

MEPS-GCMS法测定河水中农药残留

No.GCMS-046

摘要：采用MEPS技术对河水中12种常见农药残留进行在线净化富集后，使用GCMS结合大体积进样技术进行检测，并对方法线性范围、精密度和各农药的最低检出限进行了测定。

关键词：MEPS 农药残留

MEPS (Micro Extraction by Packed Sorbent) 指以填充吸附剂进行微量萃取的方法，是样品制备及处理领域的新发展。MEPS将传统固相萃取填充床装置的微型化，其容积从毫升降至微升。MEPS与传统固相萃取法 (SPE) 功能相同，主要目的是除去干扰的基质成分，进行选择分离以及浓缩被分析物。除此之外，MEPS还具有更胜于SPE法的优点：1) 大大减少样品准备到注入的时间。2) 可与液相或气相色谱仪联合使用，使萃取到注射的步骤在同一支注射器中在线完成。3) 大大减少萃取剂的使用量。

MEPS方法有反相、正相、混合模式或离子交换等分离方式。各种常规固相萃取均可使用MEPS方法。MEPS注射器针筒中含有固定相，并且固定于注射器针头内部。其结构和使用步骤分别如下图1、图2所示。本文使用MEPS技术结合GCMS对河水中常见的12种农药残留进行了测定。

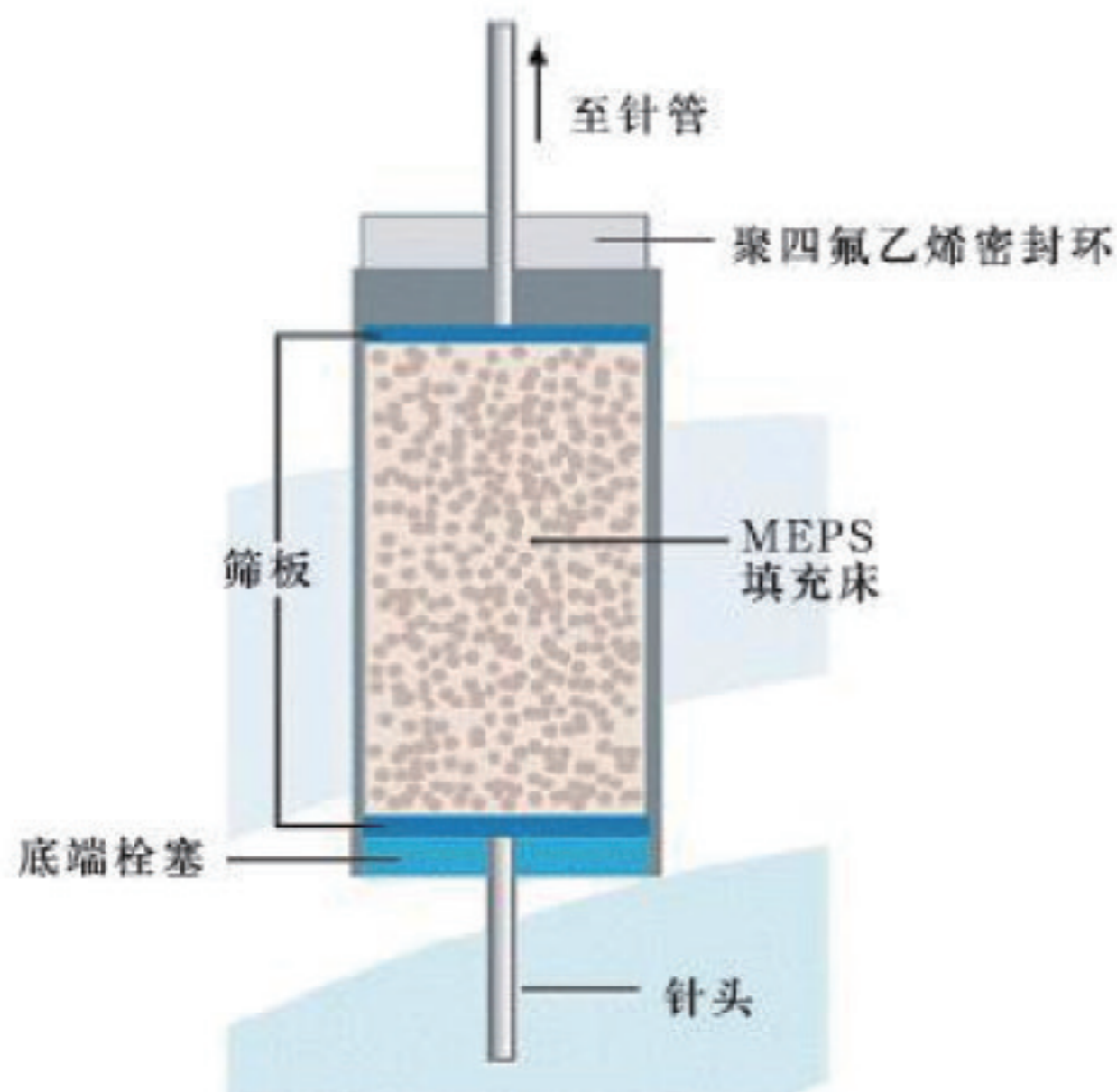


图1 MEPS注射器针筒结构



图2 MEPS使用步骤

实验部分

1、仪器

岛津GCMS-QP2010 Plus气质联用仪+PTV进样口、AOC-5000自动进样器、MEPS250uL进样针、C18吸附剂

2、样品处理



3、分析条件

色谱柱:

Rxi-5 MS (0.25 mm i.d. × 30 m × 0.25 µm)

PTV温度: 60°C – 40°C/min – 100°C (1.2 min)

–250°C/min – 280°C (24 min)

柱温: 50°C(2.5 min) – 25°C/min – 150°C (0 min)

–10°C/min – 300°C (5 min)

柱流量: 1mL/min

进样模式: 分流

分流比: 150:1 (2min) – 5:1

离子源温度: 200°C

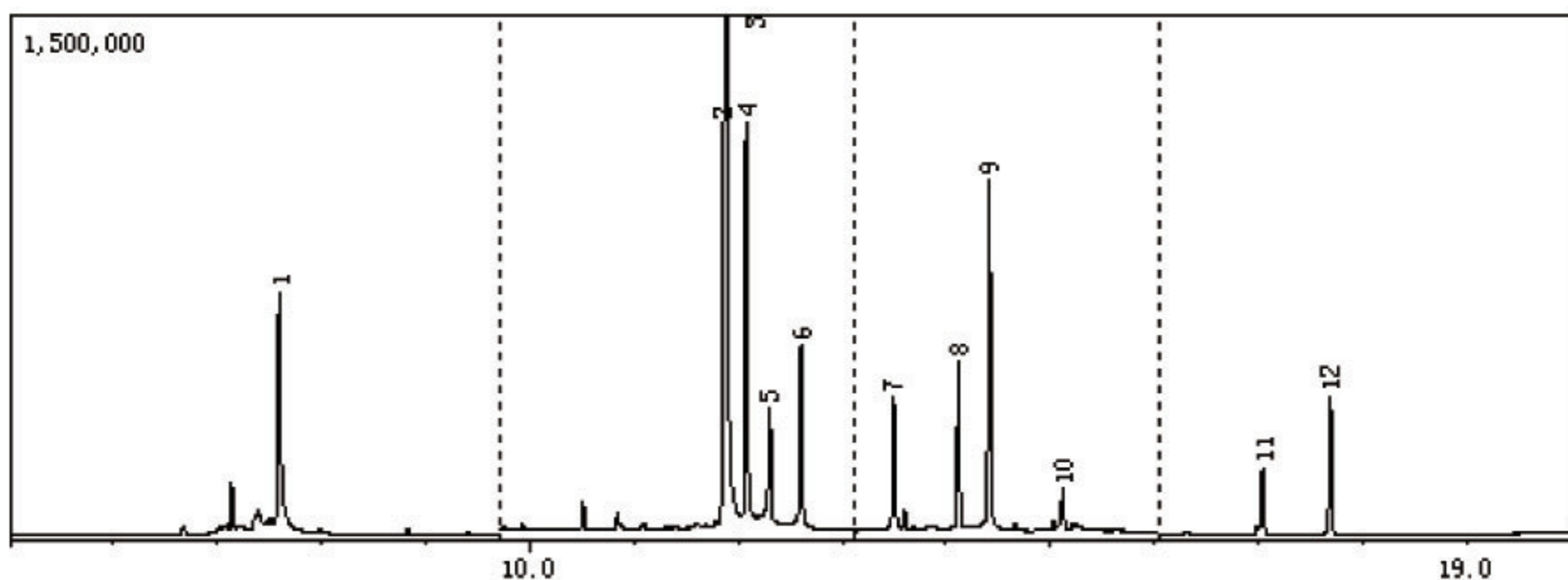
接口温度: 300°C

采集方式: SIM

■ 结果与讨论

1、农药组分出峰谱图

配制0.1 µg/mL农药混标于水中, 按上述MEPS方式进样, 得到农药组分出峰谱图如下图所示。

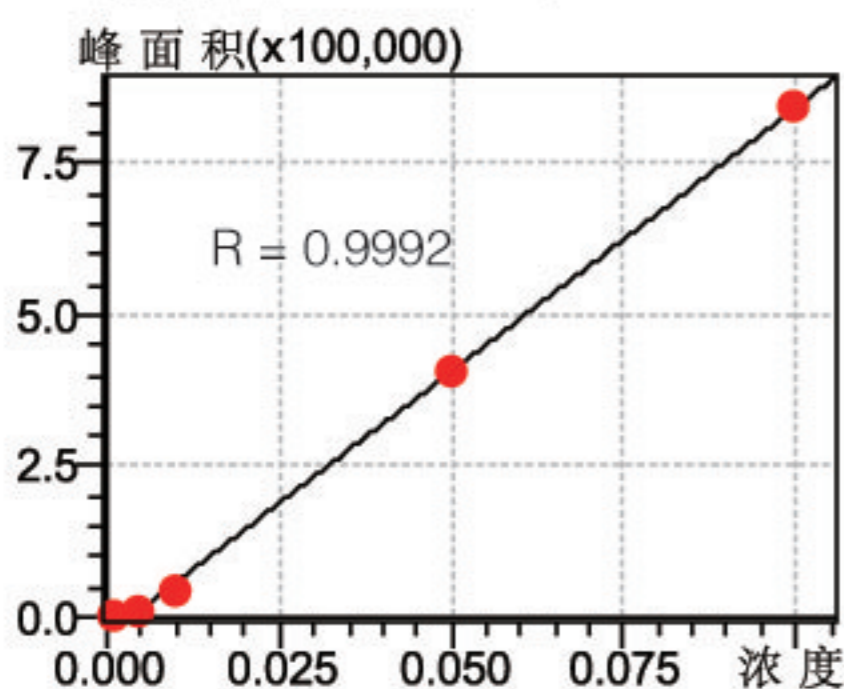


1 敌敌畏, 2 内吸磷, 3 乐果, 4 阿特拉津, 5 γ -六六六, 6 百菌清, 7 甲基对硫磷,
8 马拉硫磷, 9 对硫磷, 10 环氧七氯, 11 o,p'-DDT, 12 p,p'-DDT

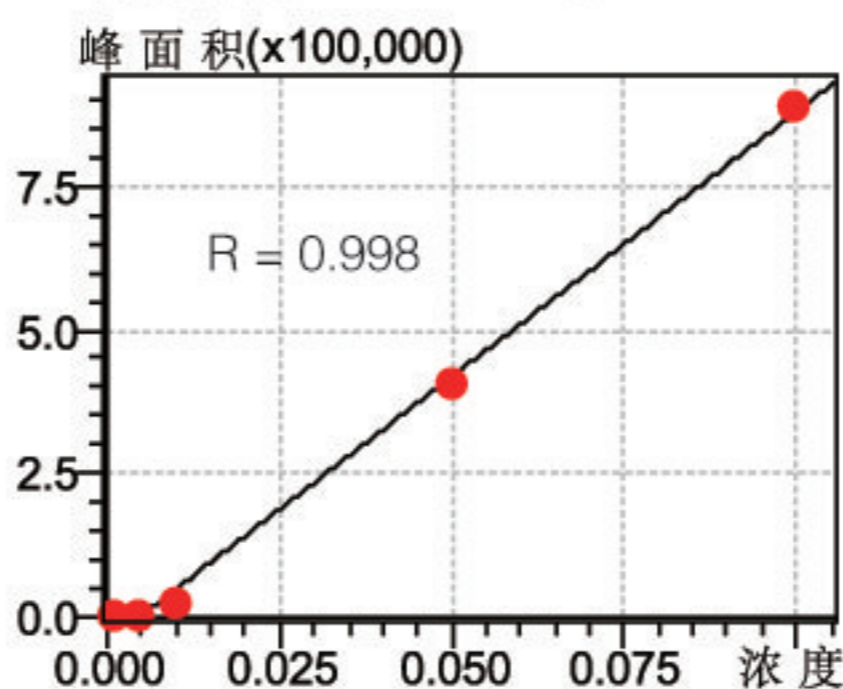
2、农药组分标准曲线

配制0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 µg/mL农药水溶液混标, MEPS方式进样, GCMS检测, 得到12个农药组分的标准曲线如下所示:

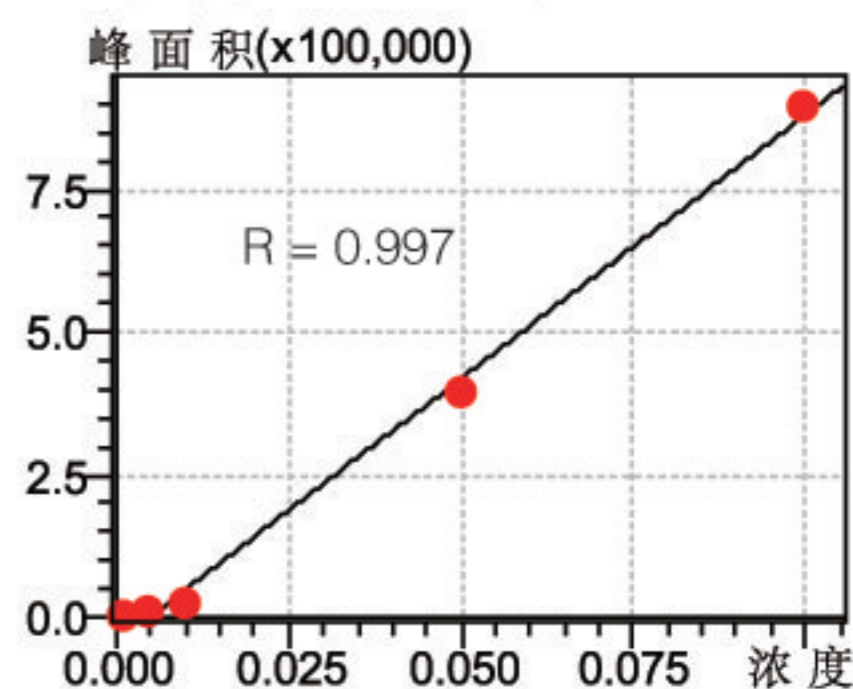
1、敌敌畏 (Dichlorvos)



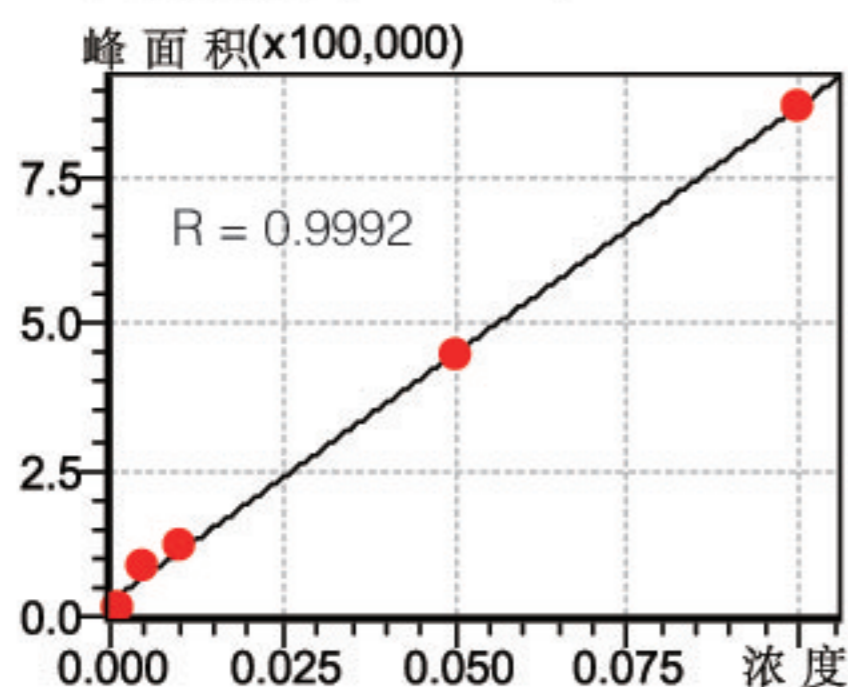
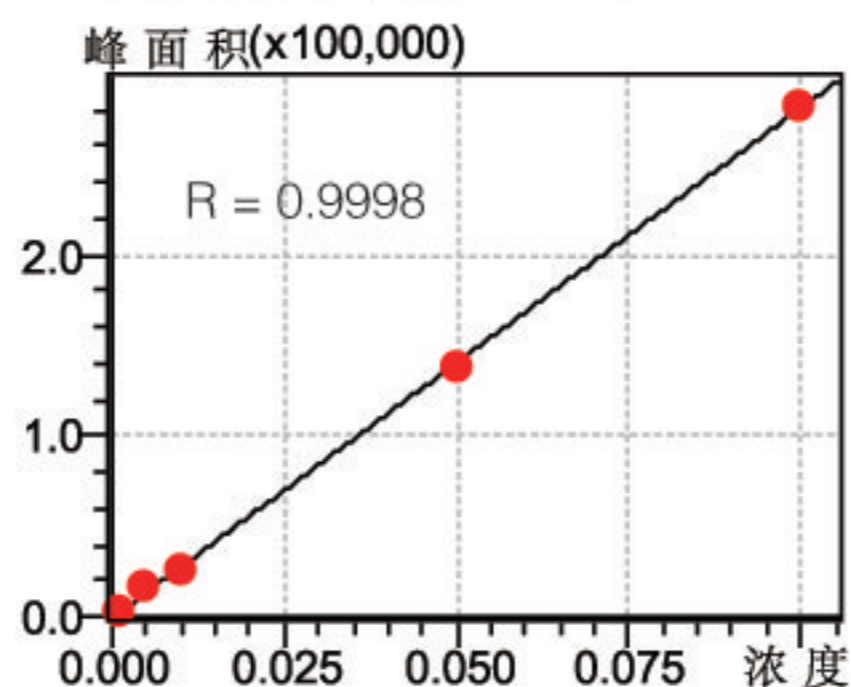
2、内吸磷 (Demeton-S)



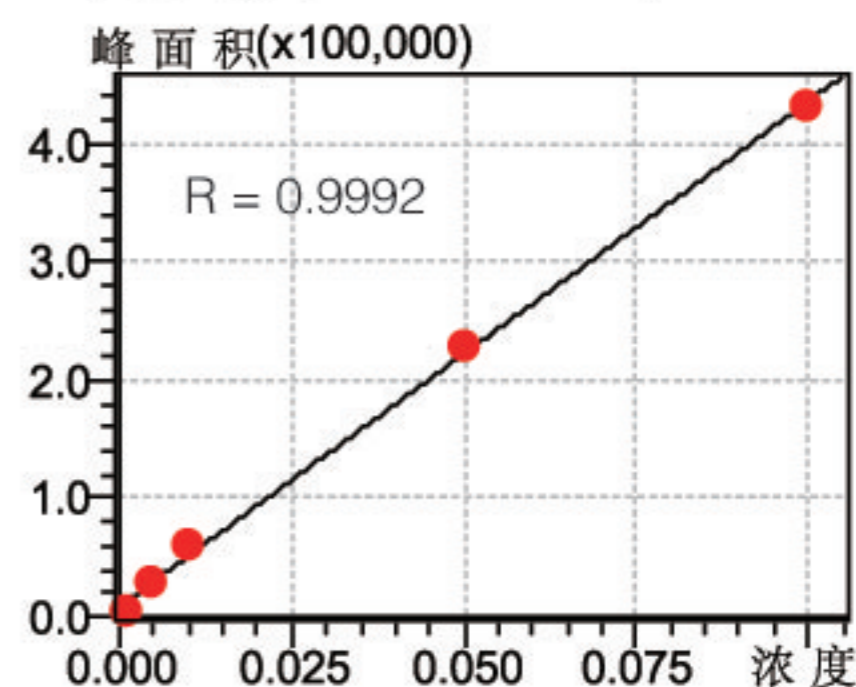
3、乐果 (Dimethoate)



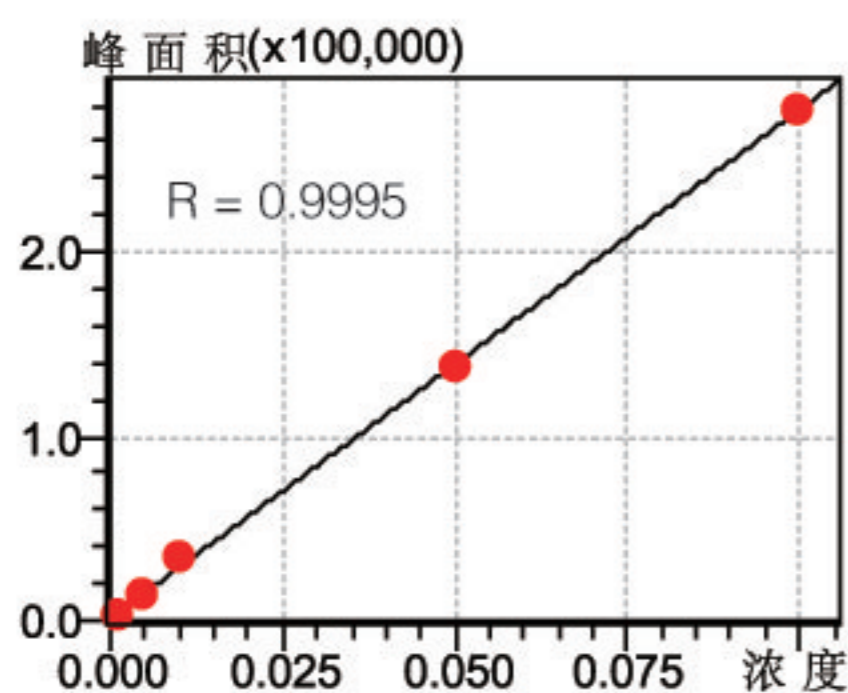
4、阿特拉津 (Atrazine)

5、 γ -六六六 (γ -BHC)

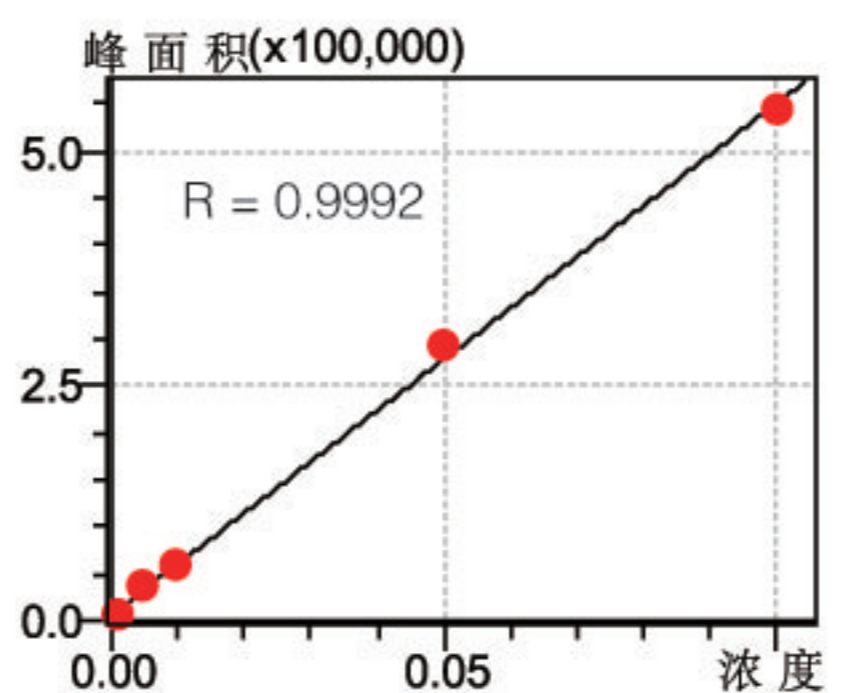
6、百菌清 (Chlorothalonil)



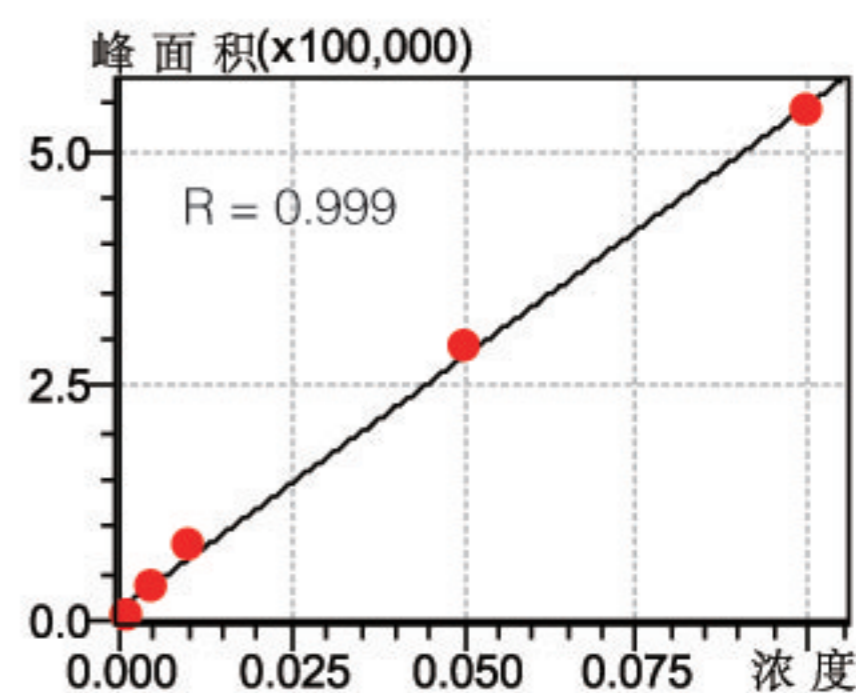
7、甲基对硫磷 (Methyl Parathion)



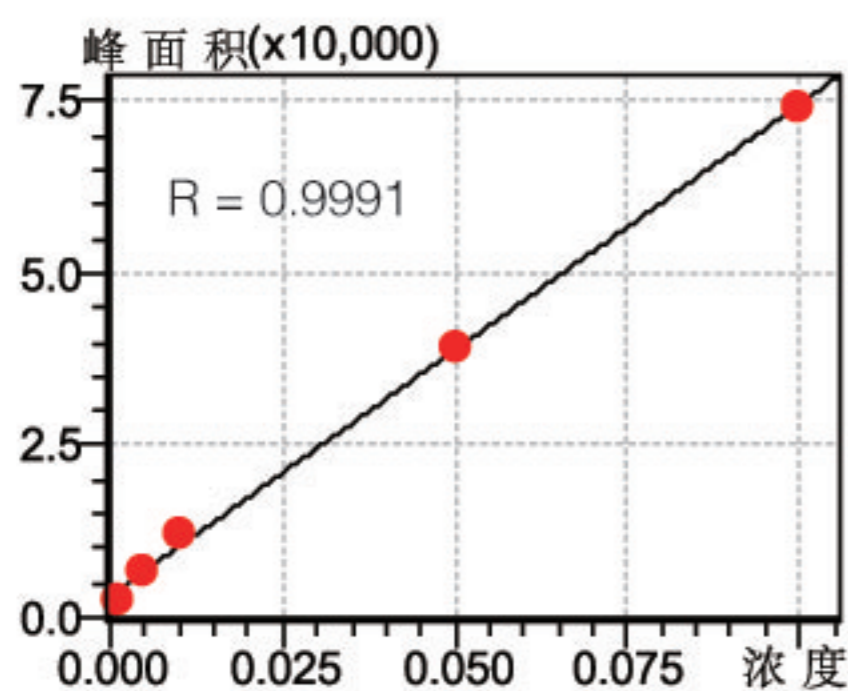
8、马拉硫磷 (Malathion)



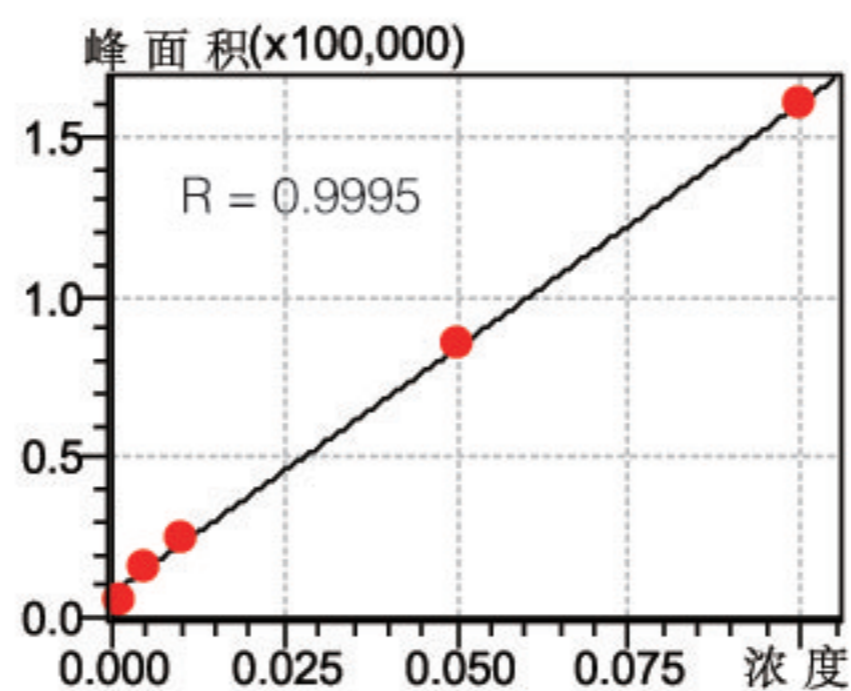
9、对硫磷 (Parathion)



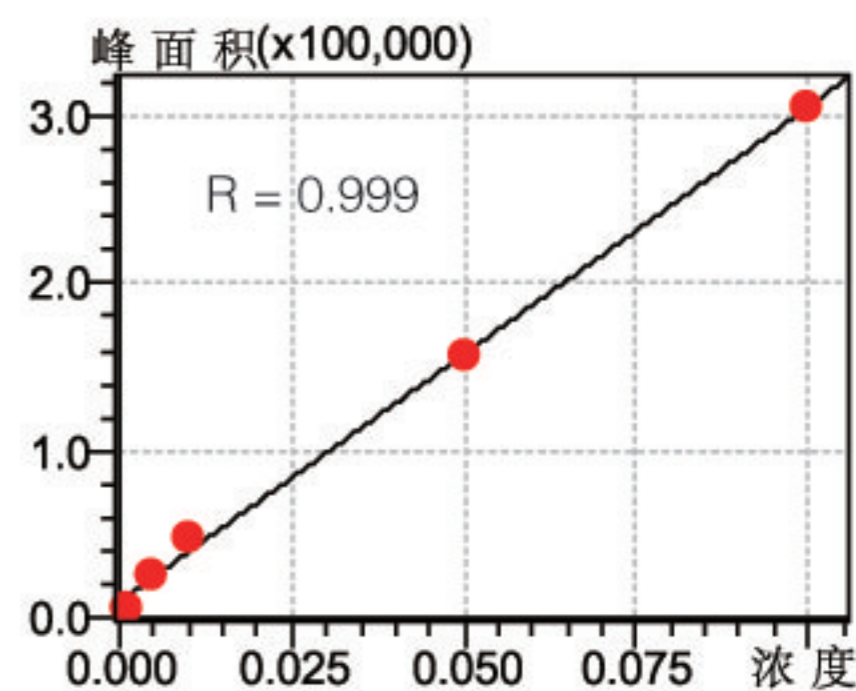
10、环氧七氯 (heptachlor epoxide)



11、2,4'-DDT (o,p'-DDT)



12、4,4'-DDT (p,p'-DDT)



3、精密度

在河水中添加农药标样，添加浓度为 $0.01 \mu\text{g/mL}$ ，连续进样5次，考察方法精密度和回收率。各农药组分峰面积的RSD%和回收率如表1所示。

表1 农药重现性数据

No.	名称	峰面积					平均值	RSD %	回收率%
		1	2	4	5				
1	敌敌畏	40860	38755	6.92	37780	35589	39110	6.92	73.28
2	内吸磷	23841	21076	7.13	24098	20890	22757	7.13	71.78
3	乐果	18589	17038	14.65	19042	15578	16894	14.65	68.95
4	阿特拉津	119641	109808	6.31	108893	106538	113514	6.31	75.55
5	γ -六六六	26994	23568	4.70	26097	25860	26897	4.70	78.62
6	百菌清	62981	59376	4.84	56357	59732	61854	4.84	77.80
7	甲基对硫磷	32786	34679	5.86	36217	32567	32689	5.86	81.52
8	马拉硫磷	70857	67865	5.62	64378	64328	68061	5.62	82.95
9	对硫磷	77949	73679	2.49	77658	74669	76167	2.49	85.68
10	环氧七氯	12015	10052	11.89	9889	10776	11141	11.89	71.78
11	2,4'-DDT	24722	25765	5.69	23215	26674	25388	5.69	73.38
12	4,4'-DDT	47766	43876	5.75	44789	43886	42848	5.75	75.26

3、检测限

以0.001 $\mu\text{g/mL}$ 标样数据为基础，以3倍信噪比计算各个农药组分最低检出限如下表2所示。

表2 农药组分最低检出限

No.	农药名	MDL ($\mu\text{g/L}$)	No.	农药名	MDL ($\mu\text{g/L}$)
1	敌敌畏	0.1	7	甲基对硫磷	0.3
2	内吸磷	0.3	8	马拉硫磷	0.2
3	乐果	0.3	9	对硫磷	0.2
4	阿特拉津	0.05	10	环氧七氯	0.3
5	γ -六六六	0.2	11	2,4'-DDT	0.1
6	百菌清	0.2	12	4,4'-DDT	0.1

结论

本文采用MEPS-GCMS对河水中12种农药残留进行了测定。在0.001~0.5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，各农药组分标准曲线线性良好。方法重现性较好，在0.01 $\mu\text{g/mL}$ 添加浓度下，连续5针进样峰面积RSD \leq 15%，回收率在65%~90%之间。各农药组分的最低检出限为0.05~0.3 $\mu\text{g/L}$ 。