固相萃取 - 气相色谱/质谱法测定地下水中 15 种农药残留

董军[1],袁鹏辉[1],马超[1,2],高帅[1],王青华[1],范晓静[1]
(1. 山东省地矿工程勘察院,山东　济南　250014;2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249)

摘　要:通过优选色谱柱,进一步改进色谱分离条件,优化前处理方法,建立一种快速高效测定地下水中 15 种农药残留量的 GC - MS 方法。该法采用分段法选择离子(SIM)扫描,具有更高的灵敏度、较低的检出限和较高的回收率,检出限低于 0.004 8 μg/L,回收率为 85.9% ~107.4%。本方法的突出特点是前处理速度快、萃取溶剂用量少、环境污染小、色谱运行时间短,基本稳定在 25 min 内完成分析,适用于大批量样品检测。

关键词:地下水;农药;GC - MS
中图分类号:X832; O657.6; O657.7　　**文献标志码**:B　　**文章编号**:1674 - 6732(2017)01 - 0028 - 04

SPE - GC/MS Method for the Determination of 15 Pesticide Residues in Ground Water

DONG Jun[1], YUAN Peng-hui[1], MA Chao[1,2], GAO Shuai[1], WANG Qing-hua[1], FAN Xiao-jing[1]
(1. *Shandong Geological Engineering Investigation Institute*, *Jinan*, *Shangdong* 250014, *China*; 2. *China University of Petroleum*, *Beijing*, *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing*, *Beijing* 102249, *China*)

Abstract: The GC - MS method for the determination of 15 pesticide residues in ground water was established by utilizing the appropriate chromatographic column, further improving the chromatographic separation condition and optimizing the pretreatment method. The outstanding characteristic of this method is the fast processing speed, less solvent consumption, less environmental pollution and short running time within 25 min, which is suitable for the detection of large quantities of samples. In addition, select ion monitoring (SIM) mode combined with segmentation obtained higher sensitivity. This method has better recover and lower detection limit, the detection limit is less than 0.004 8 μg/L, and the recovery rate ranged from 85.9% ~107.4%.

Key words: Groundwater; Pesticides; GC - MS

农药施用过程,仅有 1% 左右作用于靶生物,其余的或残留于土壤,或通过地表径流、淋溶、干湿沉降等方式进入水体,从而对土壤生物和水生生物产生不利影响[1]。当农药在地下水中的浓度超过一定限量时,会对人体健康造成风险,预警则是科学判定环境风险变化、提升环境应急响应水平和规避环境风险的有力手段[2]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)[3]中规定了马拉硫磷等近 20 种农药的限量值,部分农药的限量值低至 0.001 mg/L。为保证地下水安全,更加准确地评价水质状况,亟须针对地下水中的农药残留,建立简单、快速、准确、高效、灵敏的测定方法,为地下水调查提供技术支持。现参考 EPA 的方法[4],建立固相萃取(SPE)与气质联用(GC/MS)相结合的方法[5-11],同时测定地下水中较难分离并定量的 15 种农药残留。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

7890B/5977A 气相色谱 - 质谱联用仪(Agilent 公司,美国);Turbo Vap II 全自动氮吹浓缩仪(Biotage 公司,瑞典);24 道固相萃取装置(Supelcd 公司,美国);GM - 0.33A 隔膜真空泵(津腾实验设

收稿日期:2016 - 07 - 26;**修订日期**:2016 - 08 - 11
基金项目:山东省 2015 年度 31 个省级地质勘查基金资助项目(SDZS - 2015 - GTT01)
作者简介:董军(1988—),男,工程师,本科,从事水中有机污染物分析与监测工作。

备有限公司);BK - 360B 超声波清洗机(济南巴克超声波科技有限公司);PRACTUM124 - 1CN 电子天平(Sartorius 公司,德国);T - 50 溶剂过滤器(津腾实验设备有限公司);GZX - 9070MBE 电热鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司);Molelement1810a 超纯水机(上海摩勒科学仪器有限公司)。

乙酸乙酯、正己烷、丙酮、甲醇(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水硫酸钠柱(5 g/12 mL,博纳艾杰尔科技);盐酸(优级纯,南京化学试剂股份有限公司);定制农残混合标样(除五氯酚为 400 mg/L,其他组分均为 100 mg/L,溶剂为甲醇,天津阿尔塔科技有限公司)、内标(苊 - D10、菲 - D10,均为 0.5 g/L,AccuStandard 公司,美国)及替代物(十氯联苯,纯度≥99.0%,国家标准物质中心);实验用水为无有机物的二次蒸馏水。

1.2　实验条件

1.2.1　色谱条件

DB - 35MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为氦气(纯度 99.999%);柱温箱升温程序:50 ℃保持 1 min,以 25 ℃/min 升至 160 ℃,以 3 ℃/min 升到 280 ℃,280 ℃保持 15 min;不分流进样,进样量为 1 μL,进样口温度 300 ℃,传输线温度 280 ℃,在 m/z 35 ~ 500 范围内进行全扫描。

1.2.2　质谱条件

电离模式:电子轰击(EI);轰击能量 70 eV;灯丝电流 60 μA;离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃;溶剂延迟时间 5.0 min;全扫描(SCAN)用于目标物定性分析,选择离子检测(SIM)定量(依据保留时间,分成 5 ~ 10 min,10 ~ 17 min,17 ~ 21 min 和 21 min到试验结束 4 段监测,并通过定量离子进行定量),各目标物定量离子及保留时间见表 1。

表 1　15 种农药的定量离子、保留时间及线性、精密度及检出限

峰号	化合物	定量离子	定性离子	RT/min	相关系数	线性方程	RSD/%			回收率/%			MDL /(μg·L^{-1})
							5.0 ng/L	7.5 ng/L	10.0 ng/L	5.0 ng/L	7.5 ng/L	10.0 ng/L	
1	灭多威	105	58,88	5.46	0.999 5	y = 374.863 x - 4 661.577	8.31	6.13	7.52	88.7	89.2	94.3	0.004 1
2	敌敌畏	109	185,79	7.19	0.999 8	y = 718.353 x - 2 275.589	5.55	7.71	3.45	96.2	107.4	95.5	0.003 4
3	苊 - D10	162	80	9.31	0.999 9	y = 1 240.149 x + 8 792.521	3.44	4.10	2.95	94.3	91.2	90.7	—
4	十氯联苯	498	214,178	12.52	0.999 5	y = 1 043.872 x - 9 980.822	7.91	8.03	4.77	87.4	106.8	91.1	—
5	内吸磷 - O	88	60,170	12.85	0.999 4	y = 1 680.824 x - 22 627.689	6.34	5.72	9.64	91.1	92.3	92.6	0.004 6
6	甲拌磷	75	121,29	15.14	0.995 6	y = 319.410 x - 20 104.090	8.52	13.03	5.15	97.3	97.0	85.9	0.001 5
7	六氯苯	284	249,142	15.39	0.999 8	y = 992.998 x + 2 288.313	10.21	7.25	4.36	89.6	92.6	91.4	0.002 7
8	内吸磷 - S	88	60,170	16.49	0.999 7	y = 6.335 x - 25.062	8.34	6.79	12.17	95.4	93.1	94.2	0.001 8
9	五氯酚	266	165	17.16	0.999 5	y = 269.784 x - 9 873.275	6.15	4.32	9.24	96.1	97.2	105.5	0.004 8
10	莠去津	200	215,173	17.38	0.999 0	y = 805.822 x - 16 142.543	8.62	5.33	11.42	98.3	98.3	87.1	0.003 3
11	乐果	87	93,125	18.57	0.996 9	y = 649.814 x - 25 695.648	5.44	7.71	9.13	91.2	87.3	95.4	0.001 8
12	菲 - D10	188	94,80	19.42	0.999 6	y = 2 831.125 x - 16 919.025	7.16	5.63	5.41	89.4	93.7	87.9	—
13	七氯	100	272,65	20.08	0.999 3	y = 393.122 x - 5 208.010	7.43	9.03	5.64	97.5	95.7	96.8	0.002 0
14	百菌清	266	109,124	21.62	0.998 8	y = 1 187.408 x - 32 413.561	6.13	4.14	8.50	89.7	91.5	92.4	0.002 4
15	甲基对硫磷	109	263,125	22.17	0.997 5	y = 397.805 x - 14 810.378	5.52	9.16	10.37	88.4	91.2	93.1	0.001 8
16	毒死蜱	97	197,29	23.28	0.998 2	y = 411.617 x - 11 389.551	4.14	6.25	5.46	91.1	93.4	92.6	0.002 9
17	甲萘威	144	115	23.43	0.997 1	y = 1 623.063 x - 64 861.367	12.32	7.27	9.40	97.3	98.1	88.4	0.002 3
18	对硫磷	291	109,97	24.16	0.997 3	y = 288.956 x - 11 844.749	6.18	8.24	5.33	92.3	103.1	91.4	0.003 2

1.2.3　预处理条件

将 C18 固相萃取小柱(1 g/6 mL,Waters 公司,美国)固定在固相萃取装置上,依次加入 5 mL 二氯甲烷、5 mL 二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶液(1∶1,*V*/*V*)、5 mL 甲醇进行活化,近干时加 10 mL 实验用水,保持水位高于小柱内填料。

水样以指定流速流经活化后的 C18 固相萃取小柱进行富集,然后用一定量的洗脱剂洗脱后待测。

2　结果与讨论

2.1　色谱柱的选择

采用 HP - 5MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)与 DB - 35MS 柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),比较不同极性的色谱柱对农药残留的分离效果,结果见图 1(a)(b),各峰号对应化合物同表 1。由图 1 可见,采用 DB - 35MS 柱,各组分分离效果明显较好,故确定使用 DB - 35MS 柱。

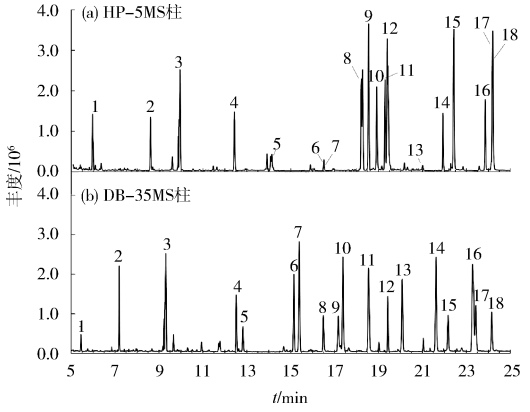

图 1　15 种农药残留量全扫描总离子流色谱图

2.2　洗脱剂的选择

乙酸乙酯、乙腈和丙酮是较常用的洗脱剂，通常能够获得较高的回收率，由于乙腈毒性较强，故选取乙酸乙酯、正己烷、丙酮、1∶1（*V*/*V*）的正己烷和丙酮混合溶剂分别进行洗脱，考察不同洗脱剂的洗脱效果，结果见图 2。

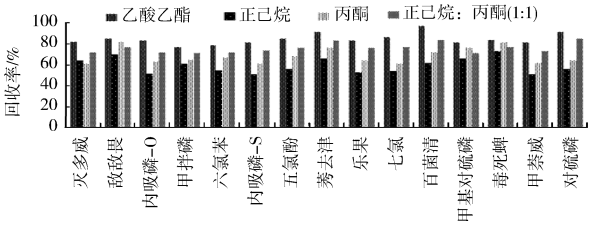

图 2　不同洗脱剂对回收率的影响

由图 2 可见，正己烷对 15 种农药的回收率最低；1∶1 的正己烷、丙酮混合溶剂与丙酮的回收率大体相当，基本 >65%，但是进样分析后的色谱图基线波动较大；乙酸乙酯洗脱得到的回收率最高，且含有较少的共提取物。因此，确定乙酸乙酯为地下水中 15 种农药残留量检测的洗脱剂。

2.3　样品富集流速选择

水样流经 C18 固相萃取小柱的流速对回收率的影响也较大。通过设置不同流速发现，流速为 8 mL/min 时，回收率较稳定，但工作效率较低；流速 >15 mL/min 时，个别组分回收率起伏较大，且 C18 固相萃取小柱有被击穿的可能。为了保证回收率，并实现快速分析，确定样品富集流速为 10 mL/min。

2.4　样品除水方式选择

水样流经 C18 固相萃取小柱后，可通过抽真空除去固相萃取小柱内的水分。现设定抽真空时间分别为 0，0.5，1.0，5.0 和 10.0 min，比较抽真空时间不同对农药残留回收率的影响。结果显示，六氯苯与七氯随着抽真空时间的延长，其回收率呈降低趋势，其他组分的回收率无明显变化。考虑到接下来可借助无水硫酸钠小柱进行脱水，故本法不选用抽真空方式除水。

2.5　样品洗脱剂用量选择

加入不同用量的乙酸乙酯进行洗脱，考察洗脱剂用量对回收率的影响。结果表明，随着乙酸乙酯加入量不断增大，样品回收率逐渐变大并趋于稳定。从节约成本、减少污染，及满足分析要求角度考虑，确定用洗脱剂用量为 15.0 mL。

2.6　标准曲线

用定制农残混合标样配制 5 mg/L（五氯酚为 20 mg/L）的标准储备液，然后移取 100 μL 至 1 mL 容量瓶中，用甲醇定容，得到质量浓度为 500 μg/L（五氯酚为 2 000 μg/L）的农药标准中间液。将质量浓度为 500 mg/L 的苊 – D10、菲 – D10 混合内标溶液用甲醇稀释 10 倍，得到质量浓度为50 mg/L的内标使用液。

以甲醇为溶剂，用农药标准中间液、内标使用液和替代物溶液配制各目标化合物质量浓度为 20.0，50.0，100.0，200.0，400.0 μg/L（其中五氯酚浓度为各标准曲线点上其他目标化合物浓度的 4 倍）的标准曲线工作液系列，每个标准曲线工作液中含有相同浓度的内标和替代物，内标物为 100 μg/L，替代物为 50.0 μg/L。标准曲线工作液储存于棕色玻璃瓶中，4℃低温避光保存。定期检查该标准曲线工作液，确保没有降解。对标准曲线工作液系列进行分析，所得结果进行线性拟合，结果见表 1。由表 1 可见，各目标化合物在 20.0 ~ 400.0 μg/L（五氯酚为 80.0 ~ 1 600 μg/L）范围内线性良好，相关系数均 >0.995。

2.7　方法精密度、检出限与加标回收率

取 1 L 实验用水，分别加入不同体积的农药标准中间液，配制成目标化合物质量浓度分别为5.0，7.5，10.0 ng/L 的加标水样（其中内标物质量浓度为 100 ng/L，替代物质量浓度为 50 ng/L），各浓度分别重复测定 7 次，计算 7 次平行测定的标准偏差，按照 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限，并统计加标回收率，结果见表 1。由表 1 可见，该法与《GB 5749—2006》附录 B 中的检测方法[12] 比，

具有检出限低、回收率高、前处理速度快、分析时间短等优势。

2.8　实际样品测定

按本文方法对济南市某地区的样品进行实际检测,由于靠近蔬菜大棚基地,部分水样中检出痕量农药残留,但均未超出国家限量值,结果见表 2,未检出化合物未列出。

表 2　实际样品中半挥发性有机物的测定　μg/L

化合物	1#	2#	3#	4#	5#	6#
敌敌畏	0.004 2	—	0.003 8	—	—	—
乐果	—	—	0.002 3	0.002 5	—	—
七氯	—	0.002 6	—	—	0.003 1	—
毒死蜱	0.004 3	—	0.003 7	0.003 0	—	—

3　结语

固相萃取 - 气相色谱/质谱法(SPE - GC - MS)测定地下水中 15 种农药残留量,分离效果好,检出限低,重现性好,方法回收率高,能够快速准确、科学严谨地批量测定地下水中 15 种农药残留。

[参考文献]

[1] 刘锋章. 农药对自然环境和人类社会的负面影响及危害[J]. 山东环境,1998(4):70 - 77.

[2] 毕军,曲常胜,黄蕾. 中国环境风险预警现状及发展趋势[J]. 环境监控与预警,2009,1(1):1 - 5.

[3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法　总则:GB/T 5750.1—2006 [S]. 北京:中国标准出版社, 2006.

[4] EPA 3535. A Solid Phase Extraction revision 1 [S].

[5] 万益群,李申杰,付贵琴. 中草药中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的 GC - MS 测定[J]. 分析试验室,2007, 26(6):81 - 84.

[6] 何笑荣,邹定,冯金红,等. 固相萃取 GC - MS 法测定金银花中有机磷农药残留量[J]. 中国药学杂志,2007, 42(24):1901 - 1904.

[7] 钟洪兰,谢立,黄华英. GC - MS 检测中草药中残留的有机磷农药[J]. 实用医学杂志,2005,21(3):315 - 316.

[8] 霍江波,王小逸,孙东玲,等. 离子液体富集 - 热脱附 - 气相色谱 - 质谱联用法测定空气中半挥发性有机物[J]. 分析化学研究报告,2014,42(4):531 - 535.

[9] 高冉,饶竹,郭晓辰,等. 气相色谱 - 质谱法同时测定地下水中 42 种半挥发性有机污染物[J]. 分析测试学报,2014,33(5):539 - 544.

[10] 贾妍艳,谭建华,徐晨,等. 固相萃取 - 气相色谱 - 质谱法同时测定水中 9 种药品及个人护理用品[J]. 色谱,2014,32(3):263 - 267.

[11] 孟凡生,陈晶,王业耀. 环境中多环芳烃前处理和分析方法[J]. 环境监控与预警,2011,3(1):12 - 16.

[12] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法　有机物综合指标:GB/T 5750.8—2006 [S]. 北京:中国标准出版社,2006.

(上接第 20 页)

3　结语

在镇江市建成区内河流的水质状况普查工作中,无人船进行了超过 120 h 的航行试验,总航行里程约为 90 km,验证了无人船在城市内河自动航行监测的可靠性和可行性。无人船选择搭载用于原位监测的传感器时应充分考虑其测量原理的适合性,类似于浊度传感器等不适于在航行时测量的传感器不能应用于无人船监测平台上。通过合理搭载相应的传感器原位监测地表水的水质状况,无人监测船能够满足地表水测量数据准确度的要求,同时可实现研究区域的监测全覆盖,提升了地表水环境监测的工作效率。

[参考文献]

[1] 中华人名共和国中央人民政府. 国务院关于印发水污染防治行动计划的通知(国发[2015]17 号)[EB/OL]. (2015 - 04 - 02)[2016 - 09 - 14]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2015 - 04/16/content_9613.htm.

[2] 江苏省人民政府. 省政府关于印发江苏省水污染防治工作方案的通知(苏政发[2015]175 号)[EB/OL]. (2015 - 12 - 28)[2016 - 09 - 14]. http://www.jiangsu.gov.cn/jsgov/tj/bgt/201601/t20160111490432.html.

[3] 王卫星,高奕龙,陈彬彬,等. 无人驾驶自动导航水质监测船[J]. 信息技术与信息化,2015(5):36 - 38.

[4] 戴玄吏,汤佳峰,章霖之. “湖泛”恶臭物质分析及来源浅析[J]. 环境监控与预警,2010,2(3):39 - 41.

[5] 黄国良,徐恒,熊波,等. 内河无人航道测量船系统设计[J]. 水运工程,2016,41(1):162 - 168.

[6] MANLEY J E. Unmanned surface vehicles,15 years of delvlopment[C]//Proceedings of MTS/IEEE Quebec Conference and Exhibition,2008:1 - 4.

[7] 金久才,张杰,邵峰,等. 一种海洋环境监测无人船系统及其海洋应用[J]. 海岸工程,2015,34(3):87 - 92.

[8] 张万松,缪旭波,朱风松,等. 水污染源在线监测系统常见问题及核查方法研究[J]. 环境监控与预警,2012,4(2):22 - 26.

栏目编辑　周立平