

# GCMS 法测定柿子椒中 22 种有机磷农药含量

## GCMS-160

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 建立了一种快速测定柿子椒中 22 种有机磷农药含量的方法。试样用乙腈提取后，离心分离，用 SPE 柱净化、浓缩，采用 GCMS 对多种农药残留进行定性与定量分析。结果显示，方法在 0.01~0.60  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.1~1.76  $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积 RSD<5% (n=3)，样品加标平均回收率在 70%~120% 范围内。完全满足日常检测对有机磷农药残留分析的要求。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 柿子椒 有机磷农药

有机磷农药，是用于防治植物病、虫、害的含有机磷农药的有机化合物。这一类农药品种多、药效高，用途广，易分解，在人、畜体内一般不积累，在农药中是极为重要的一类化合物。但有不少品种对人、畜的急性毒性很强，在使用时特别要注意安全。

柿子椒，又叫大椒、甜椒、灯笼椒、柿子椒、菜椒。其特有的味道和所含的辣椒素有刺激唾液和胃液分泌的作用，能增进食欲，帮助消化，促进肠蠕动，防止便秘。

它还可以防治坏血病，对牙龈出血、贫血、血管脆弱有辅助治疗作用，受到广大人民的喜爱，因此，其农药残留问题应当加以重视。

由于柿子椒含有大量色素及各种微量元素，成分复杂，故参照 GB/T 19648-2006 进行样品前处理，效果较好。本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 仪器建立了一种柿子椒中 22 种有机磷农药检测的方法，灵敏度高，定性定量准确。

### 实验部分

#### 1.1 仪器

分析仪器：GCMS-QP2010 Ultra

#### 1.2 分析条件

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

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (3 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_150 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_

10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_220 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_

20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$  (8.5 min)

载气控制方式：恒线速度 (36.5 cm/sec)

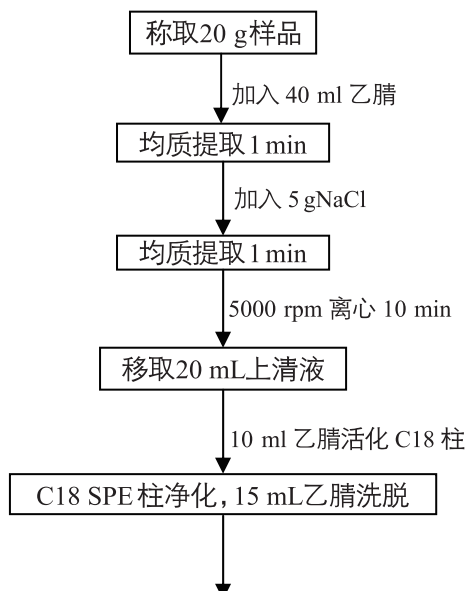
进样方式：不分流

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM，特征离子见表 1。

#### 1.3 样品前处理



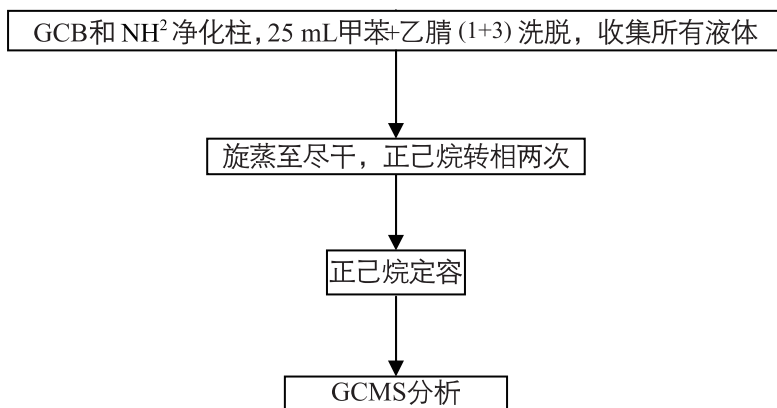


图 1 样品前处理流程图

## 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

22 种有机磷农药混标溶液 TIC 图如图 1 所示, 其特征碎片离子见表 1。

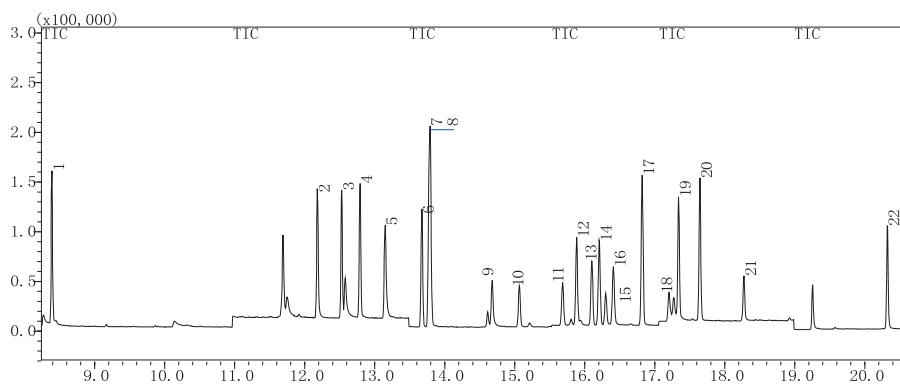


图 2 22 种有机磷农药混合标准溶液 TIC 图(0.60 $\mu$ g/mL)

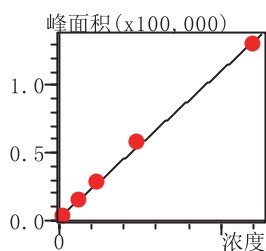
表 1 22 种有机磷农药特征碎片离子 (m/z)

峰号	农药名称	英文名称	CAS	保留时间	定量离子	定性离子	定性离子
1	敌敌畏	Dichlorvos	62-73-7	8.39	109	79	185
2	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	12.19	158	43	97
3	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	12.53	322	97	202
4	甲拌磷	Phorate	298-02-2	12.79	75	121	47
5	乐果	Dimethoate	60-51-5	13.15	87	93	125
6	特丁硫磷	Terbufos	13071-79-9	13.68	57	231	103
7	二嗪农	Diazinone	333-41-5	13.77	137	179	152
8	地虫硫磷	Fonofos	944-22-9	13.80	109	137	246
9	磷胺	Phosphamidon	13171-21-6	14.69	127	72	264
10	甲基对硫磷	Methyl parathion	298-00-0	15.07	109	125	263
11	杀螟硫磷	Fenitrothion	122-14-5	15.69	125	109	277
12	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	15.89	127	173	125

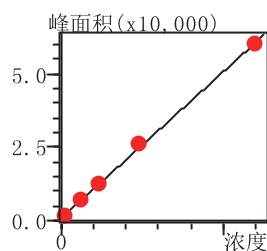
13	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	16.10	97	197	199
14	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	16.21	278	109	125
15	对硫磷	Parathion	56-38-2	16.30	109	97	291
16	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	16.41	136	121	120
17	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	16.83	58	199	121
18	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	17.21	92	140	168
19	喹硫磷	Quinalphos	13593-03-8	17.34	146	156	157
20	杀扑磷	Methidathion	950-37-8	17.65	145	85	93
21	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	18.28	139	97	43
22	亚胺硫磷	Phosmet	732-11-6	20.33	160	77	161

## 2.2 标准曲线及相关系数

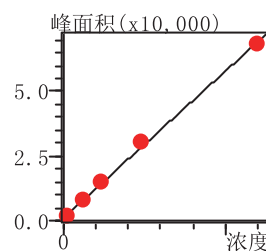
以正己烷为溶剂，配制 22 种有机磷农药混合标准溶液，浓度分别为 0.01、0.06、0.12、0.24、0.60  $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。标准曲线如下图所示。



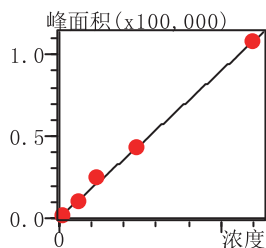
敌敌畏



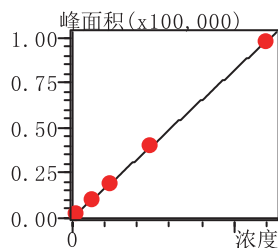
灭线磷



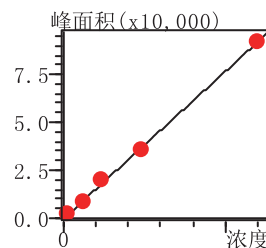
治螟磷



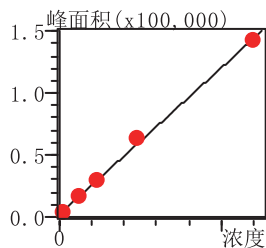
甲拌磷



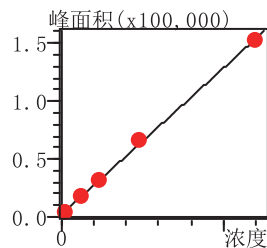
乐果特



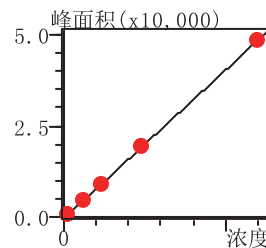
丁硫磷



二嗪农



地虫硫



磷胺

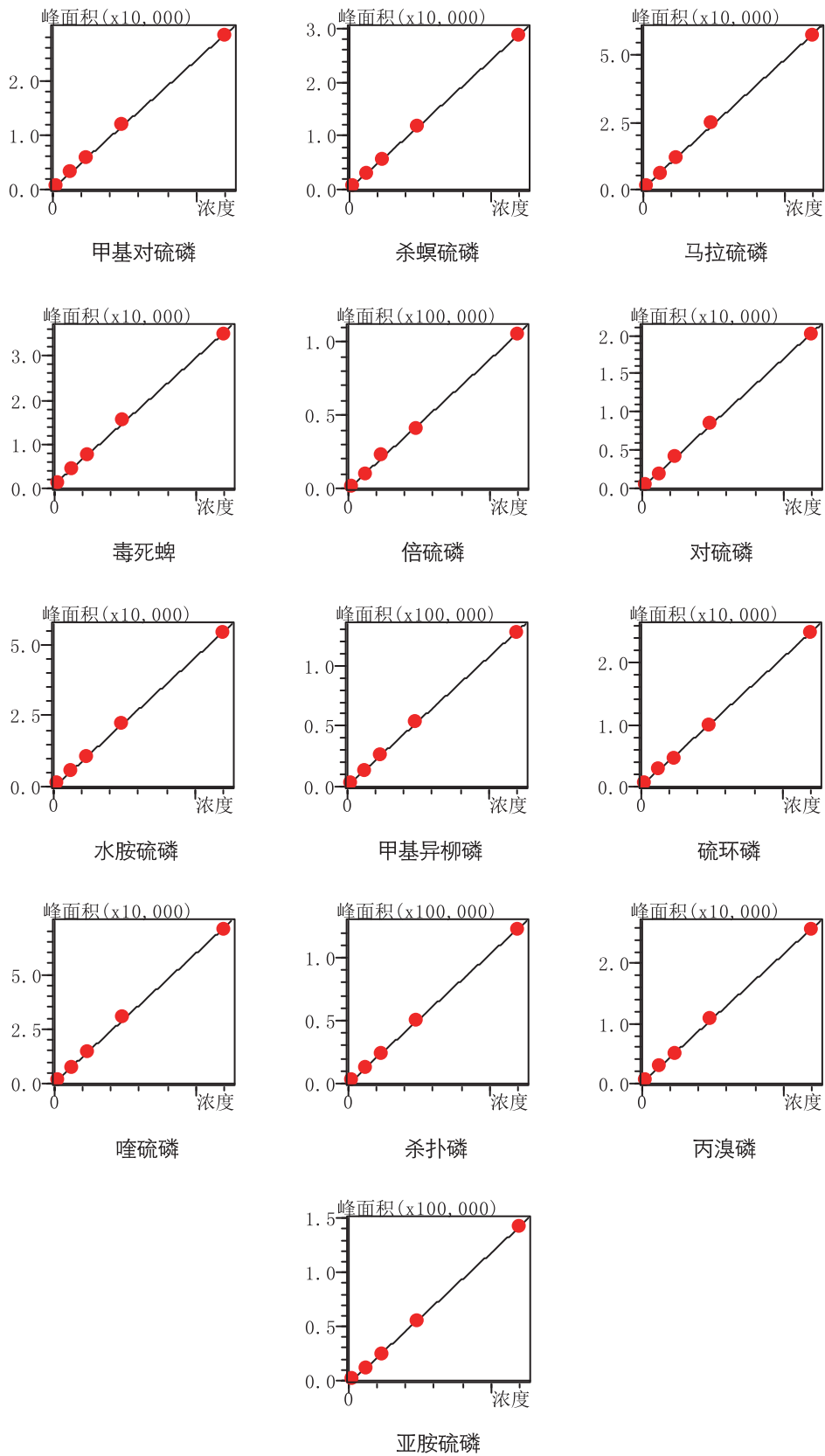


图3 各组分的标准曲线

表 2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	敌敌畏	0.999	0.12	12	马拉硫磷	0.999	0.28
2	灭线磷	0.999	0.18	13	毒死蜱	0.999	1.11
3	治螟磷	0.999	0.12	14	倍硫磷	0.999	0.19
4	甲拌磷	0.999	0.15	15	对硫磷	0.999	1.76
5	乐果	0.999	0.36	16	水胺硫磷	0.999	0.51
6	特丁硫磷	0.999	0.97	17	甲基异柳磷	0.996	0.54
7	二嗪农	0.999	0.23	18	硫环磷	0.999	1.47
8	地虫硫磷	0.999	0.15	19	喹硫磷	0.999	0.14
9	磷胺	0.999	0.54	20	杀扑磷	0.999	0.17
10	甲基对硫磷	0.999	1.07	21	丙溴磷	0.999	0.67
11	杀螟硫磷	0.999	1.04	22	亚胺硫磷	0.999	0.10

### 2.3 回收率

选取市售某种柿子椒进行回收率试验，加标浓度为  $10 \mu\text{g/kg}$ ，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，平均回收率和 RSD% 结果见表 3。

表 3 样品加标回收率结果(%)

No.	组分名称	10 $\mu\text{g/kg}$		No.	组分名称	10 $\mu\text{g/kg}$	
		平均回收率	RSD%			平均回收率	RSD%
1	敌敌畏	72.20	3.93	12	马拉硫磷	103.44	3.62
2	灭线磷	99.67	2.65	13	毒死蜱	88.42	3.36
3	治螟磷	73.36	3.58	14	倍硫磷	114.74	2.53
4	甲拌磷	95.94	5.00	15	对硫磷	115.00	2.84
5	乐果	86.42	4.06	16	水胺硫磷	114.62	3.38
6	特丁硫磷	96.04	3.75	17	甲基异柳磷	105.75	1.59
7	二嗪农	91.60	3.61	18	硫环磷	91.88	0.26
8	地虫硫磷	88.71	4.40	19	喹硫磷	103.14	4.96
9	磷胺	110.75	4.79	20	杀扑磷	114.90	1.63
10	甲基对硫磷	115.05	4.57	21	丙溴磷	98.01	2.52
11	杀螟硫磷	116.50	1.77	22	亚胺硫磷	111.51	3.56

### 2.4 样品测定结果

选取市售某种柿子椒，依照前处理方法处理后进样分析，定量结果如下表 4 所示。

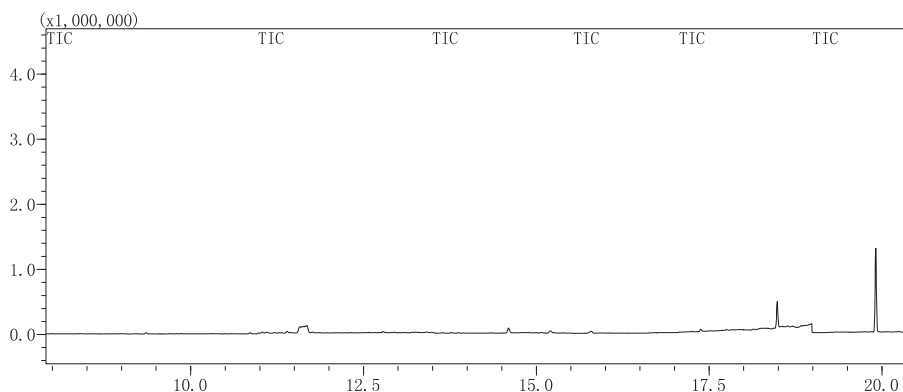


图 4 实际样品测试谱图

表 4 柿子椒样品定量结果

No.	组分名称	定量结果 μg/kg	No.	组分名称	定量结果 μg/kg
1	敌敌畏	N.D	12	马拉硫磷	N.D
2	灭线磷	N.D	13	毒死蜱	N.D
3	治螟磷	N.D	14	倍硫磷	N.D
4	甲拌磷	N.D	15	对硫磷	N.D
5	乐果	N.D	16	水胺硫磷	N.D
6	特丁硫磷	N.D	17	甲基异柳磷	N.D
7	二嗪农	N.D	18	硫环磷	N.D
8	地虫硫磷	N.D	19	喹硫磷	N.D
9	磷胺	N.D	20	杀扑磷	N.D
10	甲基对硫磷	N.D	21	丙溴磷	N.D
11	杀螟硫磷	N.D	22	亚胺硫磷	N.D

注: N.D 表示未检出

## ■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析柿子椒中 22 种有机磷农药, 方法操作简单, 在 0.01~0.60 μg/mL 标准曲线范围内线性良好, 仪器检出限为 0.1~1.76 μg/L (3 倍信噪比计算), 加标回收率平均值为 72.20%~116.50%。本方法可用于柿子椒中 22 种有机磷农药残留检测。