

GC-NCI-MS 法测定环境水中的有机磷农药

GCMS-124

摘要: 研究了 GC-NCI-MS 测定有机磷农药残留的方法。结果表明, 11 种有机磷农药在 0.5–10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 加标回收率保持在 70%–120% 之间, 相对标准偏差 ($n=5$) 小于 10%, 检出限 ($3S/N$) 为 0.02–0.24 ng/L 。

关键词: 有机磷农药 气相色谱质谱联用法 负化学电离

有机磷农药是目前使用范围最广, 使用量最大的一类农药。在自然界中, 随着农药的大量使用, 最终进入土壤和水体当中, 从而造成严重的环境污染。

有机磷农药残留的分析通常采用 GC-FPD、GC-FTD 和 GC-MS 法进行检测。常用的质谱离子化方式为电子轰击电离 (EI), 该方法可对绝大多数有机磷农药同时进行定性和定量分析。但是, EI 离子化方式在提供丰富的分析物信息的同时, 也会受样品基体的干扰而降低方法的灵敏度, 增大方法的最小检出浓度。

负化学离子源 (NCI) 被称为软电离, 对含电负性基团的物质具有高选择性和高灵敏度。目前, 负化学电离主要用来检测有机氯农药、多氯联苯、卤代烃等物质。由于有机磷农药分子大都含有 =S、-OR、-P、-Cl、或 -P=O 等电负性基团, 所以 GC-NCI-MS 可成为此类痕量农药残留的特征分析方法。

本文建立了 GC-NCI-MS 法测定水中有机磷农药的方法。相对于 EI 离子化, 该方法背景噪音大大降低, 方法的检出限小于 0.24 ng/L 。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪,
配 NCI 离子源。

1.2 分析条件

GC 条件:

色谱柱: Rtx-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_25^{\circ}\text{C}/\text{min}_120^{\circ}\text{C}$ (0 min)

10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}_230^{\circ}\text{C}$ (1 min) $_20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

$_300^{\circ}\text{C}$ (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:

离子化方式: 负化学电离

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂切除时间: 5 min

采集方式: SIM, 特征离子见表 1。

分析步骤

取 1 L 水样于分液漏斗中, 加入 5 g NaCl, 振荡 3 min。分别用 60 mL 二氯甲烷提取 3 次, 收集二氯甲烷, 无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发器浓度并用氮吹定容至 1 mL, 上机分析。

结果与讨论

3.1 色谱图

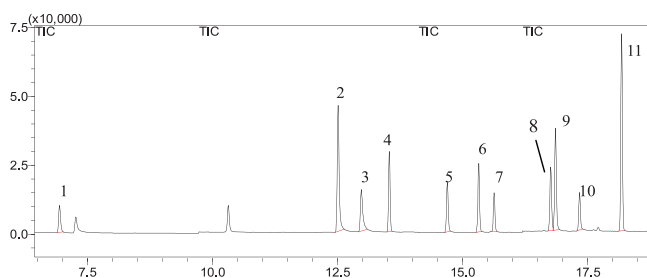


图 1 有机磷农药标准溶液 (50 $\mu\text{g/L}$) 的总离子流图

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	6.950	125	134、79
2	甲拌磷	12.517	185	222、185
3	乐果	12.983	157	159、158
4	二嗪农	13.533	169	170、171
5	甲基对硫磷	14.700	154	141、263
6	马拉硫磷	15.325	157	172、159
7	对硫磷	15.633	154	169、291
8	杀扑磷	16.767	157	159、158
9	杀虫畏	16.858	125	222、224
10	丙溴磷	17.342	79	265、81
11	乙硫磷	18.183	185	187、186

3.2 与 EI 离子化方式的比较

EI 通过 70 eV 的电子轰击样品分子，失去一个电子后产生分子离子峰，通过单分子离子反应产生一系列碎片离子。EI 离子化方式的特点是碎片较多，色谱图复杂。而 NCI 的离子化方式对含有电负性基团的化合物具有较高的选择性和灵敏度，从而减少了背景干扰，极大地提高了方法检出限。下图 2、3 为 10 $\mu\text{g/L}$ 有机磷农药标准溶液的 EI 和 NCI 总离子流图，EI 谱图中农药组分响应值很小，基本被其它杂质所掩盖。NCI 谱图中杂质响应值低，有机磷农药响应高，大大提高了检测灵敏度。

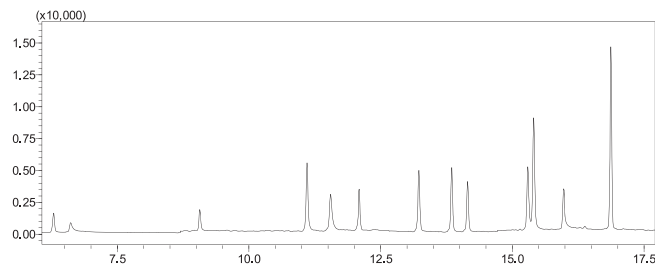


图 3 有机磷农药标准溶液的 NCI 总离子流图
(浓度 10 $\mu\text{g/L}$, 采集方式 SIM)

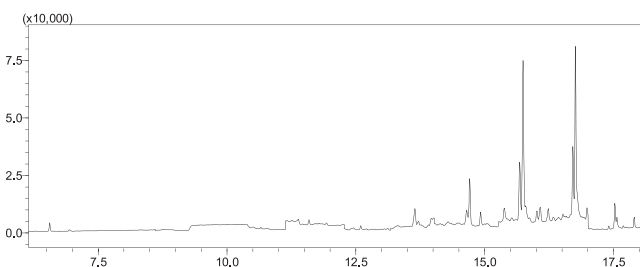
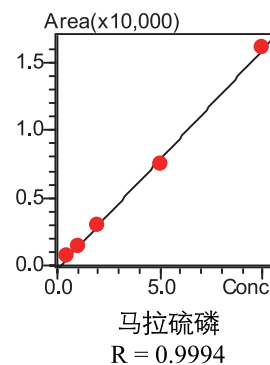
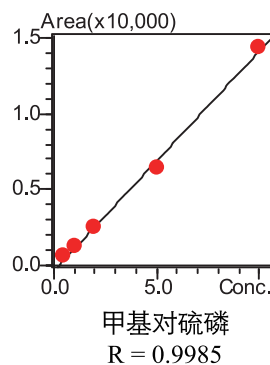
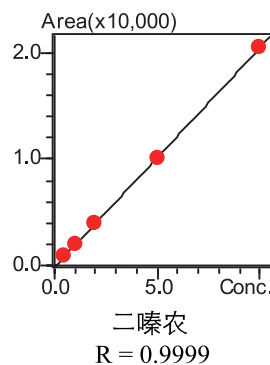
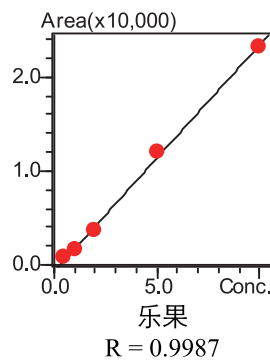
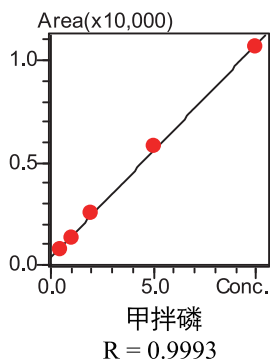
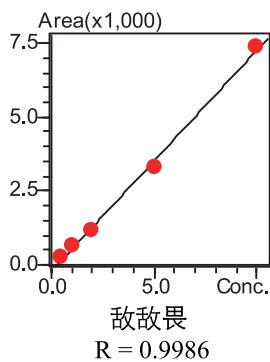
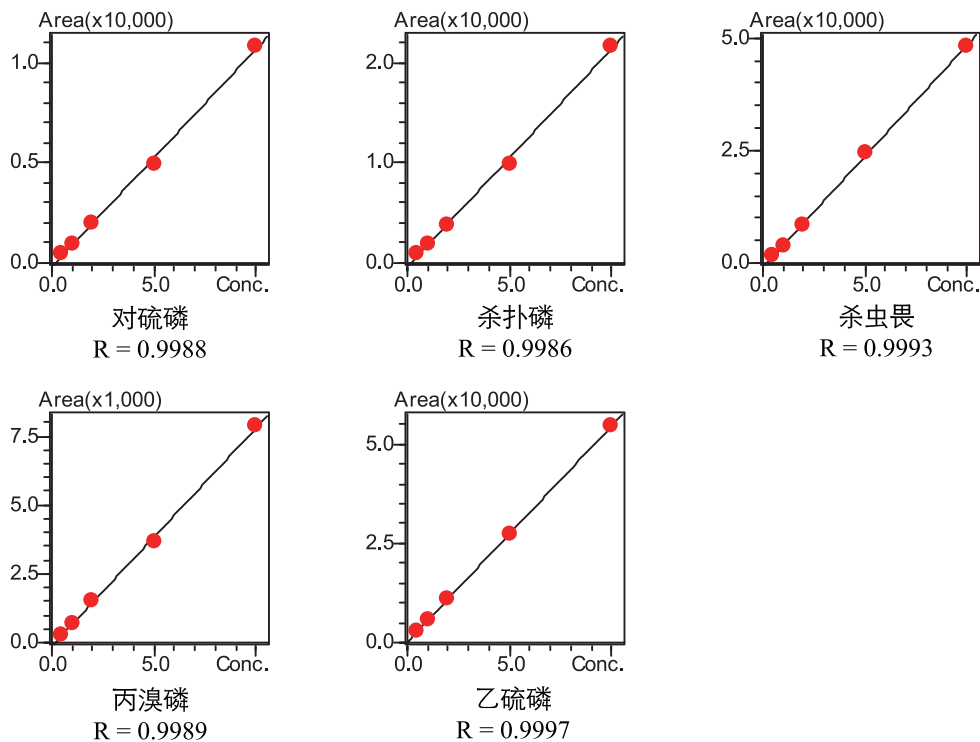


图 2 有机磷农药标准溶液的 EI 总离子流图
(浓度 10 $\mu\text{g/L}$, 采集方式 SIM)

3.3 重复性测试及检出限

分别配制浓度为 0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ 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、相关系数检出限 (3 倍信噪比) 见表 2。





3.4 加标回收率测试

取空白水样 1 L，分别取 5 个平行样。加入一定量有机磷农药标准溶液，加标浓度 1 ng/L，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，结果见下表。

表 2 11 种有机磷农药的回收率、精密度及检出限

峰号	化合物名称	平均回收率 (%, n=5)	RSD (%)	检出限 (ng/L)
1	敌敌畏	79.59	7.55	0.21
2	甲拌磷	88.37	7.05	0.12
3	乐果	75.45	9.11	0.18
4	二嗪农	82.34	5.74	0.17
5	甲基对硫磷	104.08	4.39	0.13
6	马拉硫磷	83.94	8.78	0.12
7	对硫磷	106.23	3.22	0.10
8	杀扑磷	67.87	9.74	0.07
9	杀虫畏	74.47	8.36	0.14
10	丙溴磷	75.58	8.61	0.24
11	乙硫磷	91.38	8.40	0.02

结论

本文探讨了 GC-NCI-MS 法测定水中有机磷农药残留的方法。结果表明，11 种有机磷农药在 0.5–10 μg/L 范围内线性良好，加标回收率保持在 70%–120% 之间，相对标准偏差 (n=5) 小于 10%，检出限为 0.02–0.24 ng/L。相对于 EI 离子化方式，该方法的灵敏度得到了较大的提高，从而降低了方法检出限。