

GC/MS 检测三类农药残留的方法研究

北京东西分析仪器有限公司 质谱实验室 刘更涛 张伟

摘要 介绍了利用 GC/MS 确证三种常见农药的检测方法,通过自制固相萃取柱进行样品的提取和净化,背景干扰小,提取效率高。试验验证,本方法对于分析蔬菜中甲霜灵、克百威(呋喃丹)、毒死蜱等农药是行之有效的。具有分析周期短、检测限低和线性范围宽等特点。

关键词 国产, GC/MS, 农残分析

随着社会的进步,食品问题成为各国乃至全世界人类关注的焦点,人们不仅要求食物的多样化,同时对食物的质量安全越来越重视,而农药残留和工业污染物则是影响食品安全的重要因素,因而各国相继出台了一系列关于农残检测的标准和法规。我国在这方面也有了长足的发展,硬件配置和软件制定不断完善,但在整体上还与欧盟和美国存在着非常大的差距。主要表现在检测设备覆盖面低和检测标准滞后两个方面。

目前,农药残留分析主要是依靠色谱仪器和色谱/质谱联用仪器进行定性定量分析,而国内主要使用的气相色谱和液相仪器。由于常规色谱在定性方面存在不足,因此本文基于 GC-MS3100 色谱/质谱联用仪建立一种分析农药残留的分析方法,本文通过对蔬菜中的几种农药进行检测,建立了蔬菜中三种类型农药同时分析的气相色谱/质谱(GC/MS)测定方法。该法快速、准确、灵敏,定性定量同时完成,并通过实际样品检测,应用良好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-MS3100 气相色谱-质谱联用仪(北京东西分析仪器有限公司),EI 电离源、NIST2002 标准质谱库;高速组织破碎机 T18BASIC (IKA 公司);旋转蒸发器,氮吹仪,Ø25 mm×300 mm带旋塞的 SPE 玻璃柱(定制)。

乙腈(农残级);正己烷(HPLC 级);丙酮(分析纯,重蒸);氯化钠(分析纯);无水硫酸钠(分析纯,650℃灼烧 4 小时);弗罗里硅土(650℃灼烧 4 小时);硅藻土(650℃灼烧 4 小时);玻璃棉(乙醚浸泡、淋洗)。

农药标准储备液甲霜灵、克百威(呋喃丹)、毒死蜱浓度为 1000µg/mL(中科院化学所)。

1.2 GC/MS 分析条件

GC 条件: 色谱柱 DB-5MS 熔融石英毛细管柱 30m×0.25μm×0.25mm; 载气: 高纯氦(纯度优于 99.999%); 流速 1 mL/min; 进样口温度 250℃, 进样量 1.0μL; 不分流进样(0.6 分钟放空); 柱温: 60℃(2min), 以 20℃/min 升温到 250℃, 再以 10℃/min 升温到 280℃ 保持 10 分钟;

MS 条件: EI 源; 电子能量: 70 电子伏; 离子源温度: 250℃; 电子倍增器电压 1700 伏; 接口温度 250℃; 全扫描模式扫描质量范围: 50~400U; SIM 扫描模式: 选择离子见表 2;

1.3 农药标准溶液的配制

将毒死蜱、甲霜灵、克百威配成 10 mg/L 的混标溶液(做添加回收率实验), 使用前再稀释成 0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg、1 mg/kg、5 mg/kg 标准工作液备用。

1.4 样品的提取与净化

将蔬菜切碎混匀, 用组织破碎机混匀打成浆状物, 精确称取 25.00g 混匀浆状样品, 至于匀浆机瓶中, 加入所要检测的农药组分(添加量在表 3 中给出), 盖上瓶塞, 放置 15min, 再加入 50mL 乙腈, 在高速组织分散机匀浆 2.0min, 滤入装有 2.0g 氯化钠(经灼烧)的具塞量筒中, 剧烈振摇 2.0min, 保证有氯化钠晶体存在, 放置 10.0min 分层, 吸取有机相 25.0mL 滤液于小烧杯中, 在通风橱内水浴氮吹至大约 1mL 左右, 用重蒸正己烷少量多次淋洗烧杯残渣, 移入具塞刻度试管中, 约 2mL, 用 5mL 25%丙酮+正己烷过弗罗里硅土柱, 再用 5 毫升正己烷淋洗 SPE 柱子, 加入已洗好的样品, 用 20 mL 5%的丙酮+正己烷过柱, 再重复一次, 收集洗脱液并浓缩至 0.5 毫升以下, 用正己烷定容至 0.5 毫升, 上机进样测定。同时做三个平行样, 一个本底添加。

2 结果与讨论

2.1 提取和净化

由于农药理化性质的差异, 因此适合某一类农药的前处理方法不可能保证在处理其它样品时具有很好的回收率。目前常用的方法是丙酮和乙腈来提取, 加入饱和氯化钠静置分层吸取有机相, 过 SPE 小柱后, 浓缩定容进样^[1]。这种方法虽然简单快速。但在样品的基质非常复杂, 包括天然色素、植物油脂及一些杂质去除效率不高, 对分析造成很大的影响。本方法采用自制的石英玻璃 SPE 柱(大容量)装填硅藻土和弗罗里硅土及无水硫酸钠, 发现用 20 mL 25%的丙酮+正己烷淋洗(以 3mL/min), 就可以将大部分色素和干扰物去除, 且其回收率能保证在 75%~115%之间, 完全可以满足色谱分析的要求。另外由于农药样品长时间

在高温下，可能会分解变质，我们采用旋转蒸发仪在负压条件下，低温（40℃）进行浓缩提取，最大限度的降低目标组分的降解。

2.2 方法的建立

色谱分离 在选定的色谱条件下，各组分得到很好的分离，峰型尖锐。由于系统使用时间较长，背景较高，会有干扰峰出现，但不影响定量分析。能够满足实际样品的分析要求。

质谱测定 比较了采用全扫描方法和 SIM 方法的检测限。（全扫描 TIC 谱见图 1，SIM 扫描谱见图 2），全扫描由于本底的干扰，其检测限并不是很低，甚至还比 GC-ECD 高 1~2 个数量级，显然全扫描的本底较高，而且有杂质峰干扰，信噪比不如 SIM，不能满足实际样品中痕量农药的分析要求。所以采用 SIM 方法分析。

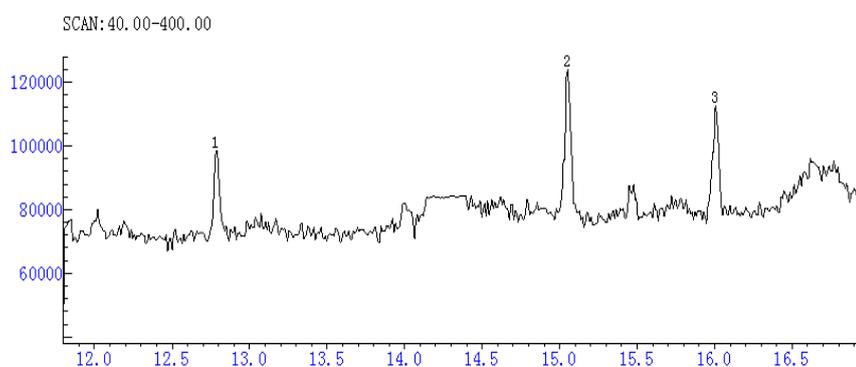


图 1 三组分全扫描总离子流图

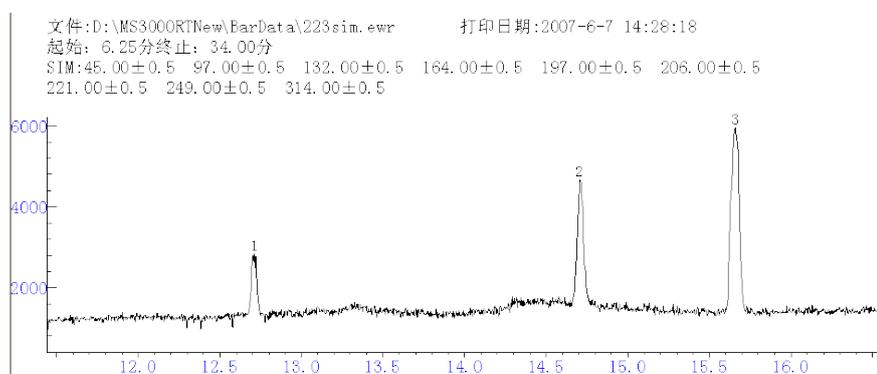


图 2 三组分 SIM 监测总离子流图

目标离子确定

为保证定性的准确性和可靠性，每种目标物选择一个离子作为定量离子，同时选择三个离子作为定性离子进行选择离子扫描（见表 2）。需要说明的是，因发现存在 m/z 45 的背景干扰，对目标组分甲霜灵的确证有影响，因此不用 m/z 45 作为监测离子。另外背景中增塑剂（邻苯二甲酸酯类）对 m/z 149 的贡献也比较明显，因此克百威只监测没有本底干扰的 m/z 221 和 m/z 122 两个离子。通过采取以上措施，同时采用不含目标化合物的空白样品配制标准样以尽量消除基质的干扰，从而提高分析质量保证。

还设定了各目标物主要离子的相对比例的界定参数，以及标准样品的时间窗口加以限定。若在分析的过程中出现一些保留时间和目标物相同的非目标组分峰时，则结果作废。主要离子的相对比例的设置是依据仪器的实际状态(调谐及分析标准品时获得的质谱图为主要依据)同时参照欧盟推荐的在确证样品中痕量物质时，规定的相对离子强度的最大允许公差范围来设定，见表 1。

表 1 相对离子强度最大偏差范围^[2]

相对强度 I_r %	允许公差/%
>50	±10
>20~50	±15
>10~200	±20
≤10	±50

2.3 线性相关性和方法检测限

配制质量浓度为 0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg、1 mg/kg、5 mg/kg 的毒死蜱、甲霜灵、克百威混标准溶液进样检测，以仪器响应值（面积）对应标准样的质量浓度（C）进行线形回归处理，线性良好。其相关系数见表 2。

表 2 选择离子采集数据表

峰序号	农药名称	相关系数 (r^2)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	保留时间 (min)
1	毒死蜱	0.9995	197	314、97、197	16.0
2	甲霜灵	0.9988	206	206、249、132	15.05
3	克百威	0.9992	164	221、122	12.78

2.4 方法回收率与精密度

本方法以韭菜、西红柿、油菜为材料，采用标准加入法进行回收率实验，同时在方法所确定的条件下做空白样检测，采用 $LOD=2SD$ 来确定检出限^[3]，空白基线见图 3，添加分析及结果见表 3。

文件:D:\MS3000RTInew\BarData\223simjixian .ewr 打印日期:2007-6-7 14:32:13
 起始: 6.25分终止: 34.00分
 SIM: 45.00±0.5 97.00±0.5 132.00±0.5 164.00±0.5 197.00±0.5 206.00±0.5
 221.00±0.5 249.00±0.5 314.00±0.5

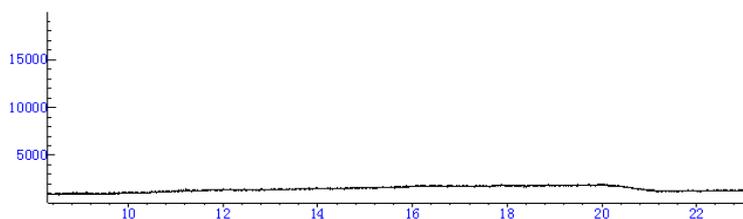


图 3 黄瓜样品空白

表 3 添加回收率及方法检出限

农药名称	回收率 R%			RSD%	方法检出限 (LOD)
	0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg		
毒死蜱	75~110	80~100	86~113	5.2	0.07
甲霜灵	72~115	74~112	80~117	9.1	0.09
克百威	78~119	76~109	78~115	6.6	0.1

3 结论

使用 GC/MS 3100 建立的食品或农产品中残留农药的检测方法，快速、准确、灵敏，定性定量同时完成，通过实际样品检测，得到验证。特别是氨基酸甲酯类和有机磷类农药，具有分析周期短、灵敏度高、精密度和线性相关良好等特点。满足食品中该类农药的痕量分析。由于气相色谱仅适用于挥发性和半挥发性物质的分析，对于高沸点（高于 400℃）的农药分析，本方法未做验证，有待下一步进行研究。

参考文献

- [1] 潘灿平, 王利敏, 孔祥雨. 色谱, 2002, 20 (6): 565-568.
- [2] Commission Decision 93/256/EEC, Laying down the methods for detecting residues having a hormonal or thyrostatic [J]. OJ.No.118, 14.4.1993.
- [3] 陈正夫、周亚康等编著《环境激素的分析与评价》，化学工业出版社.