

# 在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱法 检测烟草制品中多农药残留

GCMS-087

**摘要：**线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱 (GPC-GCMS) 结合 QuEnChERS 方法分析烟草制品中多农药残留，方法操作简单，重复性好，检测灵敏度高，定量准确。

**关键词：**GPC-GCMS QuEnChERS 方法 烟草制品 农药残留

烟草生产过程中为了提高病虫害的防治效果经常使用多种类型的农药或者各类农药混配的混合农药，从而引起了多种农药残留。许多国家都规定了农产品包括烟草和烟草制品在内的最大农药残留限量。国际烟草科学研究合作中心 (CORESTA) 农用化学品咨询委员会 (AOAC) 也在 2003 年提出了 99 种农药的指导性残留量 (GRLs)。我国根据该指导性标准也列出了《禁止在烟草上使用的农药品种 (或化合物) 名单》的清单。

国内外对于烟草中农药残留的分析，检测方法多为气相色谱法、气相色谱 – 质谱联用法和液相色谱法等，其中样品前处理方法多为索氏提取、微波辅助提取、加速溶剂萃取等，这些方法的处理过程中大多存在操作费时、溶剂消耗多、样品用量大等缺点，不适合大批量样品的检测。

本实验将 QuEnChERS 方法应用到烟草中农药残留测定，通过和岛津在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱仪 (GPC-GCMS) 联用，为烟草制品检测提供了一种简单、快速、可靠的分析方法。

## 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

岛津在线凝胶色谱串联气相色谱 – 质谱仪  
(GPC-GCMS)

PTV 进样方式：不分流进样

进样口温度程序：120°C (5 min)\_100°C /min\_250°C  
(33.7 min)

### 1.2 分析条件

柱温程序：82°C (5 min)\_8°C /min\_300°C (8 min)

#### 1.2.1 GPC 凝胶色谱条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 150 mm × 2.1 mm

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7 体积)

柱温：40°C

流速：0.1 mL/min

进样体积：10 μL

载气：He, 恒压控制

柱前压：120 kPa

柱流量：1.75 mL/min

离子源温度：230°C

色谱 – 质谱接口温度：300°C

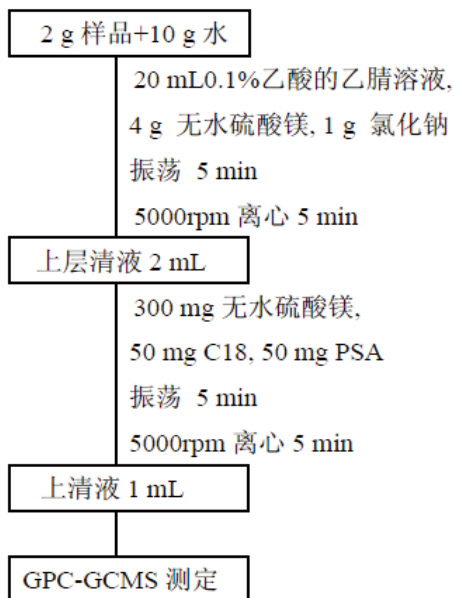
#### 1.2.2 GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管 5 m × 0.53 mm

DB-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

## 样品的制备

全扫描范围：86~600 m/z



## 结果讨论

### 3.1 农药混合标准色谱图

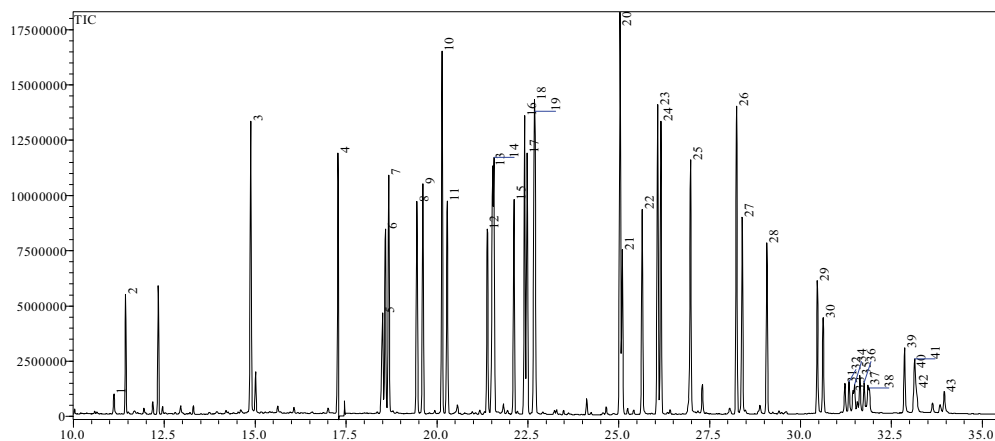


图 1 农药混合标准溶液的 TIC 图

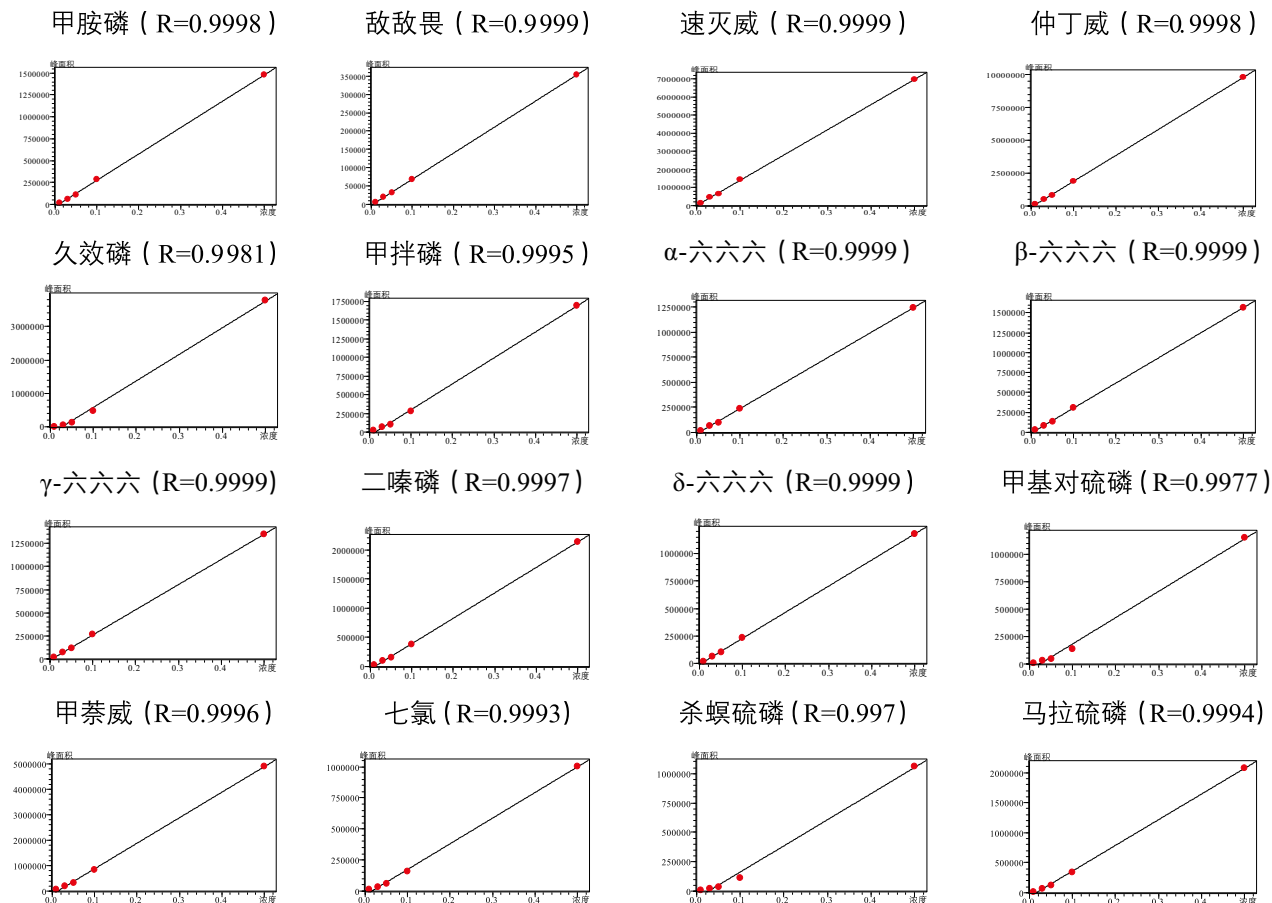
表 1 农药名称及保留时间

序号	化合物名称	保留时间 (min)	序号	化合物名称	保留时间 (min)	序号	化合物名称	保留时间 (min)
1	甲胺磷	11.117	16	马拉硫磷	22.408	31	氟氯氰菊酯1	31.217
2	敌敌畏	11.433	17	艾氏剂	22.483	32	氟氯氰菊酯2	31.333
3	速灭威	14.880	18	毒死蜱	22.683	33	氟氯氰菊酯3	31.442
4	仲丁威	17.275	19	对硫磷	22.692	34	氟氯氰菊酯4	31.483
5	久效磷	18.500	20	p,p'-DDE	25.033	35	氯氰菊酯1	31.625

6	甲拌磷	18.583	21	狄氏剂	25.100	36	氯氰菊酯 2	31.750
7	$\alpha$ -666	18.675	22	异狄氏剂	25.642	37	氯氰菊酯 3	31.850
8	$\beta$ -666	19.450	23	p,p'-DDD	26.067	38	氯氰菊酯 4	31.892
9	$\gamma$ -666	19.608	24	o,p'-DDT	26.158	39	氰戊菊酯 1	32.858
10	二嗪磷	20.142	25	p,p'-DDT	26.975	40	氟胺氰菊酯 1	33.108
11	$\delta$ -666	20.283	26	联苯菊酯	28.242	41	氰戊菊酯 2	33.142
12	甲基对硫磷	21.383	27	甲氰菊酯	28.392	42	氟胺氰菊酯 2	33.192
13	甲萘威	21.533	28	伏杀硫磷	29.075	43	溴氰菊酯	33.950
14	七氯	21.567	29	氯菊酯 1	30.458			
15	杀螟硫磷	22.117	30	氯菊酯 2	30.625			

### 3.2 标准曲线

农药混合标液用丙酮/环己烷(3/7)配制成一标准储备液,依此标准储备液配制出系列浓度为10、30、50、100、500  $\mu\text{g/L}$ 。以SIM方式采集,各组分监测离子见表2,各组分标准曲线及线性相关系数如下所示。以三倍噪声计算检出限,以十倍噪声计算定量限,检出限和定量限见表2。



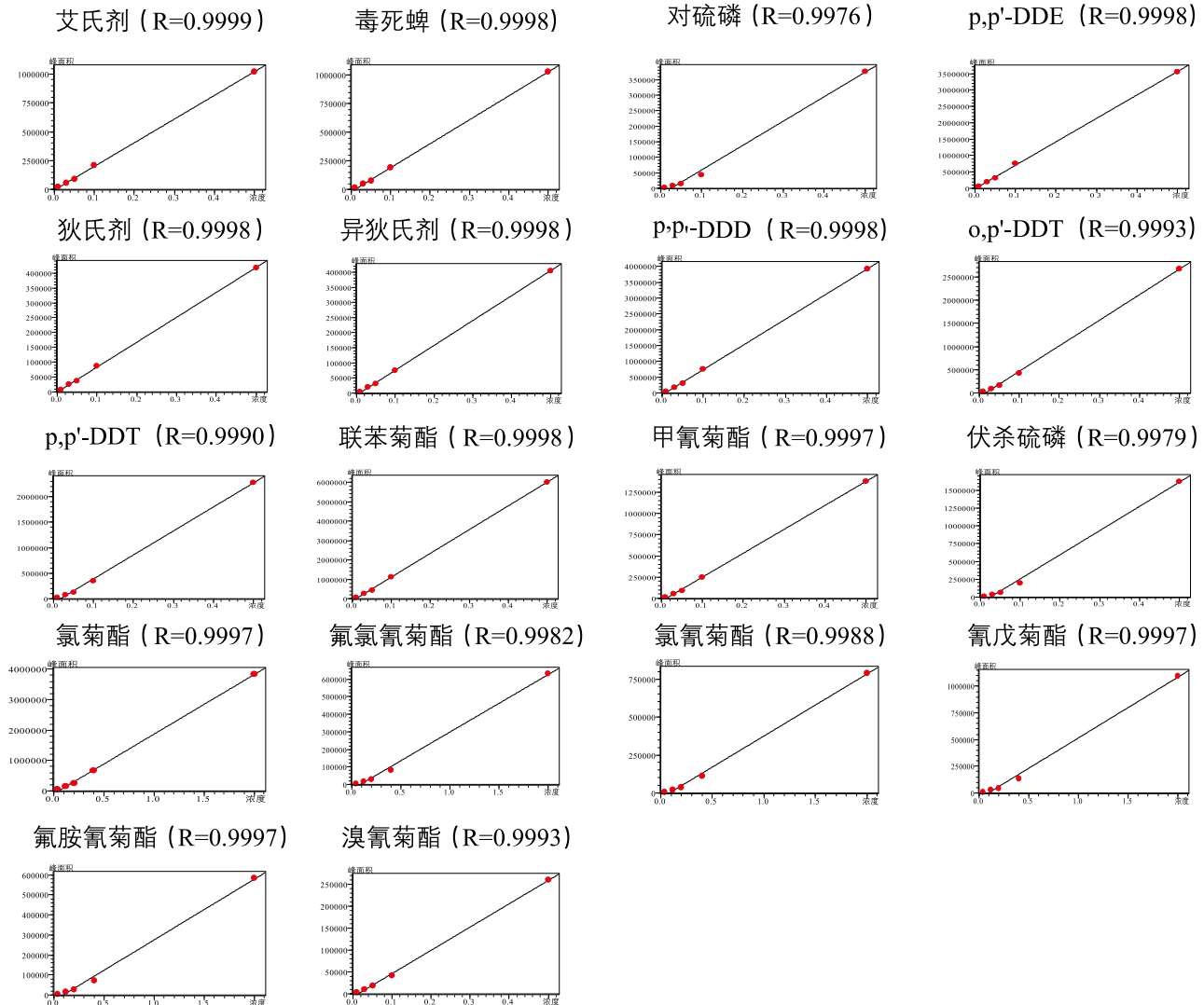


图 2 各农药组分标准曲线图

表 2 各农药组分监测离子、检出限、定量限

农药名称	监测离子	检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	定量限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
甲胺磷	94, 141, 126	2.8	10.0
敌敌畏	185, 186, 109	0.7	2.5
速灭威	108, 107, 105	0.5	1.8
仲丁威	121, 150, 107	0.3	1.0
久效磷	127, 192, 193	0.8	2.8
甲拌磷	260, 121, 153	0.8	2.8
$\alpha$ -六六六	181, 183, 219	0.7	2.5
$\beta$ -六六六	219, 181, 183	1.3	4.5
$\gamma$ -六六六	181, 183, 219	0.6	2.0
二嗪磷	231, 153, 288	0.4	1.5

δ-六六六	219, 181, 183	1.3	4.5
甲基对硫磷	263, 125, 246	1.7	6.0
甲萘威	144, 115, 116	0.5	1.8
七氯	272, 337, 237	1.7	5.0
杀螟硫磷	277, 260, 247	1.8	6.0
马拉硫磷	173, 285, 256	1.4	5.0
艾氏剂	263, 265, 293	1.4	5.0
毒死蜱	314, 286, 258	1.5	5.0
对硫磷	291, 109, 235	1.6	5.5
p p -DDE	246, 248, 318	0.4	1.5
狄氏剂	263, 277, 380	1.5	5.0
异狄氏剂	263, 245, 345	1.5	5.0
p,p'-DDD	246, 354, 352	0.4	1.5
o,p'-DDT	235, 237, 165	0.4	1.5
p,p -DDT	235, 237, 165	0.6	2.0
联苯菊酯	181, 182, 166	0.4	1.5
甲氰菊酯	181, 265, 349	1.5	5.0
伏杀硫磷	182, 367, 154	1.7	5.0
氯菊酯	183, 184, 163	1.8	6.0
氟氯氰菊酯	163, 199, 266	3.0	10.0
氯氰菊酯	163, 181, 165	3.0	10.0
氰戊菊酯	225, 125, 167	2.0	5.0
氟胺氰菊酯	250, 252, 181	2.5	9.0
溴氰菊酯	181, 253, 172	2.5	9.0

### 3.3 回收率测试

分别取烟叶和烟丝两样品各 3 份，加入农药标准溶液，样品加标浓度为 20 μg/kg，按照前述方法处理样品后使用 GPC-GCMS 进行检测。加标回收率测定结果见表 3。

表3 加标回收率测定结果

样品名称	农药名称	检测浓度 (μg/ kg)			RSD (%)	平均回收率 (%)
		1	2	3		
烟叶	甲胺磷	14.04	13.81	15.09	4.7	71.6
	敌敌畏	17.11	18.32	19.01	5.3	90.8
	速灭威	17.86	17.23	16.18	5.0	85.4
	仲丁威	16.88	18.17	17.92	3.9	88.3
	久效磷	15.33	16.67	16.39	4.4	80.7
	甲拌磷	17.19	17.87	16.29	4.1	85.6
	α-六六六	16.88	17.26	17.82	2.7	86.6
	β-六六六	17.08	18.21	17.66	3.2	88.3
	γ-六六六	17.11	17.87	18.49	3.9	89.1
	二嗪磷	18.28	17.39	16.58	4.9	87.1
δ-六六六	17.66	18.62	17.04	4.5	88.9	

烟叶	甲基对硫磷	14.89	16.63	17.12	7.2	81.1	
	甲萘威	16.58	17.22	15.54	5.9	82.3	
	七氯	17.22	16.59	16.77	1.9	84.3	
	杀螟硫磷	15.33	14.21	13.27	7.2	71.4	
	马拉硫磷	16.59	16.15	15.43	3.6	80.3	
	艾氏剂	17.07	17.37	15.33	6.5	83.1	
	毒死蜱	16.21	15.65	15.19	3.3	78.5	
	对硫磷	15.99	15.89	14.79	4.2	77.8	
	p,p'-DDE	16.19	16.85	15.53	4.1	81.0	
	狄氏剂	17.31	17.05	16.65	1.9	85.3	
	异狄氏剂	15.79	16.27	15.05	3.7	78.6	
	p,p'-DDD	16.51	15.61	14.99	4.9	78.6	
	o,p'-DDT	17.68	16.97	16.15	4.5	84.7	
	p,p'-DDT	16.59	16.59	15.29	4.5	80.8	
	联苯菊酯	16.15	16.05	14.59	5.5	78.0	
	甲氰菊酯	15.33	15.23	13.79	5.7	74.0	
	伏杀硫磷	15.65	15.41	14.31	4.7	75.7	
	氯菊酯	17.78	17.25	16.95	2.5	86.7	
	烟丝	氟氯氰菊酯	15.61	15.87	14.19	5.8	76.1
		氯氰菊酯	16.59	16.87	15.73	3.5	82.0
氰戊菊酯		15.75	15.55	13.99	6.3	75.5	
氟胺氰菊酯		15.33	14.21	13.27	7.2	71.4	
溴氰菊酯		16.59	16.15	15.43	3.6	80.3	
甲胺磷		14.74	15.19	14.52	2.3	74.1	
敌敌畏		18.31	17.98	17.29	2.9	89.3	
速灭威		17.88	19.02	18.56	3.1	92.4	
仲丁威		18.38	17.76	17.96	1.8	90.2	
久效磷		17.49	17.88	17.70	0.9	88.5	
甲拌磷		16.22	17.17	18.90	7.8	87.2	
$\alpha$ -六六六		20.22	19.76	18.74	3.8	97.9	
$\beta$ -六六六		19.64	19.10	18.18	3.8	94.9	
$\gamma$ -六六六		18.58	18.22	16.85	5.1	89.5	
二嗪磷		19.18	19.56	18.26	3.3	95.1	
$\delta$ -六六六		16.89	16.61	15.35	5.0	81.5	
甲基对硫磷		16.67	16.85	16.15	2.1	82.8	
甲萘威		18.50	18.30	17.54	2.7	90.6	
七氯		17.36	17.13	18.47	1.4	88.3	
杀螟硫磷		16.28	17.44	17.85	4.7	86.0	
马拉硫磷	15.24	17.84	16.19	7.5	82.1		
艾氏剂	17.65	16.34	15.40	6.9	82.3		

烟丝	毒死蜱	17.49	15.99	16.15	5.0	82.7
	对硫磷	14.57	14.85	15.92	4.7	75.6
	p,p'-DDE	16.20	16.10	15.90	1.0	80.4
	狄氏剂	15.58	15.80	16.92	4.5	80.5
	异狄氏剂	16.43	16.69	15.76	2.9	81.4
	p,p'-DDD	19.32	19.74	17.82	5.2	94.9
	o,p'-DDT	18.68	19.28	18.06	3.1	93.1
	p,p'-DDT	18.98	18.66	17.76	3.2	92.4
	联苯菊酯	15.76	16.13	15.30	2.6	78.7
	甲氰菊酯	16.17	18.78	17.33	7.5	87.2
	伏杀硫磷	17.65	18.34	16.40	5.6	87.3
	氯菊酯	16.16	17.03	17.47	3.9	84.5
	氟氯氰菊酯	15.58	16.04	17.15	5.1	81.3
	氯氰菊酯	16.94	15.64	17.19	5.0	83.0
	氰戊菊酯	15.55	17.14	16.91	4.5	82.7
	氟胺氰菊酯	15.08	16.69	15.75	5.1	79.2
	溴氰菊酯	15.57	16.11	14.99	3.6	77.8

## 结论

采用岛津公司在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱 (GPC-GCMS) 结合 QuEnChERS 方法分析烟草制品中农药残留, 方法操作简单, 检测灵敏度高, 重复性好, 回收率在 71%~98% 之间。此方法适合于烟草制品中多农药残留的快速定量检测。