

GC-PCI-MS 分析蔬菜中有机磷类农药残留^{*1}马莉莉^{1,2}, 周金玉¹, 张承聪², 吴晓波¹, 屈天尧¹

(1. 云南省农药检定所, 云南昆明 650094, 2. 云南大学化学科学与工程学院, 云南昆明 650091)

摘要:建立了气相色谱-正化学电离(PCI)-质谱技术分析蔬菜中有机磷类农药残留的方法, 试样样品用乙腈超声波提取, GPC 净化, 采用 GC-PCI-MS-SIM 方式检测, 排除了杂质的干扰, 提高了分析灵敏度. 结果表明: 最低检测限为: $0.69 \sim 4.24 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 精密度的 RSD 为: $1.69\% \sim 11.01\%$; 平均回收率为: $69.5\% \sim 121.8\%$.

关键词:气相色谱-正化学电离-质谱法; 蔬菜; 农药残留

中图分类号: O 657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2010)03-0333-05

蔬菜中有机磷农药残留的分析方法通常采用气相色谱-火焰光度检测器法(GC-FPD)^[1-2]; 气相色谱-氮磷检测器法(GC-NPD)^[3-4] 和气相色谱质谱法(GC-MS)^[5-6]. FPD, NPD 这 2 种选择性检测器虽然对有机磷农药有较好的灵敏度, 但仅根据保留时间从复杂基质中对多种农药进行定性分析是比较困难的, 也是不可靠的^[7]; 气相色谱-电子轰击电离质谱法(GC-EI-MS)能对多种农药同时进行定性定量分析, 获取丰富的碎片离子信息, 但易受样品机体干扰, 从而降低了方法的灵敏度.

正化学电离源(PCI)被称为软电离源, 碎片离子少, 准分子离子峰比较强, 对分析稳定性差的化合物具有较高的选择性和灵敏度. 本文比较了 GC-PCI-MS 与 GC-EI(电子轰击)-MS, GC-NCI(负化学电离)-MS 的特点, 并应用 GC-PCI-MS-SIM 法检测了蔬菜中 9 种有机磷农药残留, 优化了实验条件, 考察了方法的线性范围、最低检出限以及变异系数等.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 日本岛津 GCMS-QP2010 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; 分析柱为 Rtx-1MS (30

$\text{m} \times \phi 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 吉尔森 GPC 系统: 配有 Biobeads S-X3 玻璃柱 ($50 \text{ cm} \times \phi 2.0 \text{ cm}$), 307 泵, 112UV 检测器, 自动馏分收集器和 Gilson 工作站; BUCHI R II 型旋转蒸发器, 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(敌敌畏、乐果、毒死蜱、久效磷)来自国家农药质检中心; 甲基对硫磷、马拉硫磷、杀螟硫磷、三唑磷、对硫磷购自 Augsbury Germany. 氯化钠(分析纯) $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 4 h, 干燥, 备用. 丙酮(分析纯)、乙腈(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、环己烷(分析纯).

1.2 溶液的配制 分别准确称取 50 mg (精确到 0.1 mg) 的农药标准品, 至 50 mL 容量瓶中, 用丙酮定容, 得到 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 农药单标标准溶液, 各取 100 μL 单标溶液到 10 mL 的容量瓶中, 得到 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液.

分别准确取 10, 25, 50, 100, 200 μL 的 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混标标准溶液到 10 mL 的容量瓶中, 得到质量浓度分别是 10, 25, 50, 100, 200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标准溶液.

1.3 样品前处理

1.3.1 采集 将市场上随机购买的甘蓝等蔬菜样品 30 份, 取不少于 1000 g 蔬菜样品, 取可食部分, 用

* 收稿日期: 2009-04-29

基金项目: 云南省农药检定所农药分析研究课题资助.

作者简介: 马莉莉(1979-), 女, 云南人, 硕士生, 主要从事农药残留分离分析方法研究.

通讯作者: 张承聪(1952-), 男, 云南人, 副教授, 主要从事现代仪器分离分析方面的研究, E-mail: smart_lilier@163.com.

干净纱布轻轻擦去样品表面的附着物,采用对角线分割法,取对角部分,将其切碎,充分混匀以备。

1.3.2 提取 准确称取 10.0 g 样品置于 100 mL 烧杯中,加入 25 mL 乙腈,超声波萃取 5 min,将萃取后的样品过滤到 100 mL 的具塞刻度量筒(量筒内放有 5 ~ 8 g 氯化钠),盖上塞子,剧烈振摇 1 min,静置 10 min,盐析后使乙腈相与水相分层。准确吸取 10.0 mL 上层乙腈相溶液,移至 10 mL 具塞刻度试管中,在 40 °C 的氮吹仪上缓慢氮气流吹动,蒸发至近干,用乙酸乙酯溶解样品并定容至 1.0 mL,待净化。

1.3.3 净化 将浓缩的样品注入到凝胶渗透色谱柱中,流动相为乙酸乙酯-环己烷(体积比为 1:1),流速为 4 mL · min⁻¹,进样量为 1.0 mL。收集第 12 ~ 25 min 流出的组分于旋蒸瓶中,蒸发至近干。用乙酸乙酯转移至 15 mL 带刻度的离心管中,氮气保护吹至低于 0.5 mL,用乙酸乙酯定容到 1 mL,待测。

1.4 色谱条件 经优化的 GC-PCI-MS-SIM 条件:色谱柱 Rtx-1MS(30 m × φ0.25 mm × 0.25 μm),载气 He,柱流量:1.6 mL · min⁻¹,不分流进样,进样口温度:280 °C,柱温:80 °C $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 220 °C $\xrightarrow{3\text{ °C/min}}$ 230 °C $\xrightarrow{25\text{ °C/min}}$ 270 °C(5.0 min),进样量:1 μL。电离方式:PCI,反应气:CH₄,离子源温度为:200 °C,接口温度为:230 °C,电子能量:70 eV,扫描间隔:0.2 s,离子检测模式:选择离子扫描(SIM),整个分析过程分为 4 个时间段,每个时间段扫描 1 ~ 4 个农药,每种农药选择 1 个定量离子、2 个定性离子。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的确定

2.1.1 样品提取试验 根据文献报道,选择有机溶剂乙腈、乙酸乙酯^[8]、正己烷、丙酮^[5]等对蔬菜中的 9 种农药进行了提取效率比较试验。结果显示,丙酮对马拉硫磷的提取效率不理想,胶质等杂质进入溶液对后续处理不利;乙酸乙酯对马拉硫磷的提取效率较好,但对三唑磷的提取效率不太好,而正己烷-丙酮(体积比 1:1)对久效磷的提取效率也不理想;而采用乙腈进行提取时,对 9 种农药的提取效率基本满足要求,所以本试验采用乙腈进行样品的提取。

2.1.2 GPC 净化条件的优化

(1) 流动相的选择 为确保所测农药和杂质能够最大程度的分离,而且分析周期短,且干扰农药和杂质分离的检测,分别对乙酸乙酯和环己烷的体积比做了多种配比试验,发现当流动相配比为 V(乙酸乙酯):V(环己烷)为 1:1 时,净化效果和回收率较好,故选择该溶剂为流动相。

(2) 流速的选择 采用上述流动相,分别考察了不同流速对净化效果以及 9 种农药分离度的影响,发现流速为 2 mL · min⁻¹时,色素类杂质净化率明显升高,但敌敌畏和久效磷的分离效果不太理想,继续增大流速,净化率变化不明显,但敌敌畏和久效磷的分离效果较好,综合考虑,选择流动相流速为 4 mL · min⁻¹。在上述优化条件根据 9 种农药的洗脱曲线,收集 12 ~ 25 min 流出的组分进行浓缩。

2.2 特征离子的确定 采用选择离子模式,首先必须在全扫描模式下得到各待测组分的质谱图,依据质谱图来确定各待测农药标样的特征离子。各种农药在 PCI 电离方式下的主要离子(分子离子、参考离子)及离子通道分组设定时间见表 1。

由表 1 可知:9 种有机磷农药在 PCI 质谱中,准分子离子峰 [M + H]⁺ 均以基峰存在,可作为 PCI-MS 的特征离子鉴别有机磷农药。表 2 说明除对硫磷、杀螟硫磷、三唑磷和甲基对硫磷外,乐果、毒死蜱、马拉硫磷、久效磷和敌敌畏在 NCI-MS 中几乎见不到准分子离子峰。EI-MS 是一个对农药定性的很好方法,可给出丰富的碎片离子信息,但 EI-MS 检测有机磷农药时,专属性和选择性差,像乐果、毒死蜱、三唑磷、马拉硫磷、敌敌畏的 EI-MS 图谱给出的分子离子峰很小或者几乎见不到分子离子峰。

2.3 标准曲线方程、相关系数与最低检出限 将“1.2”中的不同质量浓度的混合标准溶液,按“1.4”节的色谱条件,采集 GC-PCI-MS-SIM 图,在 10 ~ 200 μg · L⁻¹ 线性范围内,标准曲线方程及相关系数见表 3,其中标准曲线方程中 Y 为质量色谱图中定量离子峰面积,ρ 为农药的质量浓度。同时,方法的最低检出限按取样量为:10.0 g,定容体积为:2.0 mL,进样量为:1.0 μL, S/N ≥ 3,噪音由仪器噪音和试样基体的空白噪音组成,9 种农药的最低检出限、标准曲线方程及相关系数见表 3。9 种混合农药标准溶液的 MC 图见图 1,甘蓝空白试样的 MC 图见图 2。

表1 9种农药的定量离子和参考离子

Tab.1 The quantitative ions and reference ions of 9 pesticides

农药	分组设定时间/ min	定量离子 ($I_R/\%$)	参考离子 I ($I_R/\%$)	参考离子 II ($I_R/\%$)
敌敌畏	4.5 ~ 7.0	221(100)	223(54.5)	174(11.2)
久效磷	7.0 ~ 9.7	224(100)	142(21.6)	283(6.5)
乐果	7.0 ~ 9.7	230(100)	199(13.8)	74(9.6)
毒死蜱	9.7 ~ 12.0	352(100)	350(95.5)	354(31.2)
甲基对硫磷	9.7 ~ 12.0	264(100)	234(51.3)	111(28.6)
马拉硫磷	9.7 ~ 12.0	331(100)	173(33.4)	332(14.9)
杀螟硫磷	9.7 ~ 12.0	278(100)	279(14.6)	248(11.5)
对硫磷	9.7 ~ 12.0	291(100)	262(30.7)	293(13.9)
三唑磷	12.0 ~ 15.0	314(100)	315(18.2)	285(4.1)

表2 有机磷农药的EI,PCI,NCI质谱比较

Tab.2 Comparison of EIMS with PCIMS and NCIMS of organophosphorus pesticides

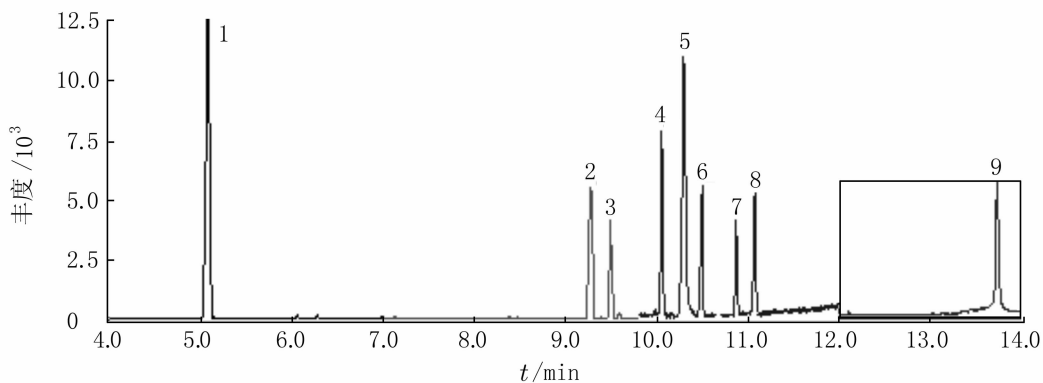
农药	相对分子 质量	EI		PCI		NCI	
		分子离子峰	$I_R/\%$	$[M+H]^+(m/z)$	$I_R/\%$	分子离子峰	$I_R/\%$
敌敌畏	220.98	220	6	221	100	—	—
久效磷	223.16	—	—	224	100	—	—
乐果	229.25	229	11	230	100	—	—
毒死蜱	350.58	351	8	352	100	—	—
甲基对硫磷	263.20	263	85	264	100	263	85
马拉硫磷	330.35	—	—	331	100	—	—
杀螟硫磷	277.23	277	100	278	100	277	100
对硫磷	291.26	291	98	292	100	291	100
三唑磷	313.31	313	4.5	314	100	312	100

—:未检测到

表3 标准曲线方程、相关系数及方法的最低检出限

Tab.3 The regression equation, correlation coefficient and the lowest detectable limit of method

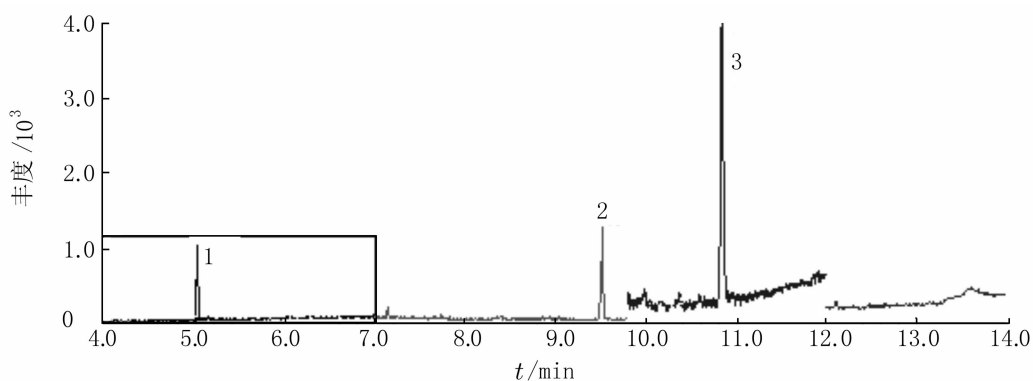
农药	标准曲线方程	相关系数	最低检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
敌敌畏	$Y = 278\ 711\rho - 19\ 519$	0.999 3	0.69
久效磷	$Y = 134\ 213\rho - 4\ 978.3$	0.999 1	1.95
乐果	$Y = 98\ 059\rho - 6\ 059$	0.999 0	2.31
毒死蜱	$Y = 161\ 159\rho - 11\ 787$	0.999 8	2.01
甲基对硫磷	$Y = 208\ 863\rho - 15\ 023$	0.999 4	1.54
马拉硫磷	$Y = 58\ 397\rho + 68.221$	0.999 3	2.07
杀螟硫磷	$Y = 249\ 954\rho - 15\ 030$	0.999 4	4.24
对硫磷	$Y = 115\ 298\rho - 5\ 952.9$	0.999 1	1.65
三唑磷	$Y = 71\ 567\rho - 2\ 760.5$	0.999 2	2.72



1: 敌敌畏; 2: 久效磷; 3: 乐果; 4: 毒死蜱; 5: 甲基对硫磷; 6: 马拉硫磷; 7: 杀螟硫磷; 8: 对硫磷; 9: 三唑磷

图1 9种农药标准溶液的GC-PCI-MS-SIM质量色谱图

Fig. 1 The MC of pesticides standard by GC-PCI-MS-SIM



1: 敌敌畏; 2: 乐果; 3: 杀螟硫磷

图2 甘蓝样品的GC-PCI-MS-SIM质量色谱图

Fig. 2 The MC of vegetable sample by GC-PCI-MS-SIM

2.4 方法的添加回收率与精密度 在空白试样甘蓝中添加质量浓度为 $0.5, 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的9种农药混标, 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1个基质加标, 每批样品做1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4.

结果表明, 添加回收率在 $69.8\% \sim 121.5\%$ 之间, 变异系数都小于 11% , 完全满足农药残留分析的要求.

2.5 样品测定 应用本实验方法对从市场上随机购买的甘蓝、黄瓜等蔬菜样品进行检测, 检测结果见表5, 其余农药均未检出.

3 结论

本文将GC-PCI-MS-SIM用于蔬菜中有机磷类农药的分析, 实验表明, 采用GC-PCI-MS分

表4 方法的添加回收率和精密度

Tab. 4 The recovery and precision of method

农药	添加质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %	变异系数/ %
敌敌畏	0.5	121.5	6.52
	1	97.4	5.32
久效磷	0.5	91.4	5.61
	1	84.3	7.49
乐果	0.5	75.6	4.23
	1	84.5	6.87
毒死蜱	0.5	79.4	1.69
	1	82.8	5.81
甲基对硫磷	0.5	85.3	6.57
	1	80.7	5.26
马拉硫磷	0.5	76.3	8.13
	1	75.7	5.46
杀螟硫磷	0.5	71.5	4.69
	1	73.2	7.12
对硫磷	0.5	79.8	11.01
	1	78.4	5.69
三唑磷	0.5	69.8	5.61
	1	75.4	9.94

表5 样品测定结果

Tab.5 The detection result of fruits and vegetables $\mu\text{g}/\text{kg}$

农药	甘蓝	黄瓜
敌敌畏	1.75	未检出
乐果	3.01	3.97
杀螟硫磷	7.13	5.34

析有-SIM 机磷类农药残留时,其检出限比相同条件下 GC-EI-MS-SIM 方法的低一些,且 PCI-MS 电离方式下的碎片较少,准分子离子峰比较强,谱图比较干净,在分析复杂样品且农药含量相对较低时,PCI-MS 具有一定的优势.

参考文献:

- [1] 张静,王蕾,高春香. 蔬菜中有机磷农药残留量测定方法研究[J]. 资源与环境,2007,11:153.
 [2] 李继革,周凯,戚双祥. 气相色谱法测定蔬菜中 10 种有机磷农药[J]. 中国检验卫生杂志,2005,15(3): 306-308.

- [3] 潘灿平,王丽敏,孔祥雨,等. 凝胶色谱净化-毛细管气相色谱法测定黄瓜、番茄和青椒中 15 种有机磷农药[J]. 色谱,2002,6(11):565-568.
 [4] 徐陆妹,楼冰冰. 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药的检测方法研究[J]. 中国检验卫生杂志,2007,17(5):852-853.
 [5] 李云飞,彭云霞,张承聪. 气相色谱-质谱联用仪测定果蔬中 12 种农药残留量[J]. 云南大学学报:自然科学版,2004,26(2): 176-180.
 [6] 许泓,林安清,古珑,等. 果蔬中 107 种残留农药的气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析测试学报,2004,23(3):34-38.
 [7] 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.
 [8] 陶宏亮,关燕萍,苏晓峰,等. SPE-HPLC 用于蔬菜中甲基对硫磷和对硫磷同时测定[J]. 华中农业大学学报,2006,25(1): 46-49.

Determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by GC-PCI-MS

MA Li-li¹, ZHOU Jin-yu¹, ZHANG Cheng-cong², WU Xiao-bo¹, QU Tian-yao¹

(1. Agrichemical Examination Section of Yunnan, Kunming 650034, China;

2. Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: A determination of OPs-residue pesticides in vegetables has been developed by gas chromatography-positive chemical ionization mass spectrometry (GC-PCI-MS). Pesticides were extracted from sample with acetonitrile in an ultrasonic bath and cleaned up on GPC, then were determined by gas chromatography with positive chemical ionization mass spectrometric detection in a selected ion monitoring mode. The method was accurate, sensitive and selective, the average recoveries ranged from 69.5% to 121.8%, while the relative standard deviations ranged from 1.69% to 11.01%, lowest detectable limit ranged from 0.69 to 4.24 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: GC-PCI-MS; vegetable; pesticides residue