

饮用水中有机磷等农药的 GC-MS 分析

1 仪器和试剂

GC-MS 3100 型气质联用仪，敌敌畏、内吸磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、阿特拉津、百菌清、七氯农药标样。

2 分析条件

2.1 气相色谱条件

色谱柱：DB-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m) 石英毛细管柱；不分流进样，进样量 1 μ l，柱流量：1mL/min；柱箱升温程序：50 $^{\circ}$ C保持 1min，以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C 保持 3min，再以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 250 度保持 5min；汽化室：250 $^{\circ}$ C；分流比：60:1，柱前压：90KPa，吹扫流量：3mL/min。

2.2 质谱条件

离子源：EI 源，源温：200 $^{\circ}$ C；电子能量：70eV，接口温度：250 $^{\circ}$ C，全扫描定性，扫描范围：45u~350u，溶剂峰时间：5min，电子倍增器高压：1250V。选择离子扫描定量，设置如下：

5.25min~10min: m/z 79,109,185

10min~12.5min: m/z 60,88,93,125,170,173,200,215,264,266,268

12.5min~16min: m/z 93,97,100,109,125,173,263,272,274,291

3 样品谱图

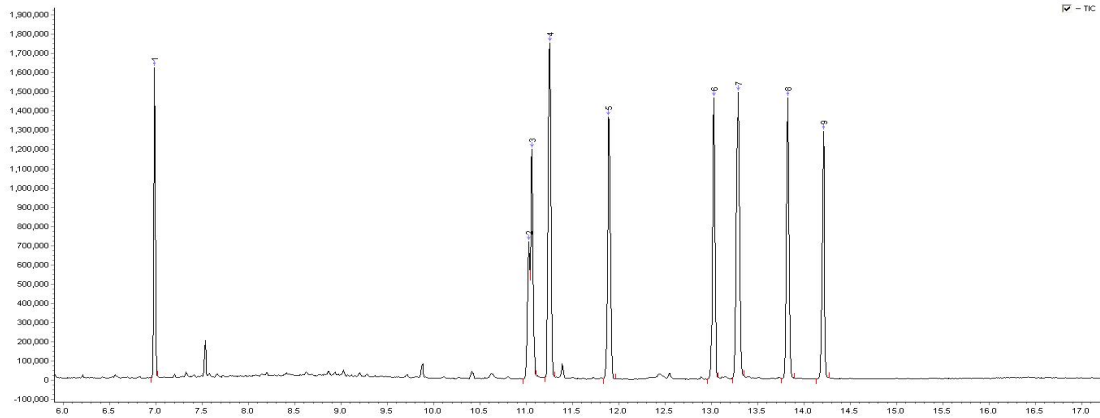


图 1 9 种农药混标全扫描总离子流图

表 1 9 种农药定量离子、保留时间等相关信息

峰号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	分子式	CAS 号	定性离子	定量离子
1	敌敌畏	Phosphoric acid, 2,2-dichlorovinyl dimethyl ester	6.98	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	62-73-7	79,109,185	109
2	内吸磷-S	Demeton-S	11.02	C ₈ H ₁₉ O ₃ PS ₂	126-75-0	60,88,170	88
3	乐果	Dimethoate	11.07	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	60-51-5	87,93,125	125
4	阿特拉津(莠去津)	Atrazine	11.26	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	1912-24-9	173,200,215	200
5	百菌清	Tetrachloroisophthalonitrile	11.89	C ₈ Cl ₄ N ₂	1897-45-6	264,266,268	266
6	甲基对硫磷	Methyl parathion	13.02	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	298-00-0	109,125,263,	109,263
7	七氯	Heptachlor	13.29	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	100,272,274	100
8	马拉硫磷	Malathion	13.82	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	121-75-5	93,125,173	173
9	对硫磷	Parathion	14.21	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	56-38-2	97,109,291	97

4 标准曲线

以相应特征离子峰面积为横坐标，相应的浓度为纵坐标绘制标准曲线。

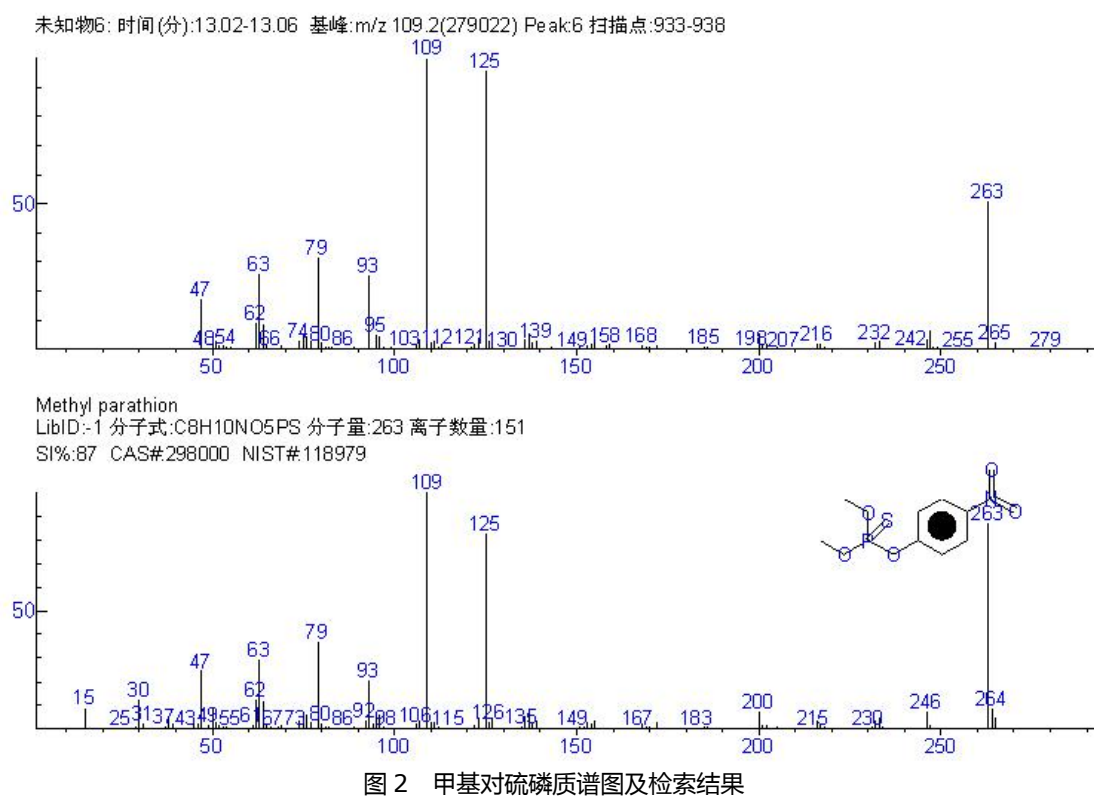
表 2 9 种有机磷等农药标准曲线及相关系数

序号	化合物名称	保留时间/min	标准曲线	定量离子
1	敌敌畏	6.98	$y=0.000003x+0.01612$	109
2	内吸磷-S	11.02	$y=0.000027x-0.004048$	88
3	乐果	11.07	$y=0.000026x-0.055352$	125
4	阿特拉津	11.26	$y=0.000005x - 0.236885$	200
5	百菌清	11.89	$y=0.000003x - 0.026565$	266
6	甲基对硫磷	13.02	$y=0.000016x+0.050275$	263
7	七氯	13.29	$y=0.000009x+0.011632$	100
8	马拉硫磷	13.82	$y=0.000027x-0.419781$	173
9	对硫磷	14.21	$y=0.000011x+0.064001$	97

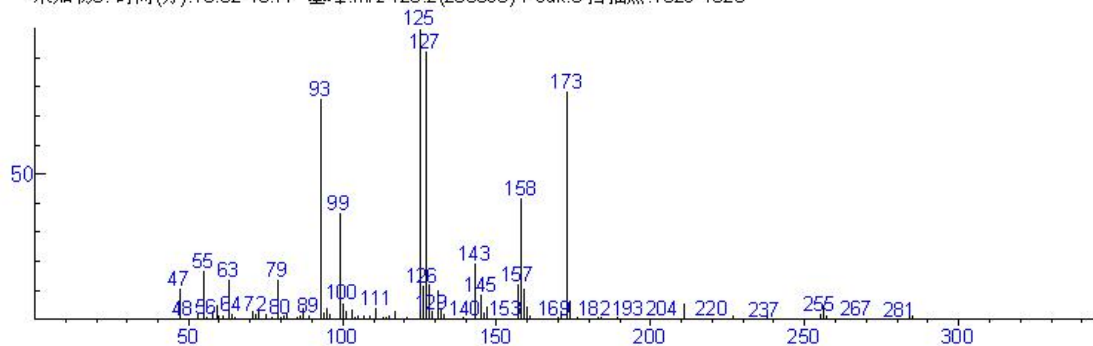
表 3 水样检测结果

序号	化合物名称	保留时间/min	定量离子	水样 1	水样 2
1	敌敌畏	6.98	109	ND	ND
2	内吸磷-S	11.02	88	ND	ND
3	乐果	11.07	125	ND	ND
4	阿特拉津	11.26	200	ND	ND
5	百菌清	11.89	266	ND	ND
6	甲基对硫磷	13.02	263	ND	ND
7	七氯	13.29	100	ND	ND
8	马拉硫磷	13.82	173	ND	ND
9	对硫磷	14.21	97	ND	ND

注：ND 表示未检出



未知物8: 时间(分):13.82-13.77 基峰:m/z 125.2(206398) Peak:8 扫描点:1029-1023



Malathion
LibID:-1 分子式:C10H19O6PS2 分子量:330 离子数量:187
SI%:92 CAS#121755 NIST#289459

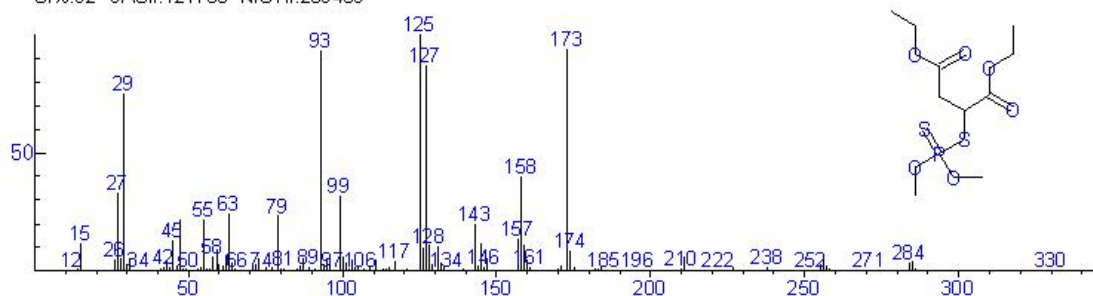


图3 马拉硫磷质谱图及检索结果

5 结果与讨论

建立了饮用水中有机磷及其他等 9 种农药的气质联用检测方法；采用 DB-5MS 毛细管柱对各组分进行分离，大部分组分可以完全分开，只有内吸磷和乐果色谱峰分不开，可以提取二者的特征离子的质量色谱图分别进行定量，或者采取内吸磷和乐果不同时进行测定，就不存在峰分不开的问题了。NIST 标准谱库检索进行定性，外标法定量；实验结果表明，国产气质联用仪 GC-MS3100 可以满足此方面的检测要求。