。


 图 2. 标样的 MRM 图 (50  $\mu\text{g/L}$ )

## 2.2 标准曲线

使用正己烷配制农药混合标准系列，浓度分别为 1、5、10、20、50  $\mu\text{g/L}$ 。各组分标准曲线如下所示。相关系数及检出限见表 2。





### 2.3 检出限及重现性

混合标准溶液 (1  $\mu\text{g/L}$ ) 连续进样 5 针, 考察仪器重现性, 连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 6.5%; 根据所得数据以 3 倍信噪比计算方法检出限。各组分峰面积 RSD% 及检出限见表 2。

表 2. 检出限及峰面积重现性 (n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD	No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	%RSD
1	敌敌畏	0.9995	0.06	3.20	11	马拉硫磷	0.9996	0.06	2.94
2	$\alpha$ -六六六	0.9996	0.02	3.80	12	毒死蜱	0.9997	0.04	5.72
3	六氯苯	0.9993	0.15	3.29	13	对硫磷	0.9985	0.12	5.62
4	乐果	0.9997	1.67	6.45	14	o,p'-DDE	0.9995	0.02	1.26
5	$\beta$ -六六六	0.9992	0.02	3.42	15	p,p'-DDE	0.9990	0.01	2.12
6	$\gamma$ -六六六	0.9996	0.02	3.45	16	p,p'-DDD	0.9970	0.04	2.49
7	$\delta$ -六六六	0.9965	0.09	4.05	17	o,p'-DDT	0.9994	0.02	5.63
8	百菌清	0.9972	0.21	5.64	18	p,p'-DDT	0.9992	0.09	4.44
9	甲基对硫磷	0.9990	0.49	3.25	19	溴氰菊酯	0.9998	0.45	3.56
10	七氯	0.9996	0.02	2.43					

### 2.4 回收率测试

将农药混标溶液分别添加到两个水样中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 1  $\mu\text{g/L}$  和 5  $\mu\text{g/L}$ 。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表 3. 样品加标回收率

No.	化合物名称	样品加标 (1 $\mu$ g/L)		样品加标 (5 $\mu$ g/L)	
		加标回收率 (%)	加标RSD%	加标回收率	加标RSD%
1	敌敌畏	94.73	5.40	92.32	5.03
2	$\alpha$ -六六六	90.41	6.68	91.03	5.94
3	六氯苯	95.00	4.07	90.60	6.26
4	乐果	77.11	6.48	72.97	6.63
5	$\beta$ -六六六	70.36	7.91	86.95	8.54
6	$\gamma$ -六六六	92.36	5.82	90.86	6.71
7	$\delta$ -六六六	73.17	6.78	93.04	5.75
8	百菌清	87.22	7.01	86.28	7.97
9	甲基对硫磷	90.61	4.93	78.51	8.65
10	七氯	92.76	3.75	90.02	6.01
11	马拉硫磷	95.65	2.99	91.03	5.03
12	毒死蜱	90.81	8.60	92.16	6.88
13	对硫磷	90.88	4.81	95.11	5.67
14	o,p'-DDE	97.18	1.45	89.18	6.16
15	p,p'-DDE	94.54	2.86	91.17	5.93
16	p,p'-DDD	95.82	2.12	90.53	1.72
17	o,p'-DDT	95.19	2.68	88.83	5.22
18	p,p'-DDT	92.34	7.73	86.63	3.84
19	溴氰菊酯	86.00	6.13	96.45	4.83

## 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析生活饮用水中有机磷和有机氯农药残留，方法操作简单，在 1~50  $\mu$ g/L 浓度范围内，大部分农药线性良好，相关系数大于 0.996。在 1、5  $\mu$ g/L 两个添加浓度下，大部分农药的加标回收率为 70~100% 之间，可以满足生活饮用水中有机磷和有机氯农药残留的检测。