

# PTV-GC-MS/MS 检测动物性组织中多农药残留

## GCMSMS-073

**摘要：**利用程序升温进样 – 三重四极杆串联气相色谱质谱仪 (PTV-GC-MS/MS) 结合 QuEChERS 样品前处理方法建立了快速分析动物性组织中 39 种农药残留的检测方法。在 2.0~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，各农药组分相关系数均在 0.990 以上。在猪肉、牛肉空白样品中加入 39 种农药混合标液，进行加标试验，加标浓度为 20  $\mu\text{g/kg}$ ，39 种农药的加标回收率在 62~135% 之间，完全满足日常检测的要求。

**关键词：**PTV-GC-MS/MS QuEChER 方法 动物性组织 农药残留

农药残留污染严重地威胁着人类的食品安全，该问题已成为全球关注的焦点。美国、欧盟、日本等均制定了数量越来越多、要求日益严格的农药残留限量标准。

QuEnChERS 以快速、简便、价格低廉的分析方法已成为常用的前处理方法之一。

本文采用 QuEChERS 前处理方法，结合岛津程序升温进样 – 三重四极杆气相色谱质谱仪 (PTV-GC-MS/

MS) 建立了同时分析动物性组织中 39 种农药残留的检测方法。该方法利用程序升温进样，在低温进样时去除乙腈，提高了色谱柱的耐用性。同时三重四极杆串联质谱具有抗干扰能力强、灵敏度高等特点，这使其在复杂基质背景下仍能完成目标化合物的准确鉴定。该方法具有简单、快速、灵敏、可靠等特点，完全满足对动物性组织中农药残留检测的要求。

### 实验部分

#### 1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8040  
(配 PTV 程序升温进样口)

#### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5silMS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$   
进样口温度：65 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_ 200 $^{\circ}\text{C}$  /min  
\_ 250 $^{\circ}\text{C}$  (15 min)  
分流阀程序：

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$  (4 min)\_ 25 $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 125 $^{\circ}\text{C}$  \_  
10 $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 300 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)  
恒线速度方式：36.2 cm/sec  
进样量：2  $\mu\text{L}$   
离子源：230 $^{\circ}\text{C}$   
色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$   
采集方式：MRM，采集条件见表 1。

0~0.9min	Split: 20:1
0.9~3.5min	Splitless
3.5min	Split: 20:1

### 样品制备

#### 2.1 样品提取

称取 5.0 g (精确到 0.01 g) 匀浆样品至 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙腈，8 mL 水，高速均质提取 1 min，加入 4 g 氯化钠，涡混合 1 min，10000 rpm 离心 10 min，移取乙腈层 1.5 mL，待净化。

#### 2.2 净化

取 1.5 mL 乙腈净化液，加入 150 mg PSA 粉和 150 mg C18 粉，涡混合 1 min，10000 rpm 离心 10 min，取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜，经测定。

## 结果与讨论

### 3.1 农药混合标准色谱图

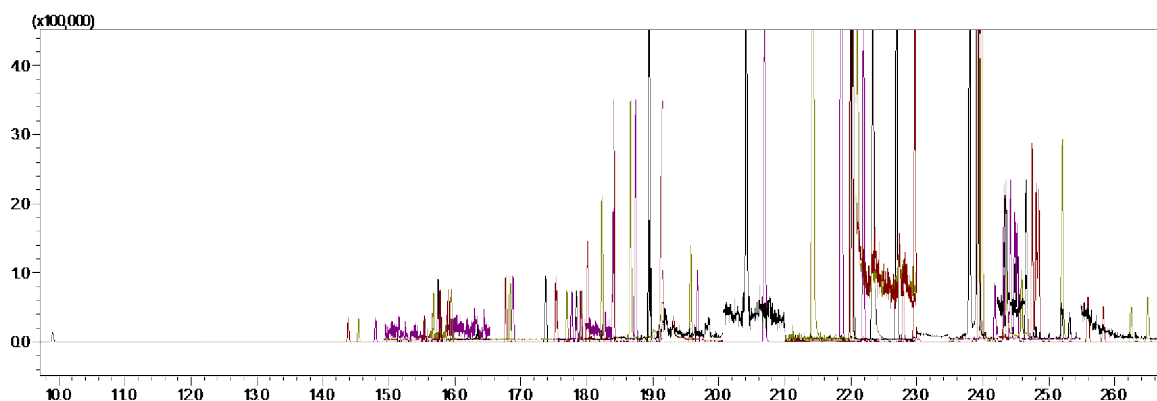


图1 农药混合标样的MRM图(50µg/L)

表1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	中文名称	CAS 号	英文名称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE	定性离子对	CE
1	敌敌畏	62-73-7	Dichlorvos	9.905	185>93	14	185>109	14	185>63	22
2	氯苯胺灵	101-21-3	Chlorpropham	14.387	213>171	6	213.>127	14	213>154	8
3	治螟磷	3689-24-5	Sulfotep	14.540	322>202	10	322>294	4	322>174	18
4	甲拌磷	298-02-2	Phorate	14.799	260>75	8	260>231	4	260>47	26
5	乐果	60-51-5	Dimethoate	15.155	125>47	14	125>79	8	125>62	10
6	五氯硝基苯	82-68-8	Quintozene	15.541	295>237	16	295>265	12	295>143	30
7	特丁硫磷	13071-79-9	Terbufos	15.674	231>175	14	231>129	26	231>203	8
8	地虫磷	944-22-9	Fonofos	15.777	246>109	18	246>137	6	246>81	26
9	炔敌稗	23950-58-5	Propyzamide	15.751	173>145	16	173>109	26	173>109	26
10	二嗪农	333-41-5	Diazinon	15.782	304>179	10	304>162	8	304>137	26
11	嘧霉胺	53112-28-0	Pyrimethanil	15.904	198>158	18	198>158	28	198>118	28
12	甲基毒死蜱	5598-13-0	Chlorpyrifos-methyl	16.773	286>93	22	286>271	14	286>241	26
13	甲基对硫磷	298-00-0	Parathion-methyl	16.885	263>109	14	263>136	8	263>246	6
14	杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	17.378	277>260	6	277>109	14	260>125	12
15	毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	17.700	314>258	14	314>286	8	314>194	28
16	倍硫磷	55-38-9	Fenthion	17.772	278>109	20	278>125	20	278>169	14
17	对硫磷	56-38-2	Parathion	17.842	291>109	14	291>137	6	291>81	24
18	三唑酮	43121-43-3	Triadimefon	17.907	208>181	10	208>127	14	208>111	22
19	三氯杀螨醇	115-32-2	Dicofol	18.015	250>139	14	250>215	8	250>111	28
20	甲基异柳磷	83733-82-8	Isofenphos-methyl	18.229	199>121	14	241>121	22	199>167	8
21	氟虫腈	120068-37-3	Fipronil	18.400	367>213	30	367>255	22	367>332	14

22	喹硫磷	13593-03-8	Quinalphos	18.662	157>129	14	157>93	10	146>118	10
23	腐霉利	32809-16-8	Procymidone	18.738	283>96	10	283>255	12	283>68	24
24	杀扑磷	950-37-8	Methidathion	18.945	145>85	8	145>58	14	145>71	6
25	alpha-硫丹	959-98-8	alpha-Endosulfan	19.309	195>160	8	195>125	24	339>160	18
26	beta-硫丹	33213-65-9	beta-Endosulfan	20.418	195>160	8	195>125	24	339>160	18
27	三唑磷	24017-47-8	Triazophos	20.695	257>162	8	257>134	22	257>119	26
28	戊唑醇	107534-96-3	Tebuconazole	21.424	250>125	22	250>153	12	250>70	12
29	联苯菊酯	82657-04-3	Bifenthrin	22.003	181>166	12	181>153	8	181>179	12
30	甲氰菊酯	39515-41-8	Fenpropathrin	22.193	265>210	12	265>172	14	265>89	28
31	伏杀磷	2310-17-0	Phosalone	22.691	182>102	14	367>154	6	182>102	14
32	氯氟氰菊酯-1	68085-85-8	Cyhalothrin-1	22.791	197>141	12	197>161	8	197>91	26
33	氯氟氰菊酯-2	68085-85-8	Cyhalothrin-2	22.970	197>141	12	197>161	8	197>91	26
34	氯菊酯-1	52645-53-1	Permethrin-1	23.798	183>168	14	183>165	14	183>165	14
35	氯菊酯-2	52645-53-1	Permethrin-2	23.923	183>168	14	183>165	14	183>165	14
36	蝇毒磷	56-72-4	Coumaphos	23.944	362>109	16	362>226	14	226>163	18
37	吡螨灵	96489-71-3	Pyridaben	23.981	147>117	22	147>132	14	147>119	10
38	氟氯氰菊酯-1	68359-3-5	Cyfluthrin-1	24.322	226>206	14	226>199	6	226>151	28
39	氟氯氰菊酯-2	68359-3-5	Cyfluthrin-2	24.422	226>206	14	226>199	6	226>151	28
40	氟氯氰菊酯-3	68359-3-5	Cyfluthrin-3	24.486	226>206	14	226>199	6	226>151	28
41	氟氯氰菊酯-4	68359-3-5	Cyfluthrin-4	24.523	226>206	14	226>199	6	226>151	28
42	氯氰菊酯-1	52315-07-8	Cypermethrin-1	24.653	163>127	6	163>91	14	163>109	22
43	氯氰菊酯-2	52315-07-8	Cypermethrin-2	24.751	163>127	6	163>91	14	163>109	22
44	氯氰菊酯-3	52315-07-8	Cypermethrin-3	24.812	163>127	6	163>91	14	163>109	22
45	氯氰菊酯-4	52315-07-8	Cypermethrin-4	24.849	163>127	6	163>91	14	163>109	22
46	氟啶草酮	59756-60-4	Fluridone	25.206	328>259	24	328>313	22	328>127	24
47	氰戊菊酯-1	51630-58-1	Fenvalerate-1	25.595	419>225	6	419>167	12	419>125	26
48	氰戊菊酯-2	51630-58-1	Fenvalerate-2	25.827	419>225	6	419>167	12	419>125	26
49	溴氰菊酯-1	52918-63-5	Deltamethrin-1	26.248	253>93	20	253>172	8	253>77	26
50	溴氰菊酯-2	52918-63-5	Deltamethrin-2	26.498	253>93	20	253>172	8	253>77	26.

### 3.2 标准曲线

用猪肉空白基质溶液分别配制浓度为 2.0、5.0、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$  混合农药标准系列溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，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。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 见表 2。

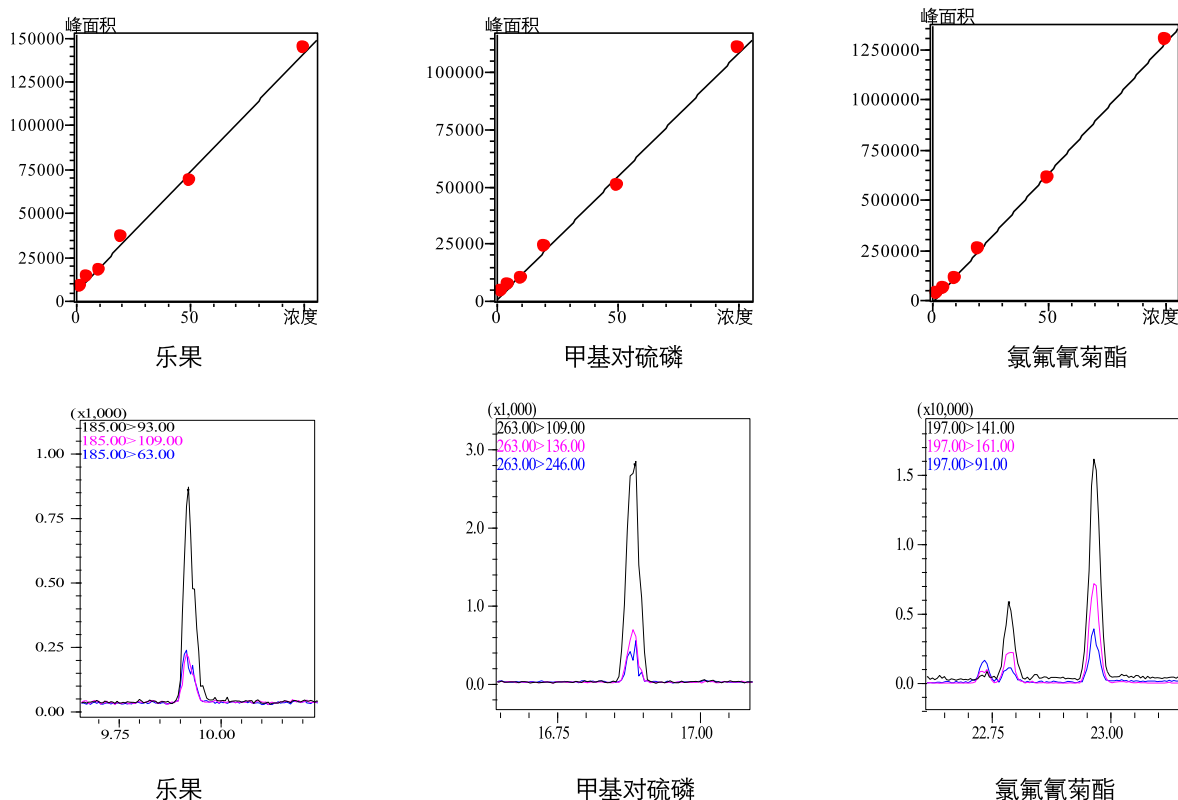


图2 部分农药组分标准曲线及质量色谱图(2.0 μg/L)

表2 各农药组分标准曲线相关系数、最低检出限(LOD)及加标回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 R	LOD (μg/L)	猪肉		牛肉	
				平均回收率(%)	RSD(% , n=5)	平均回收率(%)	RSD(% , n=5)
1	敌敌畏	0.9974	0.40	112.8	3.4	115.3	3.7
2	氯苯胺灵	0.9995	0.20	64.6	3.5	96.5	9.6
3	治螟磷	0.9989	0.13	102.8	3.6	120.4	9.7
4	甲拌磷	0.9982	0.40	111.4	3.8	127.3	9.2
5	乐果	0.9981	0.04	109.8	3.0	115.3	3.6
6	五氯硝基苯	0.9994	0.16	104.0	4.0	125.7	9.1
7	特丁硫磷	0.9988	0.27	108.2	6.0	122.0	8.4
8	地虫磷	0.9998	0.06	95.8	4.8	123.6	8.9
9	快敌稗	0.9983	0.20	62.2	2.9	94.3	9.4
10	二嗪农	0.9996	0.08	66.2	3.8	100.2	9.2
11	噁霉胺	0.9989	0.30	63.1	2.7	97.1	9.9
12	甲基毒死蜱	0.9996	0.16	119.1	1.5	122.2	5.0
13	甲基对硫磷	0.9983	0.07	117.0	1.6	124.0	4.1
14	杀螟硫磷	0.9980	0.03	119.4	1.4	124.0	6.0
15	毒死蜱	0.9993	0.03	78.3	4.0	99.6	9.4

16	倍硫磷	0.9974	0.02	92.6	2.3	106.5	6.6
17	对硫磷	0.9957	0.04	89.8	1.8	111.0	6.1
18	三唑酮	0.9926	0.15	72.1	2.4	106.5	8.7
19	三氯杀螨醇	0.9982	0.02	73.5	2.9	107.8	7.1
20	甲基异柳磷	0.9918	0.01	72.1	3.0	101.1	8.1
21	氟虫腈	0.9997	0.02	75.9	2.4	107.1	7.0
22	啶硫磷	0.9949	0.40	86.4	2.8	105.6	7.2
23	腐霉利	0.9951	0.16	62.7	2.2	100.5	9.0
24	杀扑磷	0.9974	0.02	132.0	1.2	134.8	2.7
25	硫丹	0.9949	0.60	70.5	3.5	111.7	8.7
26	三唑磷	0.9997	0.02	98.4	1.6	113.5	4.8
27	戊唑醇	0.9997	0.02	70.9	2.0	106.0	9.9
28	联苯菊酯	0.9996	0.04	72.2	2.3	106.0	9.7
29	甲氰菊酯	0.9997	0.12	84.2	2.0	114.9	6.9
30	伏杀磷	0.9996	0.22	98.5	1.4	112.8	6.1
31	氯氟氰菊酯	0.9994	0.40	109.1	2.5	124.1	6.3
32	氯菊酯	0.9996	0.40	75.1	3.0	108.8	8.7
33	蝇毒磷	0.9995	0.05	83.4	2.0	104.3	6.8
34	哒螨灵	0.9996	0.07	75.3	2.0	106.4	8.5
35	氟氯氰菊酯	0.9996	0.15	115.2	3.2	120.9	4.5
36	氰菊酯	0.9994	0.60	110.7	2.4	117.4	5.9
37	氟啶草酮	0.9996	0.05	64.0	1.7	97.6	8.6
38	氰戊菊酯	0.9997	0.10	95.6	1.6	110.6	6.5
39	溴氰菊酯	0.9992	0.30	113.0	1.7	119.8	3.6

### 3.3 回收率测试

在猪肉、牛肉空白基质样品中加入 39 种农药混合标准溶液, 加标浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 按照前述前处理, 平行处理 5 份, 样品加标回收率结果见表 2。

### 3.4 样品测试

对市售的猪肉、牛肉样品进行检测, 样品均未检测出上述 39 种农药。猪肉样品色谱图见图 3。

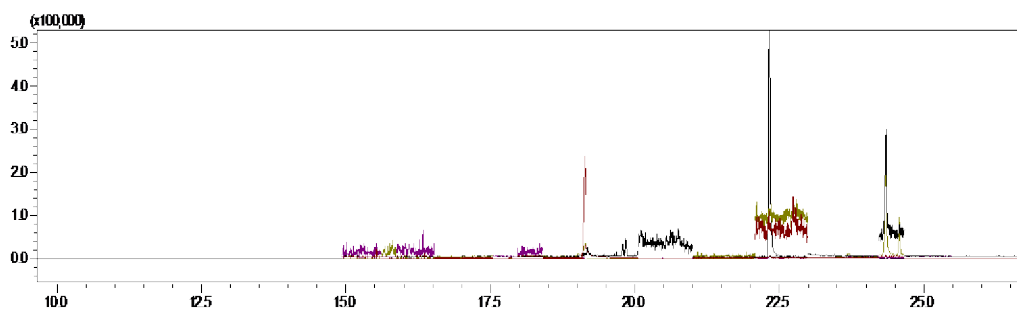


图3 猪肉样品MRM色谱图

## ■ 结论

采用 QuEnChERS 方法结合岛津公司程序升温进样 – 三重四极杆气相色谱质谱仪，对动物性组织中 39 种农药残留进行分析。该方法重复性好，灵敏度高，39 种农药组分加标回收率在 62~135% 之间，完全满足日常农药残留痕量分析的要求。