

固相萃取-气相色谱/质谱联用测定环境水中噻唑硫磷农药残留

朱 静, 周 欣, 付春梅, 刘三康, 李章万

(四川大学华西药学院, 四川 成都 610041)

摘要 :建立了对环境水中噻唑硫磷农药残留进行检测的离线固相萃取-气相色谱/质谱联用(SPE-GC/MS)的方法。固相萃取采用 C₁₈ 柱,用甲醇洗脱;GC/MS 采用选择离子监测模式。该方法具有较高的灵敏度和选择性,对环境水中噻唑硫磷的最低检测质量浓度为 56.4 ng/L(S/N = 3);在 0.282 ~ 141 μg/L 时,响应值与样品浓度呈良好的线性关系,加样回收率大于 85.5%,相对标准偏差(RSD)小于 4.42%。方法操作简便、快速,可用于施用噻唑硫磷后环境水中痕量农药的监测。

关键词 :固相萃取 ;气相色谱 ;质谱 ;农药残留 ;噻唑硫磷

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2004)06-0655-03

Monitoring of the Residue of Fosthiazate in Water Samples Using Solid-Phase Extraction Coupled with Gas Chromatography/Mass Spectrometry

ZHU Jing , ZHOU Xin , FU Chunmei , LIU Sankang , LI Zhangwan

(West China School of Pharmacy , Sichuan University , Chengdu 610041 , China)

Abstract : Solid-phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was used to determine the fosthiazate residue in water samples. The water samples were first filtered through cellulose filters (0.45 μm pore size). A 100 mL volume of filtered water , in which 1 mL of methanol has been added , was then passed through a pre-conditioned 3 cm C₁₈ cartridge at a flow-rate of 1.5 mL/min. Elution was performed by 1 mL of methanol. The eluant was finally dried under reduced pressure for solvent evaporation. The volume was quantitatively adjusted to 0.5 mL with methanol. The analysis was carried out on GC/MS. The mass spectrometer was operated in selected ion monitoring (SIM) mode. According to mass spectrum of fosthiazate , three selected ions at *m/z* of 126 , 195 , 283 , respectively , were monitored for identification and quantification. High sensitivity and selectivity were achieved by using this method. The limit of detection for fosthiazate in water samples was determined to be 56.4 ng/L. The linearity was demonstrated over a wide range of concentrations covering from 0.282 to 141 μg/L . The recoveries were more than 85.5% and the relative standard deviations for the overall procedure were less than 4.42% . The fosthiazate residue was detected in the water samples from a pool near cropland where fosthiazate was used. The results demonstrate the suitability of the SPE-GC/MS approach for the analysis of fosthiazate in water.

Key words : solid-phase extraction ; gas chromatography ; mass spectrometry ; pesticide residue ; fosthiazate

噻唑硫磷(fosthiazate ,化学名称为 *O*-乙基-*S*-仲丁基-(2-氧代-3-噻唑烷基)硫代磷酸酯)是一种新型、高效的有机磷农药,它通过抑制靶标害物的乙酰胆碱酯酶而起到良好的杀虫作用,尤其对各种线虫具有良好的杀灭活性^[1,2],具有中等毒性。25 ℃ 时,在碱性(pH 9.0)、中性和酸性(pH 5.0)条件下

其半衰期分别为 3.79 和 123 d。由于其在酸性和中性条件下的半衰期较长,不易降解与代谢,易于残存在环境、水果及蔬菜中,因而会对人体产生危害。

近年来,气相色谱/质谱(GC/MS)成为农药残留测定方面使用较多的技术^[3-5]。而作为样品前处理的方法,固相萃取(SPE)在提取和富集农药及其

分解产物方面的应用也较多^[6-8],尤其适合于从水中分离微量有机物。目前,对噻唑硫磷农药残留进行分析的方法国内外还未见报道。为检测噻唑硫磷在环境中的残留,需要建立一种选择性强、分辨率高和检测限低的分析方法。考虑到噻唑硫磷在水中有一定的溶解度(9.85 g/L),建立了检测环境中噻唑硫磷的 SPE-GC/MS 分析方法,并对测定参数进行了筛选、优化,获得了较高的灵敏度,方法的准确度和精密度等测定结果符合一般分析的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

美国 HP5973 气相色谱/质谱联用仪,HP 化学工作站。日本岛津 LC-6A 高压溶剂输送泵。固相萃取柱:自制,柱规格为 3 cm × 4.6 mm i. d., C₁₈ 填料(天津化学试剂二厂)。噻唑硫磷对照品为自制精制品(纯度大于 99.7%);甲醇为色谱纯,水为超纯水。

1.2 分析条件

色谱条件 30 m × 0.25 mm i. d. HP-5 (5% - 苯基取代聚硅氧烷)毛细管柱,进样口温度 250 °C,不分流进样 1 μL,载气为高纯 He,流速 0.7 mL/min,色谱柱温为 220 °C。

质谱条件:连接杆温度 280 °C,电离方式为电子轰击(EI),电离电压 70 eV,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,倍增电压 1 329 V,溶剂延迟时间 2.5 min,离子扫描范围为 40 ~ 450 u,选择离子监测模式,监测离子 m/z 为 126, 195, 283。

1.3 实验方法

取环境水样 100 mL,经纤维素滤膜(孔径 0.45 μm)过滤后,加入 1 mL 甲醇,使其以 1.5 mL/min 的流速通过预先处理过的 C₁₈ 固相萃取柱(萃取柱的活化:先通过 10 mL 甲醇,再用 15 mL 水进行冲洗)。用 1 mL 甲醇对保留在柱上的样品进行洗脱,洗脱流速 0.5 mL/min。将洗脱液收集至刻度试管中,减压挥去部分溶剂,用甲醇定容至 0.5 mL,摇匀,准确吸取该溶液 1 μL 进行 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 SPE 条件的优化

该实验方法对噻唑硫磷的检测限随水样量的增多而降低。增加水样的量可降低检测限,但过柱水样的量又与提取回收率及分析时间紧密^[9,10]。为了使大体积的水样快速地通过固相萃取柱,缩短分析时间,同时得到较高的萃取回收率,对 SPE 的条件进行了筛选、优化。

2.1.1 柱参数的确定 噻唑硫磷为弱极性化合物,故选用 C₁₈ 作为柱填料,填料的粒度、用量根据样品的回收率来确定。取 100 mL 噻唑硫磷加标水样,质量浓度为 0.5 mg/L,以 1.5 mL/min 的流速依次通过用粒径为 5 和 10 μm 填料填充的 1 cm × 4.6 mm i. d. 固相柱,以及粒径为 5, 10, 25 ~ 40 μm 填料填充的 3 cm × 4.6 mm i. d. 固相柱,用甲醇洗脱后,进样分析,各自的萃取回收率如表 1 所示。

表 1 噻唑硫磷在不同固相萃取柱上的回收率

Table 1 Recoveries of fosthiazate on different SPE cartridges

Column dimension	Particle size/μm	Recovery/%
1 cm × 4.6 mm i. d.	10	59.6
	5	78.7
3 cm × 4.6 mm i. d.	25 - 40	85.6
	10	97.7
	5	100.3

从表 1 可看出,当柱长为 3 cm、使用粒度较小的填料时,水样中噻唑硫磷流失少,萃取回收率高。但粒度过细,如 5 μm 填料,柱压增高,样品流速受限,分析时间延长,因此选用粒径为 10 μm、规格为 3 cm × 4.6 mm i. d. 的固相柱。

2.1.2 水样流速的选择 在保证一定的回收率的前提下,水样的流速越快,则整个分析时间越短。但在实验中发现,当水样流速增大到 1.5 mL/min 以上后,柱压过高,因此水样的流速定为 1.5 mL/min。

2.1.3 洗脱液(甲醇)用量的选择 水样在柱上富集后,用 2 mL 甲醇进行洗脱,将洗脱液分段收集,每 0.1 mL 为一段,分别测定噻唑硫磷的含量(见图 1)。结果表明在前几段流出液(0 ~ 0.8 mL)中可检出噻唑硫磷,其后各段均无噻唑硫磷。因此用 1 mL 甲醇能将被测组分从萃取柱上完全洗脱下来。

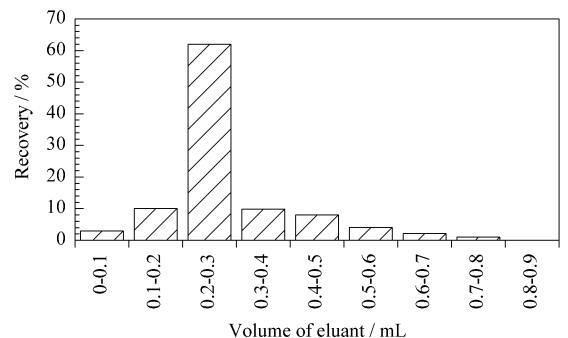


图 1 洗脱液不同体积段中噻唑硫磷的回收率

Fig. 1 Recoveries of fosthiazate in different parts of eluant

2.2 质谱方法的设定

取噻唑硫磷标准溶液进行 GC/MS 全扫描分析,其总离子流色谱图见图 2,质谱图见图 3。由图 3 可知,噻唑硫磷的分子离子峰为 m/z 283,基峰为 m/z 195,特征碎片峰分别为 m/z 126, 139, 166。

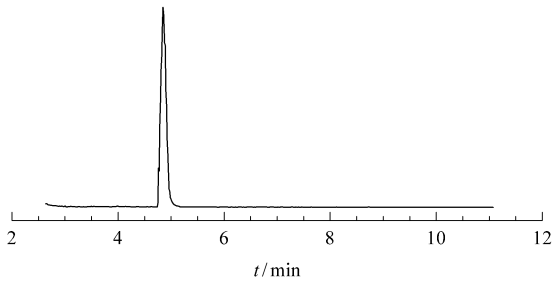


图 2 噻唑硫磷的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of fosthiazate

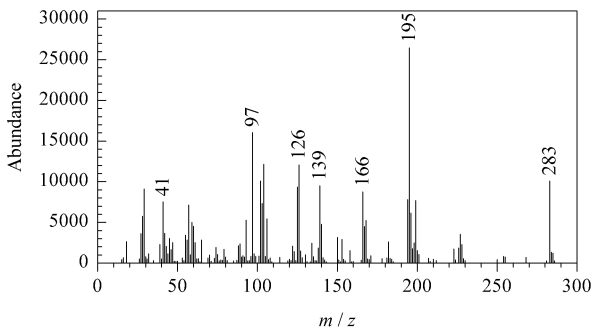


图 3 噻唑硫磷的质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of fosthiazate

为了增加检测灵敏度,决定采用 MS 的选择离子监测方式。根据噻唑硫磷的质谱图,选择丰度大且具有特征性的 m/z 126, 195, 283 作为监测离子,获得了较低检测限。与噻唑硫磷有着部分类似结构的有机磷农药,如多虫清、克线丹、灭克磷、速杀硫磷等,其质谱图中虽存在 m/z 126 的碎片离子,但上述农药的结构中均不含有噻唑环,因此无 m/z 283(噻唑硫磷分子离子)和 m/z 195 离子产生;又由于 GC 具有高的分离效能,噻唑硫磷的沸点、极性与上述农药存在着明显的差异,它们在色谱柱上的保留行为不同,因而,以 m/z 283, 195, 126 为监测离子,不会引入其他农药的干扰。

2.3 方法的线性与灵敏度

配制 0.282, 0.564, 1.41, 5.64, 14.1, 56.4, 141 $\mu\text{g/L}$ 系列质量浓度的噻唑硫磷水溶液,按“1.3”节方法操作,准确吸取标准溶液 1 μL 进样,每一个浓度进样 3 次。以峰面积(Y)对噻唑硫磷的质量浓度(X , $\mu\text{g/L}$)进行线性回归,得线性方程 $Y = 2.0496 \times 10^4 X - 4129.4$, $r^2 = 0.996$,表明在 0.282 ~ 141 $\mu\text{g/L}$ 时呈现良好的线性。

方法的灵敏度以 3 倍信噪比进行测定,通过实验,环境水中噻唑硫磷的最低检测限为 56.4 ng/L 。

2.4 回收率和精密度

量取空白水样 100 mL,分别加入不同量的噻唑硫磷标准溶液,使其成 3 个不同的浓度水平,依次为

0.564, 5.64, 56.4 $\mu\text{g/L}$ 通过 C_{18} 柱富集后,用甲醇洗脱,减压挥去部分溶剂后,用甲醇定容至 0.5 mL,准确吸取 1 μL 进样,根据标准曲线进行计算,测定回收率,结果见表 2。

表 2 回收率测定结果

Table 2 The results of recovery test

Added/ng	Found/ng	Recovery/%	RSD/%
	50.5	89.5	
56.4	52.6	93.3	4.42
	48.2	85.5	
	54.0	95.7	
564	510	90.4	2.85
	528	93.6	
	5505	97.6	
5640	5458	96.8	1.14
	5584	99.0	

2.5 基质的影响

取空白水样,按“1.3”节实验方法进行操作,经 GC/MS 分析,在噻唑硫磷的出峰时间处无干扰峰,说明基质对样品的检测无干扰。

2.6 实际水样的测定

在施用噻唑硫磷的农田附近的水塘中,分别于雨后的 0, 7, 14 d 取其水样在上述条件下进行分析测定,测得噻唑硫磷的质量浓度依次为 0.512, 0.243 和 0.072 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

该法实验操作简单、快速,方法的精密度、准确度满足分析的要求,可用于施用噻唑硫磷后环境水中痕量噻唑硫磷的监测,同时也为施用该药的土壤、水果及蔬菜中的农药残留监测提供了可以借鉴的分析方法。

参考文献:

- [1] Pullen M P, Fortnum B A. J Nematol, 1999, 31(4S): 694
- [2] Woods S R, Haydock P P J, Edmunds C. Ann Appl Biol, 1999, 135(1): 409
- [3] Hwang B H, Lee M R. J Chromatogr A, 2000, 898: 245
- [4] Kristenson M E, Haverkate E G J, Slooten C J, Ramos L, Vreuls R J J, Brinkman U A Th. J Chromatogr A, 2001, 917: 277
- [5] Boyd-Boland A A, Magdic S, Pawliszyn J B. Analyst, 1996, 121(7): 929
- [6] Quintana J, Martí I, Ventura F. J Chromatogr A, 2001, 938: 3
- [7] Sabik H, Jeannot R, Rondeau B. J Chromatogr A, 2000, 885: 217
- [8] Font G, Manes J, Molto J C, Pico Y. J Chromatogr, 1993, 642: 135
- [9] Marvin C H, Brindle I D, Hall D C, Chiba M. J Chromatogr, 1990, 503: 167
- [10] Goewie C E, Nielen M W F, Frei R W, Brinkman U A Th. J Chromatogr, 1984, 301: 325