



GC-MS 3100 在农药检测领域中的应用

北京东西分析仪器有限公司

摘要：参考国标 GB/T 5009.20-2003 及 GB/T 5009.162-2008，用 GC-MS 3100 气质联用仪，建立了 21 种农药（包括有机氯农药、有机磷农药两类）的气相色谱-质谱检测方法，选择离子检测模式进行定量分析，通过标准添加的方法测定回收率。

关键词：GC-MS 3100，农药检测，外标法，回收率

农药残留超标不仅影响国民身体健康，而且是我国农产品出口的重要障碍。建立快速、高效且灵敏的多残留农药检测方法势在必行。气质联机技术具有快速、准确和同时定性定量的优势，广泛的用于农药残留分析研究。本实验是对自行研制开发成功的 GC-MS 3100 型气相色谱-质谱联用仪在农药检测领域中的应用进行探索。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

GC-MS 3100 气相色谱质谱联用仪（北京东西分析仪器有限公司）；食品用粉碎机
梨，甘蓝，大米（均购于市场）
农药标准品

1.2 GC-MS 分析条件

色谱条件：DB-5MS 毛细管柱（30m×0.25mm×0.25μm）；进样方式：不分流进样；不分流时间：90s；进样量：1 μL；柱前压：0.1MPa；载气为 He（纯度≥99.99%）；进样口温度：250℃；色谱程序升温条件：初始温度 70℃，以 20℃/min 升至 220℃，再以 5℃/min 升至 280℃，保留 10min。

质谱条件：EI 源；离子源温度：250℃；电子能量：70eV；接口温度：250℃；溶剂峰时间：4min；扫描方式：定性采用全扫描；质量范围：50-550amu；扫描速度：~900 amu/s；定量采用 SIM 扫描；定性定量离子如附表 1 所示；倍增器高压：1000 V。

2 结果与讨论

2.1 混标 SIM 扫描方式的确定

根据质谱图和文献，确定每种组分的 SIM 扫描离子，以便绘制校准曲线以及进行样品



的测试。所测组分的定量离子和定性离子在表 1 中给出。

表 1 所检测农药名称及其对应 CAS 号，定性、定量离子

农药名称	CAS 号	英文名称	定性离子	定量离子
七氯	76-44-8	Heptachlor	100, 274	272
六氯苯	118-74-1	Benzene, hexachloro	282, 286	284
氟硅唑	85509-19-9	Nustar	123, 206	233
敌敌畏	62-73-7	Phosphoric acid	79, 185	109
甲基对硫磷	298-00-0	Methyl parathion	200, 246	263
毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	258, 286	314
高效氯氟氰菊酯	91465-08-6	lambda-Cyhalothrin	141, 181	197
速灭磷	7786-34-7	Mevinphos	164, 192	127
乙硫磷	563-12-2	Ethion	153, 199	231
甲拌磷	56-38-2	Phorate	121, 260	75
久效磷	6923-22-4	Monocrotophos	67, 97	127
啶硫磷	13593-03-8	Quinalphos	157, 298	146
杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	247, 260	277
甲基嘧啶磷	29232-93-7	Pirimiphos methyl	276, 290	305
稻丰散	2597-3-7	Phenthoate	246, 320,	274
丙线磷	13194-48-4	Ethoprophos	200, 242,	158
乐果	60-51-5	Dimethoate	87, 93	125
倍硫磷	55-38-9	Fenthion	153, 169	278
三唑磷	24017-47-8	Triazophos	172, 257	161
p, p'-DDD	72-54-8	1, 1-Dichloro-2, 2-bis(p-chlorophenyl)ethane	237, 199	235
p,p'-DDE	72-55-9	p, p'-DDE	316, 246, 248	318
p, p'-DDT	50-29-3	p, p'-DDT	237, 245, 165	235
o, p'-DDT	789-02-9	o, p'-DDT	237, 165, 199	235
α-六六六				
β-六六六		Cyclohexane, 1, 2, 3, 4, 5, 6-		
γ-六六六		hexachloro	109, 219	181
δ-六六六				



2.2 混标的测定

在全扫描方式下确定混标中各个组分的保留时间，以及 SIM 离子检测的质谱扫描分段程序设定，如下：

保留时间	扫描离子(m/z)
0.00-8.20	79,94,109,127,136,164,183,185,192
8.20-10.00	158,200,242
10.00-11.20	67,75,87,93,97,109,121,125,127,181,219,260
12.30-15.00	153,169,200,237,241,247,258,260,263,272,276,277,278,286,290,305,314,337
15.00-17.00	146,157,246,274,298,320
17.00-18.00	123,206,233,246,248,316,318
18.00-30.00	97,153,161,165,172,199,231,235,237,245,257

取含磷、含氯农药 22 种，按单标测得的保留时间确定分段扫描程序，扫描结果 TIC 色谱图如图 1 所示。

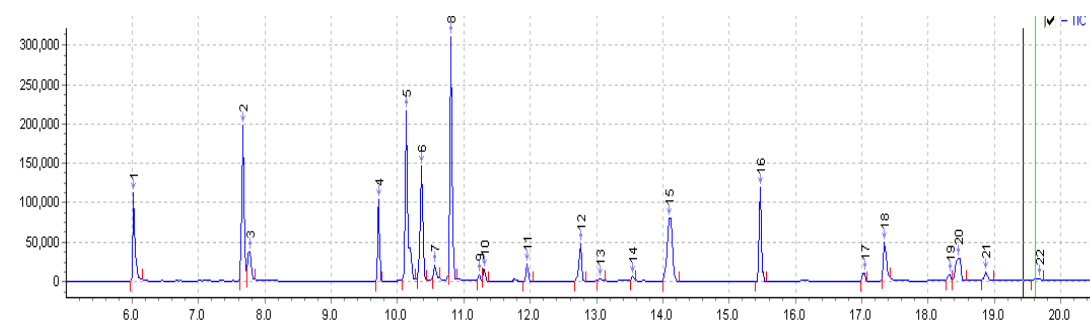


图 1 二十二种农药混标的 TIC 谱图

1、敌敌畏，2、速灭磷，3、乙酰甲胺磷，4、丙线磷，5、久效磷，6、甲拌磷，7、 α -六六六，8、乐果，9、 β -六六六，10、 γ -六六六，11、 δ -六六六，12、甲基对硫磷，13、七氯，14、甲基嘧啶林，15、倍硫磷，16、啉硫磷，17、p,p'-DDE，18、氟硅唑，19、o,p'-DDT，20、乙硫磷，21、三唑磷，22、p,p'-DDT；其中六六六，滴滴涕的检测浓度为 0.1ppm，甲基嘧啶磷浓度为 0.1ppm，其他农药浓度为 1.0ppm。

2.3 标准曲线的绘制

配制梯度浓度系列的单标溶液，在上述 GC-MS 分析条件下进行测定，所得标准曲线方程，相关系数等如表 2 所示。

并在空白样品中（梨，甘蓝，大米）进行回收率的测定，测定结果也在表 2 中给出。回收率范围在 80.3%~120.3%之间，回收率合格。图 2 为将稻丰散添加浓度为 0.1ppm 的加标样品的检测谱图。



表 2 所检测农药的标准曲线及回收率

农药名称	保留时间 (min)	工作曲线	相关系数	浓度范围 (ppm)	低点回 收率(%)	高点回 收率(%)
敌敌畏	6.06	$y=45830x+3028.1$	$R^2=0.9792$	0.1~0.8	80	114.8
速灭磷	7.81	$y=44507x+1882.4$	$R^2=0.9958$	0.1~0.8	111.8	105.2
丙线磷	10.83	$y=19842x-328.67$	$R^2=0.9983$	0.1~0.8	99.8	117.3
久效磷	10.28	$y=15590x+535.32$	$R^2=0.9985$	0.1~0.8	113	84.8
甲拌磷	10.63	$y=49185x-230.18$	$R^2=0.9941$	0.1~0.8	96.7	113.2
乐果	10.98	$y=43790x-2538.7$	$R^2=0.9857$	0.1~0.8	114.9	110.7
六氯苯	11.14	$y=177655x-1174.5$	$R^2=0.9925$	0.02~0.1	109.1	119.0
甲基对硫磷	13.18	$y=40960x-785.65$	$R^2=0.9925$	0.1~0.8	111.0	105.4
七氯	13.69	$y=11295x+16.9$	$R^2=0.9878$	0.02~0.1	118.6	80.3
甲基嘧啶磷	14.02	$y=25315x-1409$	$R^2=0.9817$	0.1~0.8	111.3	108.0
杀螟硫磷	14.04	$y=36899x-2230.6$	$R^2=0.9927$	0.1~0.8	90.3	117.4
倍硫磷	14.55	$y=25810x-1571.2$	$R^2=0.992$	0.1~0.8	81.0	115.6
毒死蜱	14.64	$y=18026x-109.98$	$R^2=0.9869$	0.1~0.8	107.9	112.7
啶硫磷	16.12	$y=11570x-568.65$	$R^2=0.9984$	0.1~0.8	111.9	86.4
稻丰散	16.13	$y=14589x-127.62$	$R^2=0.9957$	0.1~0.8	94.7	117.0
氟硅唑	18.11	$y=14579x+520.29$	$R^2=0.9963$	0.1~0.8	113.1	81.9
乙硫磷	19.14	$y=6841.2x+601.71$	$R^2=0.9921$	0.1~0.8	113.7	113.5
三唑磷	19.64	$y=5386.5x-621$	$R^2=0.9946$	0.4~0.8	113.9	103.1
高效氯氟氰菊酯	20.20	$y=84272x-3417$	$R^2=0.9657$	0.1~0.8	120.3	104.6
α -六六六	10.72	$y=509610x-6158$	$R^2=0.9616$	0.02~0.1	106.0	116.9
β -六六六	11.35	$y=181180x-2494.6$	$R^2=0.9686$	0.02~0.1	103	87.5
γ -六六六	11.58	$y=410790x-6098.4$	$R^2=0.9355$	0.02~0.1	113	116.2
δ -六六六	12.14	$y=534285x-7699.3$	$R^2=0.9574$	0.02~0.1	115.9	99.4
p, p'-DDE	17.72	$y=189655x-1118.5$	$R^2=0.9443$	0.02~0.1	80.8	114.4
p, p'-DDD	19.12	$y=181785x-814.5$	$R^2=0.9919$	0.02~0.1	101.5	108.8
o, p'-DDT	19.20	$y=125285x-315.9$	$R^2=0.9742$	0.02~0.1	120.1	115.5
p, p'-DDT	20.39	$y=102995x-214.5$	$R^2=0.9909$	0.02~0.1	93.4	112.7

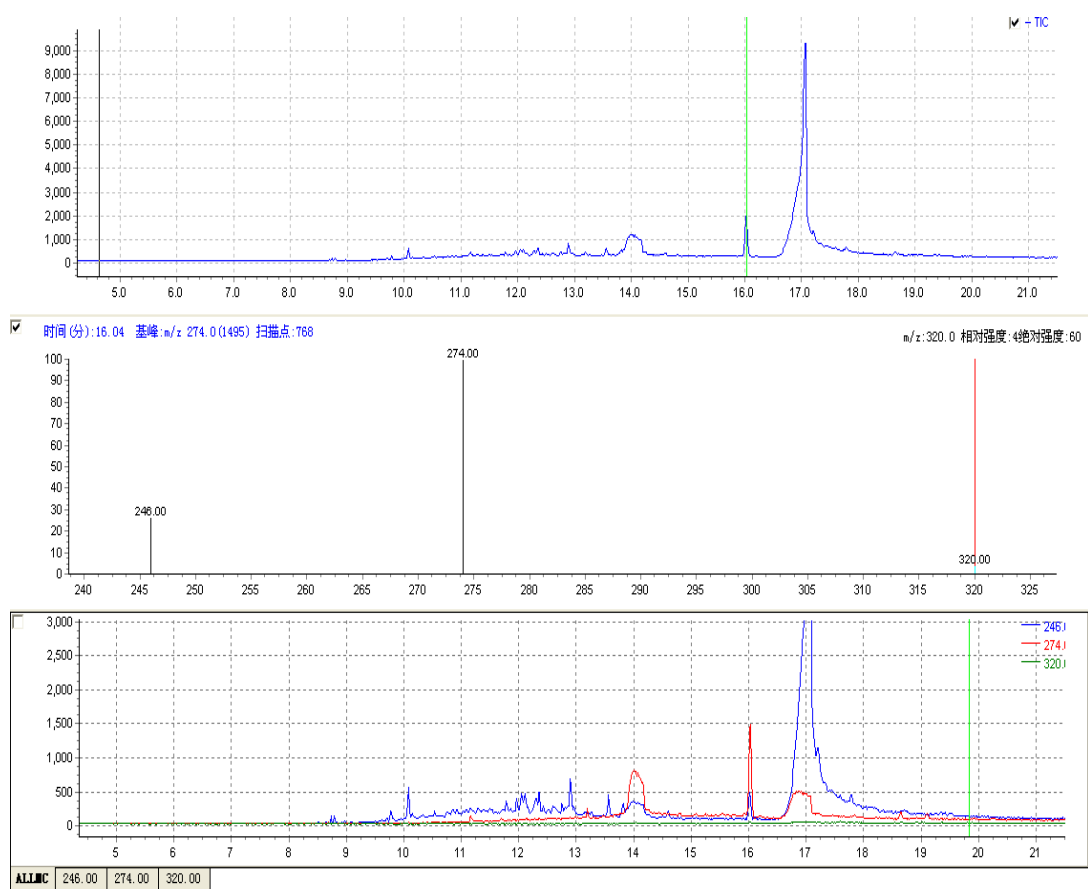


图2 稻丰散标准添加谱图（添加浓度：0.1ppm，保留时间 $t_R=16.13$ ）



3 结论

应用 GC-MS 3100 仪器对有机磷、有机氯农药，及高效氯氟氰菊酯的检测做了初步的分析，建立了 22 种农药的标准曲线，在所测的线性范围内相关系数范围在 0.9355~0.9984 之间，回收率范围为 80.3%~120.3%。基本能满足农药残留检测的要求。

参考文献:

GB/T 5009.20-2003 食品中有机磷农药残留量的测定

GB/T 5009.162-2008 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定