

# GCMS-TQ8030 测定小松菜中多农药残留

## GCMSMS-004

**摘要：**本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 分析了小松菜中多农药残留量。该方法在 1~500  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，线性良好。在 1  $\mu\text{g/kg}$  的加标浓度下，回收率在 70~120% 之间，方法检出限在 0.1~0.3  $\mu\text{g/kg}$  之间。

**关键词：**GC-MS/MS 小松菜 农药残留

小松菜是一种高钙和维生素 A、维生素 B、维生素 C 的蔬菜，口感好，产品大量出口日本。日本于 2006 年提出肯定列表制度，规定了数百种农业化学品在食品中的最高残留限量，对于限量标准未涉及的其它所有农业化学品则参考“一律标准”，即统一限量标准为 10  $\mu\text{g/kg}$ 。

目前用于农药残留分析的主要技术为气相色谱 / 单四极杆质谱的选择离子扫描技术。单四极杆的选择离子技术采集的质谱信息少，选择性差，易受基质干扰，结

果存在不确定性。而采用三重四极杆的多反应监测技术 (MRM) 可以有效的排除基质的干扰, 不受共流失的干扰, 具有更强的定量功能。

本文采用三重四极杆气质联用仪建立了快速、稳定的小松菜中 9 种农药 (扑草灭、噻节因、反式氯丹、顺式氯丹、 $\alpha$ -硫丹、苯噻氰、虫螨腈、除草醚、 $\beta$ -硫丹、苯硫磷、乳氟禾草灵) 同时检测方法。通过 MRM 采集方式排除基质的干扰, 对 9 种农药准确地进行定性、定量分析。

## 实验部分

### 1. 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

#### 1.1 分析条件

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

柱温程序：60  $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200  $^{\circ}\text{C}$ \_5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240  $^{\circ}\text{C}$ \_10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_290  $^{\circ}\text{C}$  (3 min)

载气：氦气

CID 气：氩气

进样口温度：260  $^{\circ}\text{C}$

进样量：2  $\mu\text{L}$

进样方式：不分流，1 min

高压进样压力：250 KPa (1 min)

控制方式：恒线速度方式

线速度：45 cm/sec

溶剂切割时间：4 min

检测器电压：调谐电压 +0.4 kv

接口温度：280  $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200  $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 标准溶液配制：

称取一定量的各农药标准品，用正己烷稀释至 10 mg/L 作为使用液备用。

#### 1.2.2 0.5 mol/L 磷酸缓冲液 (pH7.0) 配制：

取 52.7 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  及 30.2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ，溶解于大约 500 mL 的水中，使用 1 mol/L 的 NaOH 或者 1 mol/L 的盐酸把 pH 值调到 7.0 后加水定容到 1 L。

#### 1.2.3 样品处理方法：

样品前处理方法见图 1。

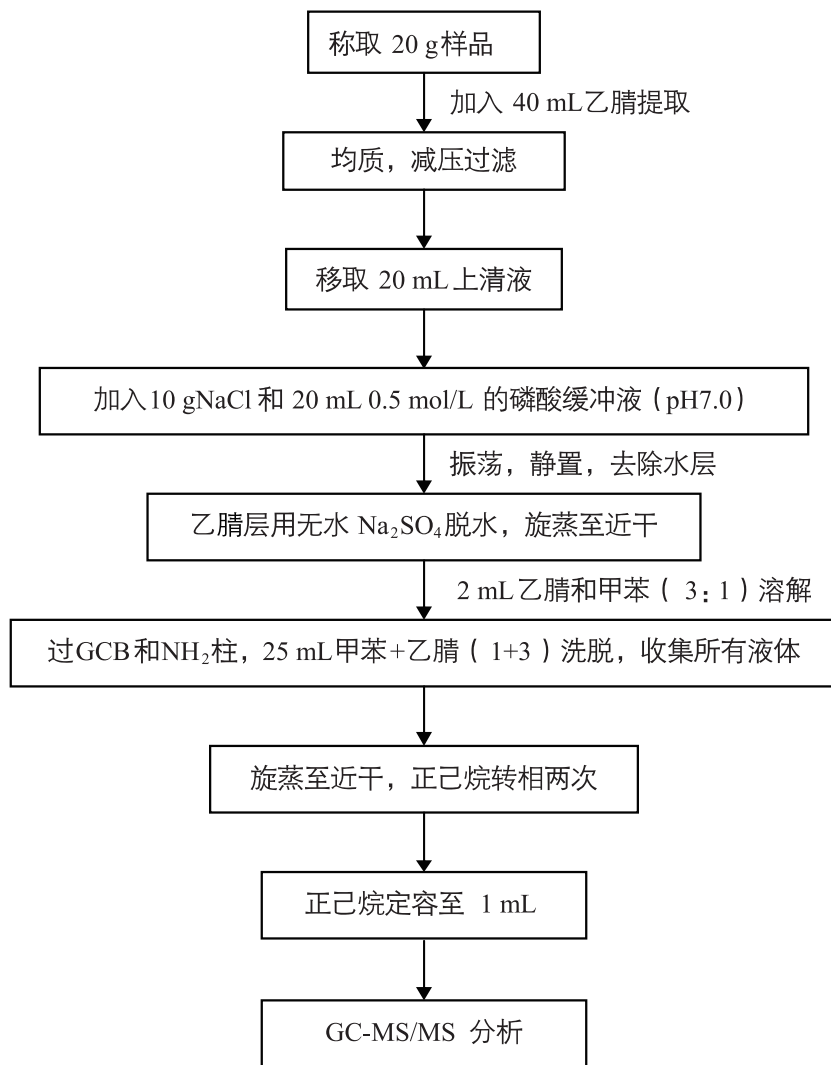


图 1 样品前处理流程图

## 结果讨论

### 2.1 色谱图

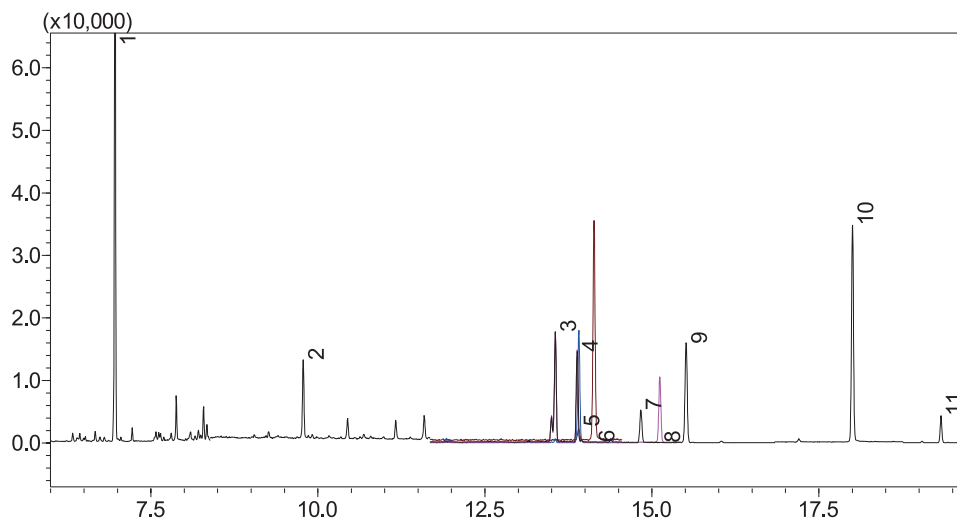


图 2 混合标准溶液 (10 ppb) MRM 图

表 1 各组分名称、保留时间及特征离子

No.	化合物名称	中文名称	保留时间(min)	定量离子(CE)	定性离子(CE)
1	EPTC	扑草灭	6.965	189.00>128.00(5)	128.00>86.00(10)
2	dimethipin	噻节因	9.782	118.00>58.00(5)	118.00>90.00(5)
3	Trans-Chlordane	反式氯丹	13.554	373.00>266.00(20)	373.00>264.00(10)
4	Chlordane	顺式氯丹	13.89	373.00>266.00(20)	373.00>264.00(20)
5	alpha-Endosulfan	$\alpha$ -硫丹	13.903	195.00>160.00(10)	195.00>125.00(25)
6	TCMTB	苯噻氰	14.134	180.00>136.00(15)	180.00>109.00(25)
7	Chlorfenapyr	虫螨腈	14.836	247.00>227.00(15)	247.00>200.00(25)
8	Nitrofen	除草醚	15.119	283.00>253.00(15)	283.00>162.00(25)
9	Beta-Endosulfan	$\beta$ -硫丹	15.51	195.00>160.00(10)	195.00>125.00(25)
10	EPN	苯硫磷	18.004	169.00>141.00(10)	169.00>77.00(25)
11	Lactofen	乳氟禾草灵	19.33	344.00>223.00(15)	344.00>179.00(20)

## 2.2 标准曲线及检出限

采用不含上述农药的小松菜作为空白基质，前处理方法同样品处理，采用基质溶液分别配制浓度为 1、10、20、50、100、500  $\mu\text{g/L}$  的农药残留的标准溶液。以 MRM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下图 3 所示。以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。

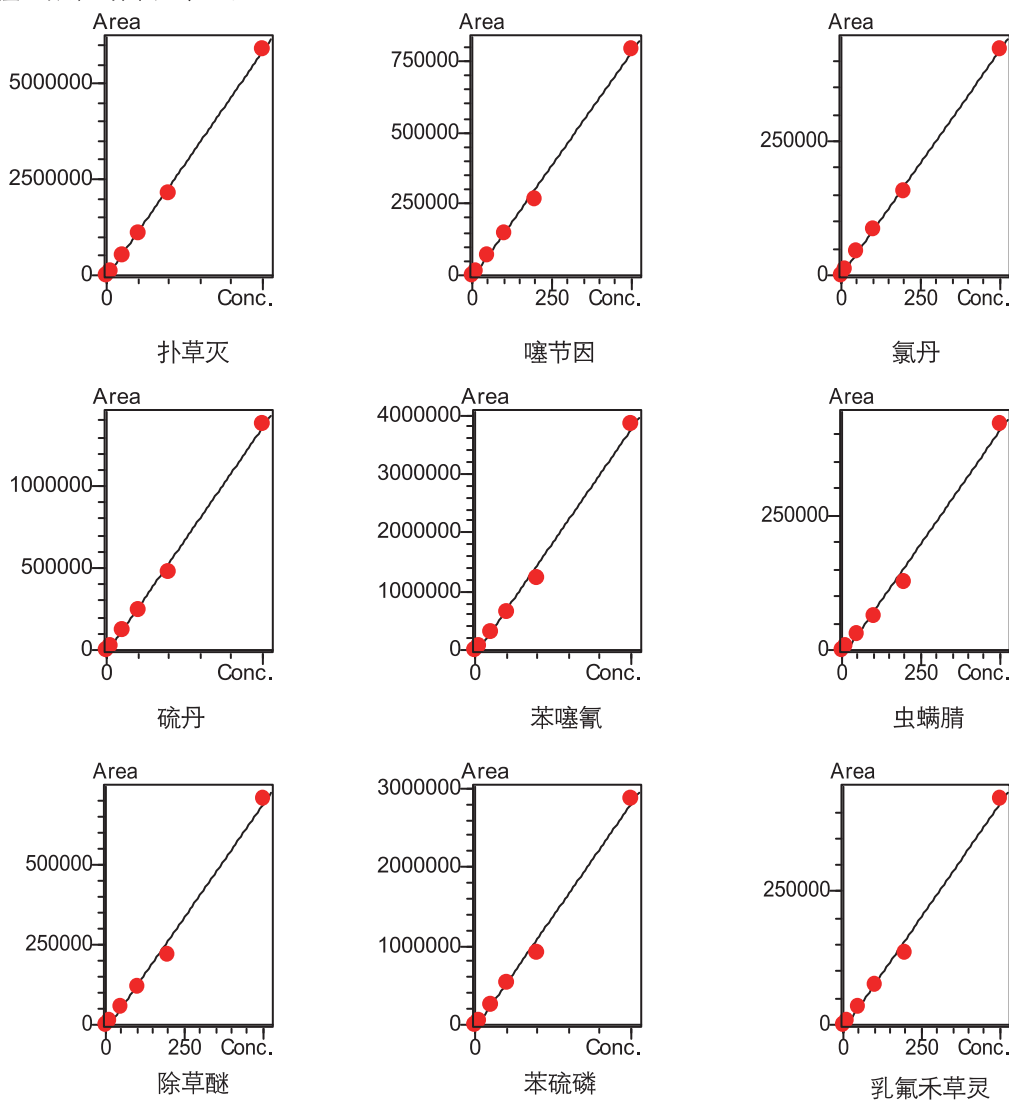


图 3 各组分的标准曲线

表 2 各组分的检出限及相关系数

No.	化合物名称	检出限 (μg/L)	R <sup>2</sup>
1	扑草灭	0.1	0.999
2	噻节因	0.1	0.997
3	氯丹	0.1	0.999
4	硫丹	0.1	0.997
5	苯噻氰	0.1	0.993
6	虫螨腈	0.1	0.990
7	除草醚	0.3	0.991
8	苯硫磷	0.1	0.993
9	乳氟禾草灵	0.1	0.993

### 2.3 回收率

取空白小松菜样品。分别添加浓度为 100 μg/L 的农药残留混合标准溶液 200 μL，加标浓度为 1 μg/kg，平行测定 3 份，按照上述步骤进行前处理，测定各农药残留的浓度，计算相对标准偏差和回收率，结果见下表 3:

表 3 农药残留的回收率及检出限

No.	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	扑草灭	96.30	98.70	104.60	99.87	4.28
2	噻节因	83.20	92.40	91.20	88.93	5.62
3	氯丹	77.70	69.10	64.20	70.33	9.72
4	硫丹	121.50	107.90	104.80	111.40	7.97
5	苯噻氰	106.00	100.20	101.00	102.40	3.07
6	虫螨腈	90.50	83.10	96.40	90.00	7.40
7	除草醚	109.40	107.90	116.02	111.11	3.89
8	苯硫磷	105.50	110.50	112.40	109.47	3.26
9	乳氟禾草灵	113.60	103.70	110.40	109.23	4.63

### 2.4 重现性结果

对 1 μg/L 的标准样品，重复进样 6 次，6 次测定峰面积重现性见表 4。

表 4 峰面积重现性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	扑草灭	11100	10482	9983	9415	9368	8666	8.87
2	噻节因	2510	2372	2325	2324	2378	2279	3.38
3	反式氯丹	950	882	854	806	822	751	8.10
4	顺式氯丹	685	761	818	650	659	661	9.69
5	α-硫丹	2830	2715	2577	2615	2515	2660	4.18
6	苯噻氰	8687	7843	8271	7863	8450	8720	4.66
7	虫螨腈	651	624	630	552	571	569	6.75
8	除草醚	1458	1532	1454	1317	1589	1448	6.27
9	β-硫丹	2885	2763	2747	2628	2684	2531	4.50
10	苯硫磷	5299	5032	5298	4604	5597	5106	6.48
11	乳氟禾草灵	658	683	667	608	597	654	5.31

## ■ 结论

采用 GCMS-TQ8030 对小松菜中农药残留进行分析，该方法操作简单，重现性好，在 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标浓度下，回收率保持在 70%~120% 之间。采用 MRM 模式进行分析，能够排除基质的干扰，提高方法的选择性和灵敏度。