

# GPC-GCMS法测定饲料中的农药残留

GCMS-062

**摘要：** 饲料样品经QuEnChERS方法处理后，用在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱(GPC-GCMS)对其中的农药残留进行定性和定量分析。具有方法简单，节约成本，重现性好的特点。

**关键词：** 在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱 饲料 农药残留

农药残留量是指农药使用后，其母体、衍生物、代谢物、降解物在农作物、土壤、水体中的残留。饲料中农药的来源主要是植物性饲料原料，它一方面是农药施药的直接污染，另一方面是从污染环境中的吸收。饲料中残留的农药不能在畜禽体内有效分解，反而蓄积在畜禽体内，所以饲料中的农药残留直接影响到肉、蛋、奶等畜禽产品的质量，从而危及人的健康。

本文通过QuEnChERS方法处理饲料样品，GPC-GCMS直接上机分析农药残留，具有方法简单，节约成本，重现性好的特点。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱仪(GPC-GCMS)

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 GPC凝胶色谱条件

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200, 150 mm×2.1 mm

流动相：丙酮/环己烷(3:7, 体积比)

柱温：40℃

流速：0.1 mL/min；进样体积：20 μL

#### 1.2.2 GCMS(GCMS-QP2010 Plus)条件

色谱柱：惰性石英管, 5 m×0.53 mm

Rtx-5ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

PTV进样方式：不分流进样

进样口温度程序：120℃(5 min) 100℃/min  
250℃ (15 min)

柱温程序：82℃(5 min) 8℃/min 260℃(2.7 min)

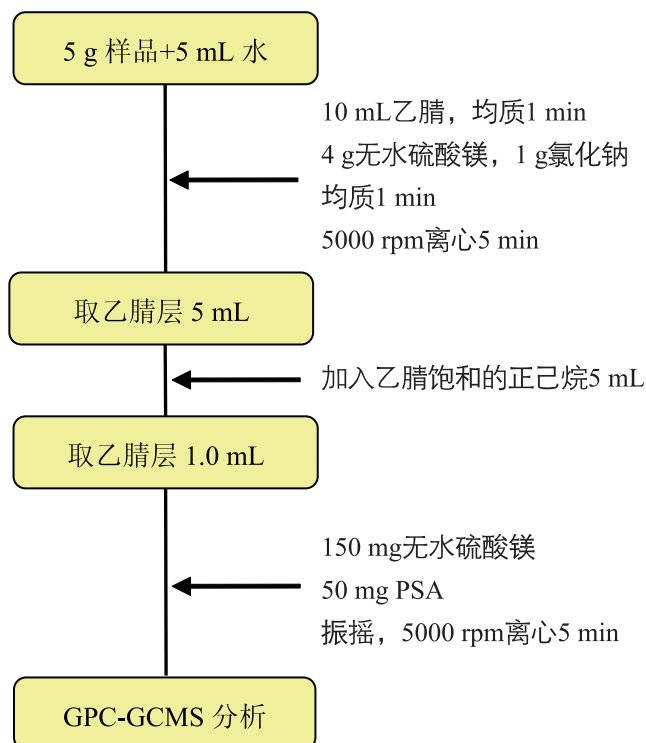
载气：He, 恒压控制；柱前压：120 kPa

离子源温度：200℃；接口温度：300℃

采集方式：SIM

### 1.3 样品前处理

将样品粉碎后，按以下步骤处理样品。



## 结果与讨论

### 2.1 农药混合标准品的色谱图

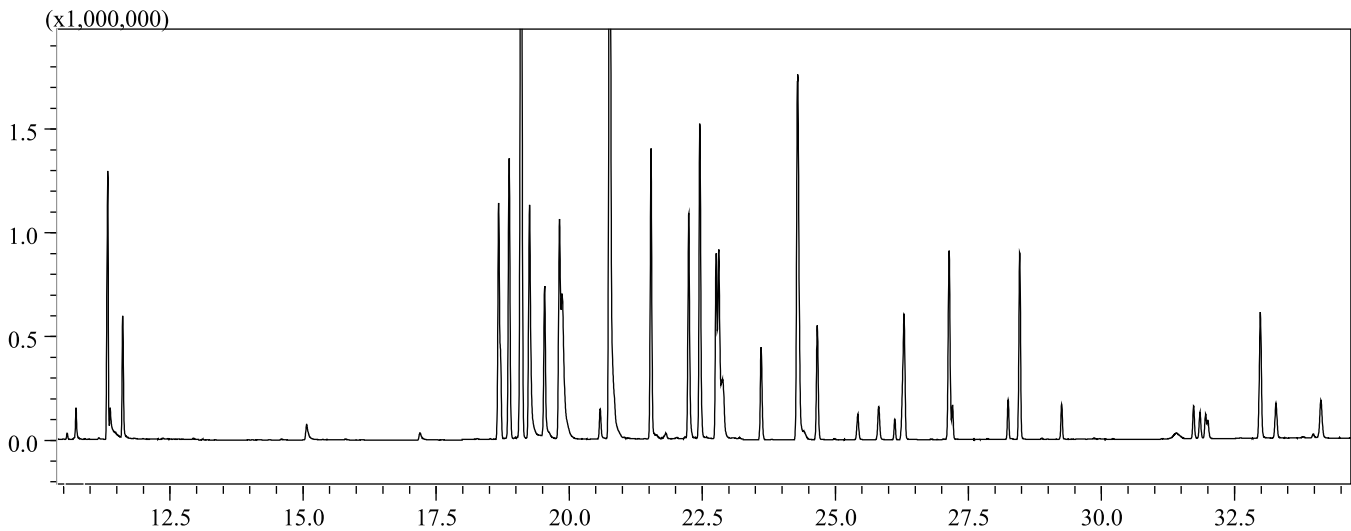


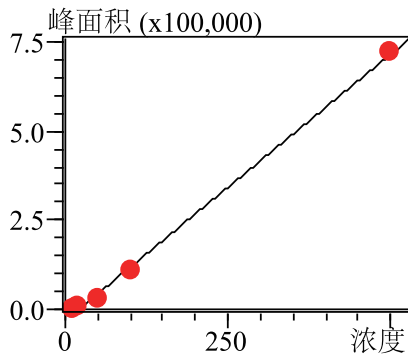
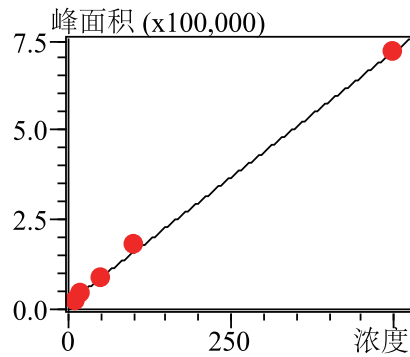
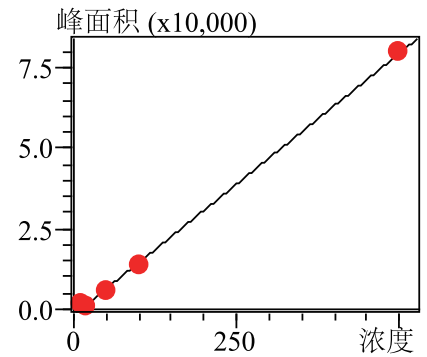
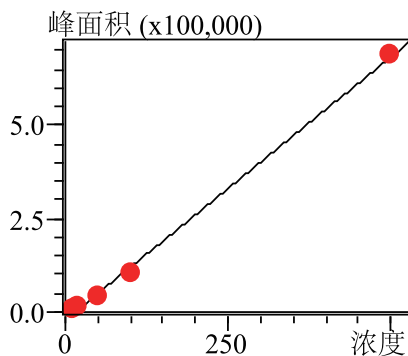
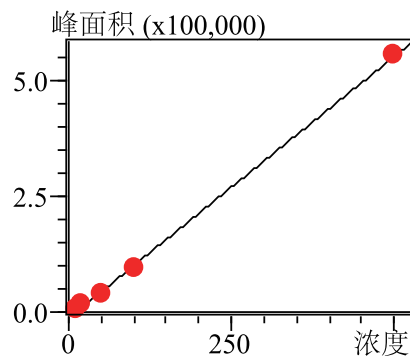
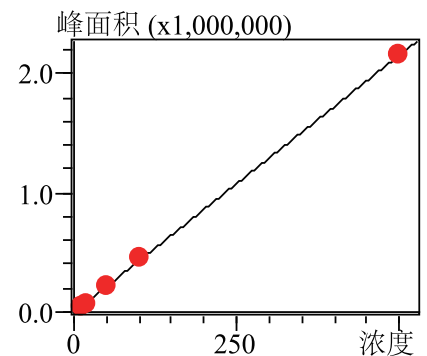
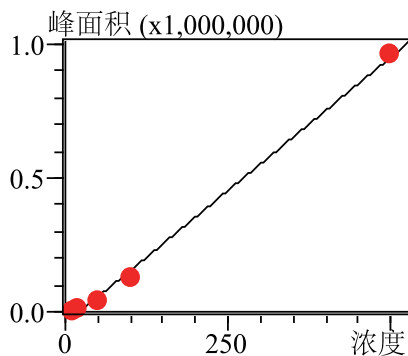
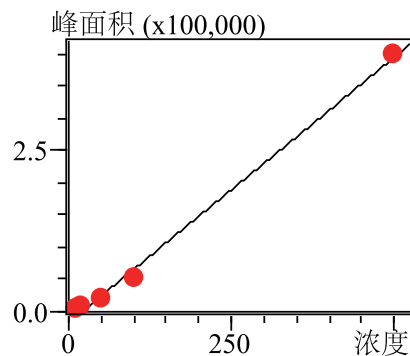
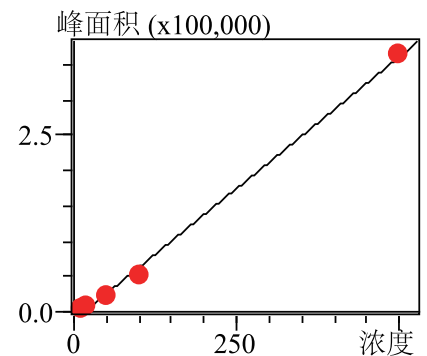
图1 农药标准品的色谱图

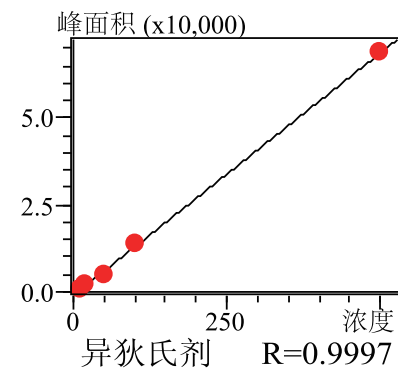
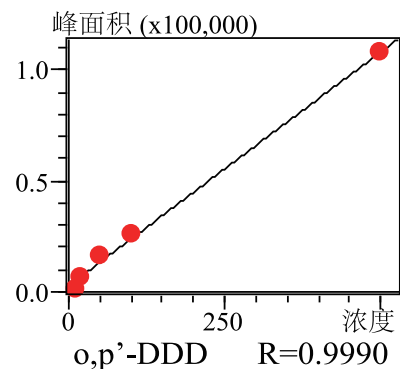
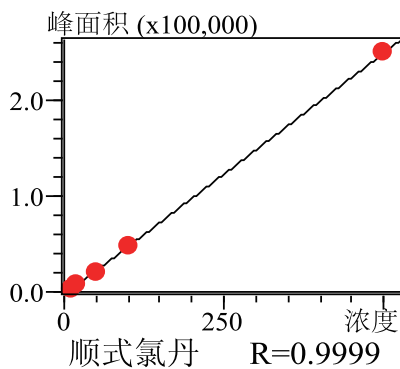
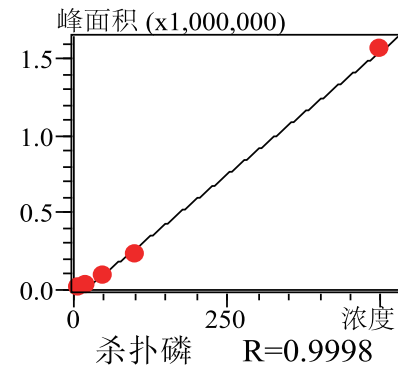
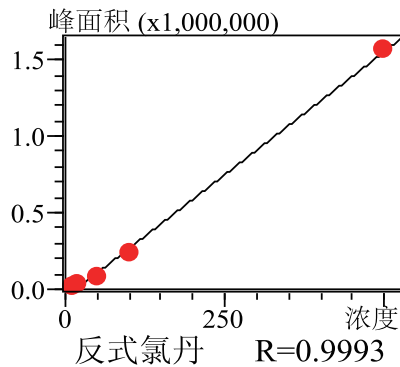
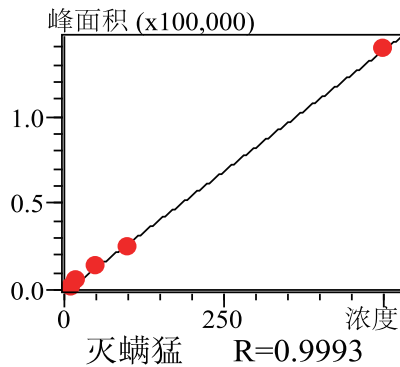
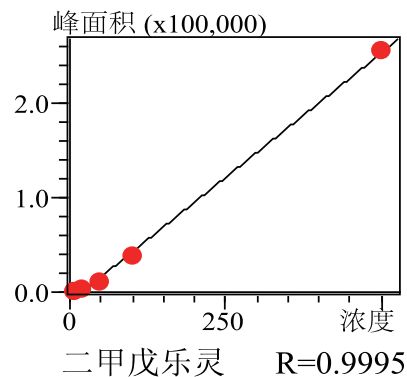
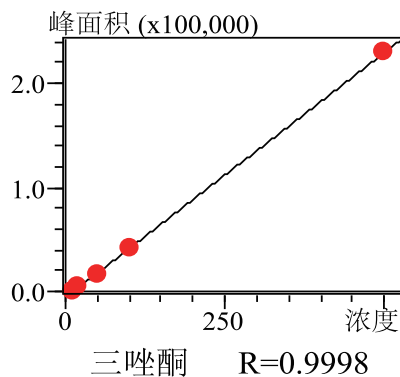
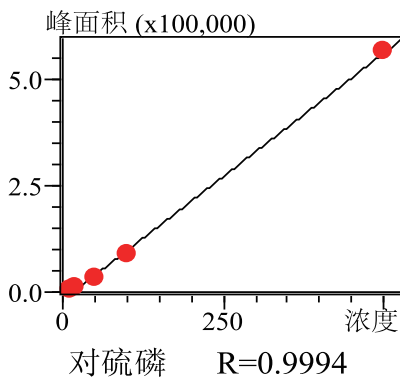
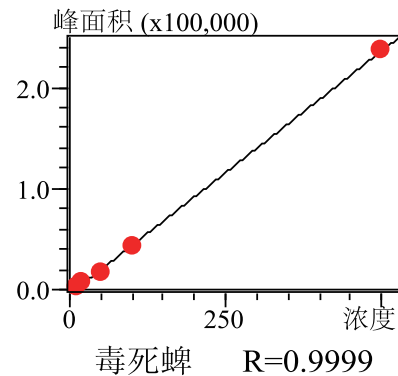
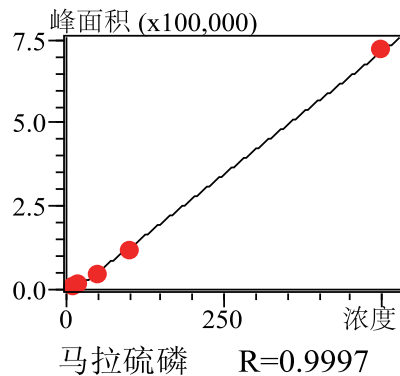
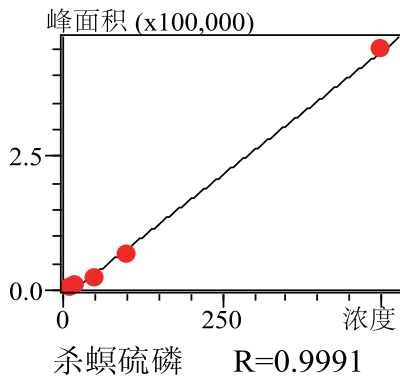
表1 农药名称及保留时间

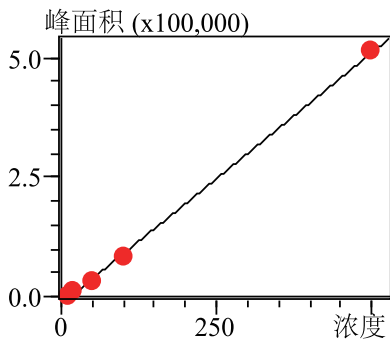
No.	化合物名称	保留时间 (min)	No.	化合物名称	保留时间 (min)
1	甲胺磷	11.330	19	灭螨猛	24.367
2	敌敌畏	11.612	20	反式氯丹	24.294
3	敌百虫	15.068	21	杀扑磷	24.294
4	甲拌磷	18.675	22	顺式氯丹	24.661
5	$\alpha$ -666	18.872	23	<i>o,p'</i> -DDD	25.423
6	六氯苯	19.097	24	异狄氏剂	25.815
7	乐果	19.255	25	<i>o,p'</i> -DDT	26.291
8	莠去津	19.538	26	硫丹硫酸酯	27.138
9	$\beta$ -666	19.819	27	甲氰菊酯-1	28.247
10	$\gamma$ -666	19.865	28	甲氰菊酯-2	28.464
11	异稻瘟净	20.762	29	氯氰菊酯-1	31.734
12	甲基对硫磷	21.537	30	氯氰菊酯-2	31.851
13	杀螟硫磷	22.246	31	氯氰菊酯-3	31.957
14	马拉硫磷	22.455	32	氯氰菊酯-4	31.999
15	毒死蜱	22.762	33	氰戊菊酯-1	32.986
16	对硫磷	22.812	34	氰戊菊酯-2	33.279
17	三唑酮	22.886	35	溴氰菊酯	34.123
18	二甲戊乐灵	23.606			

## 2.2 线性范围及方法检测限

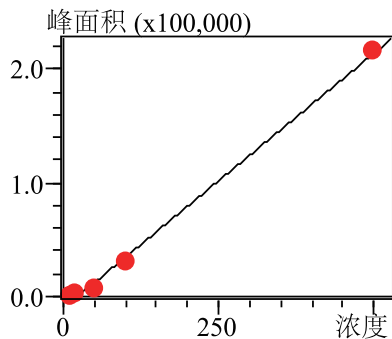
农药混标用丙酮：环己烷(3:7)配制成标准储备液，再用该标准储备液配制成浓度为10, 20, 50, 100, 500  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液。以SIM方式进行采集。各组标准曲线和线性相关系数如下所示。以3倍信噪比计算方法检出限，结果见表2。


 甲胺磷  $R=0.9991$ 

 敌敌畏  $R=0.9987$ 

 敌百虫  $R=0.9990$ 

 甲拌磷  $R=0.9991$ 

 $\alpha$ -666  $R=0.9996$ 

 六氯苯  $R=0.9999$ 

 乐果  $R=0.9966$ 

 莠去津  $R=0.9980$ 

 $\beta$ -666  $R=0.9989$

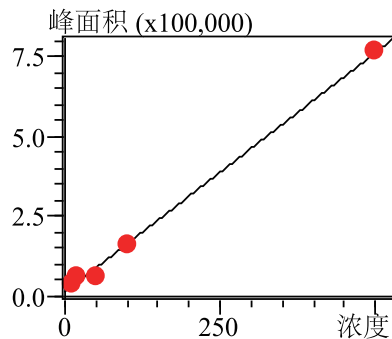




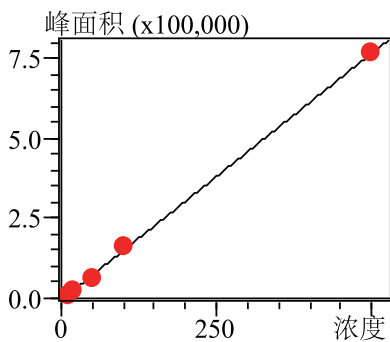
o,p'-DDT R=0.9995



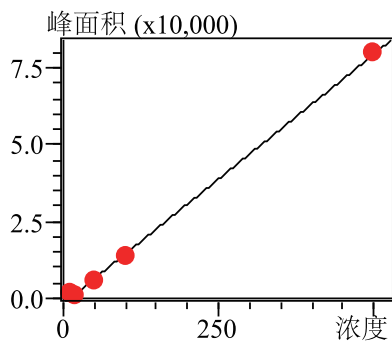
硫丹硫酸酯 R=0.9985



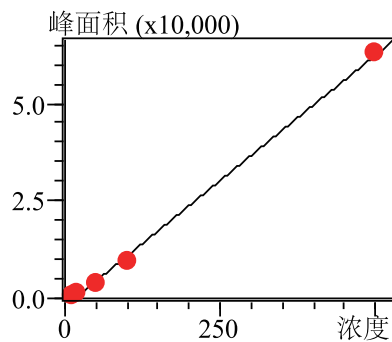
甲氰菊酯-1 R=0.9997



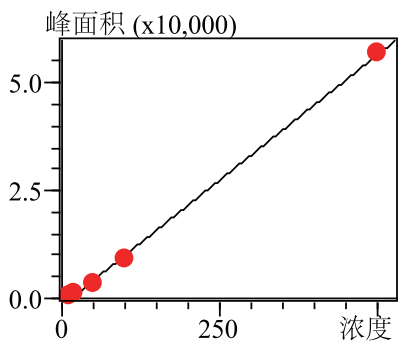
甲氰菊酯-2 R=0.9997



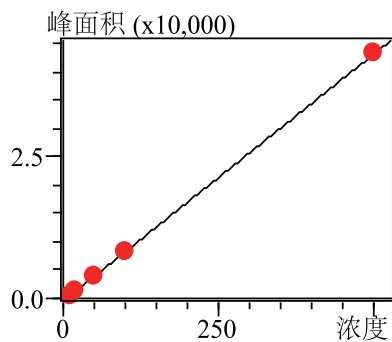
氯氰菊酯-1 R=0.9992



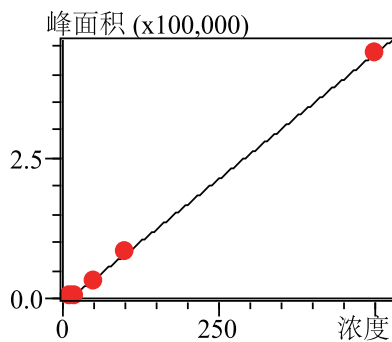
氯氰菊酯-2 R=0.9991



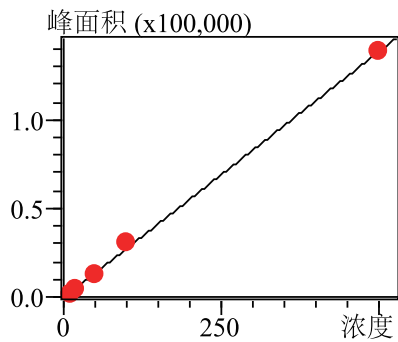
氯氰菊酯-3 R=0.9994



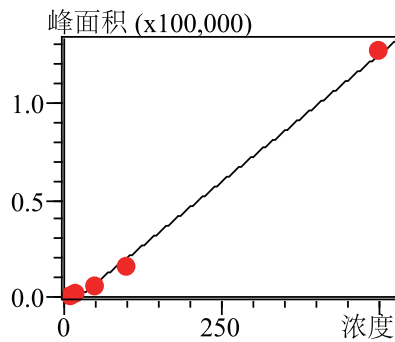
氯氰菊酯-4 R=0.9999



氰戊菊酯-1 R=0.9997



氰戊菊酯-2 R=0.9996



溴氰菊酯 R=0.9995

### 2.3 重现性及回收率

称取市售家禽饲料样品5 g，分别称取3个平行样，加入200  $\mu$ l的0.5 mg/L标准溶液，加标浓度20  $\mu$ g/kg，按照上述前处理步骤进行重现性及回收率测试，结果见表2：

表2 各化合物的加标回收率

NO	化合物名称	检测浓度 ( $\mu$ g/kg)			RSD(%)	平均回收率 (%)	检出限 ( $\mu$ g/kg)
		1	2	3			
1	甲胺磷	18.50	18.30	17.54	2.72	90.58	1.28
2	敌敌畏	19.32	19.74	17.82	5.16	94.87	0.92
3	敌百虫	18.68	19.28	18.06	3.05	93.07	3.12
4	甲拌磷	18.98	18.66	17.76	3.18	92.39	1.82
5	$\alpha$ -666	17.49	17.88	17.70	0.92	88.46	1.48
6	六氯苯	22.22	23.17	20.90	7.00	110.50	0.86
7	乐果	20.22	19.76	18.74	3.82	97.94	2.94
8	莠去津	19.64	19.10	18.18	3.86	94.94	2.08
9	$\beta$ -666	18.58	18.22	16.85	5.06	89.45	0.96
10	$\gamma$ -666	19.18	19.56	18.26	3.34	95.06	2.20
11	异稻瘟净	16.89	16.61	15.35	4.97	81.52	2.20
12	甲基对硫磷	16.67	16.85	16.15	2.05	82.75	2.51
13	杀螟硫磷	15.33	14.21	13.27	7.24	71.42	1.76
14	马拉硫磷	16.59	16.15	15.43	3.62	80.30	1.72
15	毒死蜱	17.07	17.37	15.33	6.51	83.04	1.96
16	对硫磷	16.21	15.65	15.19	3.27	78.48	2.24
17	三唑酮	15.99	15.89	14.79	4.19	77.81	4.58
18	二甲戊乐灵	14.19	14.85	13.53	4.44	70.98	3.74
19	灭螨猛	17.31	17.05	16.65	1.94	85.31	3.72
20	反式氯丹	15.79	16.27	15.05	3.74	78.59	0.68
21	杀扑磷	16.51	15.61	14.99	4.89	78.63	0.36
22	顺式氯丹	17.68	16.97	16.15	4.54	84.72	0.66
23	o,p'-滴滴涕	16.59	16.59	15.29	4.54	80.83	0.78
24	异狄氏剂	16.15	16.05	14.59	5.50	77.95	2.72
25	o,p'-滴滴涕	15.33	15.23	13.79	5.72	74.04	0.72
26	硫丹硫酸酯	15.65	15.41	14.31	4.65	75.70	2.42
27	甲氧菊酯	17.78	17.25	16.95	2.50	86.72	2.72
28	氯氰菊酯	15.61	15.87	14.19	5.80	76.08	4.01
29	氰戊菊酯	16.59	16.87	15.73	3.48	82.00	3.74
30	溴氰菊酯	15.75	15.55	13.99	6.29	75.50	4.16

## 结论

采用岛津公司的在线凝胶串联气相色谱-质谱(GPC-GCMS)结合QuEnChERS方法分析饲料中的农药残留，具有方法简单，节约成本，重现性好的特点，适用于大批量饲料中农残检测。