

Thermo
SCIENTIFIC

赛默飞世尔科技
环境检测专题

气相色谱-离子阱-多级质谱法(GC-IT-MSⁿ)法测定水中 22种有机氯和拟除虫菊酯农药残留

陈其煌¹ 朱曼洁² 黄和勇¹ 康燕玉¹

(1. 厦门市农产品质量安全检验检测中心, 厦门, 361012; 2. 赛默飞世尔科技, 广州, 510000)

有机氯农药是我国较早使用的一大类农药,这类农药具有高毒性,在环境中难降解,易在生物体内富集.拟除虫菊酯类农药是我国当前使用的主要杀虫剂种类之一,有一定蓄积性,在农田使用会污染各种水源,被污染的水体则会对水生动物造成毒害,特别是拟除虫菊酯类农药大多对水生动物如鱼类均具高毒,因此加强水中这两类农药的监测和研究是非常必要的.应用质谱技术检测有机氯和拟除虫菊酯农药多为单四极杆质谱法和三重四极杆质谱法,而采用气相色谱-离子阱-多级质谱(GC-IT-MSⁿ)检测的方法少有报道.

本实验建立了采用正己烷提取样品、固相萃取柱进行净化测定水样中22种农药残留的气相色谱离子阱二级质谱方法.该方法对样品处理简单快速、干扰小、灵敏度高,可适用于多类水样中多种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留的分析.

1 实验部分

1.1 色谱质谱条件

气相色谱离子阱质谱联用仪(Trace Ultra PolarisQ, Thermo Scientific);TR-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, Thermo Scientific)

色谱条件 柱温箱:80℃起始,保持1 min,以30℃·min⁻¹升至230℃,保持3 min,以40℃·min⁻¹升至270℃,保持12 min;进样口温度:240℃,不分流进样;进样量:1.0 μL;传输线温度:280℃;载气:氦气;载气流量:1.0 mL·min⁻¹;

质谱条件 电子轰击(EI)离子源,离子源温度250℃,电子能量70 eV,溶剂延迟6.0 min,各化合物通过选择母离子、优化碰撞解离电压能量,进行子离子全扫描,根据保留时间、子离子质荷比及相对丰度进行定性分析,按照子离子总离子流色谱峰峰面积定量.

1.2 样品测定

准确量取5.00 mL水样于50 mL塑料离心管中,加入10 mL正己烷,4 g氯化钠,涡旋混匀后,振荡提取5 min,再以8000 r·min⁻¹离心5 min,取全部上清液至另一离心管中,再加入10 mL正己烷,重复提取1次,合并两次提取液于60℃下水浴氮吹仪吹至近干,加入2 mL正己烷溶解残渣,待净化.将弗罗里矽柱(规格6 mL,1000 mg)依次用5 mL丙酮+正己烷(10+90)、5 mL正己烷预淋条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即倒入用2 mL正己烷溶解的样品溶液,用15 mL刻度离心管接收洗脱液,用5 mL丙酮+正己烷(10+90)涮洗离心管后转移至弗罗里矽柱淋洗,并重复1次,上样淋洗需将流速控制在1 mL·min⁻¹以下.将盛有洗脱液的离心管置于氮吹仪上,在水浴温度50℃条件下,氮吹蒸发至干,准确加入0.5 mL正己烷溶解,在旋涡混合器上混匀,待测.

2 结果与讨论

2.1 色谱分离

如图1所示,所有的化合物在22 min的时间内出完,分析时间短,有利于进行大量的实验室常规分析操作.由于氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的响应较低,在配制标准品混合液时,可视需要将它们浓度配比增加1倍.

2.2 22种农药的二级质谱

多级质谱技术能大大降低复杂基质中的背景干扰,使信噪比(S/N)大幅度提高.本研究显示,22种农药的二级质谱总离子流色谱图基线平直,S/N较一级质谱得到了大幅度提高.二级质谱图显示了目标化合物子离子的质荷比及相对丰度,这有助于准确地对目标化合物进行定性定量分析.表1给出22种农药的二级质谱条件参数.

2.3 方法学验证

氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯等4种农药浓度在0.1—4.0 mg·L⁻¹(0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、4.0)的范围内呈线性关系,其余18种农药浓度在0.05—2.0 mg·L⁻¹(0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0)的范围内呈线性关系,各化合

物的最低检测限在 $0.005\text{--}0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间. 平行 6 次样品的回收率在 $81.3\%\text{--}91.4\%$ 之间, 满足方法学验证中回收率在 $80\%\text{--}120\%$ 的要求. RSD 值在 $5.34\%\text{--}9.95\%$ 之间, 满足方法学验证中关于 RSD 小于 15% 的要求.

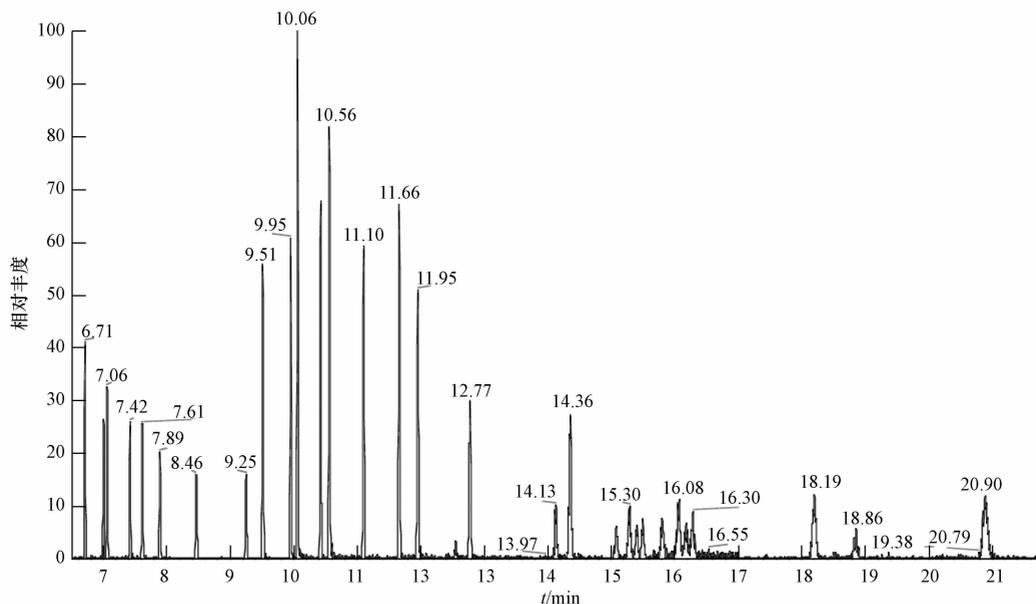


图 1 添加 22 种农药标准的样品的总离子流图

表 1 22 种农药的二级质谱条件参数

序号	农药	保留时间 /min	母离子 (m/z)	碰撞电压 /V	q 值	子离子扫描范围 (m/z)
1	α -HCH	6.71	181	1.30	0.45	100.0—190.0
2	β -HCH	7.01	181	1.30	0.45	100.0—190.0
3	γ -HCH	7.06	181	1.30	0.45	100.0—190.0
4	δ -HCH	7.42	181	1.30	0.45	100.0—190.0
5	乙烯菌核利	7.61	212	1.20	0.30	100.0—220.0
6	七氯	7.89	272	1.00	0.30	90.0—350.0
7	艾氏剂	8.46	263	1.60	0.45	186.0—270.0
8	环氧七氯	9.25	289	1.60	0.45	180.0—260.0
9	<i>o,p'</i> -DDE	9.51	246	1.60	0.45	140.0—252.0
10	<i>p,p'</i> -DDE	9.95	246	1.60	0.45	140.0—252.0
11	<i>o,p'</i> -DDD	10.06	235	1.40	0.45	120.0—240.0
12	<i>p,p'</i> -DDD	10.42	235	1.40	0.45	120.0—240.0
13	<i>o,p'</i> -DDT	10.56	235	1.40	0.45	120.0—240.0
14	<i>p,p'</i> -DDT	11.10	235	1.40	0.45	120.0—240.0
15	联苯菊酯	11.66	181	0.90	0.30	100.0—185.0
16	甲氰菊酯	11.95	181	0.90	0.45	100.0—200.0
17	氯氟氰菊酯	12.77	181	1.40	0.30	100.0—200.0
18	氯菊酯	14.13, 14.36	183	1.20	0.30	110.0—190.0
19	氟氯氰菊酯	15.08, 15.30, 15.40, 15.49	127	0.60	0.225	80.0—130.0
20	氯氰菊酯	15.80, 16.08, 16.18, 16.30	163	0.80	0.30	80.0—180.0
21	氰戊菊酯	18.19, 18.86	225	1.00	0.30	75.0—230.0
22	溴氰菊酯	20.90	172	0.60	0.225	70.0—180.0

3 结论

综上所述, 本实验应用正己烷提取、弗罗里矽小柱净化、气相色谱串联离子阱质谱, 测定水中 22 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留, 前处理简单快速, 适用性广, 能同时定性定量. 方法学验证表明该方法检出限低, 准确度及重现性高.