

关键词

全自动固相萃取；气相色谱-质谱联用；有机磷农药

介绍

有机磷类农药因其具有高效、快速、广谱等特点，一直在农药中占有重要的位置。但随着环保意识日益增强，其暴露的问题如高残留、毒性强等也引起了人们的高度重视。部分非持久有机磷类农药在某些环境条件下也会有较长的残留期，并在动物体内产生蓄积。如马拉硫磷对水生生物属高毒农药，对人免疫功能也具有一定的毒性作用，已成为水环境中重要的监测项目。因此检测水中的有机磷农药残留具有重要意义。

本文参考《CJ/T 141-2018 城镇供水水质标准检验方法》采用睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪对水中有机磷农药进行富集，实现了水中痕量有机磷农药的检测。在 $1.0 \mu\text{g/L}$ 加标水平下，样品回收率在70.5-115.0%之间，RSD值小于10%，表明该方法能满足生活引用水、地表水和地下水有机磷农药残留检测。

1. 仪器与耗材

仪器和耗材

睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪；
 睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪；
 睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站；
 GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪；
 HLB 固相萃取柱 (RayCure, 500mg/6mL, 货号: RC-204-36477)；
 气相色谱柱: HP-5MS 气相色谱柱 (30m×0.25mm×0.25 μm)

试剂

甲醇 (HPLC)；乙酸乙酯 (HPLC)；超纯水

2. 样品前处理

标准曲线配制

使用睿科 Auto Prep 200 全自动液体处理工作站实现标准品的全自动化配制, 可将购买的混合标液 (100mg/L) 通过工作站的稀释模式, 配制成浓

度为 1mg/L 的工作中间液, 通过程序设置, 吸取该工作液, 配制一条浓度分别为 1.0 μg/L, 5.0 μg/L, 10.0 μg/L, 50 μg/L 和 100 μg/L 的标准工作曲线。

固相萃取条件

全自动固相萃取仪	睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪
固相萃取柱	HLB (RayCure, 500mg/6mL)
活化	乙酸乙酯、甲醇、水
淋洗	水
洗脱	乙酸乙酯



睿科 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

样品富集与净化

取 1000mL 水样, 调节 pH<2, 加入 10mL 甲醇助溶, 振荡混匀。活化: 固相萃取小柱分别用 5mL 乙酸乙酯、5mL 甲醇和 10mL 水以 5mL/min 速度活化。上样: 以 10mL/min 的速度上样 1000 mL。淋

洗: 10mL 水以 10mL /min 速度淋洗柱子。吹干: 调节氮气压力为 25psi, 时间为 30min, 吹干小柱中残留的水分。洗脱: 用 10mL 乙酸乙酯分两次以 1mL/min 速度洗脱, 收集洗脱液。详细步骤见图-1。

命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
活化	乙酸乙酯	有机废液	5	5	1.6
活化	甲醇	有机废液	5	5	1.4
活化	水	废水	5	10	2.6
大体积上样		废水	10	1020	153.3
淋洗	水	废水	10	10	1.6
气推		废水	80	20	1.6
吹干					30
清洗注射泵	甲醇		40	3	0.5
清洗注射泵	乙酸乙酯		40	5	0.7
洗脱	乙酸乙酯	收集	1	5	5.6
暂停					5
洗脱	乙酸乙酯	收集	1	5	5.6
气推		收集	1	3	3.5
气推		收集	60	10	1
结束					

图-1 Fotector Plus 水中有机磷农药固相萃取方法

浓缩

用睿科 EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪在 40° C 的条件下将洗脱液浓缩至约 0.5mL，用乙酸

乙酯定容至 1mL，转移至进样小瓶上机检测。

3. 检测条件

气相色谱-质谱联用条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析，SIM 选择离子模式进行定量分析，选择离子见表-1。

接口(传输线)温度 280℃，质量分析器温度 150℃，溶剂延迟时间 3min。

GC-MS 检测条件：进样口温度 280℃，不分流进样，进样量 1.0 μL；载气为高纯氢气，恒压模式；电子轰击电离源 (EI)，离子源温度 230℃，

GC 程序升温程序：初始温度 50℃，保持 2 min；以 10℃/min 速度升温至 150℃，保持 2min；以 20℃/min 速度升温至 280℃保持 5min。

表-1 12 种有机磷农药的定量离子和定性离子

编号	化合物名称	保留时间(min)	目标离子	辅助离子
1	敌敌畏	7.389	109	185、220
2	内吸磷	10.43	88	170
3	甲拌磷	11.38	75	121、97
4	乐果	11.80	87	125

5	稻瘟净	13.27	91	204
6	甲基对硫磷	14.01	263	125
7	杀螟松	14.80	277	260
8	马拉硫磷	15.11	173	125
9	毒死蜱	15.45	197	314
10	对硫磷	15.47	291	109
11	水胺硫磷	15.65	134	289
12	丙溴磷	18.35	337	373

色谱图

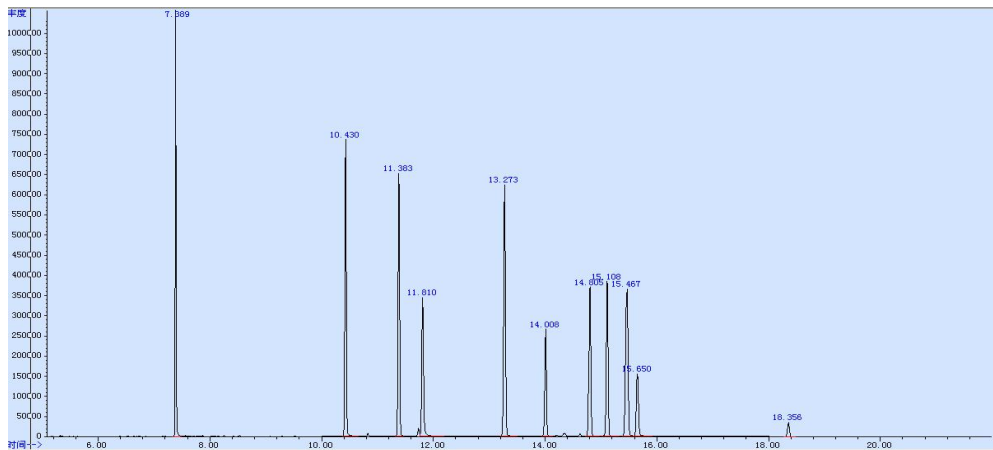


图-2 12种有机磷类农药的总离子流图(100 μg/L)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率，本实验向纯净水(1000mL)中加入有机磷类农药混标(100 μg/L, 10 μL)进行加标回收验证(n=3)，实验结果如表-2所

示。有机磷农药的回收率在70%-115%之间，相对标准偏差小于10%，满足标准对加标回收率的要求。

表-2 有机磷农药的加标回收率及RSD值(1.0 μg/L)

编号	化合物名称	R ₁ (%)	R ₂ (%)	R ₃ (%)	Avg (%)	RSD (%)
1	敌敌畏	76.70	75.53	70.85	74.36	4.16
2	内吸磷	71.32	70.23	72.30	71.28	1.45
3	甲拌磷	72.43	79.34	71.67	74.48	5.67
4	乐果	71.33	70.66	76.34	72.78	4.27
5	稻瘟净	82.54	87.78	84.87	85.06	3.09
6	甲基对硫磷	102.84	110.75	96.67	103.42	6.82
7	杀螟松	104.73	98.65	90.45	97.94	7.31
8	马拉硫磷	86.76	80.56	92.67	86.66	6.99
9	毒死蜱	98.38	87.97	90.45	92.27	5.89
10	对硫磷	102.25	105.35	109.35	105.65	3.37

11	水胺硫磷	88.13	94.50	93.67	92.10	3.76
12	丙溴磷	86.43	84.45	80.45	83.78	3.64

5. 结果与讨论

低浓度的有机磷农药如内吸磷、甲拌磷、敌敌畏、乐果比较不稳定，样品制备后需要立即检测。

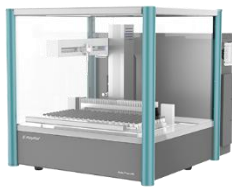
气相色谱的衬管会吸附敌敌畏、甲拌磷、乐果，需要使用超高惰性衬管且不能有玻璃毛。

6. 总结

标准曲线的配制使用睿科 AP 200 全自动液体样品处理工作站，可实现混标制备、标准曲线制备、样品添加和分液等液体样品处理功能，全程无需人员值守。

本实验采用睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪取得了优异的回收率和RSD结果，主要

是因为睿科Fotector Plus高通量全自动固相萃取仪采用精密的注射泵来控制活化和洗脱的体积，前处理过程直接替代手动操作，完全的自动化无人值守，同时搭配睿科Auto EVA 80高通量全自动平行浓缩仪进行浓缩，准确性和平行性均满足实验要求。



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年8月版