

GC-MS/MS 测定烟丝中 14 种有机氯农药残留

GCMSMS-044

摘要：建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 同时检测烟丝中 14 种农药多残留的分析方法。在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各农药的相关系数均在 0.999 以上。对 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 6 次进样，峰面积的 RSD% 均小于 7.0%。14 种组分农药的最低检出限 (LOD) 在 1.0 $\mu\text{g/L}$ 以下。当样品称样量为 5 g 时，在 0.015 mg/kg 加标浓度下，加标回收率在 63.0~113.0% 之间，能够满足烟丝中有机氯农残日常检测要求。

关键词：GC-MS/MS 烟丝 有机氯农药

在最近的 25 年中，由于环境和食品中的农药残留导致的公共中毒事件屡屡发生，人们对于农药残留的担心与日俱增。烟草作为吸食品，其中的农药残留问题同样引起世界各国的关注。烟草作为我国重要的经济作物，长期大量使用化学农药致使烟草中农药残留超标，对广大烟民的健康造成进一步的伤害，因此，建立快速有效的烟草中农残含量的检测方法，显得尤为重要。

目前烟草中的有机氯农药残留主要根据 GB/T

13596-2004 中推荐的检测方法，用带电子捕获检测器的气相色谱仪检测。不同的农药种类的规定的限值在 10-60 mg/kg。而用 GC-MSMS 检测烟草中相关有机氯农药残留还没有相应的标准。

本文根据 GB/T 13596-2004 中规定的有机氯农药残留检测方法，用正己烷萃取后再用 SPE 小柱净化，结合岛津 GCMS-TQ8030 气质联用仪，建立了烟丝中多种有机氯农药残留的测定方法。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030
(岛津公司)

1.2 分析条件

GCMS 条件：
色谱柱：Rtx-5 sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
柱温程序：100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
进样方式：不分流
高压进样：250 kPa (1 min)
载气：氦气
载气控制方式：恒线速度
线速度：38.1 cm/sec
柱流量：1.05 ml/min

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$
接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$
离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$
检测器电压：调谐电压 +0.1 KV
离子化方式：EI
采集方式：MRM

1.3 样品制备

取一定量的烟丝放入烘箱，50 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h，准确称取 5 g 烘干的试样于 50 mL 离心管中，加入 20 mL 正己烷超声萃取 30 min，高速离心，取上层清液，用乙腈活化的弗罗里硅土固相萃取柱净化，用 40 mL 乙腈甲苯混合溶液 (V 乙腈 :V 甲苯 =4:1) 淋洗，将滤液转移至梨形瓶，旋转浓缩，定容至 1 mL，待测。

结果

2.1 标准样品谱图

取 1 μL 50 $\mu\text{g/L}$ 标准样品进样分析，有机氯农药的 MRM 图如图 1 所示。

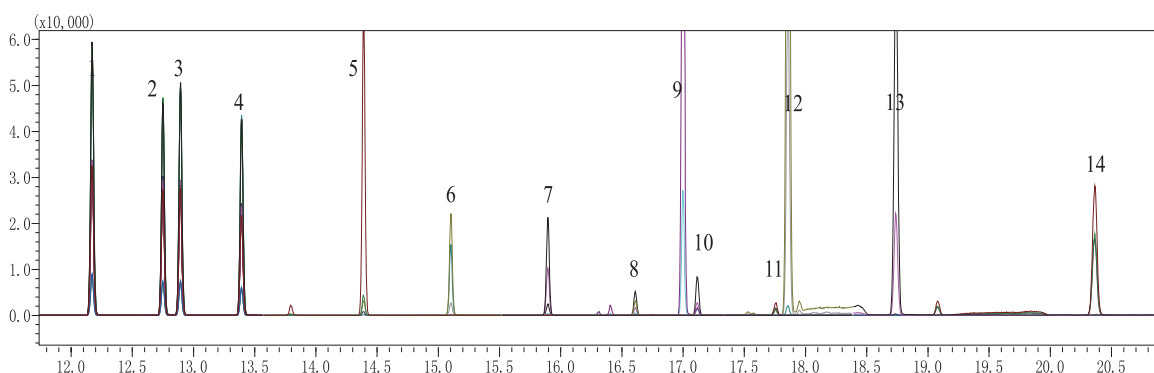


图1 100 μg/L标样的MRM图

表1 14种有机氯农药组分保留时间及MRM参数

| No. | 农药中英文名 | CAS号 | 保留时间 (min) | 定量离子 (m/z) | 碰撞能量 CE | 定量离子 (m/z) | 碰撞能量 CE |
|-----|--------------------------|------------|---------------|---------------|------------|---------------|------------|
| 1 | α-六六六(α-BHC) | 319-84-6 | 12.175 | 218.9>182.9 | 8 | 218.9>144.9 | 20 |
| 2 | β-六六六(β-BHC) | 319-85-7 | 12.753 | 218.9>182.9 | 8 | 218.9>144.9 | 20 |
| 3 | γ-六六六(γ-BHC) | 58-89-9 | 12.897 | 218.9>182.9 | 8 | 218.9>144.9 | 20 |
| 4 | δ-六六六(δ-BHC) | 319-86-8 | 13.396 | 218.9>182.9 | 10 | 218.9>144.9 | 20 |
| 5 | 七氯(Heptachlor) | 76-44-8 | 14.393 | 271.8>236.9 | 20 | 271.8>117.0 | 32 |
| 6 | 艾氏剂(Aldrin) | 309-00-2 | 15.105 | 262.9>193.0 | 28 | 262.9>203.0 | 26 |
| 7 | 环氧七氯(Heptachlor epoxide) | 27304-13-8 | 15.898 | 386.8>287.0 | 26 | 386.8>323.0 | 18 |
| 8 | 硫丹I (Endosulfan I) | 959-98-8 | 16.613 | 338.9>160.0 | 18 | 338.9>266.9 | 8 |
| 9 | p,p'-滴滴伊(p,p'-DDE) | 72-55-9 | 17.003 | 246.0>176.0 | 30 | 246.0>211.0 | 22 |
| 10 | 狄氏剂(Dieldrin) | 60-57-1 | 17.120 | 276.9>241.0 | 8 | 276.9>170.0 | 38 |
| 11 | 硫丹II (Endosulfan II) | 33213-65-9 | 17.760 | 338.9>160.0 | 18 | 338.9>266.9 | 8 |
| 12 | p,p'-滴滴滴(p,p'-DDD) | 72-54-8 | 17.863 | 235.0>165.0 | 24 | 235.0>199.0 | 14 |
| 13 | p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT) | 50-29-3 | 18.744 | 235.0>165.0 | 24 | 235.0>199.0 | 16 |
| 14 | 甲氧滴滴涕(Methoxychlor) | 72-43-5 | 20.370 | 227.1>169.1 | 24 | 227.1>212.1 | 14 |

2.2 标准曲线、重复性及检出限

配制浓度为 5、10、50、100、250、500 μg/L 的混合农药标准溶液，以浓度比作为横坐标，峰面积比作为纵坐标，绘制标准曲线，部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图如图 2 所示，线性见表 2。重复性以 5 μg/L 的标准样品连续进样 6 次，计算其相对标准偏差 (RSD)，结果见表 2。以 5 μg/L 的标准样品数据，以 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。

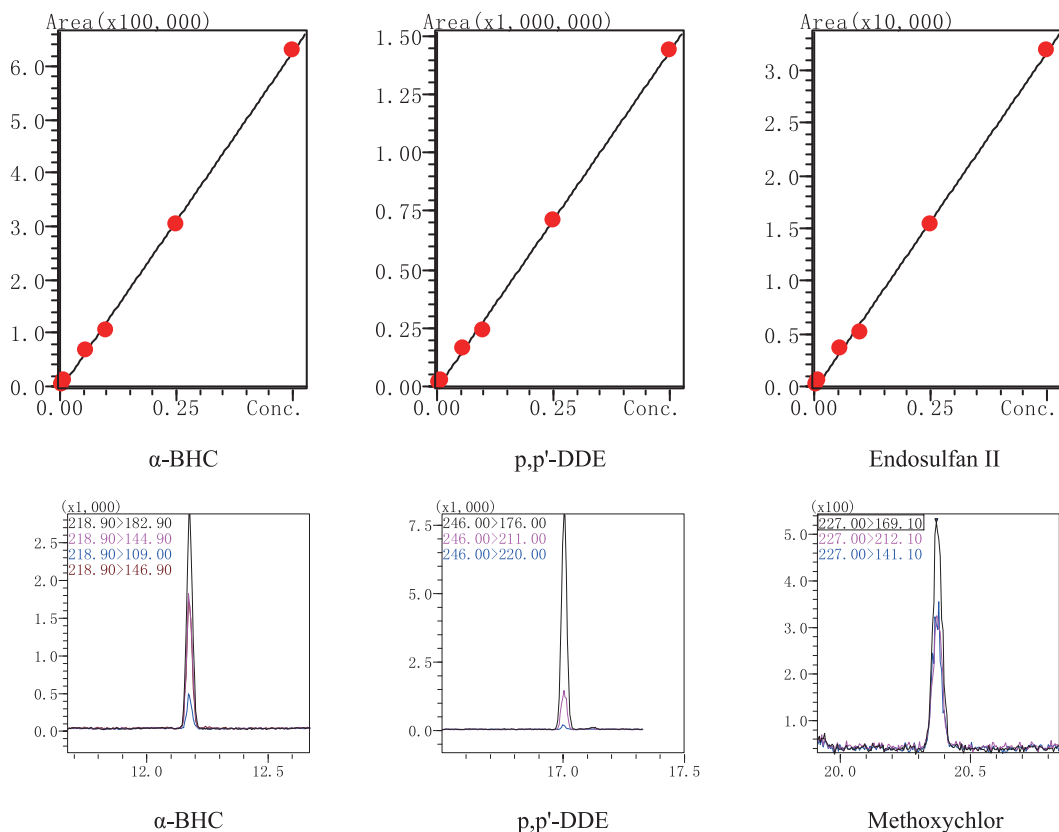


图2 几种农药的标准曲线及质量色谱图

表2 各农药标准曲线相关系数、峰面积重复性(n=6)、最低检出限(LOD)

| No. | 农药名称 | 相关系数(r) | RSD(%) | LOD (mg/L) |
|-----|---------------|---------|--------|------------|
| 1 | α -六六六 | 0.999 | 4.3 | 0.0001 |
| 2 | β -六六六 | 0.999 | 3.2 | 0.0001 |
| 3 | γ -六六六 | 0.999 | 4.3 | 0.0003 |
| 4 | δ -六六六 | 0.999 | 4.5 | 0.0002 |
| 5 | 七氯 | 0.999 | 5.8 | 0.0004 |
| 6 | 艾氏剂 | 0.999 | 5.2 | 0.0005 |
| 7 | 环氧七氯 | 0.999 | 6.5 | 0.0002 |
| 8 | 硫丹I | 0.999 | 3.8 | 0.0002 |
| 9 | p,p'-滴滴伊 | 0.999 | 2.3 | 0.00005 |
| 10 | 狄氏剂 | 0.999 | 4.8 | 0.0003 |
| 11 | 硫丹II | 0.999 | 5.8 | 0.0002 |
| 12 | p,p'-滴滴滴 | 0.999 | 4.8 | 0.0001 |
| 13 | p,p'-滴滴涕 | 0.999 | 3.9 | 0.0004 |
| 14 | 甲氧滴滴涕 | 0.999 | 5.4 | 0.0009 |

2.3 回收率测试

平行称取 3 份烟丝，分别加入适量农药混标，添加浓度为 0.015 mg /kg，按照 1.3 步骤进行处理，各农药的加标回收结果如表 3 所示。

表3 各农药回收率结果

| No. | 农药名称 | 回收率 (n=3) | No. | 农药名称 | 回收率 (n=3) |
|-----|---------------|--------------|-----|----------|--------------|
| 1 | α -六六六 | 101 | 8 | 硫丹I | 74.3 |
| 2 | β -六六六 | 97 | 9 | p,p'-滴滴伊 | 65 |
| 3 | γ -六六六 | 63 | 10 | 狄氏剂 | 100 |
| 4 | δ -六六六 | 89 | 11 | 硫丹II | 113 |
| 5 | 七氯 | 75 | 12 | p,p'-滴滴滴 | 72 |
| 6 | 艾氏剂 | 94 | 13 | p,p'-滴滴涕 | 79 |
| 7 | 环氧七氯 | 74 | 14 | 甲氧滴滴涕 | 78 |

2.4 样品检测结果

取 5 g 烘干的烟丝于 50 mL 离心管中，按照 1.3 步骤进行样品前处理，取 1 μ L 进样，得到样品的 MRM 图如图 3，结果如表 4 所示。

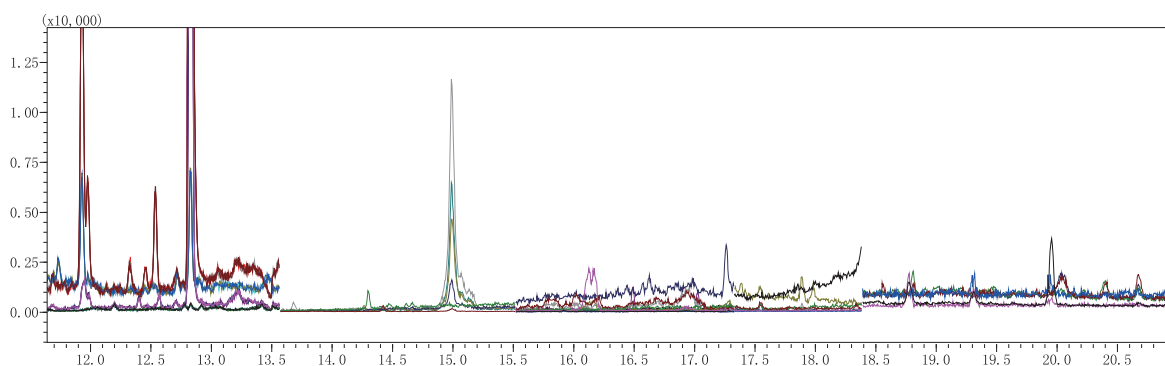


图3 烟丝样品的MRM图

表4 实际样品检测结果

| No. | 农药名称 | 样品含量 (mg/kg) | No. | 农药名称 | 样品含量 (mg/kg) |
|-----|---------------|-----------------|-----|----------|-----------------|
| 1 | α -六六六 | ND | 8 | 硫丹I | 0.0018 |
| 2 | β -六六六 | ND | 9 | p,p'-滴滴伊 | 0.0037 |
| 3 | γ -六六六 | 0.006 | 10 | 狄氏剂 | 0.002 |
| 4 | δ -六六六 | ND | 11 | 硫丹II | ND |
| 5 | 七氯 | ND | 12 | p,p'-滴滴滴 | 0.0068 |
| 6 | 艾氏剂 | 0.014 | 13 | p,p'-滴滴涕 | 0.013 |
| 7 | 环氧七氯 | 0.0026 | 14 | 甲氧滴滴涕 | 0.016 |

结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪，参考 GB/T 13596-2004 中规定的前处理方法，对烟丝中 14 种农药残留进行定性定量分析。实验表明，串联质谱的检测方法能够有效地消除基质干扰，提高定性定量的准确性和检测灵敏度，该方法操作简单、方便，重复性好，灵敏度高，加标回收率在 63.0 ~ 113.0% 之间，能够满足烟丝中农药残留日常检测的要求。