

GCMS 法测定稻谷中二溴乙烷含量

摘要：本文采用气相色谱质谱联用仪，建立了测定稻谷中二溴乙烷含量的方法。在 0.00~1.4 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内建立标准曲线，相关系数为 0.998，对 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 浓度标液连续进样 6 次，测定峰面积的相对标准偏差分别为 1.67%，三种样品加标回收率平均值为 92.6 %。本方法对二溴乙烷检出限为 0.0002 $\mu\text{g/L}$ 。本方法简单，操作性强，可用于稻谷中二溴乙烷含量的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 稻谷 二溴乙烷

熏蒸剂又称熏蒸杀虫剂，是指在常温常压下容易成为蒸气而毒杀害虫和害菌的化学药剂。熏蒸剂通常适用于具有一定温度的密闭空间，如防治粮仓、货仓、库房、蔬菜暖房或车、船内的各种害虫、病菌。农业上用以熏蒸种子、果树、苗木等的害虫，也用于土壤消毒。

按化学组分可将熏蒸剂分为卤化物 (数量最多)、氰化物、磷化物及其他。主要品种有溴甲烷、四氯化碳、氯化苦、1, 2-二氯乙烷、氰化氢、丙烯腈、磷化铝、甲酸甲酯、环氧乙烷、萘和樟脑等。

二溴乙烷(Ethylene dibromide)是一种液体熏蒸剂,在国外广泛用来防治粮仓害虫。但由于二溴乙烷对人、畜毒性很大，且还是强致癌物质，目前已被禁止使用。因此，对于粮食中二溴乙烷的残留量检测显得尤为重要。

本文采用岛津GCMS-QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪，参考GB/T5009.73-2003《粮食中二溴乙烷残留量的测定》建立了检测稻谷中二溴乙烷的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2010 Ultra

1.2 分析条件

GCMS参数：

色谱柱：Rtx-5MS, 30 m \times 0.25mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气：氦气

吹扫流量：3 mL/min

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _100 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制模式：恒压

柱头压：49.5kPa

柱流量：1.00 mL/min

进样方式：不分流进样
离子化方式：EI
离子源温度：230℃
接口温度：280℃
采集方式：SIM

1.3 样品制备

准确称取25 g试样（精确至0.001 g）于250 mL具塞锥形瓶中，加150 mL丙酮-水溶液（5+1），密塞，摇匀，在20~25 ℃暗处浸泡48 h。24 h振摇一次。吸取10.0 mL上清液于25 mL具塞试管中，加2 g氯化钠，密塞，剧烈振摇2 min，静置30 min以上，供GCMS分析。

2 结果讨论

2.1 二溴乙烷标准溶液总离子流图

二溴乙烷标准溶液特征离子流图如图 1 所示，保留时间和特征离子见表 1。

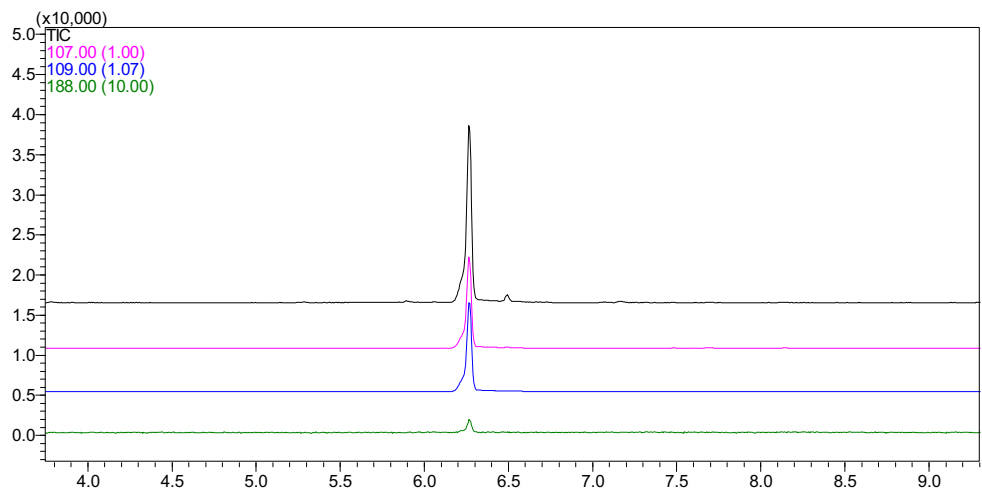


图 1 二溴乙烷标准溶液(1.0µg/mL)的特征离子流图

表 1 二溴乙烷保留时间和特征离子

名称	英文名	CAS NO.	保留时间 (min)	定量离子	参考离子	参考离子
二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	6.270	107	109	188

2.2 标准曲线

取二溴乙烷标准品溶液，配制浓度为 0.1、0.2、1.0、1.4 µg/mL 的系列标准溶液。其标准曲线如下所示。

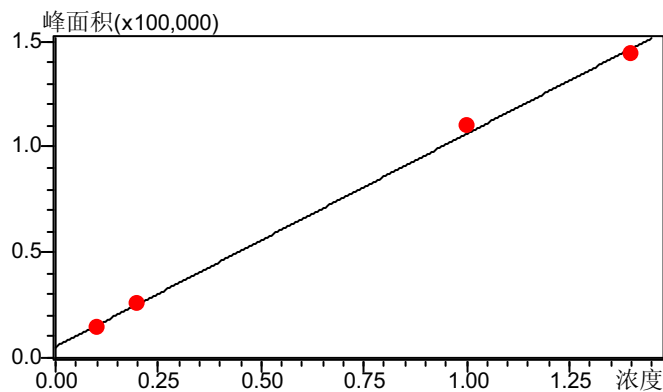


图 2 二溴乙烷标准曲线 (R = 0.998)

2.3 检出限

根据 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。二溴乙烷的检出限为 0.0002 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.4 重复性测试

0.2 $\mu\text{g/mL}$ 二溴乙烷标准溶液分别重复进样 6 针，保留时间及峰面积重复性结果结果见表 2。

表 2 面积重复性测试

No.	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
峰面积	26345	26894	25786	26459	26890	26897	1.67
保留时间	6.272	6.272	6.272	6.271	6.270	6.265	0.04

2.5 回收率测试

将二溴乙烷标准溶液添加到三种稻谷样品中，按照样品前处理方法制备，样品最终加标浓度分别 0.6 $\mu\text{g/mL}$ 。稻谷样品测定结果及回收率见表 3。

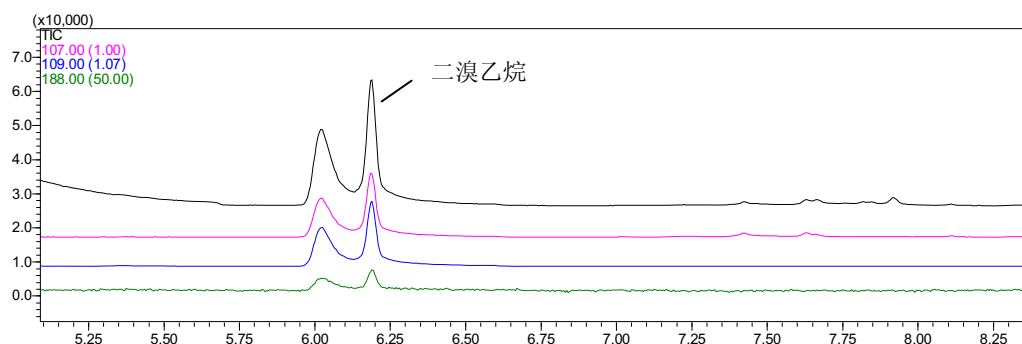


图 3 稻谷中二溴乙烷加标谱图

表 3 加标回收率

样品 No.	加标浓度 (μg/mL)	检测浓度 (μg/mL)	回收率 (%)	回收率平均值 (%)
1	0.6	0.573	95.5	92.6
2		0.609	101.5	
3		0.485	80.8	

3 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 对稻谷中二溴乙烷进行分析, 方法操作简单, 在 0~1.4 μg/mL 的范围内建立标准曲线, 相关系数为 0.998, 平行 6 次测定峰面积的相对标准偏差为 1.67%, 加标回收率平均值为 92.6%, 可以用于稻谷中的二溴乙烷的检测。