

# 液液萃取-GCMS法测定饮用水中农药残留

No.GCMS-049

**摘要：**采用液液萃取对饮用水中12种常见农药残留进行净化富集后，使用GCMS进行检测，并对方法线性范围、精密密度、不同浓度的回收率和各农药的最低检出限进行了测定。

**关键词：**饮用水 农药残留

《GB 5750-2006 生活饮用水标准检验方法》中涉及到农药21种，其中可以使用气相色谱法直接进行检测的有14种，标准中需要将这些农药分别用石油醚或二氯甲烷进行液液萃取后，分别使用FPD或ECD进行检测，因此不能实现多组分的同时检测。本实验使用石油醚进行液液萃取后使用GCMS进行检测，实现了以上14种农药（包括异构体共18组分）的同时检测。液液萃取的样品处理方法成本低廉、操作简单，具有良好的结果重现性和回收率。依照本实验方法，对管道自来水和桶装矿泉水进行了检测。

## 实验部分

### 1、仪器

岛津GCMS-QP2010 Plus气质联用仪

### 2、分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS (0.25 mm i.d. × 30 m × 0.25 μm)

进样口温度：280℃

柱温：50℃(2.5 min) – 25℃/min – 150℃ ( 0 min )  
– 10℃/min – 300℃ ( 5 min )

柱流量：1mL/min

进样模式：不分流，1min

离子源温度：200℃

接口温度：280℃

采集方式：SIM

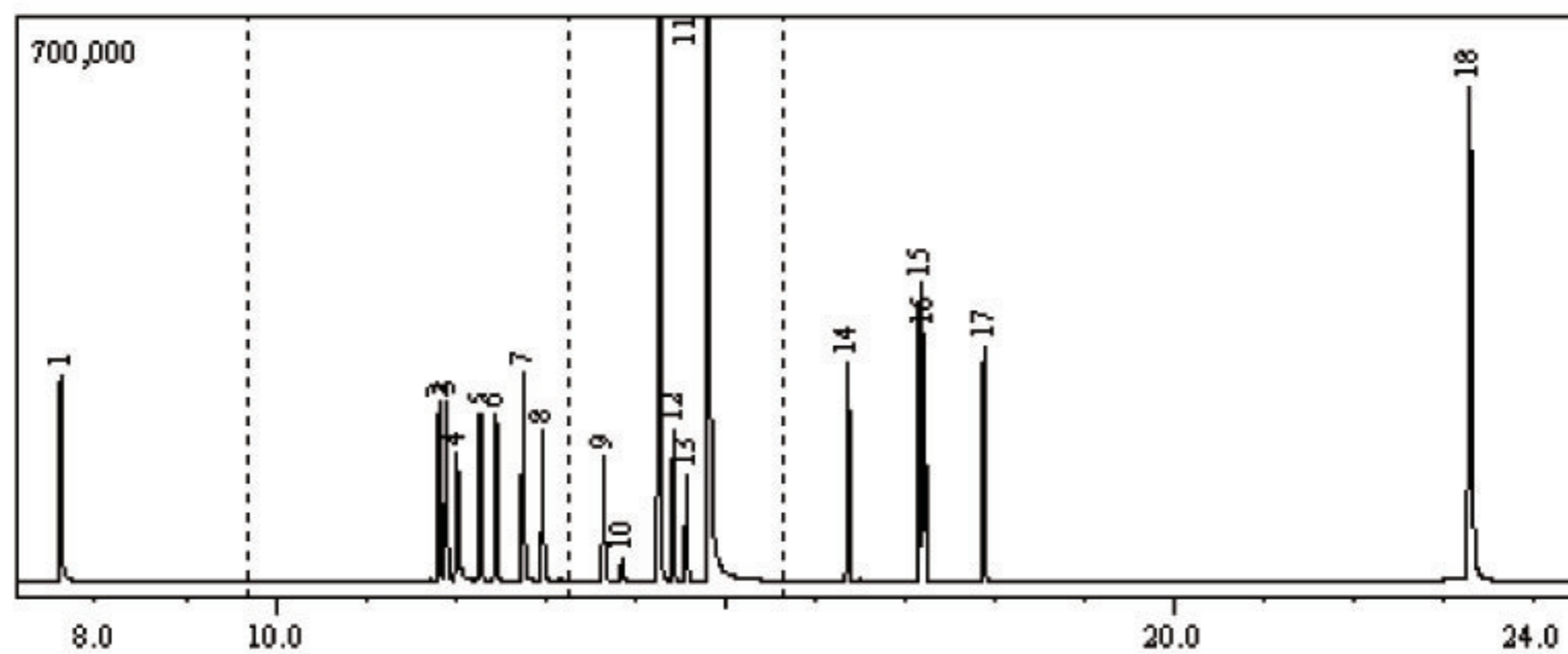
### 3、样品处理



## 结果与讨论

### 1、农药组分出峰谱图

配制0.5 μg/mL农药混标于石油醚中，按上述分析条件进样，得到农药组分出峰谱图如下图所示。



1 敌敌畏, 2  $\alpha$ -六六六, 3 六氯苯, 4 乐果, 5  $\beta$ -六六六, 6  $\gamma$ -六六六,  
7 百菌清, 8  $\delta$ -六六六, 9 甲基对硫磷, 10 七氯, 11 马拉硫磷, 12 毒死蜱,  
13 对硫磷, 14 p,p'-DDE, 15 o,p'-DDD, 16 o,p'-DDT, 17 p,p'-DDT, 18 溴氰菊酯

## 2、农药组分标准曲线

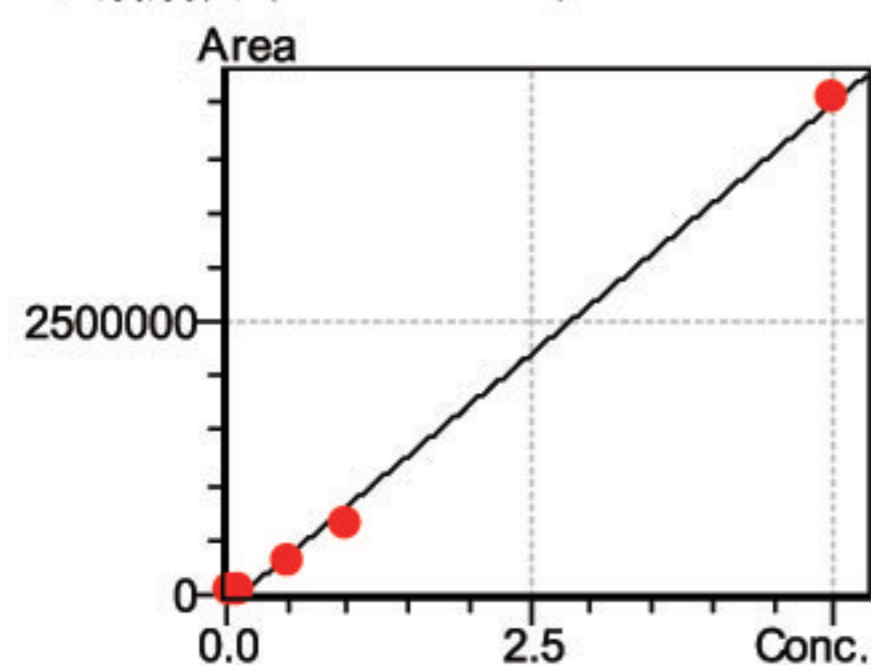
配制农药混标系列溶液, 各组分配置浓度及选择离子见表1。

表1 农药组分标准系列浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) 及选择离子

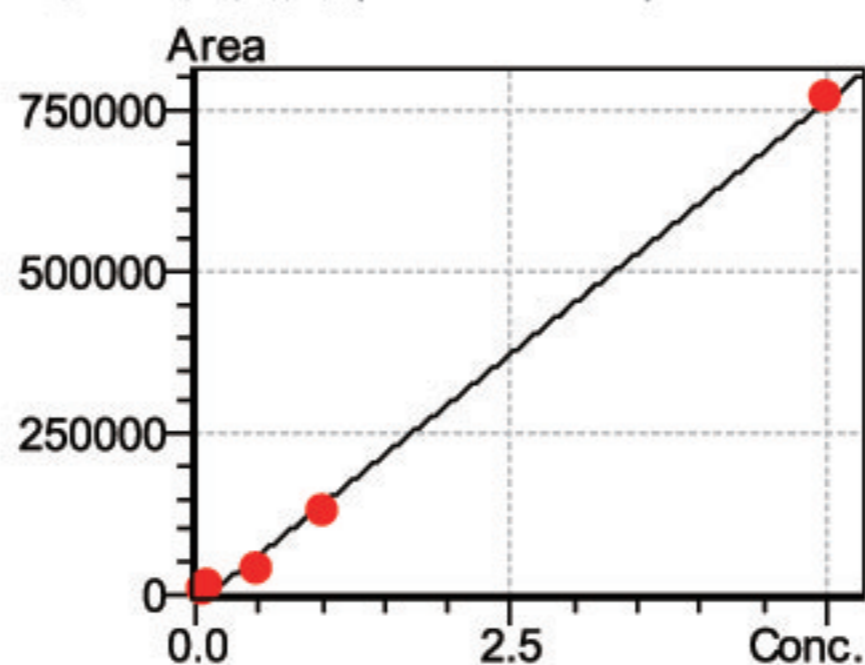
No.	名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	定量离子	参考离子
1	敌敌畏	0.05	0.1	0.5	1	5	109	145,185
2	$\alpha$ -六六六	0.05	0.1	0.5	1	5	219	181,183
3	六氯苯	0.02	0.04	0.2	0.4	2	284	286,249
4	乐果	0.05	0.1	0.5	1	5	125	87,93
5	$\beta$ -六六六	0.05	0.1	0.5	1	5	219	181,109
6	$\gamma$ -六六六	0.05	0.1	0.5	1	5	219	181,109
7	百菌清	0.05	0.1	0.5	1	5	266	264,268
8	$\delta$ -六六六	0.05	0.1	0.5	1	5	219	181,109
9	甲基对硫磷	0.05	0.1	0.5	1	5	263	109,125
10	七氯	0.05	0.1	0.5	1	5	272	274,337
11	马拉硫磷	0.5	1	5	10	50	173	158,125
12	毒死蜱	0.05	0.1	0.5	1	5	314	197,258
13	对硫磷	0.05	0.1	0.5	1	5	291	109,139
14	p,p'-DDE	0.05	0.1	0.5	1	5	318	246,320
15	o,p'-DDD	0.05	0.1	0.5	1	5	235	165,237
16	o,p'-DDT	0.05	0.1	0.5	1	5	235	165,237
17	p,p'-DDT	0.05	0.1	0.5	1	5	235	165,237
18	溴氰菊酯	0.5	1	5	10	50	253	181,255

得到18个农药组分的标准曲线如下所示:

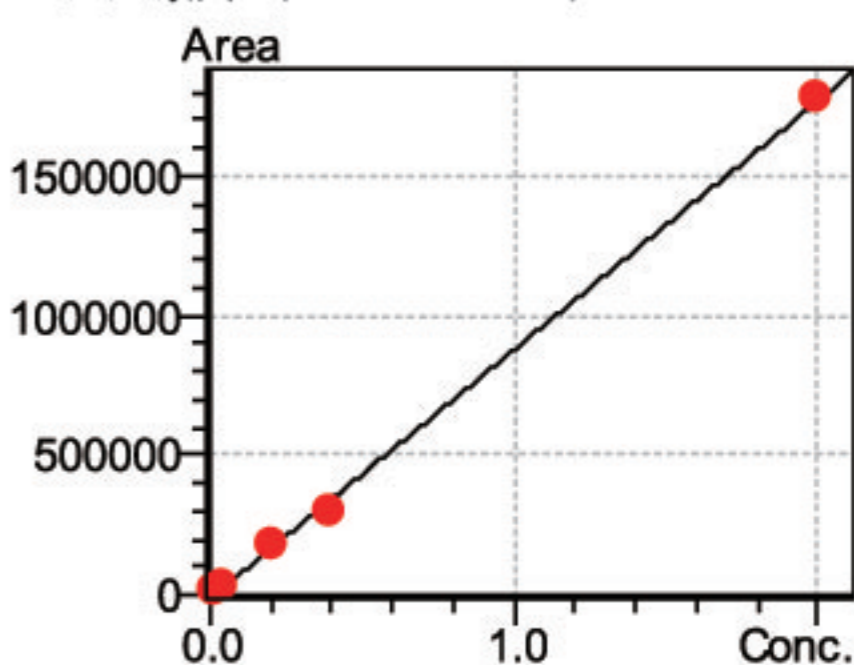
1、敌敌畏 (R = 0.9985)



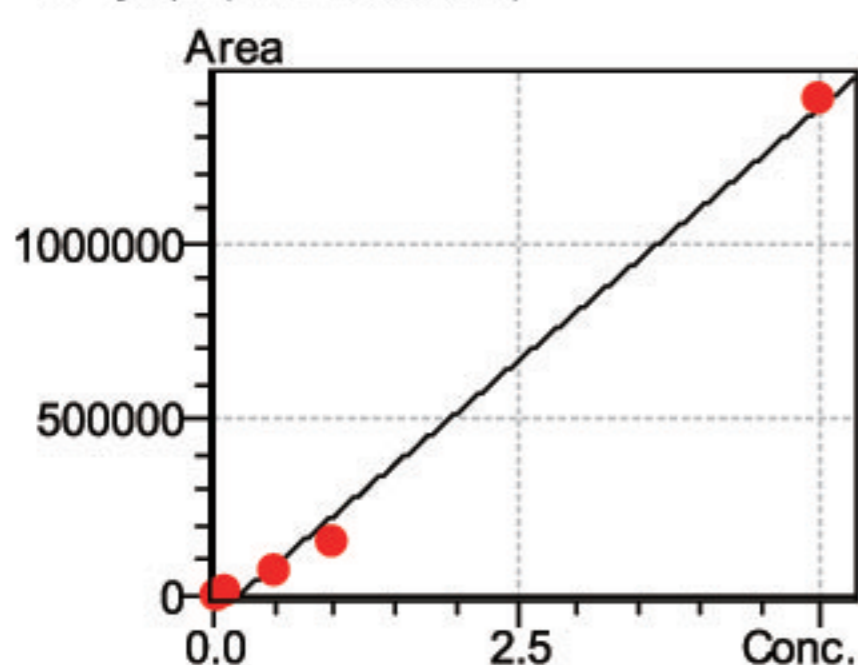
2、 $\alpha$ -六六六 (R = 0.9988)



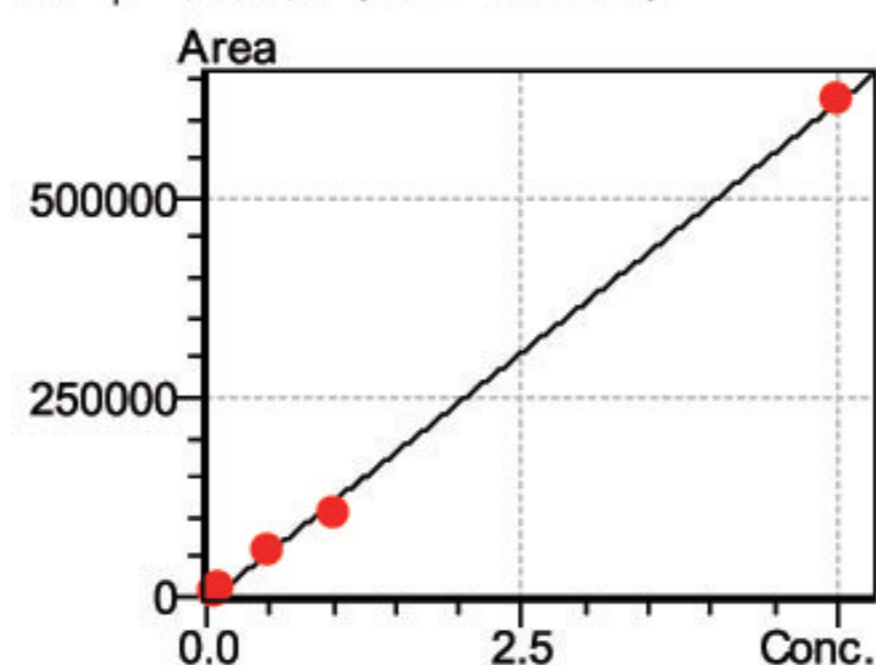
3、六氯苯 (R = 0.9995)



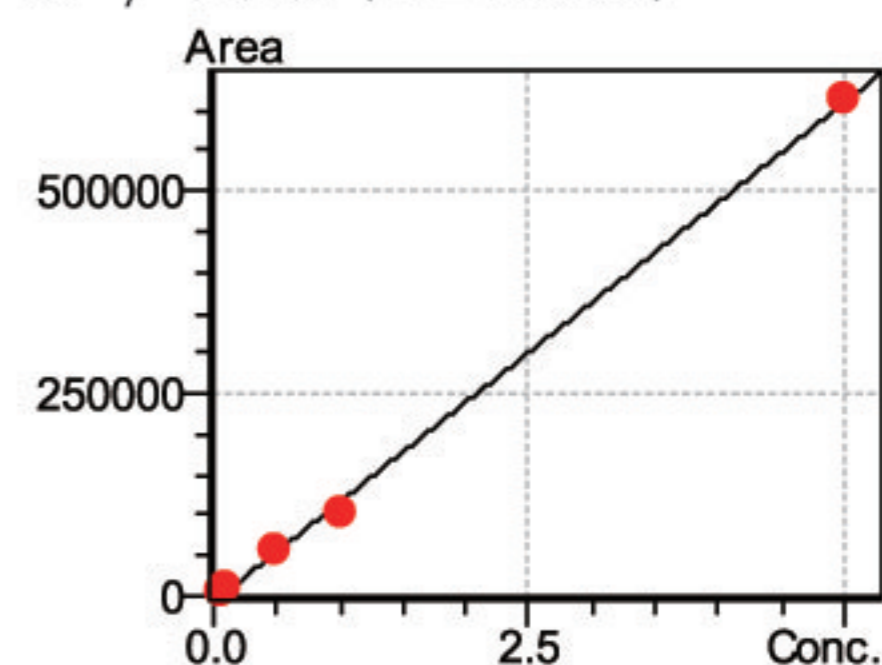
4、乐果 (R = 0.9962)



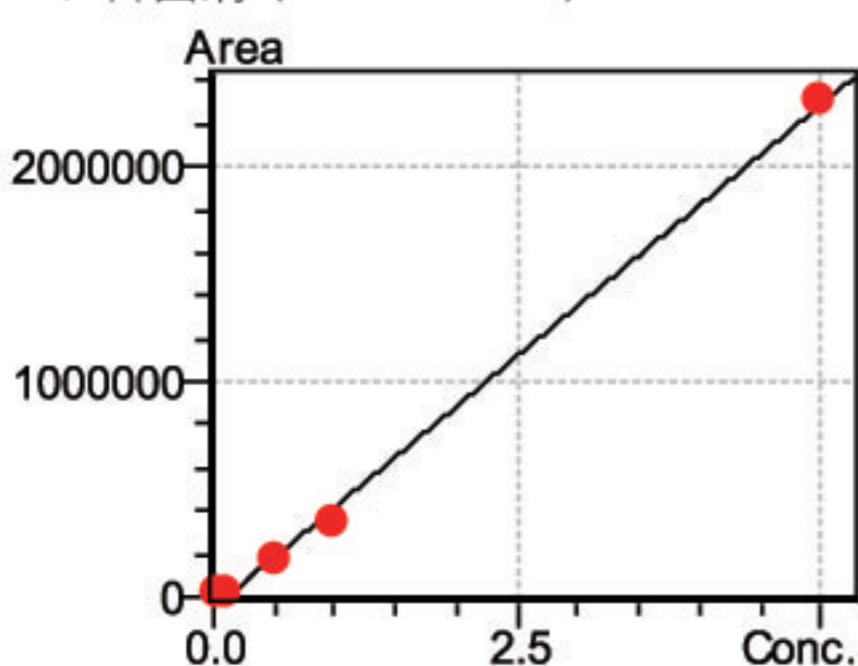
5、 $\beta$ -六六六 (R = 0.9996)



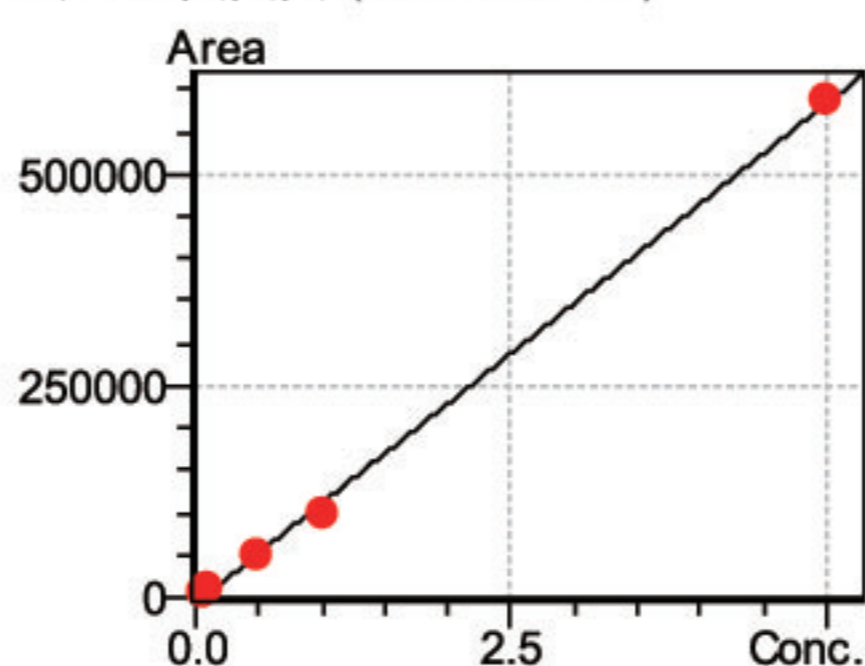
6、 $\gamma$ -六六六 (R = 0.9996)



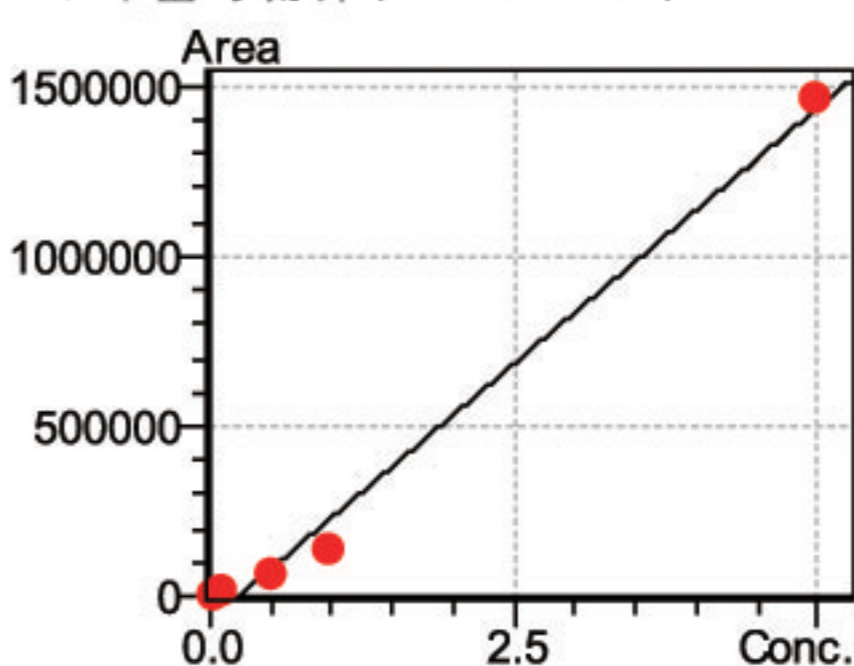
7、百菌清 (R = 0.9989)



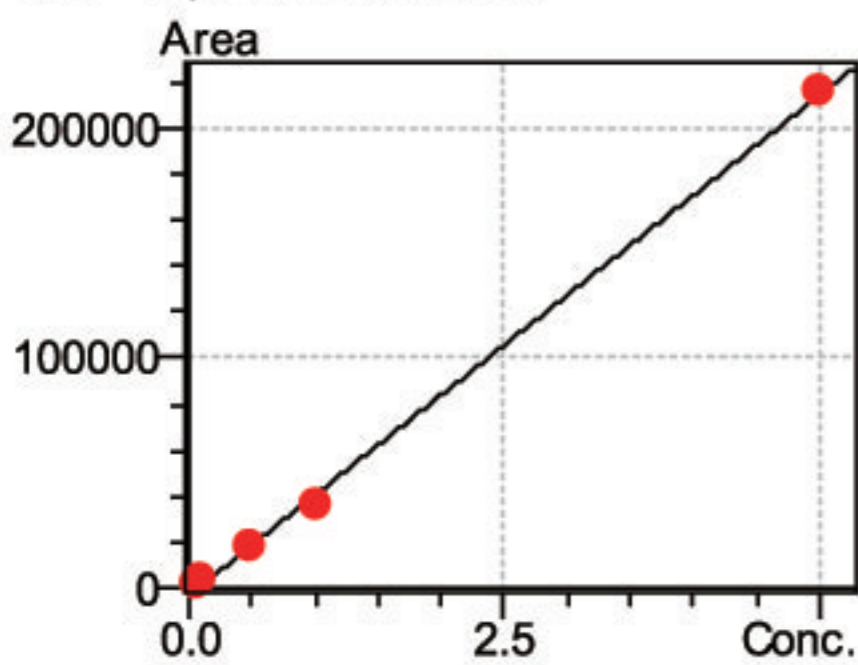
8、 $\delta$ -六六六 (R = 0.9996)



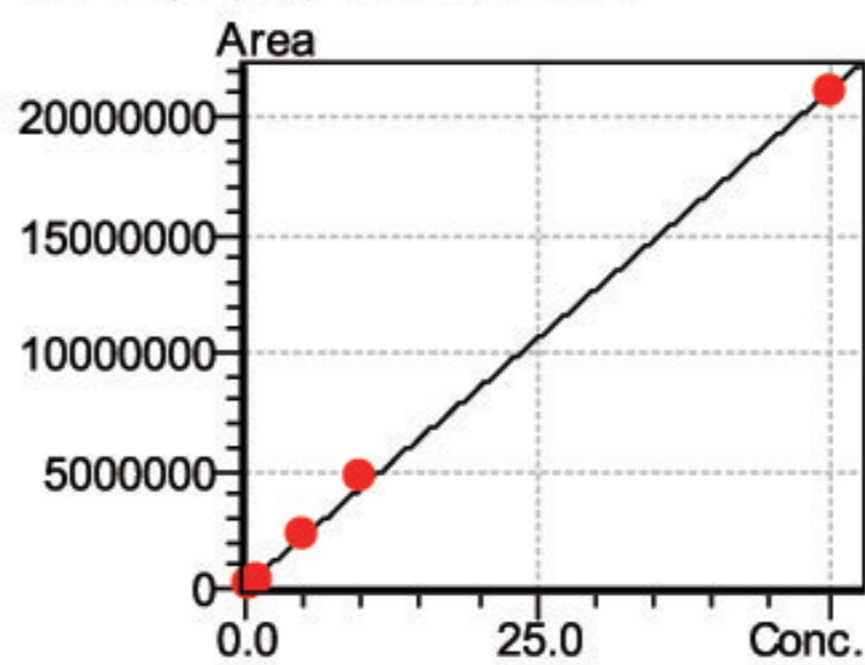
9、甲基对硫磷 (R = 0.9946)



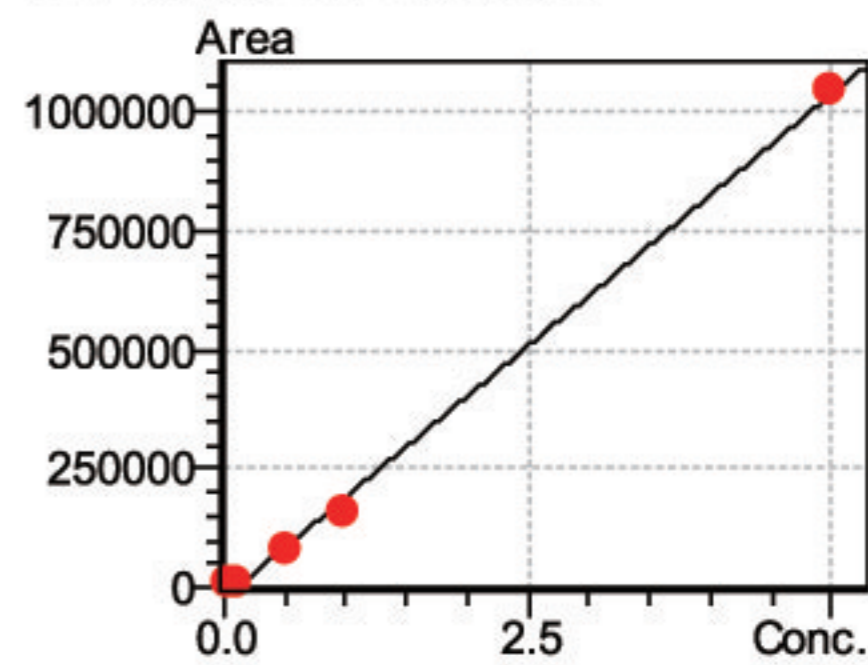
10、七氯 (R = 0.9994)



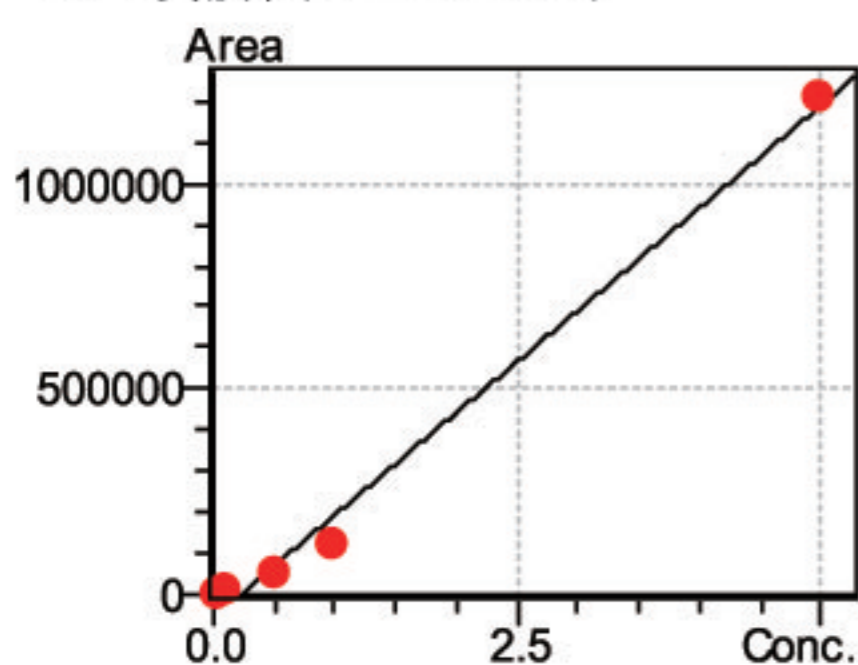
11、马拉硫磷 (R = 0.9996)



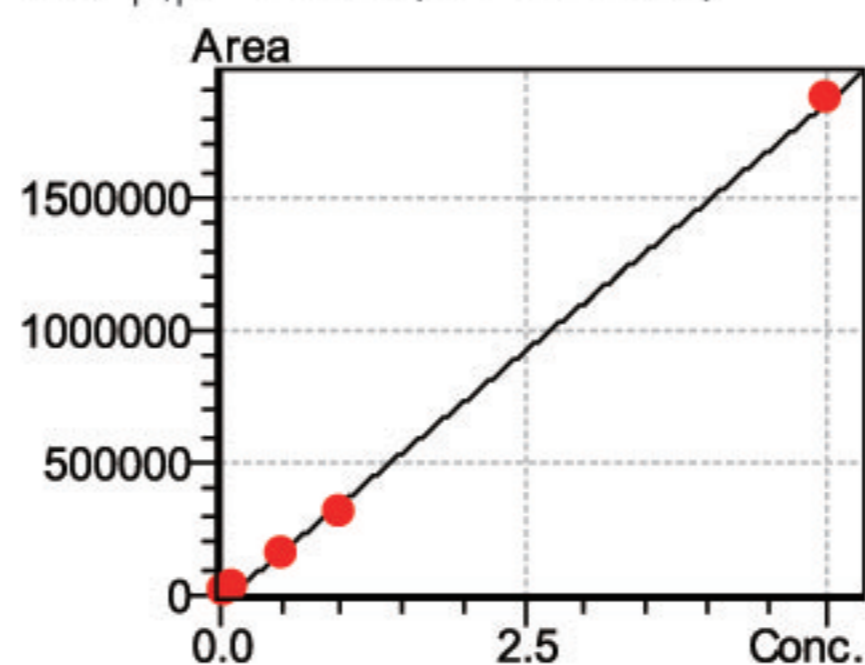
12、毒死蜱 (R = 0.9991)



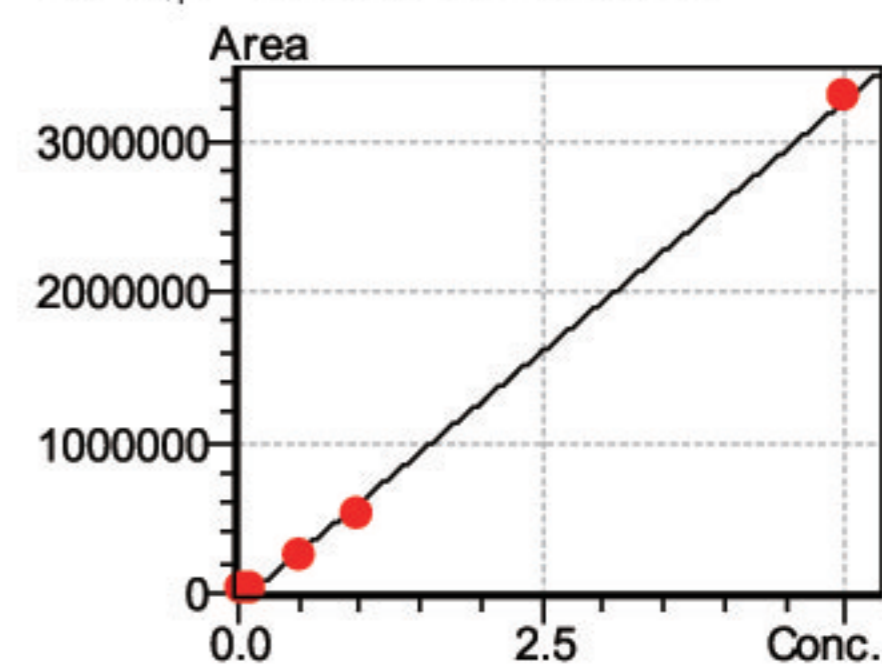
13、对硫磷 (R = 0.9955)



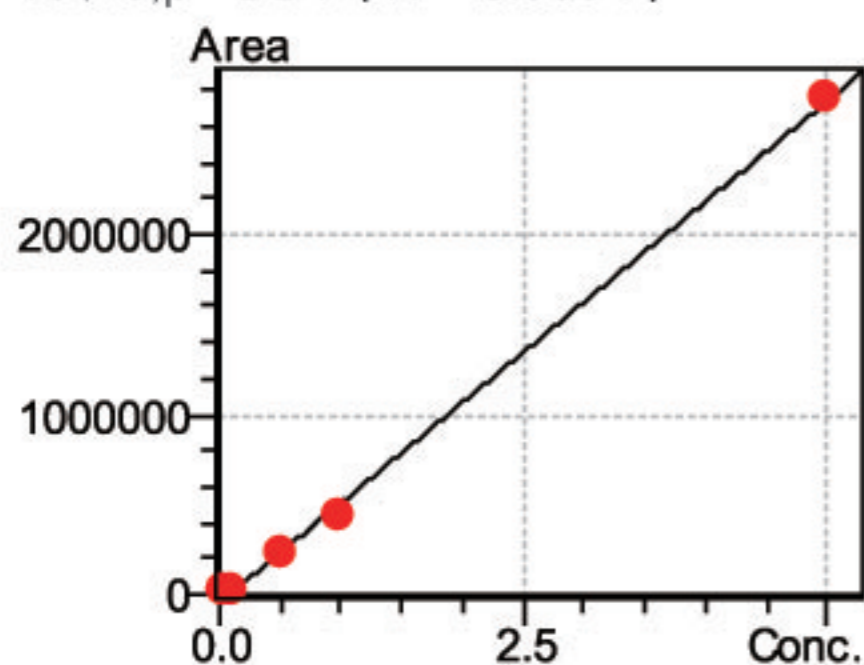
14、p,p'-DDE (R = 0.9994)



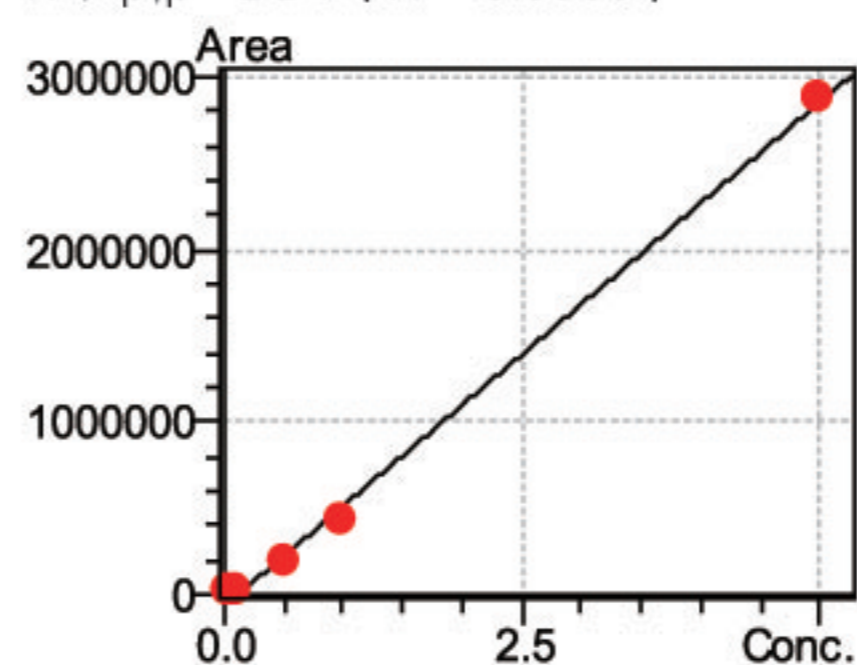
15、o,p'-DDD (R = 0.9991)



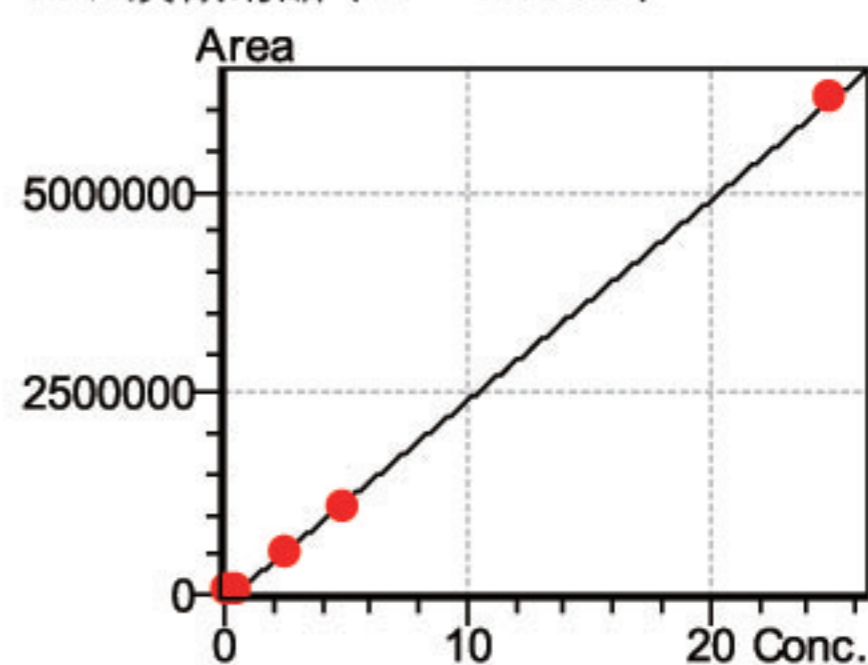
16、o,p'-DDT ( R = 0.9994 )



17、p,p'-DDT ( R = 0.9988 )



18、溴氰菊酯 ( R = 0.9998 )



### 3、精密度

在超纯水中分别添加低浓度 $0.05 \mu\text{g/mL}$  (其中六氯苯为 $0.02 \mu\text{g/mL}$ , 马拉硫磷、溴氰菊酯为 $0.5 \mu\text{g/mL}$ ) 及高浓度 $0.5 \mu\text{g/mL}$  (其中六氯苯为 $0.2 \mu\text{g/mL}$ , 马拉硫磷、溴氰菊酯为 $5 \mu\text{g/mL}$ ) 标样, 各平行处理5份样品。考察各农药组分峰面积重现性和回收率。各农药组分峰面积的RSD%和回收率如表2、表3所示。

表2 农药重现性数据加标回收率-1

No.	名称	峰面积					平均值	RSD %	回收率 %
		1	2	3	4	5			
1	敌敌畏	25979	26354	26888	27126	27411	26752	2.17	107.16
2	$\alpha$ -六六六	3872	3296	3170	3278	3164	3356	8.78	79.18
3	六氯苯	5055	4150	4264	4726	5193	4678	9.91	94.61
4	乐果	3883	3628	3840	3584	4339	3855	7.79	66.21
5	$\beta$ -六六六	3082	2246	2572	2535	2634	2617	11.30	72.73
6	$\gamma$ -六六六	2954	2628	2624	2760	2773	2748	4.92	73.00
7	百菌清	7694	6591	6940	6491	6725	6888	6.98	81.54
8	$\delta$ -六六六	2973	2250	2474	2350	2419	2493	11.27	78.93
9	甲基对硫磷	2360	2022	2159	2180	2195	2183	5.51	92.68
10	七氯	694	646	613	661	685	656	5.42	107.45
11	马拉硫磷	82971	71496	72149	71266	70837	73744	7.02	73.18
12	毒死蜱	4038	3122	3266	3215	3168	3362	11.36	70.88
13	对硫磷	1814	1428	1625	1509	1590	1593	9.10	81.64
14	p,p'-DDE	9217	7715	7823	8088	7646	8098	8.00	74.2
15	o,p'-DDD	11662	10035	10329	10230	10204	10492	6.31	81.13
16	o,p'-DDT	9991	8098	8466	8425	8206	8637	8.94	71.99
17	p,p'-DDT	10700	9012	9772	9467	8751	9540	7.96	97.84
18	溴氰菊酯	13637	13517	14806	16266	16817	15009	10.00	102

表3 农药重现性数据及加标回收率-2

No.	名称	峰面积					平均值	RSD %	回收率 %
		1	2	3	4	5			
1	敌敌畏	336545	329978	327657	317523	276844	317709	7.51	92.48
2	$\alpha$ -六六六	46346	64183	63443	61701	58030	58541	12.26	96.74
3	六氯苯	66409	74505	78064	75918	62445	71468	9.37	81.35
4	乐果	45562	45243	45326	44487	40845	43862	6.47	80.07
5	$\beta$ -六六六	54167	52067	51965	51190	47809	51440	4.49	92.77
6	$\gamma$ -六六六	51694	49826	49434	49369	46336	49337	3.90	91.19
7	百菌清	148725	150946	149317	138712	128271	143194	6.73	81.85
8	$\delta$ -六六六	49654	48556	47325	46442	44733	47342	4.01	91.94
9	甲基对硫磷	57758	56440	54432	52553	45730	52383	8.83	81.06
10	七氯	18452	18960	18218	19346	16440	18084	5.31	95.13
11	马拉硫磷	2601618	2572849	2517314	2517673	233938	2509878	4.05	106.60
12	毒死蜱	86811	86484	84084	83366	76950	83539	4.76	99.41
13	对硫磷	51035	49861	47862	47848	41551	47631	7.69	82.19
14	p,p'-DDE	156286	155321	153008	151582	142696	151779	3.56	95.11
15	o,p'-DDD	235701	233138	231610	226910	209094	227291	4.69	87.48
16	o,p'-DDT	210152	207016	200387	198626	185897	200416	4.68	88.75
17	p,p'-DDT	223099	221600	2515847	214265	197018	214366	4.84	97.35
18	溴氰菊酯	828235	775126	794503	724451	691376	762711	7.19	97.71

## 4、检测限

以0.05  $\mu\text{g/mL}$ 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表4所示。

表4 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	0.01	10	七氯	0.05
2	$\alpha$ -六六六	0.20	11	马拉硫磷	0.02
3	六氯苯	0.02	12	毒死蜱	0.02
4	乐果	0.14	13	对硫磷	0.10
5	$\beta$ -六六六	0.82	14	p,p'-DDE	0.01
6	$\gamma$ -六六六	0.90	15	o,p'-DDD	0.01
7	百菌清	0.02	16	o,p'-DDT	0.01
8	$\delta$ -六六六	0.76	17	p,p'-DDT	0.01
9	甲基对硫磷	0.68	18	溴氰菊酯	0.05

## 5、饮用水样品检测结果

分别对管道自来水和某品牌桶装矿泉水进行检测，管道自来水中未检测到以上各农药组分，桶装矿泉水中检测到敌敌畏含量为4.09  $\mu\text{g/L}$ 。

## ■ 结论

本文采用液液萃取-GCMS方法对饮用水中18种农药残留进行了测定。在0.05~5  $\mu\text{g/mL}$ 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0.05  $\mu\text{g/mL}$ 添加浓度下，平行5份样品检测峰面积RSD $\leq$ 15%，回收率在65%~110%之间。在0.5  $\mu\text{g/mL}$ 添加浓度下，平行5份样品检测峰面积RSD $\leq$ 15%，回收率在80%~110%之间。各农药组分的最低检出限为0.01~0.90  $\mu\text{g/L}$ 。