

# GCMS 法测定环境水中 28 种有机磷农药含量

GCMS-438

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，参照标准 HJ1189-2021《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱 - 质谱法》，建立了环境水中 28 种有机磷农药的检测方法。水样中有机磷农药经三氯甲烷萃取、浓缩、定容后，直接使用气质联用仪检测。各目标组分在 0.2-20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内线性关系良好，相关系数均大于 0.995；取 0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度标准样品连续进样 6 针，峰面积相对标准偏差均小于 10%；50  $\mu\text{g}/\text{L}$  添加水平下，各组分回收率在 44%~108% 之间，RSD 在 2%~17% 之间。结果表明，该方法简单快速、灵敏度高，能够满足《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱 - 质谱法》标准要求，可用于环境检测实验室日常检测工作。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 环境水 有机磷农药

有机磷农药，是指含有磷元素的有机化合物农药，主要用于防治植物病虫害，多为油状液体，具有刺激气味及强挥发性、微溶于水、遇碱易降解，因广泛应用于农业生产，易导致农作物中发生不同程度的残留。有机磷农药对人体的危害以急性毒性为主，多发生于大剂量反复接触之后，主要以神经毒性为主，严重时因肺水肿、脑水肿、呼吸麻痹而死亡。我国生产的有机磷农药多为杀虫剂，如常用的对硫磷、马拉硫磷、

内吸磷、乐果、敌百虫和敌敌畏等。

为规范环境水中有机磷农药的测定方法，生态环境部颁布了《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱 - 质谱法》(HJ1189-2021)，其中规定了水中 28 种典型有机磷农药的测定方法。本文以此为参考，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了一套快速测定环境水中 28 种有机磷农药含量的方法，可在环境检测实验室中广泛推广。

## ■ 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

色谱柱：SH-Rxi-17SiL MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$  (4 min)<sub>10 $^{\circ}\text{C}$  /min</sub> 270 $^{\circ}\text{C}$  (12 min)

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式：EI

载气控制方式：恒流

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量：1.0 mL/min

色谱质谱接口温度：270 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

进样量：1  $\mu\text{L}$

采集模式：Scan，离子信息见表 1

## ■ 样品前处理

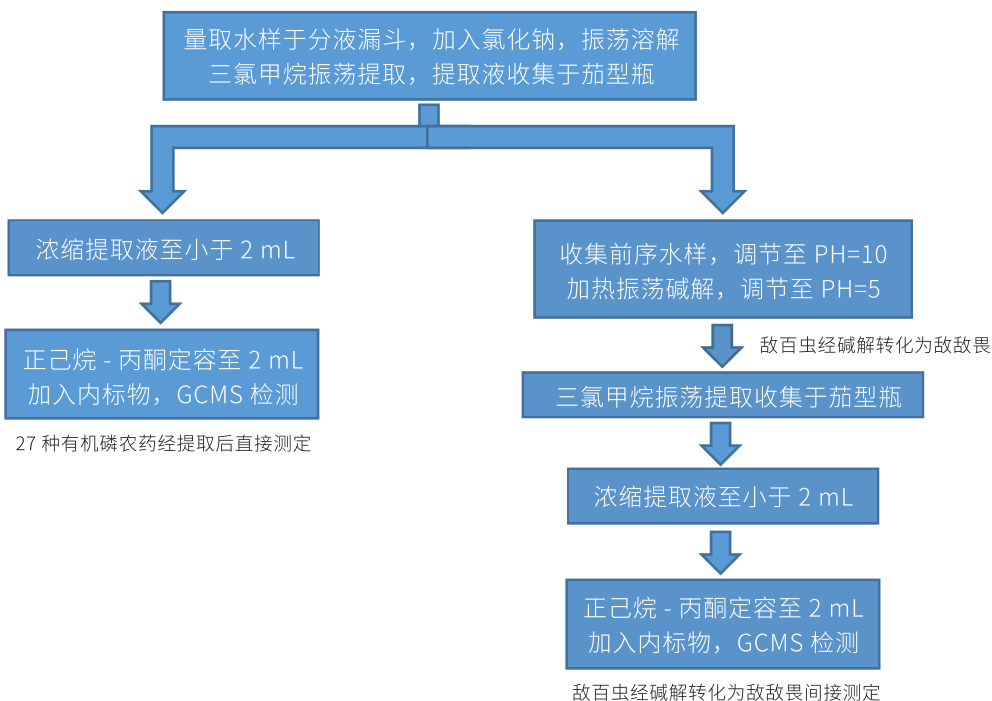


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 有机磷农药及内标物标准溶液谱图

27 种有机磷农药及 4 种氘代多环芳烃内标标准溶液色谱图见图 2 所示，各组份信息见表 1，各组份质量色谱图见图 3。

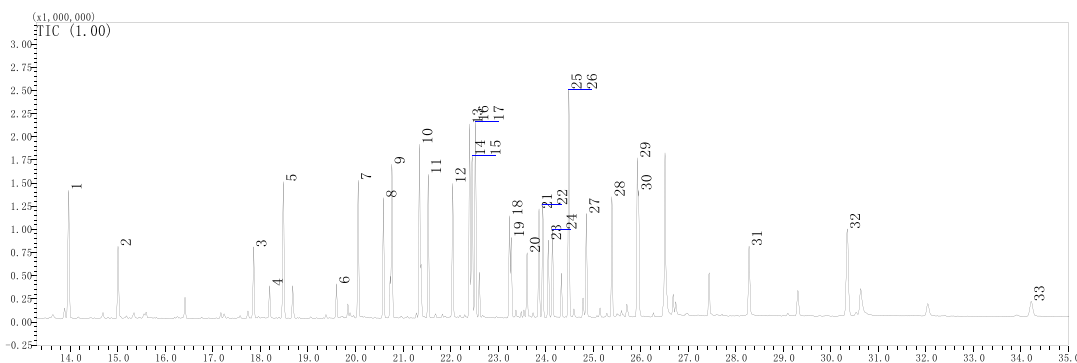


图 2 27 种有机磷农药及内标溶液色谱图（浓度 2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，速灭磷和磷胺各有两峰）

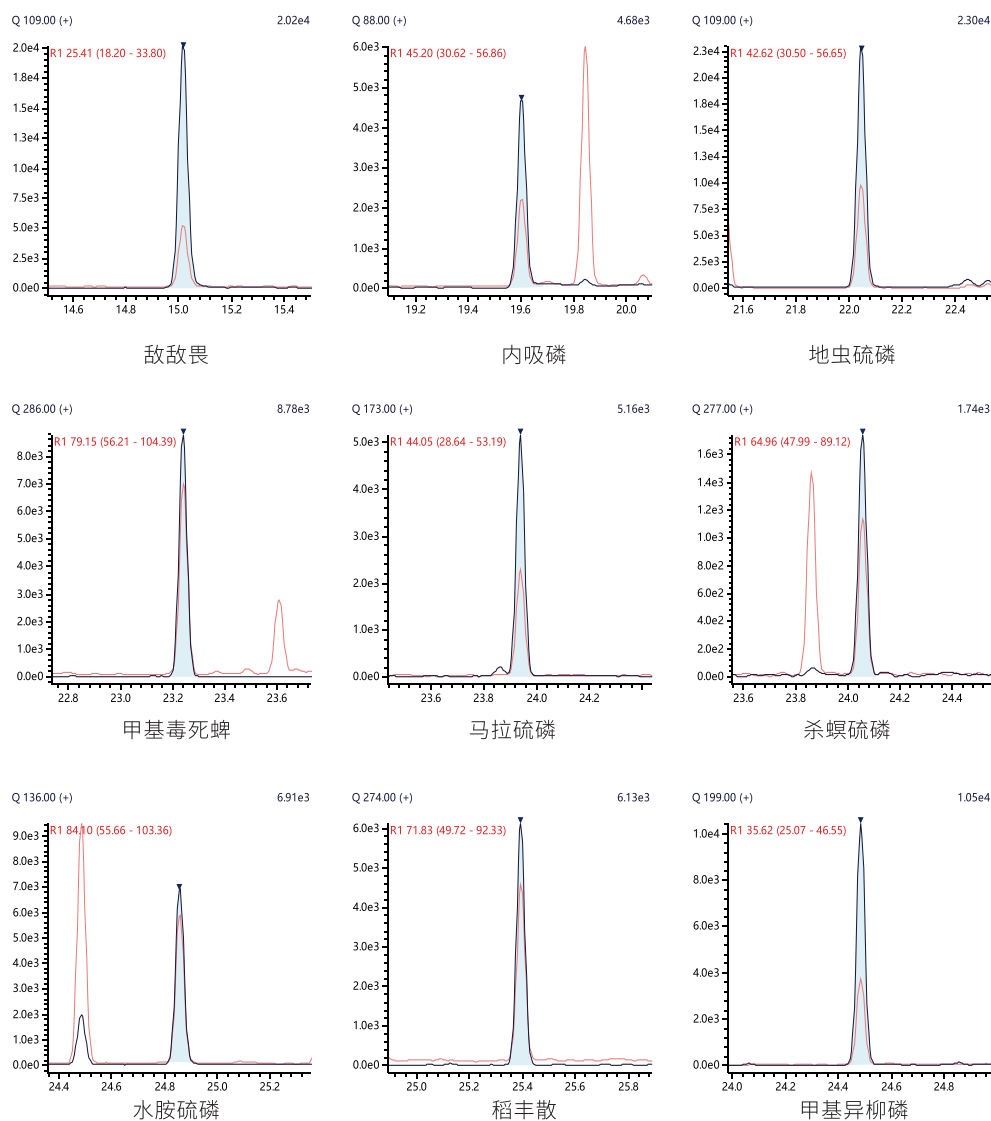


图3 部分化合物质量色谱图 (0.2 μg/mL)

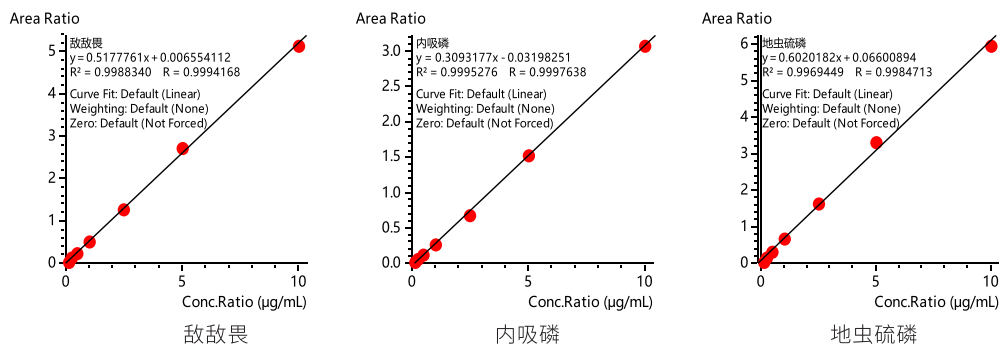
表1 化合物各组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	萘 -d8 (内标)	Naphthalene-d8	1146-65-2	13.962	136	-
2	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	15.004	109	79、185
3	(E)-速灭磷	(E)-Mevinphos	298-01-1	17.858	127	109、192
4	(Z)-速灭磷	(Z)-Mevinphos	338-34-7	18.192	127	109、192
5	茚 -d10 (内标)	Acenaphthene-d10	15067-26-2	18.478	164	-
6	内吸磷	Demeton	8065-48-3	19.596	88	60、171
7	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	20.056	158	126、139
8	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	20.586	322	97、202
9	甲拌磷	Phorate	298-02-2	20.765	75	121、260
10	特丁硫磷	Terbufos	13071-79-9	21.344	231	97、153

11	二嗪磷	Diazinon	333-41-5	21.530	179	137、152
12	地虫硫磷	Fonofos	66767-39-3	22.041	109	137、246
13	异稻瘟净	Iprobenfos	26087-47-8	22.404	91	204、123
14	(E)- 磷胺	(E)-Phosphamidon	297-99-4	22.439	127	72、264
15	菲 -d10 (内标)	Phenanthrene-d10	1517-22-2	22.451	188	-
16	氯唑磷	Isazofos	42509-80-8	22.522	161	119、257
17	乐果	Dimethoate	60-51-5	22.524	87	119、93、125
18	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-Methyl	5598-13-0	23.235	286	125、79
19	(Z)- 磷胺	(Z)-Phosphamidon	23783-98-4	23.277	127	72、264
20	甲基对硫磷	Parathion-Methyl	298-00-0	23.606	109	125、263
21	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	23.855	197	97、314
22	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	23.938	173	158
23	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	24.055	277	260
24	对硫磷	Parathion	56-38-2	24.142	291	139、55
25	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	24.483	199	241、121
26	溴硫磷	Bromophos	2104-96-3	24.488	331	109、125
27	水胺硫磷	Isocarbofos	24353-61-5	24.858	136	121、110
28	稻丰散	Phenthoate	2597-03-7	25.391	274	93、125
29	苯线磷	Fenamiphos	22224-92-6	25.931	303	154、288
30	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	25.956	208	97、339
31	三唑磷	Triazophos	24017-47-8	28.278	161	77、97
32	蒎 -d12 (内标)	Chrysene-d12	1719-03-5	30.337	240	-
33	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	34.214	362	109、226

### 3.2 标准曲线和检出限

分别配制浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 和 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的 27 种有机磷农药混合标准溶液，加入浓度为 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的氘代多环芳烃溶液 10  $\mu\text{L}$ ，旋涡混匀后取 1  $\mu\text{L}$  进样，以内标法建立标准曲线，并根据 0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液样品以 3 倍信噪比计算仪器检出限 (LOD)，各化合物标准曲线方程、相关系数及检出限 (LOD) 如表 2 所示。



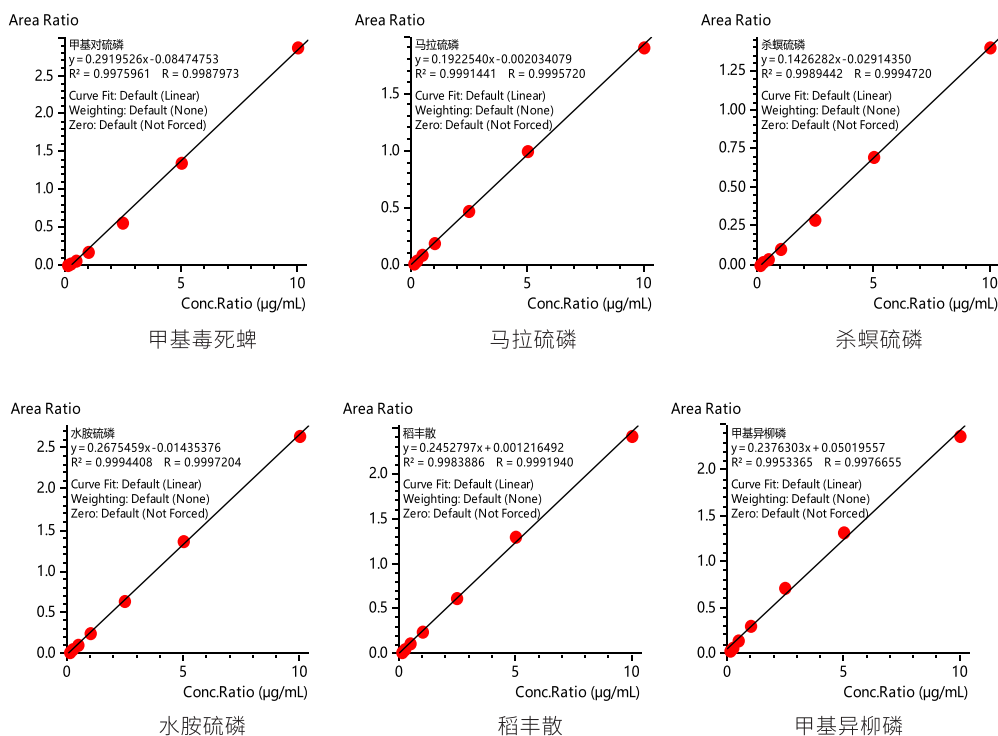


图 4 部分化合物标准曲线图

表 2 各化合物标准曲线相关系数及仪器检出限 (µg/mL)

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限	No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限
1	敌敌畏	0.9994	0.002	15	马拉硫磷	0.9996	0.004
2	速灭磷	0.9997	0.002	16	杀螟硫磷	0.9995	0.017
3	内吸磷	0.9998	0.004	17	溴硫磷	0.9968	0.003
4	灭线磷	0.9992	0.005	18	水胺硫磷	0.9997	0.002
5	治螟磷	0.9986	0.002	19	稻丰散	0.9992	0.004
6	甲拌磷	0.9987	0.001	20	苯线磷	0.9974	0.005
7	特丁硫磷	0.9982	0.001	21	丙溴磷	0.9969	0.007
8	地虫硫磷	0.9985	0.006	22	三唑磷	0.9997	0.006
9	异稻瘟净	0.9984	0.001	23	蝇毒磷	0.9977	0.088
10	磷胺	0.9997	0.003	24	氯唑磷	0.9968	0.004
11	乐果	0.9996	0.003	25	甲基异柳磷	0.9977	0.002
12	甲基毒死蜱	0.9991	0.002	26	二嗪磷	0.9983	0.003
13	甲基对硫磷	0.9988	0.009	27	对硫磷	0.9997	0.016
14	毒死蜱	0.9991	0.069	-	-	-	-

### 3.3 重复性测试

配制浓度为 0.5 µg/mL 的标准样品溶液，连续进样 6 针，考察重复性，测定结果见表 3。各化合物峰面积相对标准偏差 (RSD) 在 2.6%~5.7% 之间。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积 RSD (%)	No.	化合物名称	峰面积 RSD (%)
1	敌敌畏	3.1	18	杀螟硫磷	4.3
2	(E) - 速灭磷	2.8	19	溴硫磷	3.7
3	(Z) - 速灭磷	3.8	20	水胺硫磷	3.6
4	内吸磷	2.6	21	稻丰散	3.5
5	灭线磷	3.3	22	苯线磷	3.6
6	治螟磷	3.6	23	丙溴磷	3.6
7	甲拌磷	3.3	24	三唑磷	4.2
8	特丁硫磷	3.6	25	蝇毒磷	5.7
9	地虫硫磷	3.2	26	氯唑磷	4.3
10	异稻瘟净	3.2	27	甲基异柳磷	3.4
11	(E) - 磷胺	3.9	28	二嗪磷	2.6
12	乐果	2.8	29	对硫磷	3.2
13	甲基毒死蜱	4.1	30	萘-d8	3.1
14	(Z) - 磷胺	2.7	31	萘-d10	2.8
15	甲基对硫磷	3.1	32	菲-d10	3.0
16	毒死蜱	3.3	33	屈-d12	3.6
17	马拉硫磷	3.5	-	-	-

## 3.4 加标回收率

取空白水样，按照文中所述前处理方式，设计 50  $\mu\text{g/L}$  浓度添加回收试验并平行处理 3 份进行回收率测试，回收率结果见表 4 所示，各组分平均回收率在 44.3%~107.3% 之间，RSD 在 1.9%~17.2% 之间。

表 4 回收率结果 (%)

No.	化合物名称	添加浓度 50 $\mu\text{g/L}$				RSD(%)
		平行 1	平行 2	平行 3	平均回收率	
1	敌敌畏	85.8	81.0	83.6	83.5	2.9
2	速灭磷	93.6	87.2	90.2	90.3	3.5
3	内吸磷	107.4	103.6	104.2	105.1	1.9
4	灭线磷	91.2	84.2	85.2	86.9	4.4
5	治螟磷	93.8	90.4	94.6	92.9	2.4
6	甲拌磷	77.4	64.8	85.6	75.9	13.8
7	特丁硫磷	106.6	96.6	104.0	102.4	5.1
8	地虫硫磷	94.2	83.2	96.4	91.3	7.7
9	异稻瘟净	97.8	89.4	97.4	94.9	5.0
10	磷胺	63.6	45.4	60.2	56.4	17.2
11	乐果	81.8	75.6	84.0	80.5	5.4
12	甲基毒死蜱	92.8	84.6	96.6	91.3	6.7
13	甲基对硫磷	72.0	68.0	90.2	76.7	15.4
14	毒死蜱	64.8	61.2	72.8	66.3	9.0

15	马拉硫磷	86.8	77.8	90.6	85.1	7.7
16	杀螟硫磷	79.4	70.6	83.6	77.9	8.5
17	溴硫磷	91.0	85.6	110.0	95.5	13.4
18	水胺硫磷	69.2	59.4	82.2	70.3	16.3
19	稻丰散	92.6	83.8	95.2	90.5	6.6
20	苯线磷	109.6	102.2	110.0	107.3	4.1
21	丙溴磷	88.2	77.2	90.6	85.3	8.4
22	三唑磷	106.4	98.4	107.2	104.0	4.7
23	蝇毒磷	86.4	94.4	99.0	93.3	6.8
24	氯唑磷	96.8	86.6	94.4	92.6	5.8
25	甲基异柳磷	69.6	62.8	86.4	72.9	16.7
26	二嗪磷	102.4	90.6	99.6	97.5	6.3
27	对硫磷	73.8	66.2	78.8	72.9	8.7
28	敌百虫	41.8	44.4	46.6	44.3	5.4

### 3.5 样品测试结果

参照上文所述的前处理方法，分析两份水样，分别来自市政供水及河水，均未检出相关化合物。

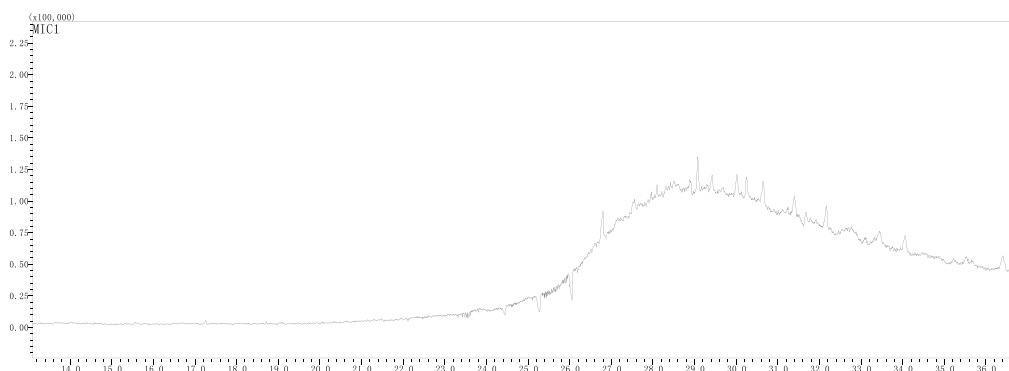


图5 河水样品谱图

## ■ 结论

本文使用液液萃取法结合岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了一套快速、准确测定环境水中 28 种有机磷农药的检测方法，在 0.2~20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内各目标组分线性良好；0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度标准样品连续进样 6 针，各组分峰面积相对标准偏差均小于 10%，重复性良好。设计 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  添加浓度进行回收率测试，回收率在 44~108% 之间。本方法简单快速，能够满足 HJ1189-2021 环境标准《水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法》的要求，可用于环境检测实验室日常检测工作。

岛津应用云

