

GC-MS/MS 法测定地表水中农药残留含量

GCMSMS-014

摘要: 本文利用二氯甲烷萃取地表水中农药, 结合岛津 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪, 建立了 GC-MS/MS 测定地表水中 17 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50 μg/L 浓度范围内建立标准曲线, 线性关系良好, 相关系数 r 均大于 0.998; 连续 6 针进样峰面积 RSD 均小于 6.0%。在 0.01 μg/L 添加浓度下, 农药的加标回收率为 70~100% 之间。该方法可用于地表水中有机磷和有机氯农药的快速测定。

关键词: GC-MS/MS 地表水 有机磷农药 有机氯农药

有机氯、有机磷农药化合物品种多, 防治对象和应用范围广, 是我国目前使用量最大的农药, 广泛用于农业生产。但随着农药的大量使用, 农药最终进入土壤和水体当中, 从而造成严重的环境污染, 因此检测地表水中农药残留具有重要意义。

我国高度重视地表水的安全标准。现行国标是 2002 年 6 月 1 日起实施的 GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》, 该国标按照地表水环境功能分类和保护目标, 规定了水环境质量应控制的项目及限值, 其中包括有机氯和有机磷农药。

本文采用二氯甲烷萃取地表水中有机磷和有机氯农药。由于使用了多反应监测模式 (MRM), 有效降低了背景干扰, 提高了分析灵敏度, 且该方法重现性良好, 各组分加标回收率在 70~100% 之间。实验结果表明, 该方法能满足地表水中农药残留含量的痕量监测工作。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数:

色谱柱: Rxi-5Sil MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度: 250°C

进样方式: 不分流进样

载气控制方式: 恒线速度

色谱柱流量: 1.69 mL/min

柱温程序: 50°C (1 min) _ 25°C /min _ 125°C _
10°C /min _ 300°C (4 min)

接口温度: 250°C

离子源温度: 200°C

检测器电压: 调谐电压 +0.3 kv

溶剂切除时间: 4 min

MRM 采集条件见表 1

1.3 样品制备

样品前处理见图 1 所示。

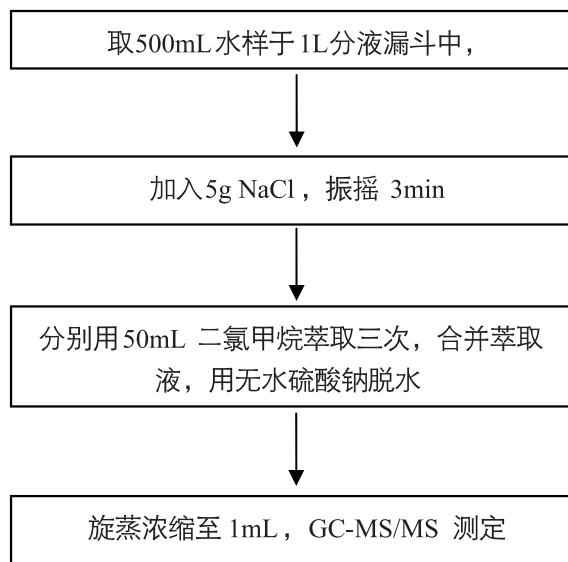


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

编号	保留时间	农药中英文名	定量离子 (CE)	定性离子 (CE)
1	5.837	敌敌畏 (Dichlorvos)	185>93 (14)	185>109 (14)
2	9.631	内吸磷 (Demeton)	171>115 (12)	171>97 (30)
3	10.725	六氯苯 (Hexachlorobenzene)	284>249 (24)	284>214 (28)
4	10.861	乐果 (Dimethoate)	125>79 (8)	125>47 (14)
5	11.111	莠去津 (Atrazine)	215>58 (14)	215>200 (6)

6	11.314	γ -六六六(γ -HCH)	219>183 (8)	219>147 (20)
7	11.637	百菌清 (Chlorothalonil)	266>231 (14)	266>168 (22)
8	12.583	甲基对硫磷 (Methyl parathion)	263>109 (14)	263>136 (8)
9	13.254	马拉硫磷 (Malathion)	173>127 (6)	173>99 (14)
10	13.543	对硫磷 (Parathion)	291>109 (14)	291>137 (6)
11	14.242	环氧七氯 (Heptachlor epoxide)	353>282 (12)	353>263 (14)
12	14.737	o,p'-DDE	246>176 (30)	246>211 (22)
13	15.354	p,p'-DDE	246>176 (28)	246>211 (22)
14	16.142	p,p'-DDD	235>165 (24)	235>199 (14)
15	16.197	o,p'-DDT	235>165 (24)	235>199 (16)
16	16.852	p,p'-DDT	235>165 (22)	235>199 (14)
17	21.797	溴氰菊酯-1 (Deltamethrin-1)	253>93 (18)	253>172 (4)
18	22.003	溴氰菊酯-2 (Deltamethrin-2)	253>93 (20)	253>172 (8)

结果

2.1 标准样品谱图

标准样品的 MRM 图如图 2 所示。

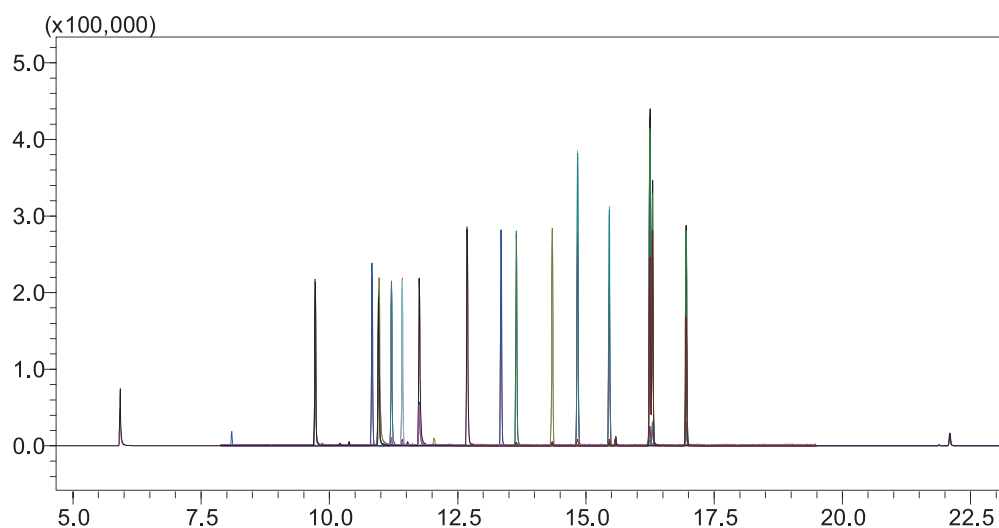
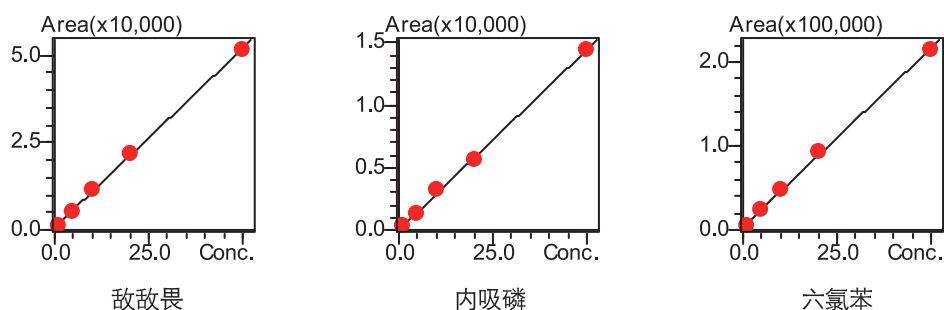
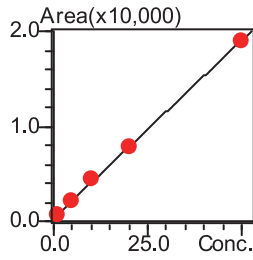


图 2 标准样品的 MRM 图 (50 µg/L)

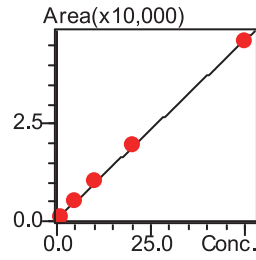
2.2 标准曲线及重现性

使用二氯甲烷配制农药混合标准系列，浓度分别为 1、5、10、20、50 µg/L。各组分标准曲线如下所示。峰面积的重现性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)。以 1 µg/L 标样为基础，以 3 倍信噪比计算各农药组分最低检出限，结果见表 2。

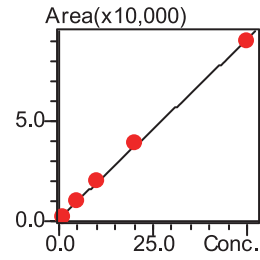




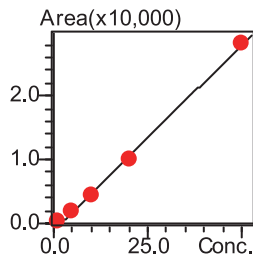
乐果



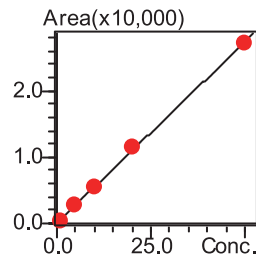
莠去津



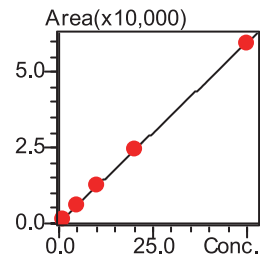
γ -六六六



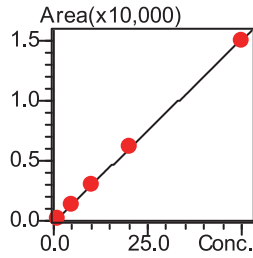
百菌清



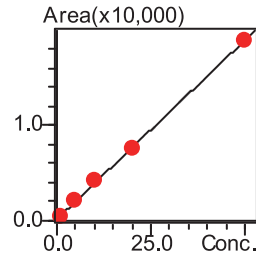
甲基对硫磷



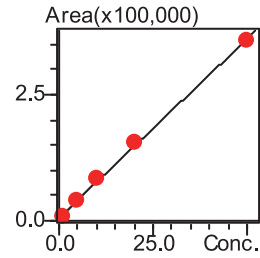
马拉硫磷



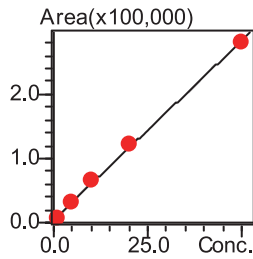
对硫磷



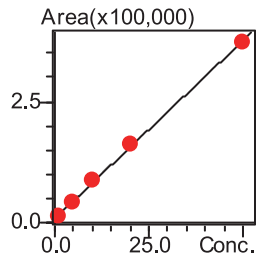
环氧七氯



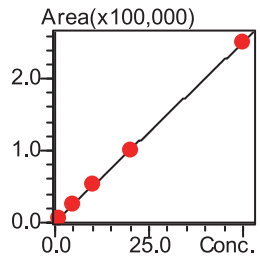
o,p'-DDE



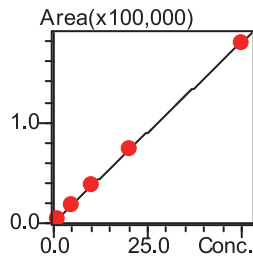
p,p'-DDE



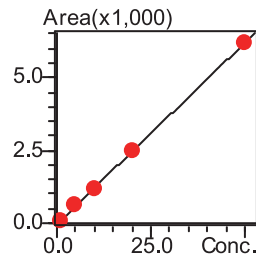
p,p'-DDD



o,p'-DDT



p,p'-DDT



溴氰菊酯

表 2 各物质标准曲线相关系数、峰面积 RSD% (n=6) 及最低检出限

编号	化合物名称	相关系数	RSD %	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	敌敌畏	0.9995	1.54	0.02
2	内吸磷	0.9996	4.35	0.15
3	六氯苯	0.9994	1.65	0.01
4	乐果	0.9997	4.32	0.22
5	莠去津	0.9997	2.73	0.04
6	γ -六六六	0.9995	2.03	0.02
7	百菌清	0.9988	5.83	0.10
8	甲基对硫磷	0.9996	5.54	0.08
9	马拉硫磷	0.9998	3.91	0.03
10	对硫磷	0.9998	4.06	0.14
11	环氧七氯	0.9997	2.18	0.08
12	对硫磷	0.9995	0.92	0.01
13	o,p'-DDE	0.9994	2.67	0.01
14	p,p'-DDE	0.9995	3.21	0.01
15	p,p'-DDD	0.9998	1.55	0.01
16	o,p'-DDT	0.9999	1.84	0.02
17	溴氰菊酯	0.9999	3.20	0.39

2.3 回收率测试

取 500 mL 空白水样, 添加浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的农药混合标准溶液 50 μL , 水样加标浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$, 平行测定 3 份, 按照上述步骤进行前处理, 测定各农药组分的浓度, 计算回收率和相对标准偏差, 结果见下表:

表 3 水样加标回收率及检出限

编号	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	敌敌畏	81.48	82.36	79.16	81.00	2.04
2	内吸磷	68.42	76.78	67.16	70.79	7.39
3	六氯苯	94.04	82.90	92.36	89.77	6.69
4	乐果	72.22	76.38	71.74	73.45	3.47
5	莠去津	78.52	80.90	75.32	78.25	3.58
6	γ -六六六	84.62	84.08	86.98	85.23	1.81
7	百菌清	75.86	82.48	77.14	78.49	4.47
8	甲基对硫磷	77.96	74.64	72.30	74.97	3.79
9	马拉硫磷	76.42	79.82	75.84	77.36	2.78
10	对硫磷	76.74	78.74	79.60	78.36	1.87
11	环氧七氯	82.74	82.30	98.36	87.80	10.42
12	对硫磷	85.70	81.84	86.46	84.67	2.93
13	o,p'-DDE	81.56	81.32	78.46	80.45	2.14
14	p,p'-DDE	81.06	75.08	83.00	79.71	5.18
15	p,p'-DDD	88.00	81.44	89.06	86.17	4.79
16	o,p'-DDT	93.50	83.88	92.72	90.03	5.93
17	溴氰菊酯	86.94	80.64	87.64	85.07	4.53

■ 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪分析地表水中有机磷和有机氯农药残留，方法操作简单，在 1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，大部分农药线性良好，相关系数大于 0.998。在 0.01 $\mu\text{g/L}$ 添加浓度下，农药的加标回收率为 70~100% 之间，可以满足地表水中有机磷和有机氯农药残留的检测。