

加速溶剂萃取 – 气相色谱质谱联用法测定土壤中的有机磷农药

GCMS-123

摘要：研究了气相色谱质谱联用法测定土壤中有机磷农药残留的方法。采用加速溶剂萃取法进行提取，浓缩后用气相色谱质谱联用法进行选择离子检测。结果表明，12种有机磷农药在10–500 μg/L范围内线性良好，三水平添加回收率保持在70%–120%之间，相对标准偏差(n=3)小于11%，方法检出限为0.02–0.16 μg/kg。

关键词：有机磷农药 土壤 加速溶剂萃取 气相色谱质谱联用法

有机磷农药具有广谱高效、残留期短、价格低廉等特点，是我国使用范围最广，使用量最大的一类农药。目前商品化的有机磷农药有150多种，有30多种大量在我国使用。在有机磷农药的使用过程中，大量喷洒的有机磷农药会直接污染土壤。而土壤中的有机磷农药会通过灌溉、雨水的作用，造成生活饮用水源的污染。因此，建立土壤中有机磷农药的分析方法，具有非常重要的意义。

本文建立了以二氯甲烷为溶剂，加速溶剂萃取法提取土壤中的有机磷农药，气相色谱质谱联用法进行定性定量分析，为土壤中有机磷农药的监测提供了快速、准确的参考方法。品上机分析就能得到分析结果，可用于聚合物中多溴联苯醚的快速筛查定量。

实验部分

1.1 仪器

GCMS–QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪
 加速溶剂萃取装置。

1.2 分析条件

GC 条件：

色谱柱：Rtx–5Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
 进样口温度：280℃
 柱温程序：50℃ (1 min)–25℃ /min–120℃ (0 min)
 –10℃ /min–230℃ (1 min)–20℃ /min
 –300℃ (2 min)

载气：He

载气控制模式：恒线速度 40 cm/sec；

不分流进样，进样时间 1 min

MS 条件：

离子源温度：230℃

色谱 – 质谱接口温度：280℃

溶剂切除时间：2 min

采集方式：SIM，特征离子见表 1。

分析步骤

参照 EPA3545 方法称取 15.0 (±0.6) g 土样，与硅藻土混合后，放入 34 ml 萃取池中。所用溶剂为丙酮：正己烷 (1:1) 混合溶剂，温度 80℃，预热 5 min，静态提取 8 分钟，循环 2 次。收集全部萃取液，加少量无水硫酸钠干燥后，用氮吹仪浓缩至 1 ml，待 GC/MS 分析。

结果与讨论

3.1 色谱图

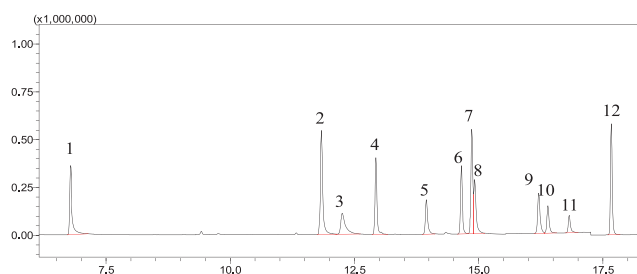


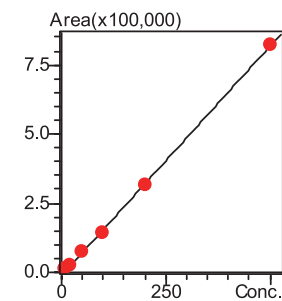
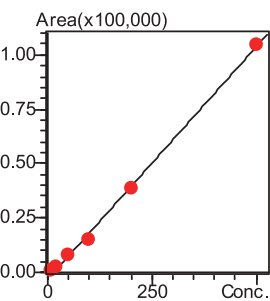
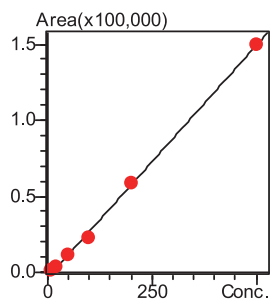
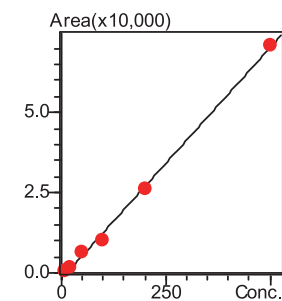
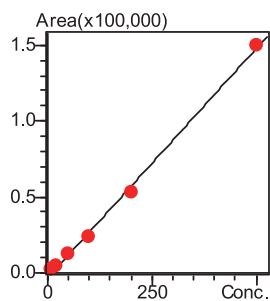
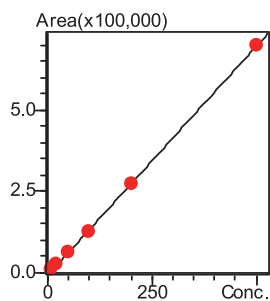
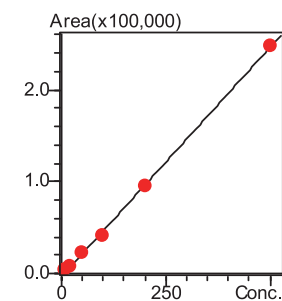
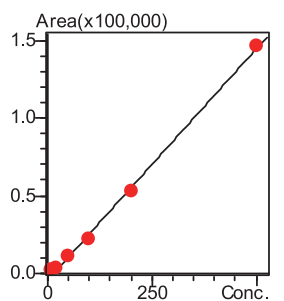
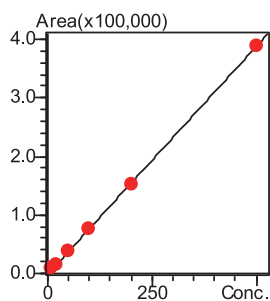
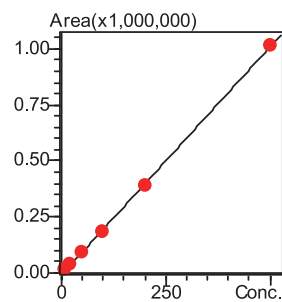
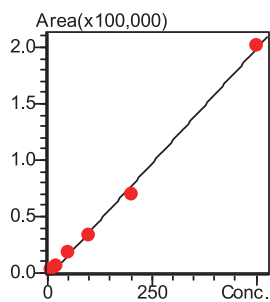
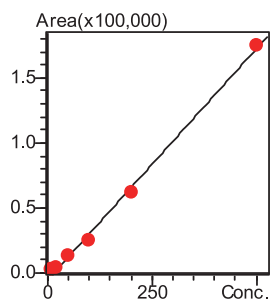
图 1：有机磷农药标准溶液 (500 μg/L) 的总离子流图

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

峰号	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	敌敌畏	6.783	109	185,220
2	甲拌磷	11.833	75	121,260
3	乐果	12.322	125	87,93
4	二嗪农	12.925	137	179,304
5	甲基对硫磷	13.942	263	109,125
6	马拉硫磷	14.650	173	127,125
7	倍硫磷	14.850	278	125,169
8	对硫磷	14.917	291	109,125
9	杀扑磷	16.200	145	85,125
10	杀虫畏	16.383	329	109,331
11	丙溴磷	16.817	337	139,339
12	乙硫磷	17.658	231	153,125

3.2 重复性测试及检出限

分别配制浓度为 10、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的有机磷农药混合标准溶液, 在上述条件下进行分析, 以质量浓度 ($\mu\text{g/L}$) 为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线如下。各有机磷农药的线性回归方程、相关系数和检出限 (3 倍信噪比) 见表 2



3.3 加标回收率测试

取空白土壤样品 5 g, 分别取 5 个平行样。加入一定量上述有机磷农药标准溶液, 加标浓度 0.1 mg/kg, 按照上述前处理步骤和仪器工作条件进行重现性及回收率测试, 结果见表 2。

表 2 有机磷农药的回收率及重现性结果

峰号	化合物	回收率 (%)			平均值(%)	RSD (%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
		1	2	3			
1	敌敌畏	80.87	88.42	89.45	86.25	5.43	0.07
2	甲拌磷	90.50	90.41	90.50	90.47	0.06	0.02
3	乐果	71.21	74.11	72.69	72.67	2.00	0.02
4	二嗪农	91.24	89.28	89.58	90.03	1.17	0.13
5	甲基对硫磷	95.24	108.00	106.89	103.38	6.84	0.03
6	马拉硫磷	101.92	104.31	104.70	103.64	1.45	0.05
7	倍硫磷	90.31	92.18	93.40	91.96	1.69	0.11
8	对硫磷	90.25	96.83	99.99	95.69	5.19	0.06
9	杀扑磷	89.43	106.71	109.10	101.75	10.55	0.15
10	杀虫畏	107.78	114.12	114.46	112.12	3.36	0.16
11	丙溴磷	101.15	114.79	113.90	109.95	6.94	0.09
12	乙硫磷	88.29	88.67	89.89	88.95	0.94	0.03

结论

本文采用加速溶剂萃取法对土壤中的有机磷农药进行提取,气相色谱-质谱联用法进行分析。方法具有操作简单,回收率高,重现性好等特点,可用于对土壤中有机磷农药的监测。