

GPC-GCMS 测定柿子椒中 22 种有机磷农药含量

GCMS-169

摘要：本文采用在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS)，建立了一种快速测定柿子椒中 22 种有机磷农药含量的方法。试样用乙腈提取后，离心分离，用 SPE 柱净化、浓缩，通过 GPC 系统进行净化，去除萃取液中的油脂及色素等大分子物质，大体积进样到 GCMS 进行分析。结果表明，该方法在 0.005~0.2 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好，相关系数均大于 0.995，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.01~5.26 $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积重复性 RSD<5% (n=5)，样品加标平均回收率为 74~125%。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合检测柿子椒中 22 种有机磷农药含量。

关键词：在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 柿子椒 有机磷农药

有机磷农药作为一类高效、广谱的杀虫剂正被广泛地用于农业防害以及家庭，仓储等的杀虫，但大量使用后产生的环境危害也日益严重。农药的急性中毒，特别是果蔬食品污染后引发的群体中毒事件屡有发生。为此，世界各国制定越来越严格的农药残留限量标准来控制食品的质量。加强对有机磷农药检测方法的研究，特别是快速、灵敏、准确、简便的检测方法，对保护生态环境，保障人类健康有着重要的意义。

凝胶渗透色谱 (GPC) 又称为体积排阻色谱，它是按溶质分子大小进行分离的一种色谱技术，在农药残

留分析中用于去除分子体积较大的干扰组分非常有效。近年来国外不断有将 GPC 应用于羊毛脂、油炸食品、药材、鸡蛋、蜂蜜、橄榄油、动物组织等样品的农药残留分析净化的报道。国内也有用 GPC 净化分析粮谷中多种农药 (如有机磷、有机氯、拟除虫菊酯、多氯联苯等) 残留的报道。

本文采用在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS)，建立了一种柿子椒中 22 种有机磷农药含量的快速检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，完全符合农药残留分析的要求。

实验部分

1.1 仪器

在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS)

1.2 分析条件

GPC 条件: LC-20A system

色谱柱: Shodex CLNpak EV-

200 (2.1 mm \times 150 mm)

流动相: 丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速: 0.1 mL/min

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 10 μL

GCMS 条件: GCMS-QP2010 Ultra system

色谱柱: 惰性石英管: 5 m \times 0.53 mm

预柱: Rtx-5 ms, 5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

分析柱: Rtx-5 ms, 25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 82 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (7.75 min)

PTV 进样口温度程序: 120 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_

100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (33.7 min)

进样口压力程序: 120 kPa(0 min)_100 kPa/min _

180 kPa(4.4 min)_(-49.8 kPa/min)_

120 kPa (33.8 min)

隔垫吹扫程序: 5.0 mL/min_(-10 mL/min)_

0 mL/min(6 min)_10 mL/min_5 mL/min(5 min)

不分流进样时间: 7 min;

溶剂切割时间: 9.7 min

接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: SIM, 采集条件见表 1

1.3 样品前处理

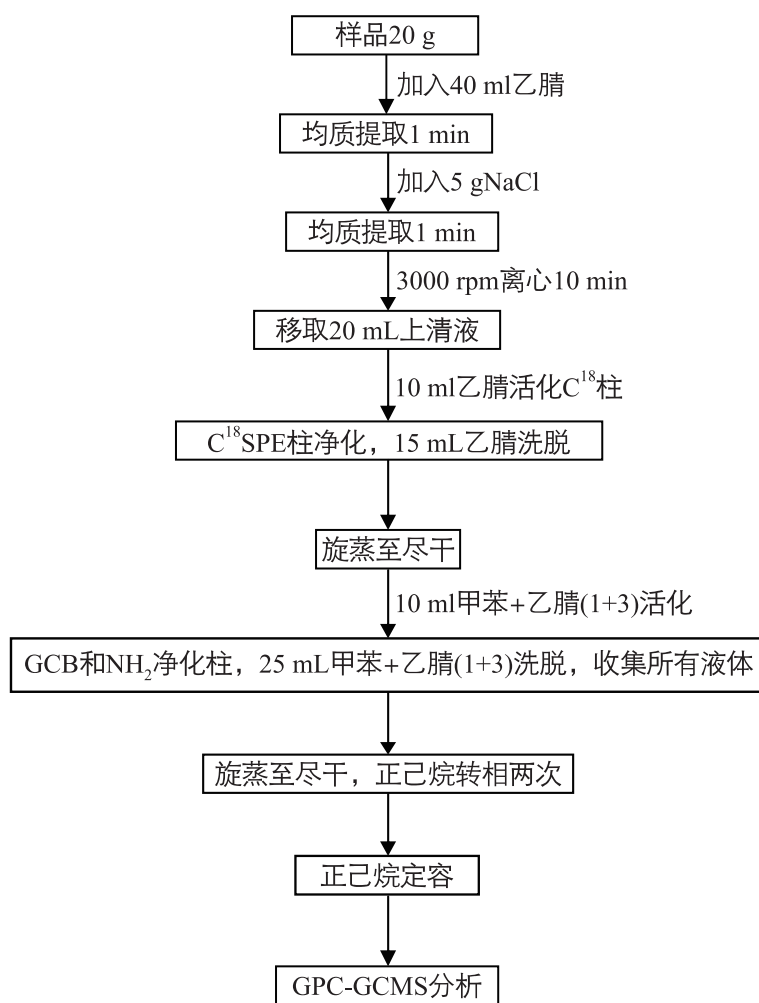


图1 样品前处理流程

结果与讨论

2.1 标准谱图

22种有机磷农药混标溶液 TIC 图如图 2 所示，特征碎片离子见表 1。

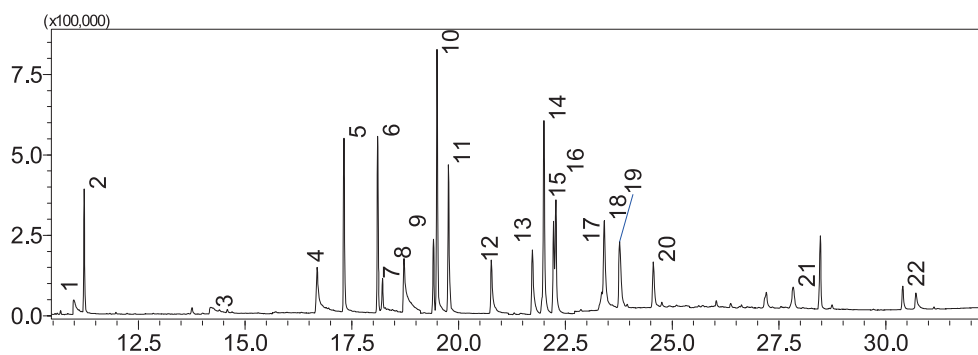


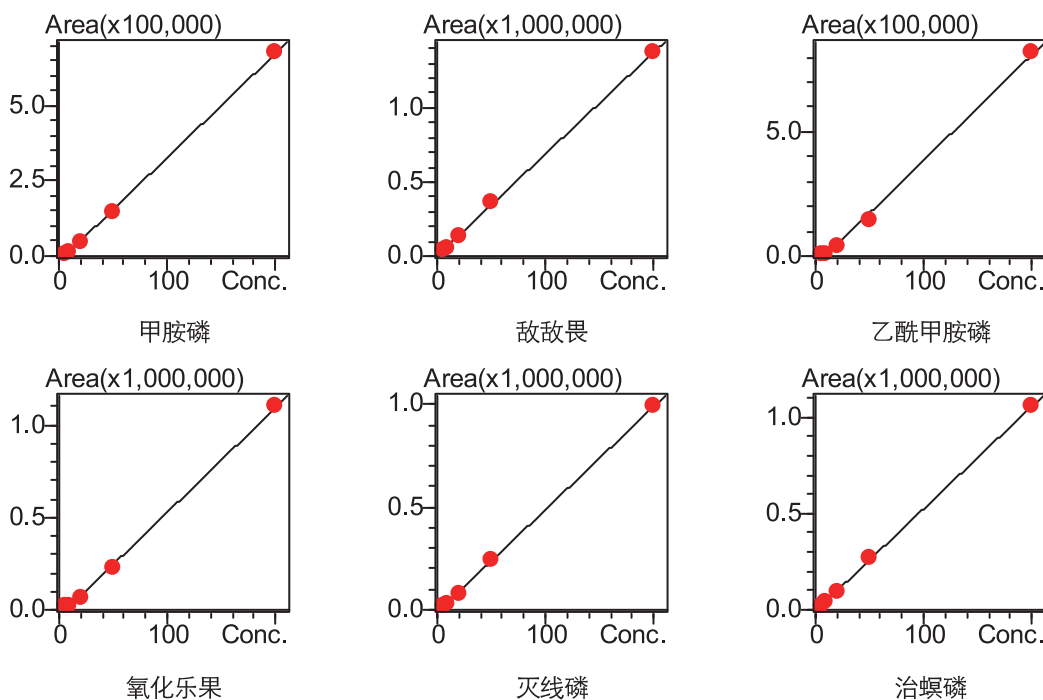
图2 22种有机磷农药混合标准溶液TIC图(0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

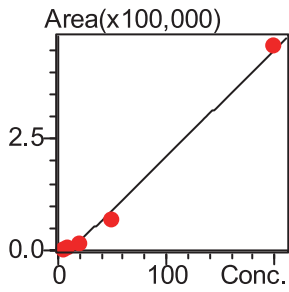
表1 22种有机磷农药特征碎片离子(m/z)

No.	中文名称	英文名称	CAS#	保留时间	定量离子	定性离子	定性离子
1	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	10.967	94	95	141
2	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	11.183	109	185	145
3	乙酰甲胺磷	Acephate	30560-19-1	14.158	136	94	95
4	氧化乐果	Omethoate	1113-02-6	14.583	109	221	110
5	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	16.692	110	156	149
6	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	17.308	158	242	126
7	甲拌磷	Phorate	298-02-2	18.100	322	202	97
8	乐果	Dimethoate	60-51-5	18.217	121	97	260
9	特丁硫磷	Terbufos	13071-79-9	18.717	87	93	125
10	地虫硫磷	Fonofos	944-22-9	19.408	231	103	97
11	二嗪农	Diazinone	333-41-5	19.492	137	109	246
12	磷胺	Phosphamidon	13171-21-6	19.758	179	137	304
13	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	20.775	264	127	100
14	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	21.717	277	125	260
15	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	22.000	173	127	158
16	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	22.217	278	279	125
17	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	22.275	314	316	199
18	喹硫磷	Quinalphos	13593-03-8	23.275	140	196	255
19	杀扑磷	Methidathion	950-37-8	23.400	146	157	298
20	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	23.750	145	125	302
21	亚胺硫磷	Phosmet	732-11-6	24.550	139	97	208
22	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	27.742	160	133	93

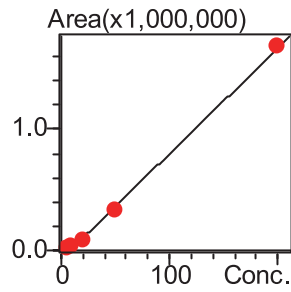
2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制 22 种有机磷农药混合标准溶液，浓度分别为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。各组分标准曲线如下所示。标准曲线相关系数如下表 2 所示。

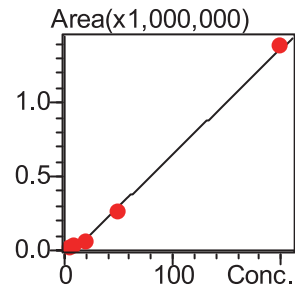




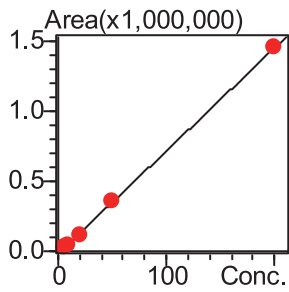
甲拌磷



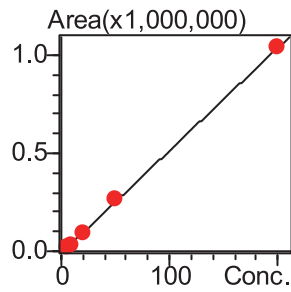
乐果



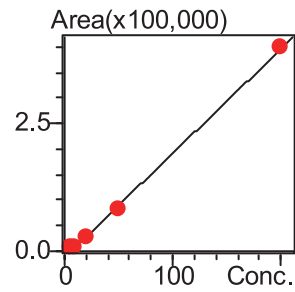
特丁硫磷



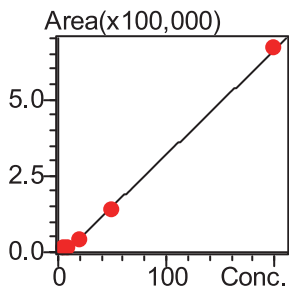
地虫硫磷



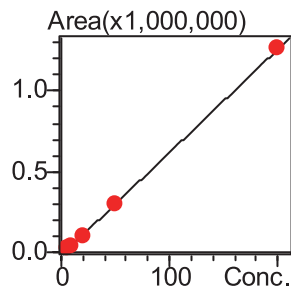
二嗪农



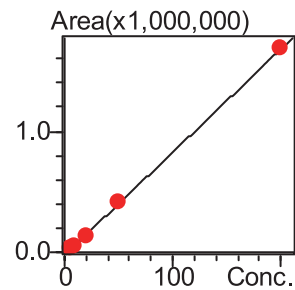
磷胺



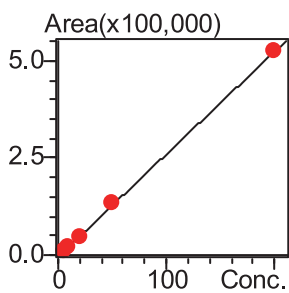
杀螟硫磷



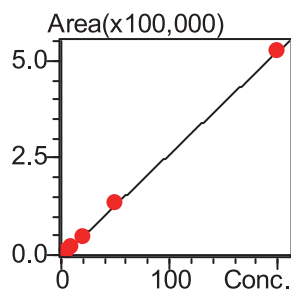
马拉硫磷



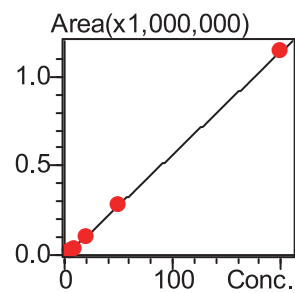
倍硫磷



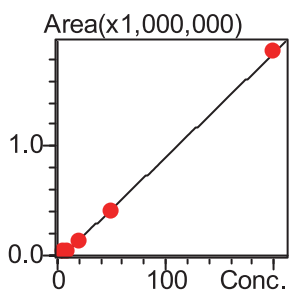
毒死蜱



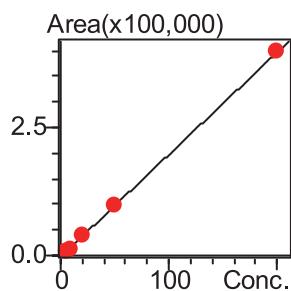
硫环磷



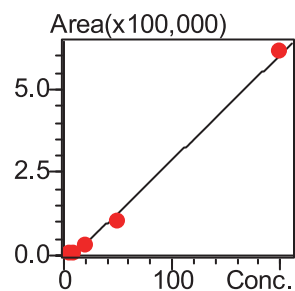
啶硫磷



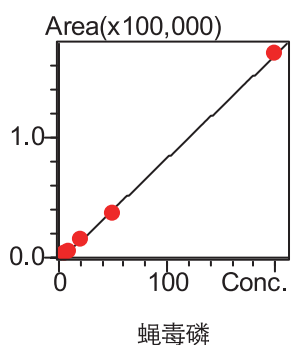
杀扑磷



丙溴磷



亚胺硫磷



2.3 检出限及重复性

根据 0.005 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据, 计算仪器检出限 (3 倍信噪比计算)。各组分检出限见表 2。0.05 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液连续进样 5 针, 计算面积 RSD% 以考察重复性, 结果如表 2 所示。

表2 各组分检出限及峰面积重复性(n=5)

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%	No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%
1	甲胺磷	0.9997	0.21	4.00	12	磷胺	0.9994	0.08	3.64
2	敌敌畏	0.9997	0.02	2.65	13	杀螟硫磷	0.9992	0.03	4.54
3	乙酰甲胺磷	0.998	0.15	3.11	14	马拉硫磷	0.9998	0.01	3.80
4	氧化乐果	0.9992	0.29	1.49	15	倍硫磷	0.9998	0.01	4.68
5	灭线磷	0.9998	0.01	0.90	16	毒死蜱	0.9998	0.02	2.63
6	治螟磷	0.9997	0.01	3.18	17	硫环磷	0.9993	0.15	3.92
7	甲拌磷	0.996	0.12	3.48	18	喹硫磷	0.9999	0.01	2.08
8	乐果	0.9991	0.33	4.82	19	杀扑磷	0.9995	0.02	3.65
9	特丁硫磷	0.998	0.02	2.31	20	丙溴磷	0.9998	0.05	1.37
10	地虫硫磷	0.9997	0.01	4.43	21	亚胺硫磷	0.997	0.14	4.09
11	二嗪农	0.9998	0.01	4.00	22	蝇毒磷	0.9995	0.59	1.65

2.4 回收率

将有机磷农药混标溶液分别加入柿子椒样品中, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度为 0.08 $\mu\text{g/mL}$ 。柿子椒空白和加标样品回收率结果见表 3。

表3 样品检测结果及加标回收率

No.	组分名称	检测结果($\mu\text{g/L}$)	回收率%	RSD%(n=3)
1	甲胺磷	N.D	78.03	1.33
2	敌敌畏	N.D	81.85	2.96
3	乙酰甲胺磷	N.D	86.74	2.91
4	氧化乐果	N.D	88.75	2.77
5	灭线磷	N.D	88.08	4.67
6	治螟磷	N.D	87.97	3.89
7	甲拌磷	N.D	74.60	2.65
8	乐果	N.D	103.80	5.43
9	特丁硫磷	N.D	88.08	4.34
10	地虫硫磷	N.D	86.62	2.64
11	二嗪农	N.D	84.79	4.30
12	磷胺	N.D	110.85	6.45

13	杀螟硫磷	N.D	109.71	4.19
14	马拉硫磷	N.D	95.98	4.22
15	倍硫磷	N.D	93.17	5.28
16	毒死蜱	N.D	90.71	3.42
17	硫环磷	N.D	120.12	3.66
18	啶硫磷	N.D	90.84	5.99
19	杀扑磷	N.D	123.10	3.74
20	丙溴磷	N.D	108.01	4.75
21	亚胺硫磷	N.D	123.34	2.63
22	蝇毒磷	N.D	125.96	4.26

注：N.D表示未检出

■ 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱-气质联用仪(GPC-GCMS)分析柿子椒中22种有机磷农药,方法操作简单,在0.005~0.200 μg/mL标准曲线范围内线性良好,仪器检出限为0.01~5.26 μg/L(3倍信噪比计算),加标回收率平均值为74~125%。本方法可用于柿子椒中22种有机磷农药的检测。