

采用气相色谱-质谱法分析

水质中28种有机磷农药

刘鑫顺, 吴盛哲

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 使用禾信GCMS 1000气相色谱-质谱联用仪, 按照HJ 1189-2021方法对地表水进行加标实验。实验结果表明, 在 $1\mu\text{g/mL}$ - $100\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内, 28种目标物的标准曲线相关系数均大于0.995, 精密度范围为1.29%-12.70%, 加标回收率为62.1%-90.9%, 方法检出限在 $0.1\mu\text{g/L}$ - $0.2\mu\text{g/L}$ 范围内, 均满足HJ 1189-2021标准要求。

关键词: 地表水; 有机磷农药

近年来, 饮水安全越来越受到世界的关注。现代农业生产中农药的广泛应用已经成为水污染的主要来源之一。喷洒后的农药可以分布于空气、水和土壤中, 而直接施用于土壤的农药则会流入附近的水体或渗透到地下水中。有机磷农药作为世界上生产和使用多的农药, 正通过各种途径污染水源。目前, 水中痕量有机磷农药的分析方法正在不断改进, 气相色谱质谱联用仪具有检出限低, 定性能力强、定量准确等特点, 已广泛应用于水中痕量农药残留的检测。

本文参考《水质28种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1189-2021), 使用气相色谱-质谱联用仪对水样中28种有机磷农药进行检测分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明GCMS 1000满足检测的需要。

1 材料与方法

1.1 样品制备

量取 1L 地表水于分液漏斗中, 加入 $10\mu\text{L}$ 浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ 的替代物, 混匀。向水样中加入 30g 氯化钠振荡至完全溶解, 加入 25mL 二氯甲烷, 震荡 2min。静置分层, 将萃取液转移至锥形瓶中, 重复萃取 2 次, 合并萃取液, 同时保留水层待测敌百虫。萃取液经无水硫酸钠脱水收集于浓缩瓶中, 浓缩至 1mL 左右。再用 5mL 丙酮: 正己烷=1: 1 混合溶液进行溶剂置换, 定容至 1mL, 加入 $10\mu\text{L}$ 浓度为 $1000\mu\text{g/mL}$ 的内标液, 待测。

将收集的水相用 5%的氢氧化钠溶液调节 pH 值至 9-10 后, 倒入锥形瓶中, 盖好盖子, 置于 50°C 水浴中进行碱解, 不断振动锥形瓶, 冷却至室温, 将此浓缩液转移至分液漏斗中,

加入 25mL 二氯甲烷，震荡 2min。静置分层，将萃取液转移至锥形瓶中，重复萃取 2 次，合并萃取液。萃取液经无水硫酸钠脱水收集于浓缩瓶中，浓缩至 1mL。再用 5mL 丙酮：正己烷=1：1 混合溶液进行溶剂置换，定容至 1mL，加入 10μL 浓度为 1000μg/mL 的内标液，待测。

1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

模 块	参 数	值
色 谱	进样口温度	280℃
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-17MS (30m×0.15mm×0.1μm)
	升温程序	起始温度60℃，以5℃/min升至200℃，以8℃/min升至270℃，保持10min
	载气	氦气
	柱流量	1mL/min 恒流模式
	离子源	EI, 70eV
质 谱	离子源温度	230℃
	接口温度	270℃
	检测器电压	-1540V
	质量采集范围	35amu~500amu
	采集速率	1000amu/s
	溶剂延迟	5min
	采集模式	全扫描模式 (SCAN)

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过微量注射器移取1μL 浓度为50 μg/mL 十氟三苯基膦(DFTPP)的溶液，得到DFTPP 质谱图，对质谱图进行离子丰度评价。评价结果见图1，DFTPP各离子丰度比均符合标准要求。

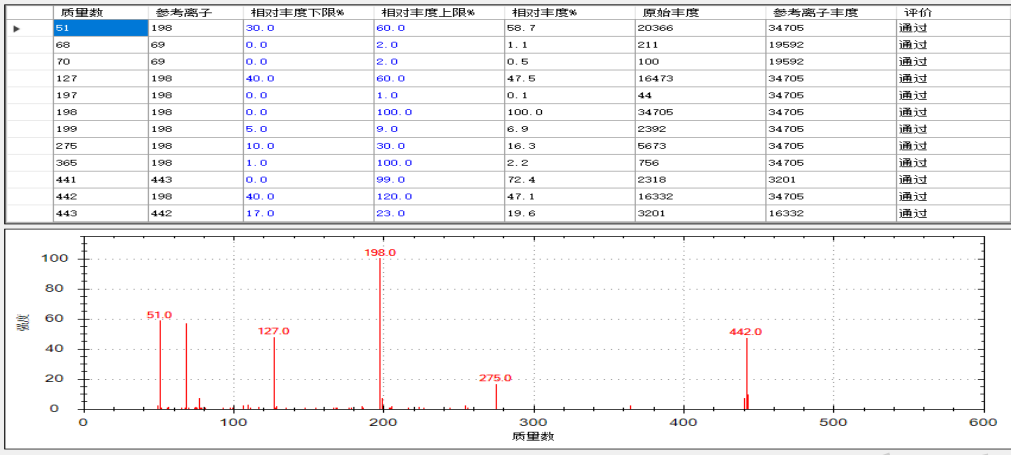


图1 DFTPP性能评价结果

2.2 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图2，目标物和替代物浓度均为100μg/mL，内标（IS）浓度为10μg/mL。各目标物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

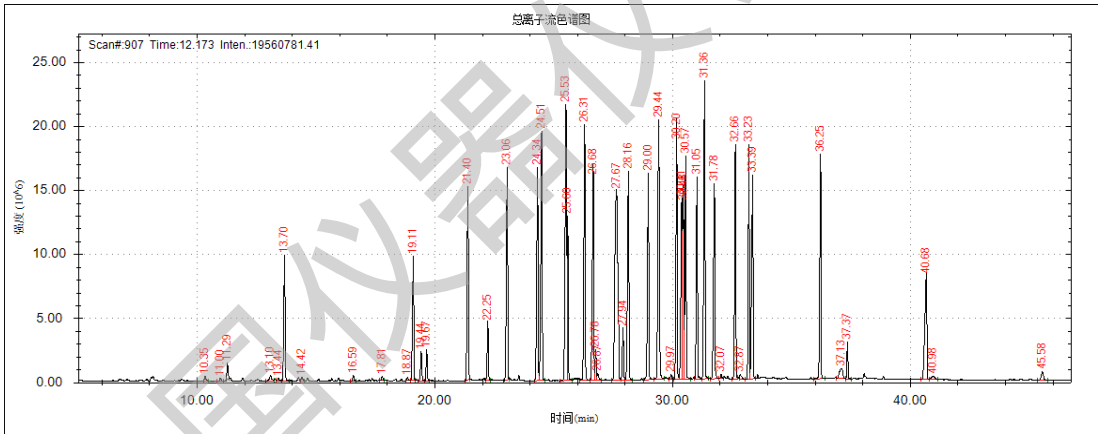


图2 28种有机磷农药标准溶液总离子流图（100μg/mL）

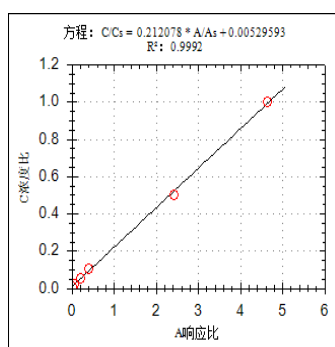
表2 28种目标物和4种内标保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS号	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	萘-d8（IS）	1146-65-2	11.29	136.1	137.2、108.1
2	敌敌畏	62-73-7	13.70	109.0	185.0、79.1
3	（E）-速灭磷	298-01-1	19.11	127.0	192.1、109.0
4	萘-d10（IS）	15067-26-2	19.44	164.2	162.2、160.2
5	（E）-速灭磷	338-34-7	19.67	127.0	192.1、109.0
6	磷酸三丁酯-d27（SS）	126-73-8	21.40	103.0	231.3、167.2
7	内吸磷	8065-48-3	22.25	88.1	60.1、171.1

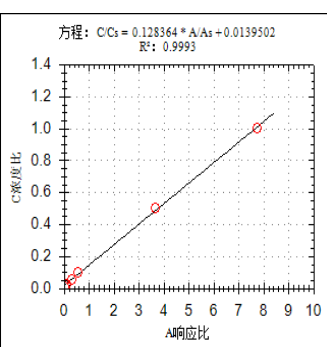
8	灭线磷	13194-48-4	23.06	158.0	126.0、139.0
9	甲拌磷	298-02-2	24.34	75.1	121.1、260.0
10	治螟磷	3689-24-5	24.51	322.1	202.1、97.0
11	特丁硫磷	13071-79-9	25.53	231.0	97.0、153.0
12	二嗪磷	13071-79-9	26.31	179.2	137.1、152.1
13	地虫硫磷	66767-39-3	26.68	109.0	246.1、137.1
14	菲-d10 (IS)	1517-22-2	26.78	188.2	189.2、80.2
15	异稻瘟净	26087-47-8	27.67	91.1	204.1、123.1
16	乐果	60-51-5	27.74	87.1	93.0、125.0
17	(E)-磷胺	297-99-4	27.94	127.1	264.1、72.2
18	氯唑磷	42509-80-8	28.16	161.1	119.0、257.0
19	甲基毒死蜱	5598-13-0	29.00	286.0	125.0、79.0
20	(Z)-磷胺	23783-98-4	29.44	127.1	264.1、72.1
21	甲基对硫磷	298-00-0	29.45	109.0	263.1、125.0
22	毒死蜱	2921-88-2	30.20	197.0	97.0、314.1
23	杀螟硫磷	122-14-5	30.41	277.0	260.0
24	对硫磷	56-38-2	30.47	291.1	139.1
25	马拉硫磷	121-75-5	30.57	173.2	158.0
26	溴硫磷	2104-96-3	31.05	330.9	125.0、109.0
27	甲基异柳磷	99675-03-3	31.36	199.1	121.1、241.1
28	水胺硫磷	24353-61-5	31.78	136.1	121.1、110.0
29	稻丰散	2597-03-7	32.66	274.0	93.1、125.1
30	丙溴磷	41198-08-7	33.23	208.0	97.0、339.0
31	苯线磷	22224-92-5	33.39	303.2	154.1、288.1
32	三唑磷	24017-47-8	36.25	161.1	77.1、97.0
33	屈-d12 (IS)	1719-03-5	37.37	240.2	236.1、241.2
34	蝇毒磷	56-72-4	40.68	362.0	226.0、109.1
35	敌百虫	52-68-6	/	/	/

2.3 标准曲线

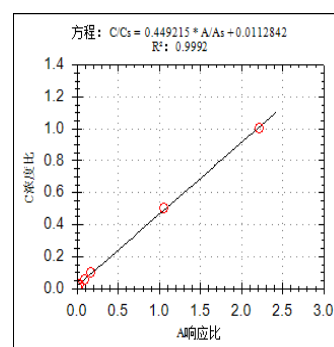
使用丙酮：正己烷=1：1 混合溶液作为溶剂，配制目标物和替代物浓度均为 1μg/mL、2μg/mL、5μg/mL、10μg/mL、50μg/mL、100μg/mL，内标浓度为 10μg/mL 的混合标准曲线溶液进行分析。28 种目标物的线性相关系数 R^2 均大于 0.995，详见表 3。



(a) 敌敌畏



(b) (E)-速灭磷



(c) 内吸磷

图 3 三种代表性物质标准曲线图

表 3 28 种目标物标准曲线的线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2
1	敌敌畏	0.9992	16	甲基毒死蜱	0.9994
2	(E)-速灭磷	0.9993	17	(Z)-磷胺	0.9990
3	(Z)-速灭磷	0.9980	18	甲基对硫磷	0.9990
4	磷酸三丁酯-d27	0.9963	19	毒死蜱	0.9996
5	内吸磷	0.9992	20	杀螟硫磷	0.9996
6	灭线磷	0.9993	21	对硫磷	0.9990
7	甲拌磷	0.9996	22	马拉硫磷	0.9996
8	治螟磷	0.9986	23	溴硫磷	0.9997
9	特丁硫磷	0.9996	24	甲基异柳磷	0.9996
10	二嗪磷	0.9994	25	水胺硫磷	0.9994
11	地虫硫磷	0.9998	26	稻丰散	0.9998
12	异稻瘟净	0.9997	27	丙溴磷	0.9976
13	乐果	0.9995	28	苯线磷	0.9977
14	(E)-磷胺	0.9990	29	三唑磷	0.9987
15	氯唑磷	0.9997	30	蝇毒磷	0.9991

2.4 地表水基质加标回收实验

1) 精密度

分别对 1L 地表水进行加标浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 、 $10\mu\text{g/mL}$ 、 $100\mu\text{g/mL}$ 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 的目标物的相对标准偏差（RSD）在 2.68%-11.54% 范围内，浓度为 $10\mu\text{g/mL}$ 和 $100\mu\text{g/mL}$ 时，RSD 分别在 1.34%-12.70% 和 1.29%-6.60% 范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度（RSD 小于 20.00%）。

表 4 28 种有机磷农药和替代物地表水基质加标的精密度

序号	化合物	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			序号	化合物	加标量 ($\mu\text{g/mL}$)		
		1	10	100			1	10	100
1	敌敌畏	3.50%	3.12%	1.29%	16	甲基对硫磷	6.87%	1.34%	2.73%
2	速灭磷	11.54%	12.70%	2.83%	17	毒死蜱	5.98%	3.87%	3.20%
3	磷酸三丁酯-d27	2.68%	4.38%	3.49%	18	杀螟硫磷	4.71%	3.81%	3.90%
4	内吸磷	7.26%	3.53%	2.85%	19	对硫磷	5.47%	2.57%	3.55%
5	灭线磷	6.32%	6.10%	2.54%	20	马拉硫磷	7.87%	2.58%	3.15%
6	甲拌磷	3.00%	3.77%	3.06%	21	溴硫磷	3.08%	3.38%	3.20%
7	治螟磷	5.23%	5.36%	2.41%	22	甲基异柳磷	3.07%	2.92%	2.63%

8	特丁硫磷	3.06%	4.40%	2.47%	23	水胺硫磷	4.56%	3.82%	2.57%
9	二嗪磷	4.74%	3.60%	2.76%	24	稻丰散	6.93%	9.33%	2.41%
10	地虫硫磷	5.49%	3.04%	2.42%	25	丙溴磷	7.35%	7.21%	2.08%
11	异稻瘟净	3.56%	1.89%	2.16%	26	苯线磷	9.9%	12.64%	3.22%
12	乐果	5.70%	2.53%	3.23%	27	三唑磷	9.83%	7.81%	2.79%
13	磷胺	7.21%	4.56%	2.51%	28	蝇毒磷	10.50%	3.16%	6.60%
14	氯唑磷	7.61%	1.67%	2.63%	29	敌百虫	6.75%	2.73%	3.06%
15	甲基毒死蜱	7.11%	3.96%	4.23%					

2) 准确度

分析1 L地表水样品加标（浓度分别为1μg/mL、10μg/mL、100μg/mL），对方法回收率进行评估，具体信息详见下表5。加标浓度为1μg/mL、10μg/mL和100μg/mL地表水基质的回收率分别为62.1%-85.0 % (其中敌百虫为31.4%)、62.1%-88.6%（其中敌百虫为34.1%）、62.6%-90.9%（其中敌百虫为41.2%），均符合标准加标回收率在60.0%-120.0%（其中敌百虫加标回收率应大于30%）的水平。

表 5 28 种有机磷农药和替代物地表水基质加标的回收率结果

序号	化合物	加标浓度 (μg/mL)			序号	化合物	加标量 (μg/mL)		
		1	10	100			1	10	100
1	敌敌畏	80.2%	79.5%	86.1%	16	甲基对硫磷	70.1%	74.5%	87.7%
2	速灭磷	78.2%	78.7%	87.4%	17	毒死蜱	74.3%	76.3%	76.6%
3	磷酸三丁酯-d27	69.5%	82.6%	82.5%	18	杀螟硫磷	63.5%	65.1%	71.8%
4	内吸磷	76.0%	70.6%	68.7%	19	对硫磷	66.7%	71.8%	71.8%
5	灭线磷	74.7%	65.4%	74.8%	20	马拉硫磷	71.9%	74.5%	73.8%
6	甲拌磷	72.0%	69.6%	74.1%	21	溴硫磷	74.0%	79.3%	79.9%
7	治螟磷	85.0%	74.3%	78.9%	22	甲基异柳磷	73.7%	79.3%	77.4%
8	特丁硫磷	68.4%	68.6%	73.6%	23	水胺硫磷	67.8%	82.2%	82.8%
9	二嗪磷	77.6%	70.6%	75.2%	24	稻丰散	62.9%	66.5%	70.3%
10	地虫硫磷	77.6%	88.6%	84.1%	25	丙溴磷	68.0%	75.9%	67.3%
11	异稻瘟净	67.7%	80.2%	78.3%	26	苯线磷	62.5%	73.3%	62.8%
12	乐果	68.1%	78.1%	75.4%	27	三唑磷	65.2%	66.9%	62.6%
13	磷胺	69.4%	81.6%	90.9%	28	蝇毒磷	62.1%	71.8%	70.4%
14	氯唑磷	72.6%	74.7%	73.7%	29	敌百虫	31.4%	34.1%	41.2%
15	甲基毒死蜱	65.1%	71.0%	72.1%					

3) 检出限

方法 HJ 1189 建议对 1L 地表水进行提取，并浓缩到 1mL（丙酮：正己烷=1：1）混合

溶液中。计算的仪器检出限（1μg/mL）可转换为方法检出限（1μg/L，1 L 样品）。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.1μg/L -0.2μg/L，全部物质检出限均符合 HJ 1189-2021 标准要求的 0.3μg/L -0.6μg/L。

表 6 28 种有机磷农药全扫模式方法检出限与标准限值信息表

序号	化合物	方法检出限 (μg/L)	标准检出限 (μg/L)	序号	化合物	方法检出限 (μg/L)	标准检出限 (μg/L)
1	敌敌畏	0.1	0.4	15	甲基对硫磷	0.1	0.4
2	速灭磷	0.2	0.4	16	毒死蜱	0.1	0.4
3	内吸磷	0.2	0.3	17	杀螟硫磷	0.1	0.5
4	灭线磷	0.1	0.3	18	对硫磷	0.1	0.5
5	甲拌磷	0.1	0.4	19	马拉硫磷	0.2	0.5
6	治螟磷	0.1	0.4	20	溴硫磷	0.1	0.4
7	特丁硫磷	0.1	0.3	21	甲基异柳磷	0.1	0.4
8	二嗪磷	0.1	0.4	22	水胺硫磷	0.1	0.4
9	地虫硫磷	0.1	0.4	23	稻丰散	0.1	0.4
10	异稻瘟净	0.1	0.4	24	丙溴磷	0.2	0.6
11	乐果	0.1	0.4	25	苯线磷	0.2	0.4
12	磷胺	0.2	0.4	26	三唑磷	0.2	0.3
13	氯唑磷	0.2	0.5	27	蝇毒磷	0.2	0.3
14	甲基毒死蜱	0.1	0.4	28	敌百虫	0.1	0.4

2.5 结论

本文依据标准 HJ 1189-2021，采用禾信 GCMS 1000 分析了地表水中 28 种有机磷农药。实验结果：28 种有机磷农药和 1 种替代物的线性相关系数 R² 均大于 0.995，符合标准要求；加标精密度 RSD 在 1.29%-12.70%范围，显著优于标准要求的精密度 RSD（小于 20.00%）；地表水基质加标回收率在 62.1%-90.9%范围，符合标准水样加标回收率水平（60.0%-120.0%）。目标物方法检出限在 0.1μg/L -0.2μg/L 范围内，显著优于 HJ1189-2021 标准要求的 0.3μg/L -0.6μg/L。上述结果表明禾信 GCMS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 HJ 1189-2021 标准要求。

参考文献

[1] HJ 1189-2021 水质 28 种有机磷农药的测定 气相色谱-质谱法