工作简报

液液萃取-气相色谱-质谱联用法测定饮用水中19种农药残留量

张雪梅，杨华梅
（泰州市疾病预防控制中心，泰州 225300）

摘　要：提出了液液萃取富集-气质联用法测定饮用水中19种农药的残留量。样品用二氯甲烷萃取3次(20,10,10 mL)，萃取液合并后旋转蒸发至1.0 mL，分取1.0 μL进样，进行气相色谱-质谱分析。用HP-5MS毛细管柱分离及电子轰击离子源，用离子检测扫描模式做质谱测定。用菲-d_{10}作内标，峰面积定量。19种农药在一定浓度范围内呈线性，检出限(3S/N)为0.002～0.10 mg·L^{-1}之间，回收率在81.1%～103.0%之间，相对标准偏差(n=6)为0.25%～7.7%。

关键词：气相色谱-质谱联用法；液液萃取；农药；饮用水
中图分类号：O657.63　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1001-4020(2011)07-0774-04

GC-MS Determination of Residual Amounts of 19 Pesticides in Drinking Water with Enrichment by Liquid-Liquid Extraction

ZHANG Xue-mei, YANG Hua-mei
(*Taizhou Municipal Center for Control and Prevention of Diseases, Taizhou* 225300, *China*)

Abstract: GC-MS with enrichment by liquid-liquid extraction was applied to the determination of residual amounts of 19 pesticides in drinking water. The pesticides in sample were extracted thrice with dichloromethane (20, 10, 10 mL), the extracts were combined and evaporated rotationally to 1.0 mL, from which 1.0 μL was taken for GC-MS analysis. The HP-5MS capillary column was used for separation, and EI source with SIM mode was used in MS determination. Phenanthrene-d_{10} was added as internal standard, and values of peak area were used in quantification. Linearities for the 19 pesticides were obtained in definite concentration ranges, with values of detection limits (3S/N) ranged from 0.002 to 0.10 mg·L^{-1}. Values of recovery found by standard addition method were in the range of 81.1%--103.0% with RSD's (n=6) ranged from 0.25% to 7.7%.

Keywords: GC-MS; Liquid-liquid extraction; Pesticides; Drinking water

为保障、促进植物和农作物的成长，农药被广泛施用于杀虫、杀菌、杀灭有害动物(或杂草)等农业生产中。部分由于化学性质稳定，较难降解，残留在土壤和水体中，通过食物链富集，进入人体而危害人类健康。生活饮用水水质增加了七氯、对硫磷、溴氰菊酯等10多种农药监测指标，这些指标一般采用电子捕获-气相色谱法、火焰光度-气相色谱法和液相色谱法分别测定[1]，干扰因素多，定性比较困难，不符合国际上对有机残留或污染物确认方法的要求。质谱的选择离子检测(SIM)可消除与目标化合物保留时间接近的其他化合物的干扰[2]。固相萃取技术具有试剂用量少、富集倍数高的特点，可同时对多个样品进行处理，但由于农药极性不同，一种固相萃取小柱很难满足多种农药的测定。液液萃取法作为传统富集方法，操作简便、快捷，选择适当的溶剂可同时萃取多种农药。本工作采用液液萃取-气相色谱-质谱联用法测定饮用水中19种农药残留量。

收稿日期：2010-05-14
作者简介：张雪梅(1969－)，女，江苏启东人，副主任技师，主要从事理化检验工作。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C气相-质谱联用仪。

农药标准溶液:α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六及七氯均为100 mg·L^{-1},介质为石油醚;敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷均为100 mg·L^{-1},介质为丙酮;六氯苯为101 mg·L^{-1},介质为异辛烷;*p*,*p*′-DDE、*p*,*p*′-DDD、*o*,*p*′-DDT、*p*,*p*′-DDT均为100 mg·L^{-1},介质为石油醚;莠去津(纯度99.0%)、百菌清(纯度97.5%)、溴氰菊酯(纯度99.0%)、内标菲-d_{10}(纯度99.5%)均为200 mg·L^{-1},介质为二氯甲烷;置于棕色瓶中,4 ℃以下密封保存,用前现配。

二氯甲烷为色谱级。

1.2 仪器工作条件

色谱条件:HP-5MS弹性石英毛细管柱(0.25 mm×30 m,0.25 μm),进样口温度280 ℃,载气为高纯氦,恒流控制,流量为1.2 mL·min^{-1},无分流进样,0.8 min后开启分流阀,吹扫流量20 mL·min^{-1},溶剂延迟时间4.5 min,进样量1.0 μL。柱温程序:初始温度90 ℃,保持1 min,以15 ℃·min^{-1}速率升至180 ℃,再以40 ℃·min^{-1}速率升至260 ℃,保持15 min。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),质量扫描范围35~400 amu,电离能70 eV,温度230 ℃,传输线温度260 ℃,四极杆温度150 ℃,采用选择离子扫描(SIM)模式,每种化合物选择1个特征离子作为定量离子,选择1~2个离子作为辅助定性离子,根据化合物出峰顺序选择合适的监测时间窗。目标化合物选择监测离子和监测时间窗见表1和表2。

1.3 试验方法

取水样250 mL于500 mL分液漏斗中,加入内标溶液菲-d_{10}(使水样经萃取浓缩后内标物质量浓度为0.5 mg·L^{-1}),加二氯甲烷20 mL,振摇2 min,静置分层,用滤纸卷成小条,擦干分液漏斗颈管内的水珠,放出下层萃取液于浓缩瓶中。按此法分别用二氯甲烷萃取两次(每次用量为10 mL),合并萃取液于同一浓缩瓶中,将浓缩瓶于旋转蒸发仪中浓缩,于水浴20 ℃~25 ℃浓缩至0.8~1.0 mL。取下浓缩瓶,用少量二氯甲烷冲洗瓶壁,加二氯甲烷至1.0 mL刻度。如浓缩液稍多于1.0 mL,可在通风橱内自然挥发至1.0 mL,按仪器工作条件进行测定。通过组分保留时间和特征离子定性,峰面积内标法定量。

表1 19种农药的选择监测离子

Tab. 1 Selective monitoring ions of the 19 pesticides

化合物	质荷比 *m/z*		化合物	质荷比 *m/z*	
	定量离子	定性离子		定量离子	定性离子
敌敌畏	109	186	七氯	272	100
α-六六六	181	219	马拉硫磷	125	173
六氯苯	284	284	毒死蜱	197	97
乐果	125	87	对硫磷	291	97
莠去津	200	215	*p*,*p*′-DDE	246	318
β-六六六	181	219	*p*,*p*′-DDD	235	165
γ-六六六	181	219	*o*,*p*′-DDT	235	165
δ-六六六	181	219	*p*,*p*′-DDT	235	165
百菌清	266	266	溴氰菊酯	181	253,209
甲基对硫磷	263	109			

表2 不同时间窗内19种农药的选择监测离子

Tab. 2 Selective monitoring ions of 19 pesticides different time intervals

化合物	时间/min	扫描监测离子 *m/z*
敌敌畏、α-六六六、六氯苯、乐果	4.5~8.7	109,185,181,219,284,125,87
莠去津、β-六六六、γ-六六六	8.7~9.0	200,215,181,219,188
δ-六六六、百菌清	9.0~9.2	181,219,266
甲基对硫磷、七氯、马拉硫磷、毒死蜱、对硫磷	9.2~10.5	263,109,272,100,125,173,197,97,291
p,*p*′-DDE,*p*,*p*′-DDD,*o*,*p*′-DDT,*p*,*p*′-DDT	10.5~11.6	246,318,235,165
溴氰菊酯	21.0~22.0	181,253,209

2 结果与讨论

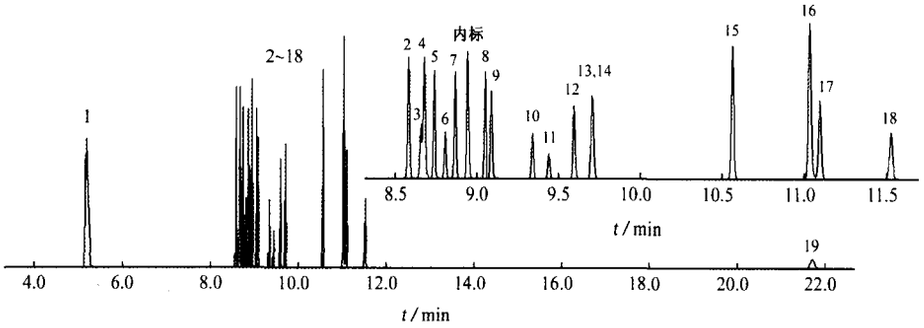
2.1 质谱条件优化

在选定的色谱条件下,首先用全离子扫描(SCAN)模式绘制混合农药标准的质谱图,据19种农药和内标的质谱图,每种化合物选择1~3个丰度相对较高、质荷比较大的特征离子进行选择离子扫描(SIM)模式检测。气相色谱-质谱法的SCAN模式,由于扫描范围宽,背景值比较高,影响目标化合物的灵敏度。采用SIM模式,可以有针对性地选择目标化合物特征离子监测,避免了干扰物的影响,同时由于增加扫描频率,可以提高检测灵敏度。

通过总离子流图中19种农药和内标的保留时

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

间、定量离子和辅助定性离子之间的比例对化合物定性,使得对目标化合物的判断更加准确、可靠。在选定条件下19种农药混合标准的选择离子色谱图见图1。



1——敌敌畏;2——α-六六六;3——六氯苯;4——乐果;5——莠去津;6——β-六六六;7——γ-六六六;8——δ-六六六;9——百菌清;10——甲基对硫磷;11——七氯;12——马拉硫磷;13——毒死蜱;14——对硫磷;15——p,p'-DDE;16——p,p'-DDD;17——o,p'-DDT;18——p,p'-DDT;19——溴氰菊酯

图1　19种农药混合标准的选择离子色谱图

Fig. 1　Chromatograms of mixed standards of 19 pesticides under SIM

2.2　样品萃取方式的选择

C_{18}固相萃取小柱富集水中有机氯、有机磷等用于水质检测已见报道[3-6],试验中选用了两种C_{18}固相萃取小柱(Strata C_{18}-E 500 mg/5 mL和Anpel-clean C_{18} 500 mg/3 mL)对19种农药加标水样进行富集后测定,试验发现六氯苯、乐果、七氯、溴氰菊酯的加标回收率均低于50%,其他农药组分均可获得较好的回收效果,回收率在85%～120%之间。用40 mL二氯甲烷分3次萃取加标水样,19种农药组分均获得较满意的回收,回收率在81.1%～103.0%之间。方法选用液液萃取进行水样农药残留的富集。

2.3　线性范围和检出限

按仪器工作条件对各农药标准溶液系列进行测定,19种农药的线性范围及方法的检出限(3S/N)见表3。

表3　方法的线性范围及检出限

Tab. 3　Linearity ranges and detection limits of the method

化合物	线性范围 ρ/(mg·L^{-1})	检出限 ρ/(mg·L^{-1})	化合物	线性范围 ρ/(mg·L^{-1})	检出限 ρ/(mg·L^{-1})
敌敌畏	0.5～3.0	0.008	七氯	0.05～0.4	0.005
α-六六六	0.1～1.0	0.002	马拉硫磷	0.1～1.0	0.005
六氯苯	0.05～0.5	0.005	毒死蜱	0.1～1.0	0.005
乐果	0.3～2.0	0.002	对硫磷	0.1～1.0	0.005
莠去津	0.1～1.0	0.002	p,p'-DDE	0.1～1.0	0.002
β-六六六	0.1～1.0	0.006	p,p'-DDD	0.1～1.0	0.002
γ-六六六	0.1～1.0	0.002	o,p'-DDT	0.1～1.0	0.003
δ-六六六	0.1～1.0	0.003	p,p'-DDT	0.1～1.0	0.007
百菌清	0.05～0.5	0.002	溴氰菊酯	1.0～4.0	0.10
甲基对硫磷	0.1～1.0	0.007			

2.4　回收试验

在不含农药的250 mL自来水中分别加入适量农药标准,按试验方法处理后进行测定,回收试验结果见表4。

采用液液萃取饮用水中六六六等有机氯、敌敌畏等有机磷和溴氰菊酯,操作简便、快捷,添加内标物后用GC-MS选择离子扫描模式检测,经试验证明能满足饮用水监测要求。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表4　回收试验结果(n=6)

Tab. 4　Results of test for recovery

化合物	标准加入量 m/μg	回收率 /%	RSD /%	化合物	标准加入量 m/μg	回收率 /%	RSD /%
敌敌畏	125	97.8	7.2	七氯	12.5	91.7	7.7
α-六六六	25	100.0	0.25	马拉硫磷	25	99.8	3.5
六氯苯	12.5	81.1	7.4	毒死蜱	25	94.2	2.5
乐果	75	98.7	3.8	对硫磷	25	98.4	5.2
莠去津	25	98.7	3.5	p,p'-DDE	25	96.2	1.6
β-六六六	25	92.7	3.6	p,p'-DDD	25	97.1	2.4
γ-六六六	25	92.4	1.9	o,p'-DDT	25	103.0	2.6
δ-六六六	25	93.3	3.6	p,p'-DDT	25	97.6	4.2
百菌清	12.5	101.0	3.7	溴氰菊酯	250	90.2	3.2
甲基对硫磷	25	98.0	3.2				

参考文献:

[1] GB/T 5750.9—2006　生活饮用水标准检验方法农药指标[S].

[2] 王建,贾斌,林秋萍,等.气相色谱-质谱联用法蔬菜中多种农药残留[J].理化检验-化学分册,2006,42(7):533-535.

[3] 张永涛,张莉,张琳.短程选择离子扫描气相色谱-质谱法检测水中15种半挥发性有机物[J].岩矿测试,2008,27(6):401-404.

[4] 高玲,杨元,景露,等.水中13种有机磷农药的固相萃取-气相色谱-质谱测定法[J].环境与健康杂质,2009,28(6):723-725.

[5] 杨丽莉,母应锋,胡恩宇,等.固相萃取-GC/MS法测定水中有机氯农药[J].环境监测管理与技术,2008,20(1):25-28.

[6] 陈建刚,朱克先,张亦庸,等.固相萃取-气质联用法测定水中三氯杀螨醇及百菌清[J].中国卫生检验杂志,2005,15(4):418-420.

(上接第767页)

[2] 唐课文,周春山.疏水性L-酒石酸酯萃取分离氧氟沙星对映体[J].化工学报,2003,54(12):1729-1732.

[3] 韦寿莲,严子军,戚利华.毛细管电泳手性拆分喹诺酮类药物对映体[J].理化检验-化学分册,2009,45(6):714-716.

[4] FOSTER R T, CARR R A, PASUTTO F M, et al. Sterespecific high-performance liquid chromatographic assay of lomefloxacin in hurman plasma[J]. J Pharm Biomed Anal, 1995,13(12):1243-1248.

[5] 董英茹.纤维素衍生物的制备、色谱分离应用及机理研究[D].陕西:陕西师范大学,2008.

[6] 楼张英,黄一平.氟喹诺酮类药物的手性拆分研究进展[J].医药导报,2004,23(11):844-846.

[7] RADHAKRISHNA T, RAO D S, VVAS K, et al. Enantiomeric separation of a moxifloxacin intermediate by chiral liquid chromatography using cellulose based stationary phases[J]. J Pharm Biomed Anal, 2000,22(4):691-697.

[8] 傅若农.色谱分析概论[M].北京:化学工业出版社,1999.

[9] 耿信笃.计量置换理论及应用[M].北京:科学出版社,2004:18-19.

[10] GENG X D, REGNIER F E. Stoichiometric displacement of solvent by nonpolar solutes in reverse-phase liquid chromatography[J]. J Chromatogr, 1985,332:147-168.

[11] PERSSON B A, ANDERSSON S. Unusual effects of separation conditions on chiral separations[J]. J Chromatogr A, 2001,906:195-203.

[12] VOLKER S. Practice and theory of enantioselective complexation gas chromatography[J]. J Chromatogr A, 2002,965:315-356.

[13] STRINGHAM R W, BLACKWELL J A. Factors that control successful entropically driven chiral separations in SFC and HPLC[J]. Anal Chem, 1997,69(7):1414-1420.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net