

GC-MS/MS 法测定多农药残留的灵敏度和重现性

GCMSMS-029

摘要： 利用气相色谱 - 串联质谱 (GC-MS/MS) 同时检测黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (浓度为 5 μg/L) 的灵敏度和重现性。黄瓜空白基质用乙腈提取后, 用 SPE 柱净化、浓缩并加标定容至 2mL (加标浓度为 5 μg/L), 采用 GC-MS/MS 的方法对多种农药残留进行灵敏度和重现性考察。结果表明: 黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (浓度为 5 μg/L) 色谱峰峰形好, 信噪比高, 连续进 5 针进行重复性实验, 其峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 10% 以下。

关键词： GC-MS/MS 农药残留 黄瓜

农药残留的污染问题日益受到全球的关注, 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为 10 μg/L。欧盟于 2008 年实施欧洲议会第 396/2005 法令, 统一了欧盟各成员国所规定的农药最高残留量, 并设定 0.01 mg/kg 为最高残留限量农药的默认限值。

化学家们需要快速, 准确地检测这些农药, 但复杂基质中的样品预处理, 基质中低浓度农药的检出限和重

现性是一个棘手的问题。岛津新型 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪凭借其极高的灵敏度和稳定性为上述分析挑战提供了解决方案。

本文采用岛津公司新推出的三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030, 使用多反应监测 (MRM) 模式对黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (5 μg/L) 的灵敏度和重现性进行了考察。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

GC 条件

色谱柱: Rxi-5 Sil ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

进样口温度: 250°C

柱温程序: 50°C (1 min) - (25°C/min) - 150°C -

(10°C/min) - 300°C (15 min)

恒线速度方式: 47.6 cm/sec

进样方式: 不分流进样

不分流时间: 1 min

高压进样: 250 kpa (1 min)

接口温度: 250°C

离子源温度: 200

检测器电压: 调谐电压 +0.6 kv

溶剂延迟时间: 4 min

采集方式: MRM, 特征离子见表 1

表 1 农药组分名称、保留时间及 MRM 参数

中文名称	英文名称	CAS号	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
甲胺磷	Methamidophos	10265 - 92 - 6	6.022	141.0>95.0	8	141.0>126.0	4
敌敌畏	Dichlorvos	62 - 73 - 7	6.198	185.0>93.0	14	185.0>109.0	14
氧乐果	Omethoate	1113 - 02 - 6	9.825	156.0>110.0	8	156.0>141.0	4
甲拌磷	Phorate	298 - 02 - 2	10.905	260.0>75.0	8	260.0>231.0	4
alpha-六六六	alpha-HCH	319 - 84 - 6	11.046	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20
乐果	Dimethoate	60 - 51 - 5	11.289	125.0>79.0	8	125.0>47.0	14
beta-六六六	beta-HCH	319 - 85 - 7	11.591	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20
gamma-六六六	gamma-HCH	58 - 89 - 9	11.722	218.9>182.9	8	218.9>144.9	20
五氯硝基苯	Quintozene	82 - 68 - 8	11.815	294.8>236.8	16	294.8>264.8	12
啉霉胺	Pyrimethanil	53112 - 28 - 0	11.943	198.1>183.1	14	198.1>158.1	18

二嗪磷	Diazinon	333 - 41 - 5	11.983	304.1>179.1	10	304.1>162.1	8
delta-六六六	delta-HCH	319 - 86 - 8	12.198	218.9>182.9	10	218.9>144.9	20
百菌清	Chlorothalonil	1897 - 45 - 6	12.292	265.9>230.8	14	265.9>168.0	22
乙烯菌核利	Vinclozolin	50471 - 44 - 8	12.946	285.0>212.0	12	285.0>178.0	14
甲基对硫磷	Parathion-methyl	298 - 00 - 0	12.966	263.0>109.0	14	263.0>136.0	8
杀螟硫磷	Fenitrothion	122 - 14 - 5	13.503	277.0>260.0	6	277.0>109.1	14
马拉硫磷	Malathion	121 - 75 - 5	13.676	173.1>99.0	14	173.1>127.0	6
毒死蜱	Chlorpyrifos	2921 - 88 - 2	13.904	313.9>257.9	14	313.9>285.9	8
对硫磷	Parathion	56 - 38 - 2	13.922	291.1>109.0	14	291.1>137.0	6
三唑酮	Triadimefon	43121 - 43 - 3	13.965	208.1>181.0	10	208.1>127.0	14
三氯杀螨醇分解物	Dicofol deg.	90 - 98 - 2	13.979	250.0>139.0	14	250.0>215.0	8
水胺硫磷	Isocarbophos	24353 - 61 - 5	14.044	289.1>136.0	14	289.1>113.0	6
甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	83733-82-8	14.397	199.0>121.0	14	241.1>121.1	22
氟虫腈	Fipronil	120068 - 37 - 3	14.684	366.9>212.9	30	366.9>254.9	22
腐霉利	Procymidone	32809 - 16 - 8	14.887	283.0>96.0	10	283.0>255.0	12
丙溴磷	Profenofos	41198 - 08 - 7	15.619	336.9>266.9	14	336.9>308.9	6
三唑磷	Triazophos	24017 - 47 - 8	16.788	257.0>162.0	8	257.0>134.0	22
异菌脲	Iprodione	36734 - 19 - 7	17.878	314.0>245.0	12	314.0>56.0	22
联苯菊酯	Bifenthrin	82657 - 04 - 3	18.067	181.1>166.1	12	181.1>153.1	8
亚胺硫磷	Phosmet	732 - 11 - 6	18.075	160.0>133.0	14	160.0>77.0	24
甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515 - 41 - 8	18.207	265.1>210.1	12	265.1>172.1	14
伏杀硫磷	Phosalone	2310 - 17 - 0	18.756	182.0>111.0	14	182.0>138.0	8
氯氟氰菊酯-1	Cyhalothrin-1	68085 - 85 - 8	18.852	197.0>161.0	8	197.0>141.0	12
氯氟氰菊酯-2	Cyhalothrin-2	68085 - 85 - 8	19.043	197.0>161.0	8	197.0>141.0	12
哒螨灵	Pyridaben	96489 - 71 - 3	19.944	147.1>117.1	22	147.1>132.1	14
氟氯氰菊酯-1	Cyfluthrin-1	68359 - 37 - 5	20.36	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
氟氯氰菊酯-2	Cyfluthrin-2	68359 - 37 - 5	20.445	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
氟氯氰菊酯-3,4	Cyfluthrin-3,4	68359 - 37 - 5	20.558	226.1>206.1	14	226.1>199.1	6
氯氰菊酯-1	Cypermethrin-1	52315 - 07 - 8	20.674	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
氯氰菊酯-2	Cypermethrin-2	52315 - 07 - 8	20.762	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
氟氰戊菊酯-1	Flucythrinate-1	70124 - 77 - 5	20.871	199.1>157.1	10	199.1>107.1	22
氯氰菊酯-3,4	Cypermethrin-3,4	52315 - 07 - 8	20.877	163.1>127.1	6	163.1>91.0	14
氟氰戊菊酯-2	Flucythrinate-2	70124 - 77 - 5	21.054	199.1>157.1	10	199.1>107.1	22
氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	51630 - 58 - 1	21.585	419.1>225.1	6	419.1>167.1	12
氟胺氰菊酯-1	Fluvalinate-1	69409 - 94 - 5	21.745	250.1>55.0	20	250.1>200.0	20
氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2	51630 - 58 - 1	21.788	419.1>225.1	6	419.1>167.1	12
氟胺氰菊酯-2	Fluvalinate-2	69409 - 94 - 5	21.798	250.1>55.0	20	250.1>200.0	20
苯醚甲环唑-1	Difenoconazole-1	119446 - 68 - 3	22.042	323.0>265.0	14	323.0>202.0	28
苯醚甲环唑-2	Difenoconazole-2	119446 - 68 - 3	22.113	323.0>265.0	14	323.0>202.0	28
溴氰菊酯-1	Deltamethrin-1	52918 - 63 - 5	22.136	252.9>93.0	20	252.9>171.9	8
溴氰菊酯-2	Deltamethrin-2	52918 - 63 - 5	22.365	252.9>93.0	20	252.9>171.9	8

1.3 样品前处理

样品前处理参考 GB/T 19648-2006 进行处理, 见下图 1 所示.

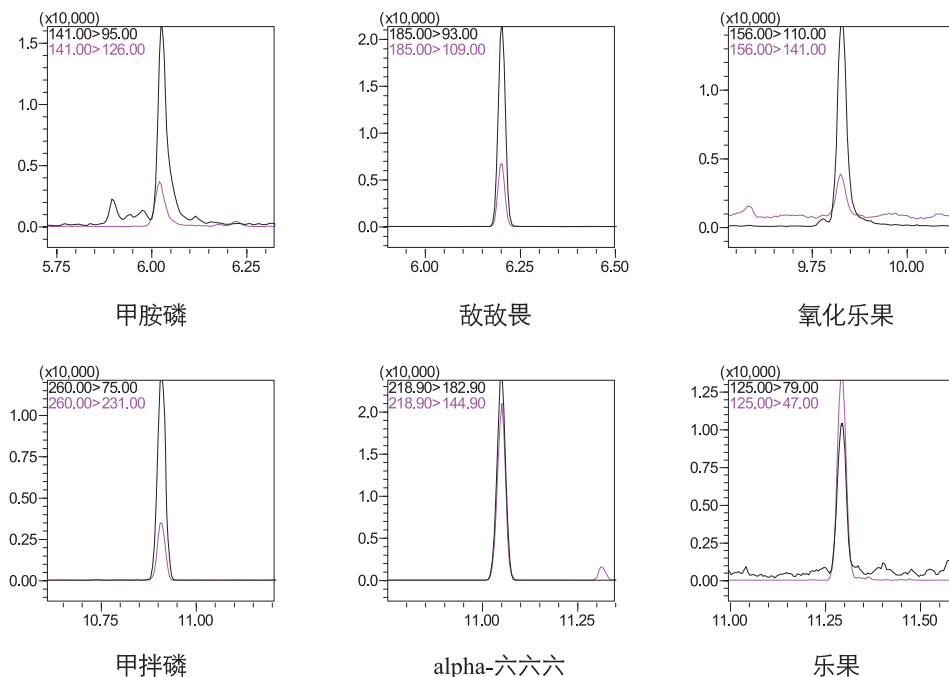


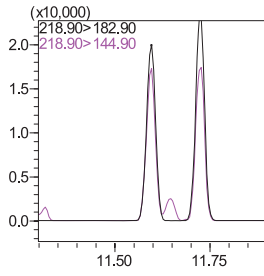
图 1 样品前处理流程图

结果讨论

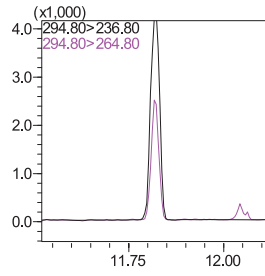
2.1 黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (浓度为 5 μg/L) 灵敏度考察

采用图 1 前处理方法, 黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (浓度为 5 μg/L) 的质量色谱图见图 2.

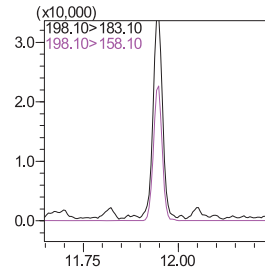




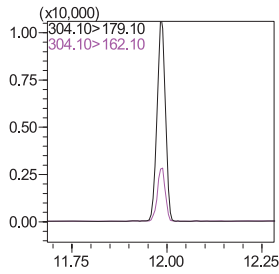
beta-六六六+ gamma-六六六



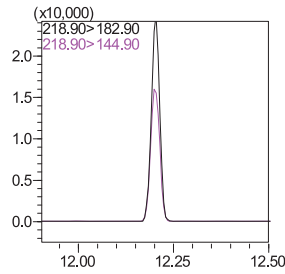
五氯硝基苯



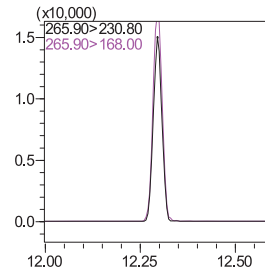
嘧霉胺



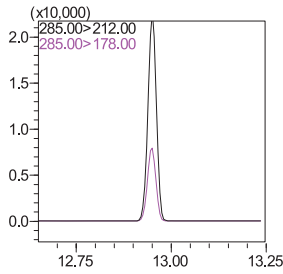
二嗪磷



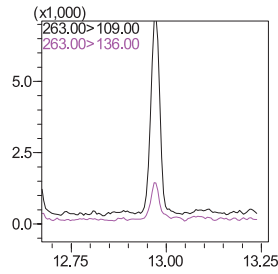
delta-六六六



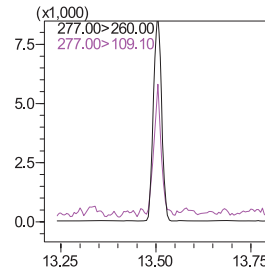
百菌清



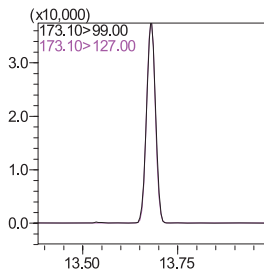
乙烯菌核利



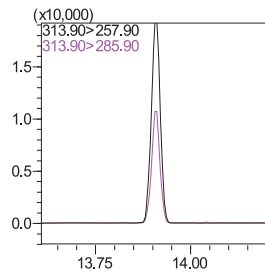
甲基对硫磷



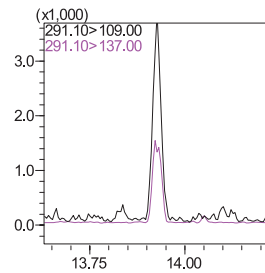
杀螟硫磷



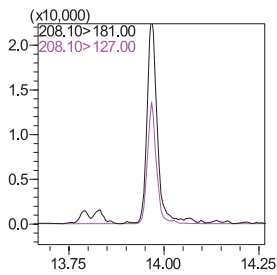
马拉硫磷



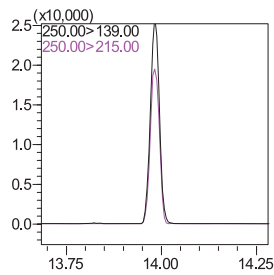
毒死蜱



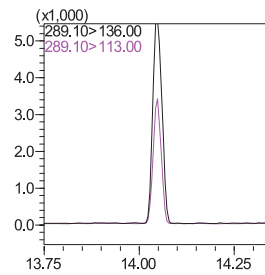
对硫磷



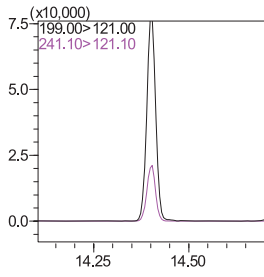
三唑酮



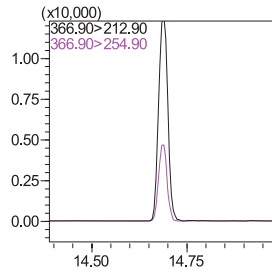
三氯杀螨醇



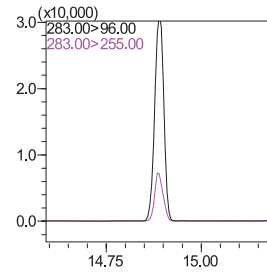
水胺硫磷



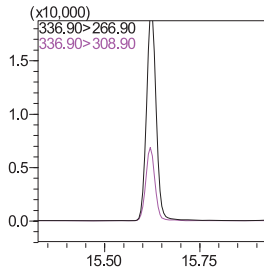
甲基异柳磷



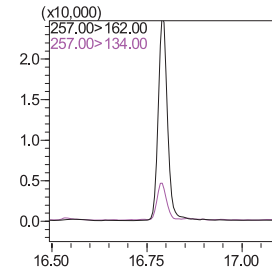
氟虫腓



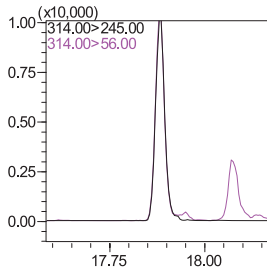
腐霉利



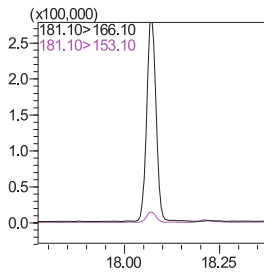
丙溴磷



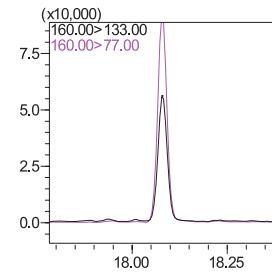
三唑磷



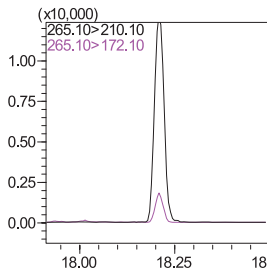
异菌脲



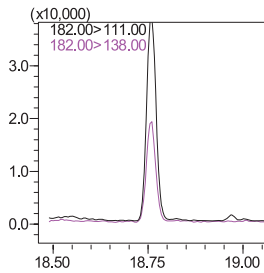
联苯菊酯



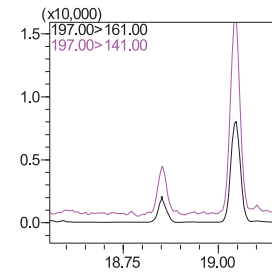
亚胺硫磷



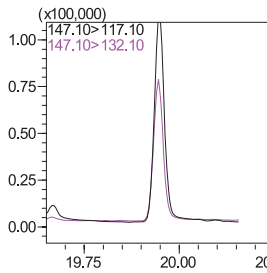
甲氰菊酯



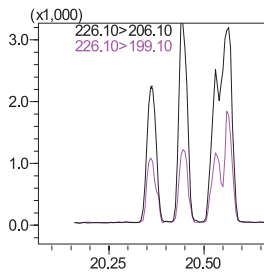
伏杀磷



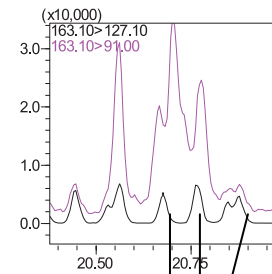
氯氟氰菊酯-1,2



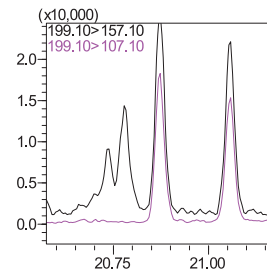
哒螨灵



氟氰菊酯1,2,3,4



氯氰菊酯1,2,3,4



氟氰戊菊酯1,2

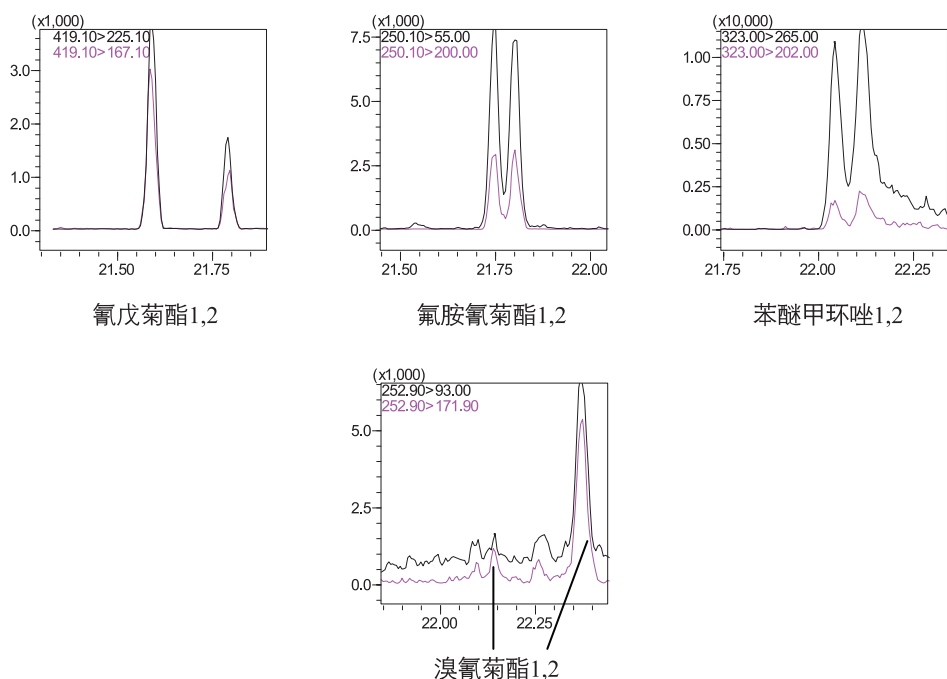


图2 黄瓜中38项例行监测农药（加标5 $\mu\text{g/L}$ ）的质量色谱图

2.2 重复性测试

取黄瓜空白基质配制的 5 $\mu\text{g/L}$ 的混合标品，重复进样 5 次，重复性结果见表 2。

表 2 黄瓜中 38 项例行监测农药（加标 5 $\mu\text{g/L}$ ）连续进样 5 针的峰面积

No.	中文名称	峰面积1	峰面积2	峰面积3	峰面积4	峰面积5	RSD%
1	甲胺磷	29358	29698	30139	31016	30442	2.14
2	敌敌畏	29329	29065	30053	29572	29748	1.28
3	氧乐果	26192	27452	30978	30404	28489	6.96
4	甲拌磷	18413	18987	17482	16420	16185	6.96
5	alpha-六六六	41066	39154	40738	40265	39178	2.20
6	乐果	16534	18428	19206	18000	18019	5.39
7	beta-六六六	32125	32703	31572	31619	33827	2.89
8	gamma-六六六	38135	37805	37379	35539	35321	3.57
9	五氯硝基苯	6761	7131	7292	7605	7385	4.36
10	嘧霉胺	54557	58916	55452	56316	58007	3.17
11	二嗪磷	16142	15944	15976	16299	16622	1.71
12	delta-六六六	35855	37038	34586	34515	34694	3.10
13	百菌清	23933	23735	22580	21406	22270	4.62
14	乙烯菌核利	35397	34896	34483	34948	34420	1.14
15	甲基对硫磷	10920	11881	11974	12923	12106	5.97
16	杀螟硫磷	13271	13028	12761	15676	15168	9.58
17	马拉硫磷	59870	61192	60951	61715	63302	2.04
18	毒死蜱	31979	32144	31330	31819	31414	1.12
19	对硫磷	5331	5856	5479	6330	6306	7.84
20	三唑酮	41932	41193	41113	42030	44609	3.37

21	三氯杀螨醇分解物	44984	41614	41589	40631	41649	3.97
22	水胺硫磷	9207	9440	10684	10066	10796	7.12
23	甲基异柳磷	126109	129006	127674	128174	131790	1.63
24	氟虫腈	18794	20833	20164	20891	21461	5.01
25	腐霉利	48766	50564	50909	51557	50159	2.07
26	丙溴磷	31932	33804	35145	34679	35248	4.01
27	三唑磷	40215	43274	45595	46396	45920	5.81
28	异菌脲	18044	17427	19097	19746	18875	4.88
29	联苯菊酯	471156	485453	484113	476284	490979	1.63
30	亚胺硫磷	92522	96467	96977	100280	97490	2.88
31	甲氰菊酯	22367	22565	22103	21637	22306	1.59
32	伏杀硫磷	65321	68193	69523	70255	70258	3.02
33	氯氟氰菊酯	17167	17069	16770	16924	15837	3.19
34	哒螨灵	205118	212321	213133	213337	214647	1.79
35	氟氯氰菊酯	16595	16919	16015	16576	16477	1.97
36	氯氰菊酯	30749	31481	32488	30941	30261	2.73
37	氟氰戊菊酯	75534	79475	77745	74383	73732	3.14
38	氰戊菊酯	8510	9044	8595	8191	8908	3.90
39	氟胺氰菊酯	26610	27484	27566	26284	27130	2.06
40	苯醚甲环唑	55514	62319	64312	60454	64080	5.88
41	溴氰菊酯	17319	15240	16674	16852	16951	4.82

注：4个六六六异构体计为一项。

结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (浓度为 5 μg/L) 的灵敏度和重现性进行考察。结果表明, 黄瓜基质中 38 项例行监测农药 (浓度为 5 μg/L) 色谱峰峰形好, 连续进 5 针进行重复性实验, 其峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 10% 以下, 岛津 GCMS-TQ8030 在分析黄瓜中多农药残留时灵敏度高, 稳定性良好。