

固相微萃取结合 GCMSMS 法测定鱼塘水中 13 种有机磷农药

GCMSMS-195

摘要： 本文开发了基于全自动顶空固相微萃取 - 气相色谱串联质谱技术 (SPME-GCMSMS) 检测鱼塘水中 13 种有机磷毒物的方法。鱼塘水采用固相微萃取法进行提取，2 mL 水样中加入 600 mg NaCl 置于 20 mL 顶空瓶中，使用长 10 mm 膜厚 100 μm PDMS 萃取纤维，75°C 条件下萃取 45 min，260°C 进样口解析 2 min，采用多反应监测模式 (MRM) 进行检测。13 种化合物在线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数 (R) > 0.99，三种浓度下 13 种有机磷的连续六针精密度在 1.92% ~ 17.10% 之间。

关键词： 气相色谱三重四极杆质谱联用仪 顶空固相微萃取 鱼塘水 有机磷

有机磷农药是国内生产和使用最广泛的农药类别。有机磷农药会抑制乙酰胆碱酯酶的活性，对所有以胆碱酯酶为神经传导介质的生物都具有杀伤作用。低浓度的有机磷农药会使鱼类等水生动物产生慢性中毒，影响其生长和繁殖，高浓度的有机磷农药则会直接导致其死亡。因为容易获得，有机磷农药常被用于鱼塘投毒案件中，导致养殖鱼大量死亡，影响生产和经济秩序。快速准确地对鱼塘投毒案件水样中的有机磷农药进行检测，能够为案件侦破及法庭诉讼提供证据。

目前检测水样中的有机磷农药主要采用气相色谱法、液相色谱法、气质联用法以及液质联用法等。气相色谱法和气质联用法在进样前需要使用液液萃取、固相萃取等前处理方法对 1 L 水样中有机磷农药进行

提取富集，操作过程复杂，耗时间长。液相色谱法和液质联用法通常采用直接进样方式或者经固相萃取后进样，但是液相色谱法和液质联用法对于有机磷的检出限较高。以上方法存在灵敏度低、检材用量大、操作复杂费时等问题，无法满足公安机关对鱼塘投毒案件水样中有机磷农药的检测需求。

针对上述情况，岛津公司推出了 SPME-GCMSMS 方法。此方法操作简单，仅需使用 2 mL 样品。样品的处理与分析过程全自动进行，减少了人力和时间成本，可用于实际鱼塘投毒案件水样中 13 种有机磷的检测，为鱼塘水中毒物的定性、定量检验方法的开发开辟了新的思路。

■ 实验部分

1.1 仪器

自动前处理装置：AOC-6000

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

1.2 分析条件

SPME：

萃取纤维：100 μm PDMS

萃取温度：75°C

孵化时间：10 min

萃取平衡时间：45 min

震荡速率：250 rpm

进样口解析温度：260°C

进样口解析时间：1 min

GCMSMS：

进样口温度：260°C

载气控制方式：恒流 (1.56 mL/min)

进样方式：不分流进样 (1 min)

色谱柱：

SH-Rxi-5 Sil MS, (30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)

柱温程序：

60°C (2 min)_10°C/min_280°C (5 min)

离子源温度：200°C

接口温度：280°C

采集方式：MRM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

取 2.0 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中，加入 0.6 g NaCl，旋紧装有聚四氟乙烯 / 聚硅氧烷盖垫（PTFE/Silicone）的螺纹盖，放入样品盘中。

■ 结果与讨论

2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2

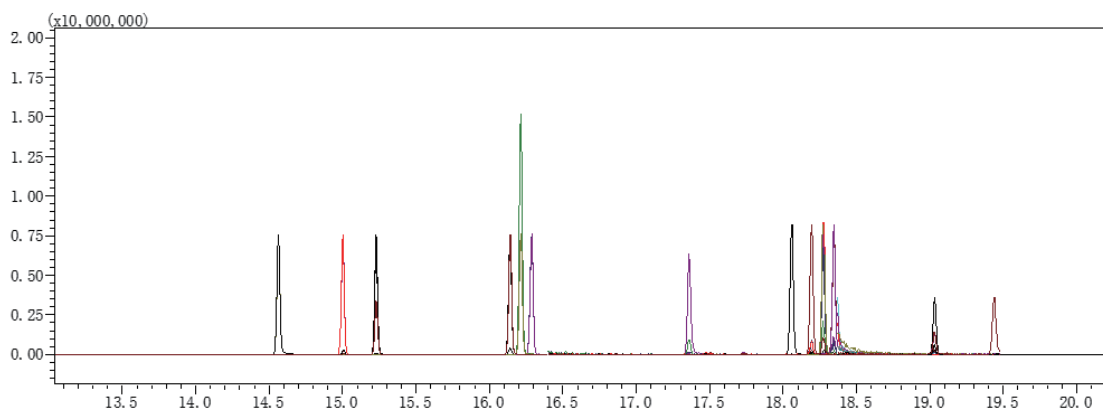
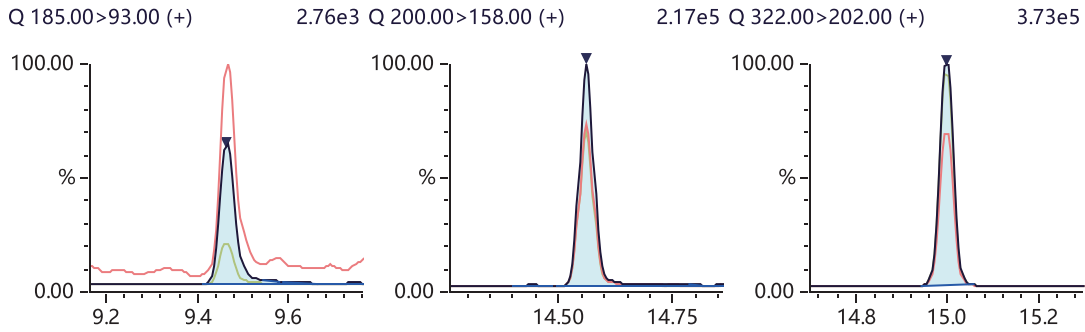


图 1 13 种有机磷加标水溶液色谱图

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

编号	目标物	英文名	CAS	保留时间 t/min	定量离子对 (碰撞能 /V)	定性离子对 (碰撞能 /V)
1	敌敌畏	Dichlorvos	62 - 73 - 7	9.459	185.0>93.0 (14)	109.0>79.0 (8) 185.0>109.0 (14)
2	灭线磷	Ethoprophos	13194 - 48 - 4	14.562	200.0>158.0 (6)	158.0>97.0 (18) 158.0>114.0 (8)
3	治螟磷	Sulfotep	3689 - 24 - 5	15.000	322.0>202.0 (10)	322.0>174.0 (18) 322.0>294.0 (4)
4	甲拌磷	Phorate	298 - 02 - 2	15.229	260.0>75.0 (8)	231.0>129.0 (24) 231.0>175.0 (12)
5	特丁硫磷	Terbufos	13071 - 79 - 9	16.141	231.0>128.9 (26)	231.0>174.9 (14) 231.0>202.9 (8)
6	地虫硫磷	Fonofos	944 - 22 - 9	16.211	137.1>109.1 (8)	246.0>137.1 (6) 246.0>109.1 (18)
7	二嗪磷	Diazinon	333 - 41 - 5	16.285	304.1>179.1 (10)	179.1>137.1 (18) 179.1>122.1 (24)
8	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298 - 00 - 0	17.359	263.0>109.0 (14)	125.0>47.0 (12) 125.0>79.0 (8)
9	马拉硫磷	Malathion	121 - 75 - 5	18.059	173.1>99.0 (14)	173.1>127.0 (6) 158.1>125.0 (10)
10	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921 - 88 - 2	18.193	196.9>168.9 (14)	313.9>257.9 (14) 313.9>285.9 (8)
11	倍硫磷	Fenthion	55 - 38 - 9	18.281	278.0>109.0 (20)	278.0>169.0 (14) 278.0>125.0 (20)

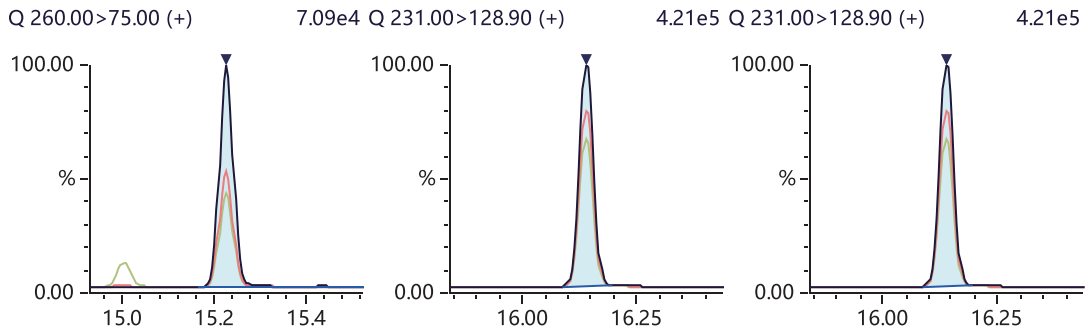
12	对硫磷	Parathion	56 - 38 - 2	18.345	139.0>109.0 (8)	291.1>109.0 (14) 291.1>137.0 (6)
13	杀扑磷	Methidathion	950 - 37 - 8	19.436	145.0>85.0 (8)	145.0>58.0 (14) 125.0>45.0 (24)



敌敌畏

灭线磷

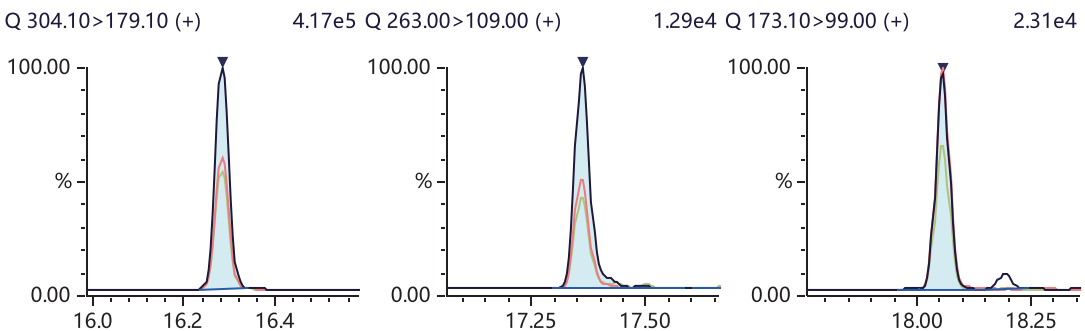
治螟磷



甲拌磷

特丁硫磷

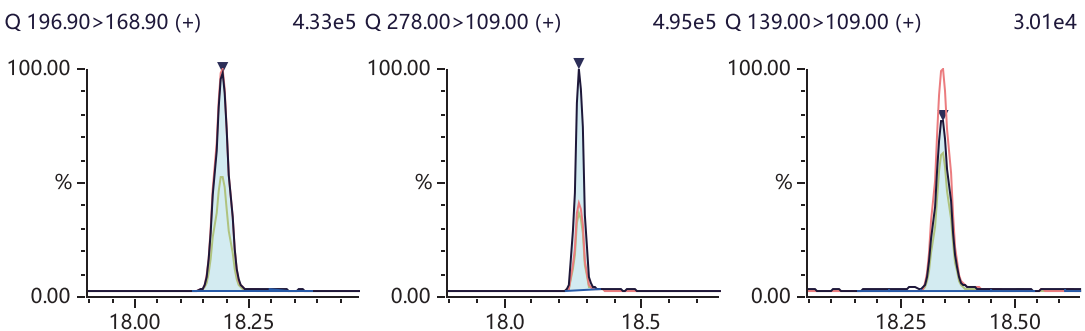
地虫硫磷



二嗪磷

甲基对硫磷

马拉硫磷



毒死蜱

倍硫磷

对硫磷

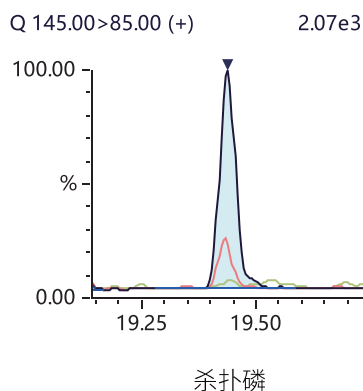


图 2 13种有机磷 MC 图 (1 ng/mL)

2.2 标准曲线

用超纯水稀释配制质量浓度分别为 0.01、0.1、1、2、5、10、15、20 ng/mL 灭线磷、治螟磷、特丁硫磷、地虫硫磷、二嗪磷、毒死蜱和 0.05、0.1、1、10、20、50、100、200 ng/mL 敌敌畏、甲拌磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷、杀扑磷的混合标准工作溶液，按优化后的全自动在线顶空固相微萃取条件和仪器条件进行萃取分析。以 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限和定量限，以各目标物的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果显示 (见表 2)，13 种有机磷的检出限为 0.002 ~ 0.1 ng/mL，定量限为 0.006 ~ 0.3 ng/mL，由于方法灵敏度很高，部分化合物在高浓度范围出现饱和，不同化合物的线性范围不一致，但在各自线性范围内标准曲线的相关系数均大于 0.99，线性关系良好。

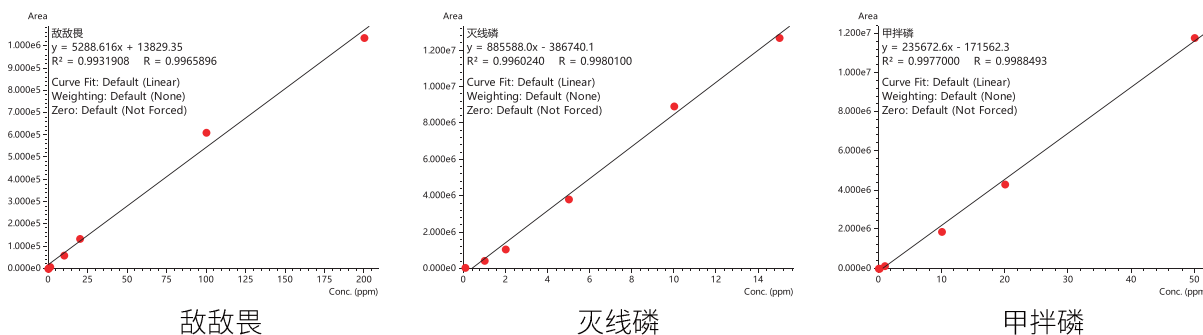


图 3 部分有机磷标准曲线图

表 2 13 种有机磷相关系数、检出限与定量限

编号	目标物	线性范围 (ng/mL)	相关系数	检出限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
1	敌敌畏	0.1 ~ 200	0.9966	0.01	0.05
2	灭线磷	0.1 ~ 15	0.9953	0.01	0.04
3	治螟磷	0.01 ~ 10	0.9981	0.002	0.006
4	甲拌磷	0.05 ~ 50	0.9989	0.01	0.03
5	特丁硫磷	0.01 ~ 10	0.9985	0.004	0.01
6	地虫硫磷	0.01 ~ 2	0.9957	0.005	0.01
7	二嗪磷	0.01 ~ 10	0.9987	0.003	0.009

8	甲基对硫磷	0.2 ~ 100	0.9958	0.08	0.2
9	马拉硫磷	0.2 ~ 50	0.9980	0.06	0.2
10	毒死蜱	0.02 ~ 10	0.9987	0.005	0.02
11	倍硫磷	0.1 ~ 10	0.9967	0.03	0.1
12	对硫磷	0.15 ~ 50	0.9959	0.04	0.15
13	杀扑磷	1 ~ 200	0.9972	0.1	0.3

2.3 精密度与重复性

各目标物分别设置低、中、高三个浓度，每个浓度平行测定六个样品，结果见表 3。三种浓度下 13 种有机磷的精密度在 1.92% ~ 17.10% 之间。

表 3 13 种有机磷的精密度

目标物	添加浓度 (ng/mL)	精密度 (%)	添加浓度 (ng/mL)	精密度 (%)	添加浓度 (ng/mL)	精密度 (%)
敌敌畏	10	10.11	50	8.72	100	9.98
灭线磷	0.1	6.15	1	6.75	2	7.87
治螟磷	0.1	6.53	1	8.66	5	6.46
甲拌磷	1	8.36	5	9.69	20	10.12
特丁硫磷	0.1	12.16	1	10.44	5	9.20
地虫硫磷	0.1	1.92	1	3.33	2	4.19
二嗪磷	0.1	4.88	1	5.99	5	5.65
甲基对硫磷	1	7.65	10	12.34	50	7.82
马拉硫磷	1	17.10	10	8.64	50	10.59
毒死蜱	0.1	7.05	1	10.08	5	7.50
倍硫磷	0.1	6.13	1	11.42	5	5.25
对硫磷	1	4.60	5	14.08	20	10.00
杀扑磷	10	14.86	50	9.13	100	13.31

■ 结论

HS-SPME 对于鱼塘水中的有机磷类物质具有良好的提取效果，结合 GC-MS/MS 进行分析，检出限低至 0.002 ng/mL。该方法仅需 2 mL 鱼塘水样品，无需使用有机溶剂，绿色环保，测试过程对仪器污染小，线性重复性良好。萃取步骤为程序设定的全自动化操作，平行性好，且萃取模块直接搭载在气质联用仪上方，样品处理完毕直接进入样测试，整个过程仅需 1.5 h 左右，实现了前处理分析一体化的功能，能够满足公安机关对于鱼塘投毒案件水样中有机磷类农药毒物的检测需求。

岛津应用云

