

# GCMS 法测定浓缩果汁中 16 种有机磷农药含量

GCMS-166

**摘要：** 本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 建立了一种快速测定浓缩果汁中 16 种有机磷农药含量的方法。试样用纯水按 1:5 稀释，乙腈萃取后，采用 GCMS 对多种农药残留进行定性与定量分析。结果显示，方法在 0.01~0.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性良好，相关系数均大于 0.998，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.40~8.27  $\mu\text{g}/\text{L}$ ，各组分峰面积 RSD<5%(n=3)，样品加标平均回收率在 70~120% 范围内。完全满足日常检测对有机磷农药残留分析的要求。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 浓缩果汁 有机磷农药

浓缩果汁是在水果榨成原汁后再采用低温真空浓缩的方法，蒸发掉一部分水份做成的，因此，如果水果原料在生长过程中喷施农药的话，便会在果汁浓缩时产生富集效应，达到对人体有害的浓度。

有机磷农药，是普遍用于防治植物病、虫、害的农药，也常见于果树喷施使用。这一类农药品种多、药效高，用途广，易分解，在人、畜体内一般不积累，在农药中

是极为重要的一类化合物。但有不少品种对人、畜的急性毒性很强，在使用时特别要注意安全。因此，对于浓缩果汁中有机磷农药的检测极其重要，对人类免受残留有机磷农药的危害意义重大。

本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 仪器建立了一种浓缩果汁中 16 种有机磷农药检测的方法，灵敏度高，定性定量准确。

## 实验部分

### 1.1 仪器

分析仪器：GCMS-QP2010 Ultra

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5 Sil MS, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (3 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_

150 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  \_

220 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$  (8.5 min)

载气控制方式：恒线速度 (36.5 cm/sec)

进样方式：不分流

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM，特征离子见表 1。

### 1.3 样品前处理

移取 2 mL 浓缩果汁，加入 8 mL 纯水进行稀释，加入 NaCl 至饱和，然后加入 10 mL 乙腈涡旋震荡 1 min 充分萃取，3000 rpm 离心 30 min，取上层乙腈层，旋转蒸发浓缩，正己烷转相两次，定容至 1 mL 待测。

## 结果讨论

### 2.1 标准谱图

16 种有机磷农药混合标准溶液 TIC 图如图 1 所示，其特征碎片离子见表 1。

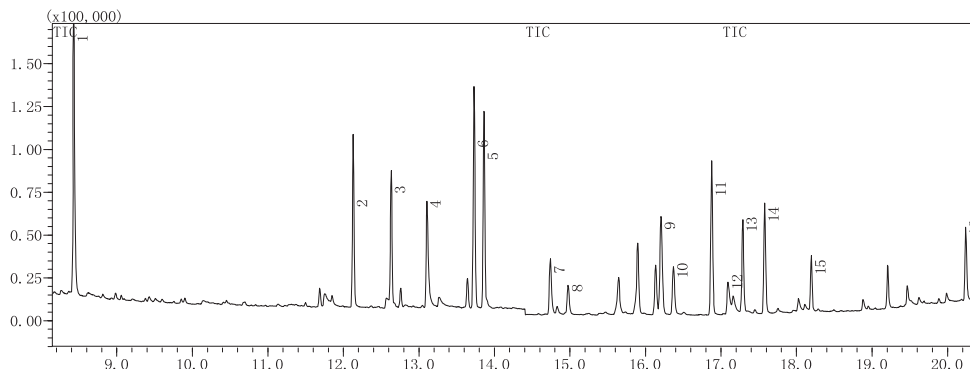


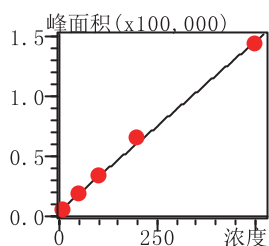
图1 16种有机磷农药混合标准溶液TIC图(0.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表1 16种有机磷农药特征碎片离子(m/z)

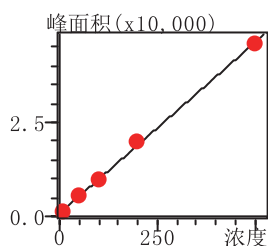
No.	农药名称	英文名称	CAS	保留时间	定量离子	定性离子	定性离子
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	8.435	109	79	185
2	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	12.140	158	43	97
3	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	12.640	322	97	202
4	乐果	Dimethoate	60-51-5	13.110	87	93	125
5	二嗪农	Diazinone	333-41-5	13.870	137	179	152
6	地虫硫磷	Fonofos	944-22-9	13.740	109	137	246
7	磷胺	Phosphamidon	13171-21-6	14.750	127	72	264
8	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	14.985	109	125	263
9	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	16.215	97	197	199
10	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	16.380	136	121	120
11	甲基异柳磷	Isufenphos-methyl	99675-03-3	16.885	58	199	121
12	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	17.105	92	140	168
13	喹硫磷	Quinalphos	13593-03-8	17.295	146	156	157
14	杀扑磷	Methidathion	950-37-8	17.585	145	85	93
15	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	18.205	139	97	43
16	亚胺硫磷	Phosmet	732-11-6	20.245	160	77	161

## 2.2 标准曲线及相关系数

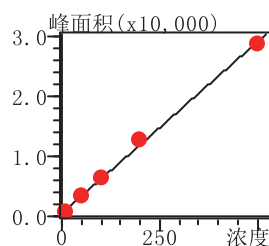
以基质溶液配制 16 种有机磷农药混合标准溶液，浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50  $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。标准曲线如下图所示。



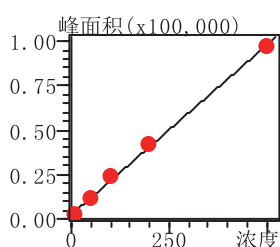
敌敌畏



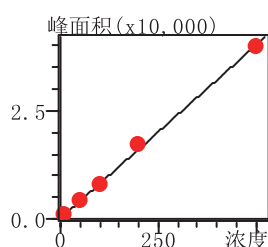
灭线磷



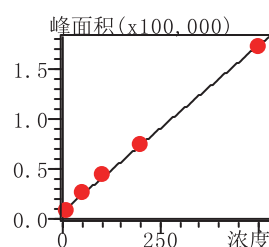
治螟磷



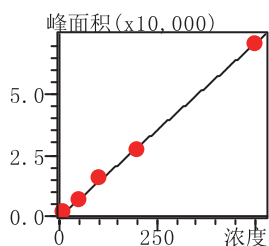
乐果



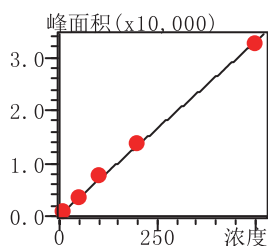
二嗪农



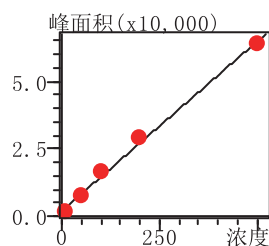
地虫硫磷



磷胺



甲基对硫磷



毒死蜱

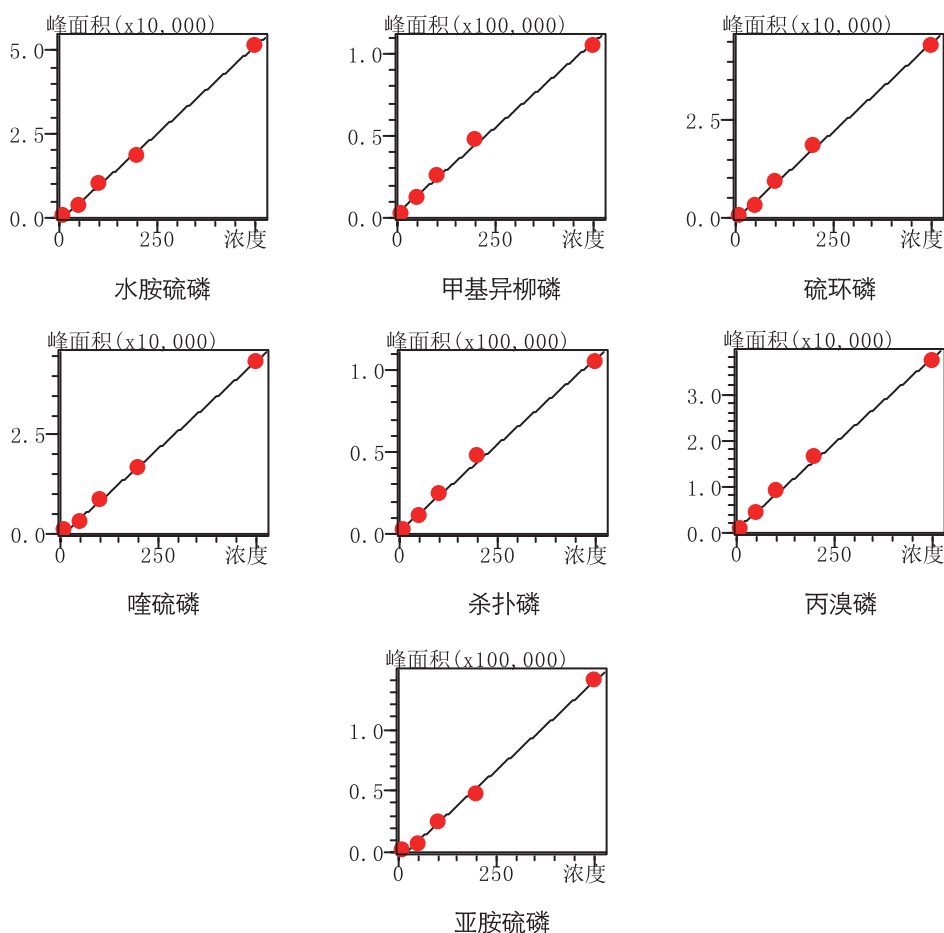


图2 各组分的标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	敌敌畏	0.999	0.60	9	毒死蜱	0.999	2.04
2	灭线磷	0.999	0.54	10	水胺硫磷	0.999	1.74
3	治螟磷	0.999	0.87	11	甲基异柳磷	0.999	0.93
4	乐果	0.999	7.05	12	硫环磷	0.999	8.27
5	二嗪农	0.999	3.56	13	啶硫磷	0.999	1.53
6	地虫硫磷	0.999	0.54	14	杀扑磷	0.998	2.53
7	磷胺	0.999	1.50	15	丙溴磷	0.998	3.05
8	甲基对硫磷	0.999	0.96	16	亚胺硫磷	0.999	0.40

### 2.3 回收率

选取某果汁厂浓缩果汁进行回收率试验，加标浓度为  $0.10 \mu\text{g/mL}$ ，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，平均回收率和 RSD% 结果见表 3。

表3 样品加标回收率结果(%)

No.	组分名称	平均回收率	RSD%	No.	组分名称	平均回收率	RSD%
1	敌敌畏	100.91	1.05	9	毒死蜱	92.05	3.91
2	灭线磷	80.56	1.72	10	水胺硫磷	87.70	4.55
3	治螟磷	71.11	1.62	11	甲基异柳磷	85.50	1.90
4	乐果	99.40	3.89	12	硫环磷	103.31	4.01
5	二嗪农	74.16	0.45	13	喹硫磷	72.28	5.20
6	地虫硫磷	90.51	2.10	14	杀扑磷	87.52	2.86
7	磷胺	94.24	4.68	15	丙溴磷	96.71	3.90
8	甲基对硫磷	94.90	0.31	16	亚胺硫磷	92.55	4.58

## 2.4 样品测定结果

选取某果汁厂浓缩果汁，依照前处理方法处理后进样分析，定量结果如下表 4 所示。

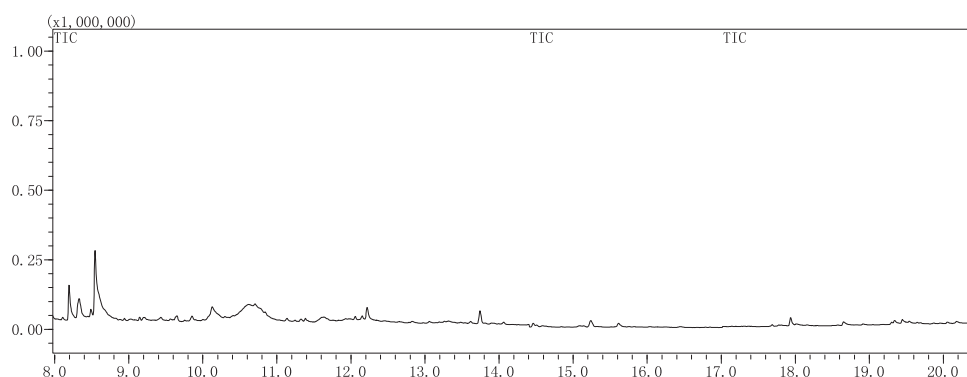


图3 实际样品测试谱图

表4 实际样品定量结果

No.	组分名称	定量结果 μg/L	No.	组分名称	定量结果 μg/L
1	敌敌畏	N.D	9	毒死蜱	N.D
2	灭线磷	N.D	10	水胺硫磷	N.D
3	治螟磷	N.D	11	甲基异柳磷	N.D
4	乐果	N.D	12	硫环磷	N.D
5	二嗪农	N.D	13	喹硫磷	N.D
6	地虫硫磷	N.D	14	杀扑磷	N.D
7	磷胺	N.D	15	丙溴磷	N.D
8	甲基对硫磷	N.D	16	亚胺硫磷	N.D

注：N.D表示未检出

## 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析浓缩果汁中 16 种有机磷农药，方法操作简单，在 0.01~0.50 μg/mL 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.40~8.27 μg/L (3 倍信噪比计算)，加标回收率平均值为 71.11~103.31%。本方法可用于浓缩果汁中 16 种有机磷农药残留检测。