

## GC-NCI-MS 分析粮谷中多类农药残留\*

罗发美<sup>1,2</sup>, 周金玉<sup>1</sup>, 张承聪<sup>2</sup>, 马莉莉<sup>1,2</sup>, 吴晓波<sup>1</sup>, 屈天尧<sup>1</sup>, 朱小江<sup>1</sup>, 杨虹<sup>1</sup>

(1. 云南省农药检定所, 云南昆明 650034; 2. 云南大学 云南昆明 650091)

**摘要:**建立了粮谷中 14 种农药残留(9 种有机氯、3 种拟除虫菊酯和 2 种含氯有机氮)气相色谱-负化学源-质谱(GC-NCI-MS)的分析方法, 试样样品用 V(正己烷): V(丙酮) = 1:1 超声波提取, 硅镁吸附剂净化, 采用 GC-NCI-MS 选择离子扫描方式检测. 结果表明, 该方法准确、快速、选择性好、抗干扰能力强, 14 种农药的方法最低检出限: 0.01~0.18  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 平均添加回收率在 75.2%~109.7% 之间, 变异系数都小于 10%, 并成功应用于大米、面粉试样中痕量农药残留分析.

**关键词:**负化学源; 粮谷; 农药残留

**中图分类号:** O 657.63    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0258-7971(2008)06-0614-06

有机氯和拟除虫菊酯类农药残留通常采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)<sup>[1,2]</sup>、气相色谱-电子轰击电离源-质谱(GC-EI-MS)<sup>[3,4]</sup>分析, 但两种方法都存在一定的局限性. GC-ECD 虽然简单、快速、灵敏度高, 但仅根据气相色谱所提供的保留时间从复杂基质中对多种农药进行定性分析是非常困难的, 也是不可靠的<sup>[5]</sup>, 且对溶剂有一定的限制; GC-EI-MS 采用选择离子扫描方式, 能满足农药残留分析的要求, 获取的物质信息丰富, 但 EI-MS 易受试样基体的干扰而降低方法的灵敏度和增大方法的最低检出限.

负化学离子源(Negative chemical ionization, NCI)被称为“软电离源”, 对含电负性原子的化合物具有较高灵敏度, 再采用选择离子扫描方式, 针对目标化合物进行选择扫描, 大大地提高了方法的灵敏度, 是分析该类痕量农药残留的特征分析方法. 国内外学者已将气相色谱-负化学源-质谱法(GC-NCI-MS)技术应用于多氯联苯、卤代烃、有机氯和有机磷等农药目标物的分析<sup>[6,7]</sup>, 证明了在分析电负性目标物方面, GC-NCI-MS 是比 GC-ECD 和 GC-EI-MS 更有优势的分析方法. 国内在 GC-NCI-MS 方面的研究开展较晚, 只是

针对水果、蔬菜、茶叶中的有机氯、拟除虫菊酯类农药残留进行研究<sup>[8~10]</sup>. 本文用 GC-NCI-MS-SIM 检测了大米、面粉中有机氯、拟除虫菊酯、含氯有机氮 3 类农药残留, 优化了各种仪器参数和实验条件, 考察了方法的线性范围、添加回收率、最低检出限及变异系数等.

## 1 实验部分

**1.1 仪器与试剂** 日本岛津 GCMS-QP-2010 气相色谱-质谱仪, 其中包括 AOC-20i 自动进样器, WBI-2010 进样口, 岛津四极杆质量分析器, GCMS solution 工作软件; 分析柱: Rtx-50(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ ), BUCHI R II 型旋转蒸发器, 北京医疗仪器修理厂离心机, 天津奥特赛恩斯 AS3120 型超声波清洗器, 梅特勒-托利多 AB104-S 分析天平.

农药标准品(百菌清、烯唑醇、三唑酮、溴氰菊酯、 $\alpha$ -六六六、 $\beta$ -六六六、 $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、P,P-DDD、O,P-DDT、P,P-DDT、P,P-DDE、甲氰菊酯、氰戊菊酯)来自国家农药质量监督检验中心. 硅镁吸附剂 0.172~0.301 mm(上海化学试剂厂), 650  $^{\circ}\text{C}$  灼烧 4 h, 用前 140  $^{\circ}\text{C}$  烘 3 h, 备用. 无

\* 收稿日期: 2008-04-24

基金项目: 云南省农药检定所农药分析方法研究课题.

作者简介: 罗发美(1982- ), 女, 云南人, 硕士生, 主要从事现代仪器分离分析方面的研究.

通讯作者: 张承聪(1952- ), 男, 云南人, 副教授, 主要从事仪器分离分析方面的研究, E-mail: zcc1952168@yahoo.com.cn.

水硫酸钠(分析纯)650℃灼烧4h,干燥,备用.丙酮(分析纯、重蒸)、正己烷(色谱纯).

**1.2 溶液的配制** 分别准确称取50mg(精确到0.1mg)的农药标准品,至50mL容量瓶中,用丙酮定容,得到1mg/mL农药单标标准溶液,各取10 $\mu$ L单标溶液到10mL的容量瓶中,得到1mg/L的混合标准溶液,再取10 $\mu$ L单标溶液到5mL的容量瓶中,得到2 $\mu$ g/L的混合标准溶液.

分别准确取5,25,50,125,250 $\mu$ L的1mg/L单标标准溶液到5mL的容量瓶中,得到质量浓度分别是1,5,10,25,50 $\mu$ g/L混合标准溶液.

### 1.3 样品前处理

**1.3.1 提取** 称取过0.441mm的试样样品5.0g(精确到0.01g)于100mL玻璃离心管中,加入3.0g无水硫酸钠,40.0mL V(正己烷):V(丙酮)=1:1混合提取溶剂,超声提取20min,离心5min(3000r/min),将上层清液转入250mL的圆底烧瓶中,再次向离心管中加入40.0mL混合提取溶剂超声提取,将2次的提取液合并于250mL圆底烧瓶中,旋转蒸发仪(40℃)浓缩近干,用V(正己烷):V(乙酸乙酯)=4:1定容至5mL.

**1.3.2 净化** 在层析柱(40cm $\times$ 2.0cm)中依次装入2cm高无水硫酸钠,5.0g硅镁吸附剂,2cm高无水硫酸钠,先用10mL正己烷预淋洗层析柱,再将浓缩的提取液转移至层析柱内,然后用100

mLV(正己烷):V(乙酸乙酯)=4:1淋洗,洗脱结束后,将洗脱液置于旋转蒸发仪中(40℃)浓缩近干,用丙酮定容至1mL,用0.45 $\mu$ m的过滤器过滤,供下一步仪器分析.

**1.4 色谱条件** 经优化的GC-NCI-MS-SIM条件:色谱柱Rtx-50(30m $\times$  $\Phi$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m),载气He,柱流量:1.6mL/min,分流比:10:1,进样口:280℃,柱温:100℃ $\sim$ 15℃/min $\sim$ 200℃(0.1min) $\sim$ 5℃/min $\sim$ 265℃ $\sim$ 25℃/min $\sim$ 300℃(6.0min),进样量:1 $\mu$ L.电离方式:NCI,反应气:CH<sub>4</sub>,离子源温度为:200℃,接口温度为:230℃,检测器增益方式,相对值:0.2kV,扫描间隔:0.2s,离子检测模式:选择离子扫描(SIM),整个分析过程分为6个时间段,每个时间段扫描1~6个农药,每种农药选择1个定量离子、2个定性离子.

## 2 结果及讨论

**2.1 特征离子的选择** 特征离子的选择主要考虑提高灵敏度和降低干扰2个方面,实验采用保留时间、特征离子相对丰度比定性,用定量离子的峰面积外标法定量,当未知化合物与农药标准品保留时间偏差小于10s,同时二者的参考离子丰度比小于30%时,可对未知化合物加以确证.分析农药的保留时间、分组设定时间、定量离子、参考离子见表1,实验表明,所选定的特征离子都没有受到试样基体的干扰.

表1 14种农药的定量离子和参考离子

Tab.1 The quantitative ions and reference ions of 14 pesticides

名称	保留时间/min	分组设定 时间/min	定量离子	参考离子	
				I	II
$\alpha$ -BHC	8.89	5.0~12.5	71	35	255
$\gamma$ -BHC	9.87	5.0~12.5	35	71	255
$\beta$ -BHC	10.47	5.0~12.5	35	71	255
$\delta$ -BHC	11.15	5.0~12.5	71	35	255
百菌清	11.55	5.0~12.5	266	264	268
三唑酮	12.28	5.0~12.5	127	166	129
P,P-DDE	14.96	12.5~16.0	35	37	34
烯唑醇	16.55	16.0~19.0	289	291	290
P,P-DDD	16.77	16.0~19.0	35	37	71
O,P-DDT	16.90	16.0~19.0	35	37	71
P,P-DDT	17.84	16.0~19.0	35	37	71
甲氰菊酯	19.69	19.0~22.5	141	142	143
氰戊菊酯	24.84,25.25	22.5~26.0	211	213	212
溴氰菊酯	26.84	26.0~27.0	79	137	297

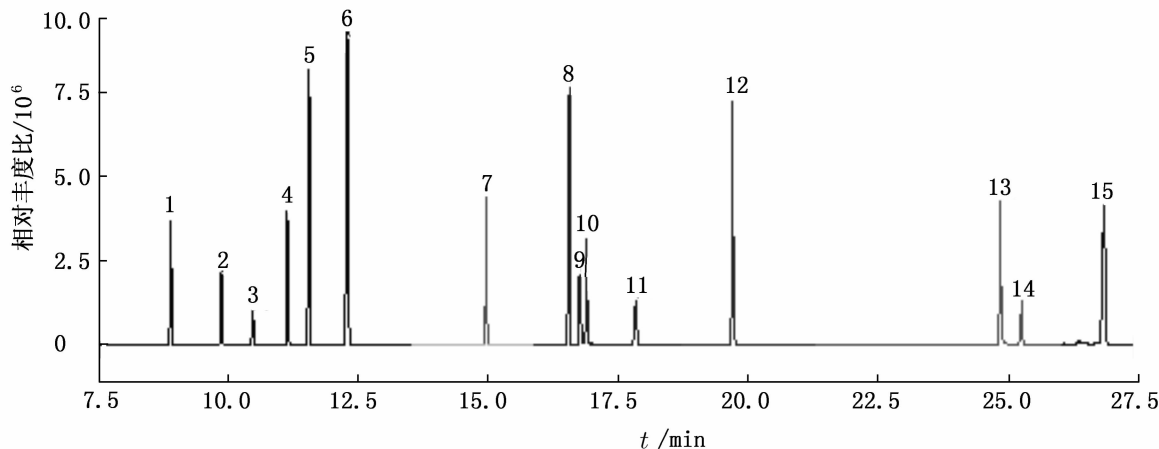
## 2.2 线性范围、标准曲线方程、相关系数与方法的最低检出限

将 1.2 中的不同质量浓度的混合标准溶液,按 1.4 的色谱条件,采集 GC-NCI-MS-SIM 的 MC 图,在 1~50  $\mu\text{g/L}$  线性范围内,标准曲线方程及相关系数见表 2,其中标准曲线方程中  $Y$  为质量色谱图中定量离子峰面积, $\rho$  为农药的质量浓度。

方法的最低检出限按取样量:5.0 g,定容体积:1.0 mL,进样量:1.0  $\mu\text{L}$ , $S/N \geq 3$ ,噪音由仪器噪音和试样基体的空白噪音组成,14 种农药的最低检出限见表 2.14 种混合农药的标准溶液的 MC 图见图 1 和面粉空白试样中添加 0.8 mg/kg 的农

药混合标准溶液的 MC 图见图 2,从图 1、2 可以看出,在 GC-NCI-MS-SIM 扫描方式下,试样基体的干扰噪音很小,表明方法的选择性较好,抗干扰能力较强。

**2.3 添加回收率与精密度** 在空白试样大米、面粉中添加质量浓度为 0.8,2 mg/kg 的 14 种农药,经 1.3 的前处理方法后,采集谱图.每个质量浓度水平平行测定 5 次,每个质量浓度水平做一个基质加标,每批样品做一个空白,回收率为样品加标回收平行测定 5 次的平均值,精密度以样本数为 5 的相对标准偏差表示,添加回收率及精密度结果见表 3.



色谱峰:1: $\alpha$ -BHC;2: $\gamma$ -BHC;3: $\beta$ -BHC;4: $\delta$ -BHC;5:百菌清;6:三唑酮;7:P,P-DDE;8:烯唑醇;9:P,P-DDD;10:O,P-DDT;11:P,P-DDT;12:甲氧菊酯;13:氰戊菊酯 I;14:氰戊菊酯 II;15:溴氰菊酯(下图同)

图 1 14 种农药混合标准溶液的 MC 图

Fig.1 The TIC of mixed standard solution of 14 pesticides

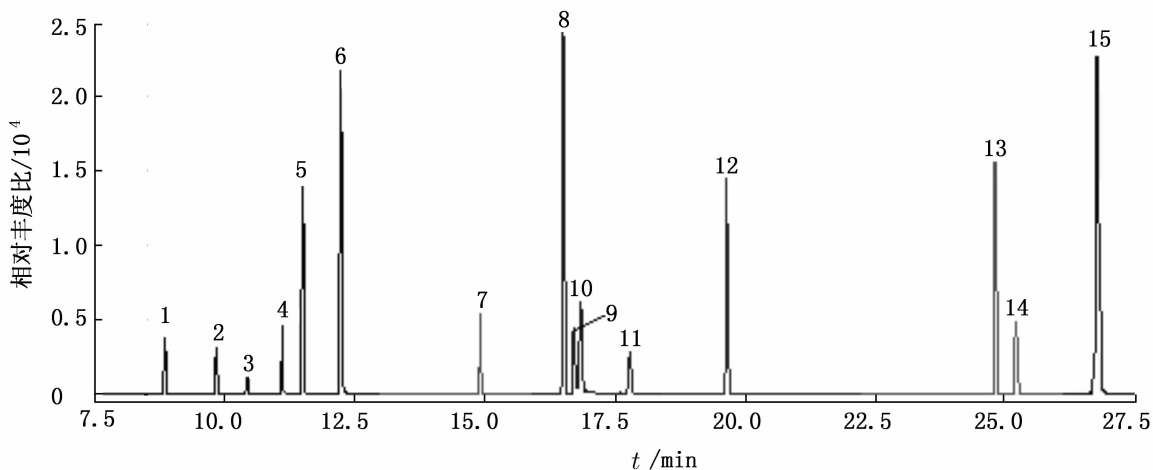


图 2 面粉空白试样添加 0.8 mg/kg 的农药混合标准溶液的 MC 图

Fig.2 The TIC of blank flour extract spiked with 0.8 mg/kg standards

表2 标准曲线方程、相关系数及方法的最低检出限

Tab.2 The regression equation, correlation coefficient and the limit of detection of the method

名称	标准曲线方程	相关系数	最低检出限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
$\alpha$ -BHC	$Y = 44\ 040\rho - 1\ 168.1$	0.999 2	0.02
$\gamma$ -BHC	$Y = 57\ 780\rho - 1\ 532.5$	0.999 2	0.04
$\beta$ -BHC	$Y = 4\ 385.6\rho + 2\ 419.9$	0.999 7	0.02
$\delta$ -BHC	$Y = 57\ 734\rho + 1\ 039.6$	0.999 1	0.01
百菌清	$Y = 152\ 019\rho + 69\ 847$	0.999 4	0.02
三唑酮	$Y = 126\ 125\rho + 56\ 082$	0.999 9	0.01
P,P-DDE	$Y = 53\ 143\rho + 6\ 568.4$	0.999 9	0.012
烯唑醇	$Y = 205\ 776\rho + 64\ 422$	0.999 6	0.015
P,P-DDD	$Y = 35\ 815\rho + 23\ 849$	0.999 4	0.04
O,P-DDT	$Y = 24\ 574\rho + 8\ 580.6$	0.999 0	0.02
P,P-DDT	$Y = 21\ 072\rho + 4\ 990.2$	0.999 3	0.04
甲氧菊酯	$Y = 84\ 265\rho + 27\ 385$	0.999 4	0.022
氰戊菊酯	$Y = 85\ 491\rho + 8\ 767$	0.999 7	0.044
溴氰菊酯	$Y = 4\ 385.6\rho + 2\ 419.9$	0.999 7	0.18

表3 方法的添加回收率和精密度

Tab.3 The recovery and precision of method

名称	大 米			面 粉		
	添加质量浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率/ %	变异系数/ %	添加质量浓度 $/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率/ %	变异系数/ %
$\alpha$ -BHC	0.8	102.2	3.25	0.8	109.6	0.67
	2	91.5	4.56	2	88.1	1.98
$\gamma$ -BHC	0.8	93.6	5.96	0.8	89.4	5.21
	2	100.4	2.87	2	101.2	6.42
$\beta$ -BHC	0.8	95.4	4.31	0.8	89.5	3.69
	2	109.7	3.93	2	108.4	5.65
$\delta$ -BHC	0.8	103.4	3.56	0.8	108.6	4.78
	2	91.6	4.21	2	87.1	5.13
百菌清	0.8	87.4	8.96	0.8	77.5	7.84
	2	94.1	7.47	2	85.9	8.46
三唑酮	0.8	89.4	7.82	0.8	88.7	8.13
	2	97.6	7.69	2	75.4	7.95
P,P-DDE	0.8	92.1	4.59	0.8	91.2	6.45
	2	100.6	3.64	2	104.3	5.89

(续下表)

(续表 3)

名称	大 米			面 粉		
	添加质量浓度 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/ %	变异系数/ %	添加质量浓度 /(mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/ %	变异系数/ %
烯唑醇	0.8	87.3	8.93	0.8	75.2	8.79
	2	87.5	9.87	2	86.3	7.96
P,P- DDD	0.8	88.7	6.32	0.8	100.4	6.56
	2	101.4	5.83	2	81.4	5.62
O,P- DDT	0.8	82.4	4.36	0.8	108.3	3.64
	2	101.9	5.91	2	90.4	4.17
P,P- DDT	0.8	83.5	5.43	0.8	101.3	4.91
	2	109.2	6.58	2	95.8	3.65
甲氧菊酯	0.8	94.1	7.43	0.8	81.9	6.32
	2	87.2	6.54	2	80.9	5.47
氰戊菊酯	0.8	92.3	8.94	0.8	81.2	6.52
	2	89.1	8.46	2	94.7	7.61
溴氰菊酯	0.8	78.4	8.22	0.8	82.6	9.84
	2	75.6	9.83	2	80.4	9.25

结果表明,添加回收率在 75.2%~109.7% 之间,变异系数都小于 10%,完全满足农药残留分析的要求。

**2.4 试样测定结果** 在市场上随机购买了云南米、泰国米、面粉等 3 类粮谷样品,用本实验方法检测,检测结果见表 4,其余农药均未检出。

表 4 粮谷检测结果表

Tab. 4 The detection result of grain 单位:  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 

农药名称	云南米	泰国米	面粉
$\delta$ -BHC	N.D	N.D	N.D
百菌清	0.83	0.52	0.36
三唑酮	1.84	1.26	4.54
烯唑醇	0.97	0.74	2.87

N.D:未检出

### 3 结 论

本文将 GC-NCI-MS-SIM 用于粮谷中 14 种农药残留的分析,实验表明,采用 GC-NCI-MS 分析试样中痕量甚至超痕量电负性目标物,在

方法的最低检出限、灵敏度、选择性和抗干扰能力等方面均具有较强优势,特别适合于分析含电负性原子的农药残留,是农药残留分析领域发展前景较好的方法。

### 参考文献:

- [1] 俞勇,邹图德.大米中 11 种有机氯农药残留量的同时测定[J].江西化工,2004(1):79-82.
- [2] 侯圣军,郝向洪.基质固相萃取-气相色谱电子捕获检测器同时测定大米中 12 种有机氯农药残留量[J].分析试验室,2007,5(5):115-117.
- [3] 侯圣军,陈丹丹.气相色谱/质谱-选择离子检测法同时测定大米中的 25 种持久性有机污染物[J].色谱,2005,5(5):229-233.
- [4] 张伟国,储晓刚.气相色谱-离子阱质谱-选择离子方法同时检测大米中百种农药残留[J].分析化学,2006,4(34):484-488.
- [5] Cuadros Rodriguez L, Hernandex Torres M E, Almansa Lopez E, et al. Assessment of Uncertainty in Pesticide Multiresidue Analytical Methods: Main Source and Estimation[J]. Analytical Chemica Acta, 2002, 454(2): 297-314.
- [6] BLAKE T A, ZHENG X B, AGGERHOLM T, et al,

- Determination of pentachlorophenol by negative ion chemical ionization with membrane introduction mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2002, 127:1 463-1 466.
- [7] NIESSNER G, BUCHSERGER W, ECKERSTORFER R. Multi-residue screening methods for the determination of pesticides in plants materials[J]. *J Chromatogr A*, 1999, 846:341-348.
- [8] 林竹光, 刘勇. GC-NCI-MS分析水果蔬菜中多种拟除虫菊酯农药残留[J]. *厦门大学学报:自然科学版*, 2005, 7(4):521-524.
- [9] 沈崇钰, 沈伟健. 气相色谱-负化学源质谱联用法测定菊酯类农药[J]. *分析化学*, 2006, 9(特刊):36-40.
- [10] 林竹光, 金珍. GC-NCI-MS分析茶叶中17种有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 12(26):2 218-2 222.

## Multiresidue determination in grain by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry

LUO Fa-mei<sup>1,2</sup>, ZHOU Jin-yu<sup>1</sup>, ZHANG Cheng-cong<sup>2</sup>, MA Li-li<sup>1,2</sup>,  
WU Xiao-bo<sup>1</sup>, QU Tian-yao<sup>1</sup>, ZHU Xiao-jiang<sup>1</sup>, YANG hong<sup>1</sup>  
(1. Agrichemical Examination Section of Yunnan, Kunming 650034, China;  
2. Yunnan University, Kunming 650091, China)

**Abstract:** A simultaneous determination of 14 pesticides (9 organochlorines, 3 pyrethroid and 2 organonitrogen) in grain was developed. Pesticides were extracted from sample with 1:1 hexane-acetone in an ultrasonic bath and were purified on a Florisil column, then were determined by gas chromatography with negative chemical ionization mass spectrometer, using ion monitoring mode. The method was accurate, convenient, sensitive and selective. The detection limit of the method was 0.01—0.18  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the average recoveries ranged from 75.2% to 109.7%, while the relative standard deviations were less than 10%. The analytical method was successfully applied to determine pesticides in several grain samples.

**Key words:** negative chemical ionization; grain; pesticides residue

\* \* \* \* \*

## 入编声明

本刊已与《中国学术期刊(光盘版)》、万方数字化期刊群和维普资讯网签署了光盘出版及期刊上网的协议,作者若不同意刊登在本刊上的论文制作成光盘版上网,请来稿时具体说明;若未说明者,本刊视为同意上述协议。光盘版和上网的稿费已包含在本刊支付的稿费中。

云南大学学报(自然科学版)编辑部