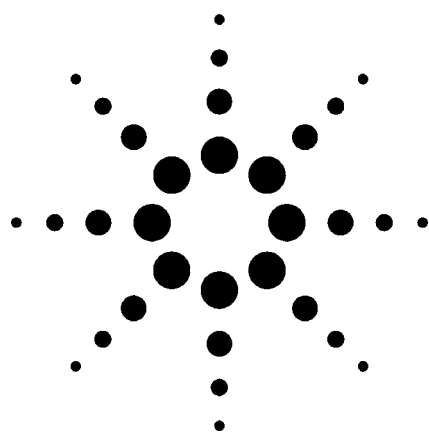




地表水中痕量农药多残留提取和分析方法的 确证

应用

环境

作者

Stephen Siegel and Mark Lee
California Department of Food and Agriculture
Center for Analytical Chemistry
3292 Meadowview Road
Sacramento, CA 95832

Chin-Kai Meng
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, Delaware 19808-1610
USA

摘要

本文采用并改进了USGS分析方法，利用气相色谱——质谱联用(GC/MSD)技术，检测暴雨季节河水中农药来源及其含量。经确证的方法涵盖12种有机磷农药、5种菊酯类农药。采用GC/MSD选择离子模式(SIM)进行检测，方法定量限为10-500 ppt。

前言

加州区域水质控制委员会(California Regional Water Quality Control Board)通过调查证明San Joaquin河下游应尽快建立其农药最大日流入量(Total Maximum Daily Loads (TMDL))。加州区域水质控制委员会按照冬季静态施药，研究了在暴雨发生时，流入San Joaquin河

及Sacramento河的毒物来源。在研究中，有必要以暴雨来临前的样品作为检测背景值，分别检测暴雨前、期间和之后的水体中农药残留水平。用这些数据来计算判别水体中农药来源，计算暴雨季节河流中农药流入量。

本文所参照的用于TMDL项目的分析方法是在USGS GC/MSD方法(Open File Report 95-181与01-273)基础上改进而来的，经确证的方法涵盖12种有机磷农药、5种菊酯类农药。定量限(LOQ)由加州区域水质控制委员会提出。

仪器

设备

- 天平(2 Kg $\pm$ 1 g)
- 2-L分液漏斗
- 250-mL圆底烧瓶(boiling flask)
- 玻璃过滤漏斗
- 旋转蒸发仪
- 15-mL收集管
- 氮气浓缩装置
- 涡流振荡仪
- 超声波(可选)



Agilent Technologies

试剂

- 二氯甲烷：农药纯
- 无水硫酸钠：10-60目，经A.C.S.检定
- 玻璃棉：Pyrex玻璃纤维
- 氯化钠：经A.C.S.检定
- 尼龙过滤膜(0.45 μm) (Alltech 2024或其他相当的)
- 代用标准溶液：0.5 ng/mL甲基毒死蜱(丙酮溶液)
- 内标(ISTD)溶液：蒽- d_{10} ，芘- d_{10} ，蒈- d_{12} ，浓度0.5 ng/mL(500 ppt)：Ultra Scientific ISM-520

6890 GC参数

- 色谱柱：30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm HP-5MS
- 进样口温度：230°C
- 进样量：2 μL (不分流进样)
- 柱温：70°C保持2 min，25°C/min程序升温至150°C，3°C/min程序升温至200°C，8°C/min程序升温至280°C，保持12 min。

5973 MSD参数

- 选择离子(SIM)模式
- 自动调谐最大灵敏度
- SIM分组(每个离子扫描时间为50 ms)

分组	开始时间, min	#离子数	离子
1	4.0	7	86, 128, 164, 173, 186, 189, 201
2	15.5	13	88, 115, 125, 137, 144, 179, 186, 188, 201, 274, 286, 288, 304
3	19.5	10	162, 197, 198, 204, 238, 240, 258, 301, 314, 332
4	23.0	3	85, 125, 145
5	26.0	12	77, 132, 135, 141, 160, 165, 166, 173, 181, 209, 240, 350
6	32.0	7	163, 165, 167, 181, 225, 226, 419

样品制备

用棕色瓶将1 L水样带回实验室，在常规冷藏条件下(约4°C)储存，7天之内进行提取。

1. 将包括沉淀物在内的1 L水样称重并记录。
2. 连同沉淀物一起将水样移至2 L分液漏斗中。由于农药也会附着在腐殖质上，转移时不可过滤。
3. 添加1 mL代用标准溶液：0.5 ng/mL(ppb)甲基毒死蜱(0.5 ng)。轻轻振摇分液漏斗使之混合均匀。
4. 加入10-15 g氯化钠颗粒便于盐析，轻摇使之溶解。
5. 用60 mL二氯甲烷冲洗盛水样容器，合并到分液漏斗中，称重空瓶并记录，计算出水样的重量。
6. 摇动分液漏斗并放气几次后，充分振荡3 min，静置，直至下层二氯甲烷有机相与上层水相完全分层。如果乳化现象较重，可用超声波处理破乳。
7. 下层有机相经无水硫酸钠(约20 g)过滤至250 mL圆底烧瓶中。过滤前在塞好玻璃棉的漏斗中装入无水硫酸钠，用30-40 mL二氯甲烷预淋。
8. 用60 mL二氯甲烷重复提取两次(步骤6, 7)。
9. 圆底烧瓶现收集约180 mL二氯甲烷，在旋转蒸发器(约100 rpm)上，40°C浓缩至5-7 mL。
10. 将浓缩后的提取液转入15 mL收集管中，并用5 mL二氯甲烷洗涤圆底瓶瓶，合并至收集管中。
11. 将收集管于40°C水浴下用氮气浓缩仪浓缩至干。
12. 从氮气浓缩仪取出收集管，精确加入1.0 mL二氯甲烷，并加入10 μL 0.5 pg/ μL (ppb)的内标溶液。

13. 涡流混合后，将上述溶液移入自动进样瓶中。

14. 加盖后，-5°C冰箱中储存待测。

待测物由保留时间(RT)和选择离子来定性，由预先确定的定量离子(m/z)来定量，并用内标进行校正。农药的保留时间和特征质量碎片可从商业化农药质谱库中得到(Agilent Technologies Retention Time Locking Pesticide MS Library, G1049)。

方法校准

用基质和纯水配制5个浓度水平的标准溶液对方法进行校正。首先向分液漏斗中加入纯水，再加入10-15 g氯化钠，按上述样品制备方法进行提取，浓缩至1.0 mL。取出0.5 mL浓缩液，加入0.5 mL代用标准品的丙酮溶液。向此混合溶液中添加10 μ L内标溶液，然后进行GC/MSD分析。线性回归应从原点(0, 0)开始，回归系数 R^2 应 ≥ 0.99 。样品测定间穿插标样测定，相邻两标准溶液的响应值变化幅度应在 $\pm 25\%$ 之间。从仪器报告中得到残留浓度，并按下式计算样品中残留量。

$$R \text{ (ppt)} = I \times \frac{1000 \text{ g}}{W(g)}$$

R = 样品残留量(ppt)

I = 报告中仪器的响应值

W = 样品重量(g)

如果标准曲线 $R^2 < 0.99$ ，农药的残留量就应直接由待测物响应值与相邻的两个标准溶液的平均响应值相比较而计算得出。相邻两个标准溶液的响应值变化幅度应小于25%，农药残留响应值应在标样响应值 $\pm 30\%$ 之间。如果残留响应值在标准曲线范围之外，应稀释样品并重新分析。为了测定方法的最检测限(DL)或是为了研究仪器某种特殊技术，有必要做一个非线性标准校正，该校正值不用于仪器饱和度的补偿，也不是仪器维护的需要。

使用单点校正法计算：

$$S \text{ (ppt)} = SR/AR \times \frac{1000 \text{ g}}{W(g)} \times SA \text{ (ppt)}$$

S = 样品浓度

SR = 样品响应值

AR = 相邻标样的平均响应值

W = 样品量(g)

SA = 标样浓度(ppt)

代用标准溶液：甲基毒死蜱，浓度为500 ppt

结果与讨论

LOQ依据TMDL项目来确定。方法的最低检测限(MDL)是根据仪器(GC/MSD)上可以确认的响应值来确定的。向1 L自来水中添加不同体积的混合标准溶液，每天制备三个样品代表三个添加水平(1, 3和5)，并且立即萃取进行分析。在三天内分别进行三次试验以此来反映时间不同导致的变异性。三天中每一添加水平的回收率结果见表1和图1。每天三个添加水平的回收率结果见表2和图2。表1和表2的结果是同样的，只是采用了两种不同的方法进行表述。化合物回收率为80%-90%。仅茵草敌的回收率结果差一些，只有40-60%。

表1. 连续3天内17种化合物和内标在3种不同水平的回收率测定结果

连续3天测定水平	水平 1			水平3			水平5		
	LOQ			4x LOQ水平			20x LOQ水平		
化合物	浓度 (ppt)	3天内回收率平均值	%RSD	浓度 (ppt)	3天内回收率平均值	%RSD	浓度 (ppt)	3天内回收率平均值	%RSD
茵草敌	50	70	34	200	48	27	1000	62	23
西玛津	200	88	10	800	81	16	1200	86	13
二嗪磷	20	92	15	100	80	19	1000	83	13
乙拌磷	20	82	13	100	71	21	1000	78	18
甲基毒死蜱	50	87	12	200	78	18	1000	81	15
甲萘威	20	89	15	100	80	12	1000	88	9
异丙甲草胺	20	89	9	100	85	14	1000	86	13
毒死蜱	10	94	12	50	81	18	500	85	14
氰草津	50	91	11	200	85	17	1000	87	13
氯酞酸甲酯(DCPA)	50	89	11	200	83	14	1000	85	12
杀扑磷	30	90	18	100	85	13	1000	86	18
炔螨特	500	84	24	1000	85	12	2000	85	18
联苯菊酯	50	85	15	200	91	11	1000	86	15
保棉磷	50	91	26	200	113	31	1000	89	30
氯氟氰菊酯	100	85	14	400	90	11	1000	86	24
氟氯氰菊酯	200	89	23	800	91	16	1200	89	24
氯氰菊酯	200	87	20	800	90	11	1200	90	30
S-氰戊菊酯	50	87	30	200	94	15	1000	87	30

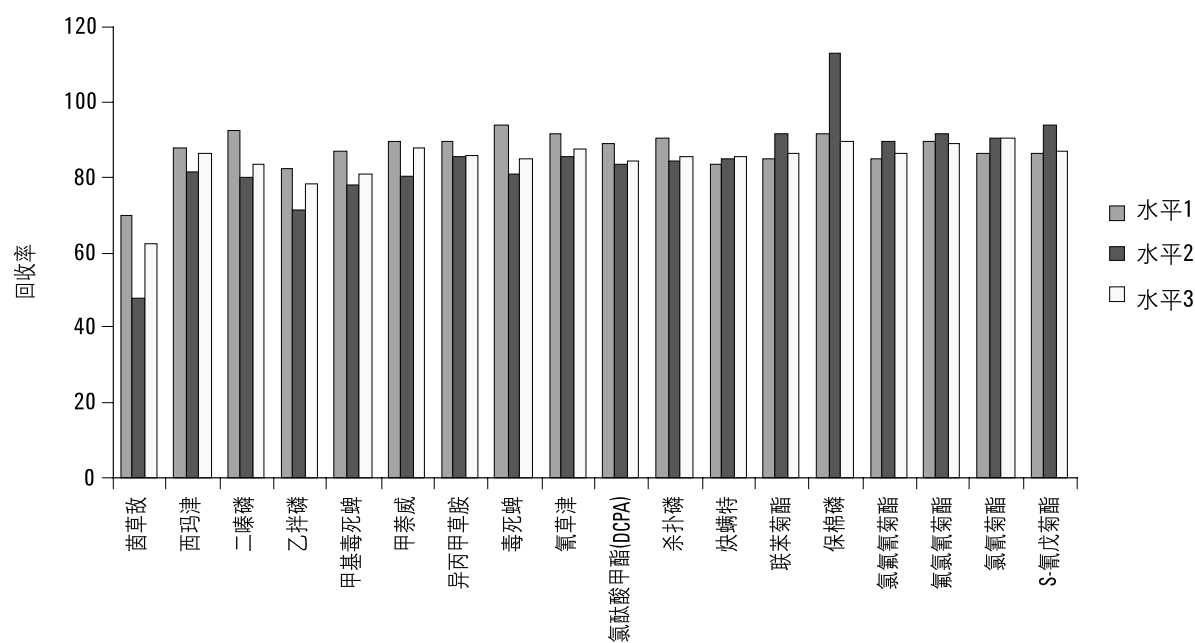


图1. 连续3天内17种化合物和内标在3种不同水平的回收率测定结果。(数据见表1)

表2. 17种化合物和内标在同一天内3种不同水平的回收率测定结果

同一天变异 (3个水平) 化合物	第一天			第二天			第三天		
	平均值	SD Dev.	%RSD	平均值	SD Dev.	% RSD	平均值	SD Dev.	% RSD
茵草敌	44	1	3	73	12	16	62	22	36
西玛津	80	1	1	98	2	2	78	8	10
二嗪磷	75	2	2	99	5	5	81	13	16
乙拌磷	69	2	3	92	3	4	71	12	16
甲基毒死蜱	75	3	4	95	3	3	76	9	12
甲萘威	83	6	7	97	7	7	78	4	5
异丙甲草胺	81	2	2	99	0	0	81	6	7
毒死蜱	81	5	6	101	6	6	78	10	13
氰草津	81	3	4	102	2	1	81	6	8
氯酞酸甲酯(DCPA)	78	2	3	97	1	1	82	6	7
杀扑磷	82	3	4	103	6	5	76	1	2
炔螨特	80	6	7	101	5	5	73	7	10
联苯菊酯	82	7	8	101	2	2	80	4	4
保棉磷	79	5	6	115	9	8	100	44	44*
氯氟氰菊酯	79	7	8	103	6	6	79	3	4
氟氯氰菊酯	84	10	11	109	4	4	75	6	7
氯氰菊酯	80	7	9	110	11	10	77	6	7
S-氰戊菊酯	88	16	18	109	8	7	70	12	17

*在进行第五水平定量测定时有污染物干扰测定。

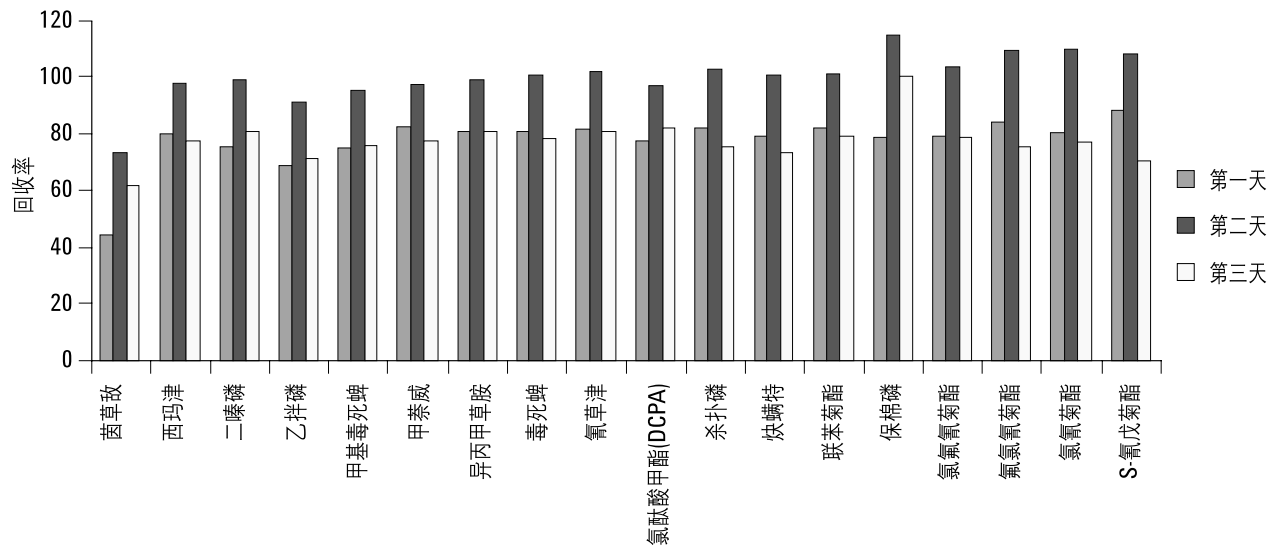


图2. 17种化合物和内标在同一天内3种不同水平的回收率测定结果。(数据见表2)

对于二嗪磷、氰草津和S-氰戊菊酯三个化合物，使用了不同的定量离子，而没有象文献报道的那样去强调基质效应及所必需的灵敏度。在最低检测限(MDL) 研究中，由于基质干扰，我们不能对保棉磷进行确认。基质干扰是随机的，而且也不会总影响结果。图3为标样在水平5时的总离子流图和水样品SIM模式图。

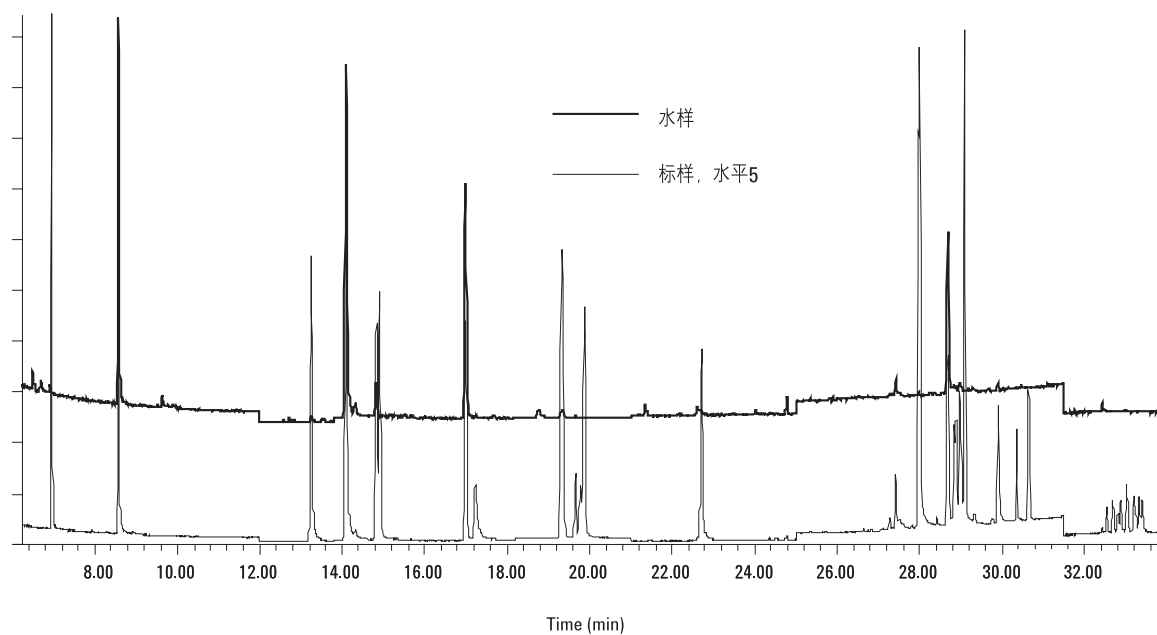


图3. 标样在水平5时的总离子流图和水样品SIM模式图

表3总结了所监测农药的检测限(LOD)和定量限(LOQ)，对于毒死蜱，其最低LOQ为10 ppt。

表3. 待检测农药的LOD和LOQ值

化合物	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
茵草敌	0.020	0.05
西玛津	0.005	0.20
二嗪磷	0.007	0.02
甲基毒死蜱	0.007	0.02
甲萘威	0.007	0.02
异丙甲草胺	0.007	0.02
毒死蜱	0.004	0.01
氰草津	0.007	0.05
氯酞酸甲酯(DCPA)	0.007	0.05
杀扑磷	0.010	0.03
炔螨特	0.150	0.50
联苯菊酯	0.007	0.05
保棉磷	0.007	0.05
氯氟氰菊酯	0.030	0.10
氟氯氰菊酯(4)	0.070	0.20
氯氟菊酯(4)	0.070	0.20
S-氰戊菊酯	0.007	0.05

代用标准溶液：甲基毒死蜱浓度为0.5 ng/mL(500 ppt)

ISTD：萘-d₁₀，苊-d₁₀，和蒽-d₁₂，浓度为0.5 ng/mL(500 ppt)

结论

本文使用和改进了USGS的GC/MSD分析方法，并用此方法确定了暴雨季节时农药来源，计算了河流中农药流入量。经认证的方法涵盖了12个有机磷农药和5个菊酯类农药，当采用GC/MSD SIM模式时，这些化合物的LOQ为10-500 ppt。

如需详细信息

有关我们的产品和服务的更多信息，欢迎访问我们的网站：www.agilent.com/chem。

安捷伦公司对本文可能的错误以及与本文有关的设备、操作或使用的材料而造成的损害不承担任何责任。

本文中相关的信息、说明或规格若有变动，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2004

中国印刷
2004年5月24日
5989-1100CHCN

