

岛津在线 GPC-MDGC/MS 系统测定鲫鱼中 10 种农药残留

GCMS-191

摘要：利用岛津在线凝胶渗透色谱 - 多维气相色谱质谱联用系统 (GPC-MDGC/MS) 建立了鲫鱼中 10 种农药残留的测定方法。样品用环己烷 / 乙酸乙酯 (1:1, V/V) 提取两次, 提取液经冷冻、过膜后进样分析。通过中心切割方式选择性将组分切至二维色谱柱进一步分离分析, 内标法定量。结果表明, 10 种农药在 0.02~0.60 mg/L 范围内具有较好的线性关系 (相关系数均大于 0.99); 3 个添加水平 (0.01、0.05、0.10 mg/kg, n=3) 的加标回收率为 87.10~112.90%, 相对标准偏差为 0.77~13.91%。该方法实现了在线 GPC 和 MDGC 的有效结合, 准确度好、精密度高。

关键词：GPC-MDGC/MS 鲫鱼 农药

使用后的农药通过水体、食物等介质进入人体, 长期累积, 对人类健康构成潜在威胁。加入 WTO 后, 我国加强了农药残留监控和安全使用的管理力度, 颁布实施 GB/T 2763-2012 《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》, 规定了 322 种农药 2293 项最大残留限量。

与植物源性食品不同, 动物源性食品中农残检测面临基质复杂多样等难点。GPC 根据体积排阻的原理将不同分子量的物质分离, 能很好地除去基质中可能干扰目标物的油脂、色素等高分子化合物, 从而延长分析柱寿

命, 提高分析精确度与准确度。同时, 在线 GPC 的使用可以提高仪器的利用效率、降低成本。PTV 进样口的使用, 可实现大体积进样。另一方面, 多维气相色谱技术由于峰容量和分离效率大大提高, 成为应用于多残留分析的强有力分析手段之一。

基于此, 本试验分别选取了部分有机磷、有机氯等比较常见的 10 种农药作为研究对象, 采用岛津在线 GPC-MDGC/MS 技术测定鲫鱼样品中多类农药残留。

实验部分

1.1 仪器

岛津在线凝胶色谱 - 多维气相色谱质谱联

1.2 分析条件

GPC 条件:

色谱柱: Shodex CLNpak EV-200(2 mm×150 mm)

流动相: 丙酮 / 环己烷 (3:7, V/V)

柱温: 40℃

进样量: 10 μL

MDGC/MS 条件:

载气: 氦气

PTV 进样口温度程序: 120℃ (5 min)_100℃ / min_290℃ (53 min)

进样口压力: 142.5 kPa

Switching 压力: 120 kPa

一维条件

色谱柱: DB-5 ms, (15 m×0.25 mm×0.1 μm);

柱温程序: 82℃ (5 min)_20℃ / min_130℃ (2 min)_8℃ / min_300℃ (29 min)

检测器: FID 检测器, 320℃

氢气: 40 mL/min

空气: 400 mL/min

尾吹: 5 mL/min

二维条件

色谱柱: (DB-17 ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序: 50℃ (34.5 min)_15℃ / min_140℃ (5 min)_8℃ / min_230℃_25v/min_300℃ (3 min)

检测器: 质谱检测器

溶剂切割时间: 46 min

接口温度: 280℃

离子源温度: 220℃

SIM 扫描方式: 10 种农药的定量离子、定性离子见表 1

1.3 样品前处理

①称取 5 g 试样 (精确至 0.01 g) 于放有 10 g 无水硫酸钠和 2 g 中性氧化铝的 50 mL 离心管中, 加入 18 mL 环己烷 / 乙酸乙酯 (1:1,V/V), 均质提取 1.5 min, 3000 r/min 下离心 3 min。上清液过装有无水硫酸钠后收集, 如此重复提取一次, 合并提取液。

②提取液于 40℃ 旋蒸至约 2 mL, 而后用 5 mL 环己烷 / 乙酸乙酯 (1:1,V/V) 分两次洗涤并转移至离心管中, 氮吹至近干。用丙酮 / 环己烷 (3:7,V/V) 定容至 2mL, 加入 100 mg 的 PSA 粉末, 涡旋 1min, 5000 r/min 下离心 5 min 后于 -18℃ 的冰箱中静置, 2 h 后用 0.22 μm 滤膜过滤, 上机分析。

结果讨论

农药混标溶液的一维色谱图与二维色谱图如图 1 所示, 采集参数见表 1。

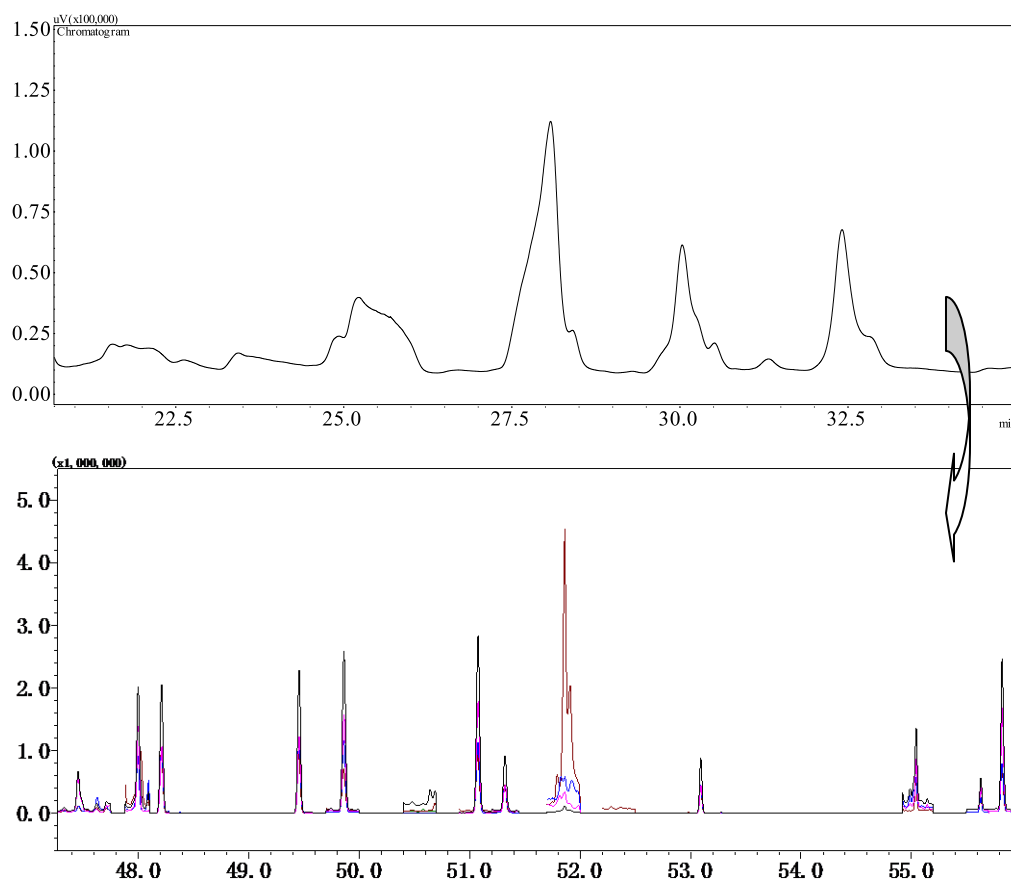


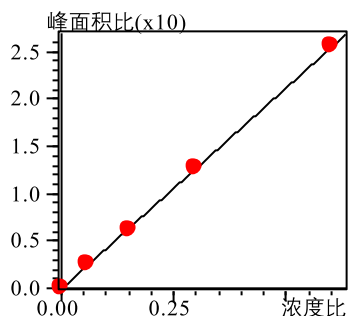
图1 11种农药 (含内标) 一维色谱图 (已切割) 与二维色谱图(0.02mg/L)

表1 11种农药(含内标)选择离子扫描参数

No.	中文名称	英文名称	CAS号	定量离子	定性离子1	定性离子2
1	灭克磷	Ethoprophos	13194-48-4	200.0	158.0	242.0
2	七氟菊酯	Tefluthrin	79538-32-2	177.0	197.0	178.0
3	六氯苯	HCB	118-74-1	284.0	286.0	282.0
4	五氯硝基苯	Quintozene	82-68-8	295.0	249.0	293.0
5	γ -六六六	Lindane	58-89-9	254.0	183.0	219.0
6	五氯苯胺	Pentachloroan	527-20-8	263.0	265.0	230.0
7	δ -六六六	δ -BHC	319-86-8	181.0	219.0	217.0
8	环氧七氯	Heptachlor	1024-57-3	353.0	355.0	325.0
9	灭虫菊	Benzyfuroline	10453-86-8	123.0	171.0	338.0
10	芬普宁	Fenpropathrin	39515-41-8	181.0	265.0	349.0
11	苯醚菊酯	Phenothrin	26002-80-2	123.0	183.0	350.0

2.2 标准曲线

利用空白基质样品配制混标工作液，浓度分别为 0.00、0.60、0.15、0.30、0.60 mg/L(灭克磷与七氟菊酯线性范围为 0.00、0.02、0.05、0.10、0.20mg/L)。以目标物和内标物峰面积之比为纵坐标，以目标物和内标物质量浓度之比为横坐标绘制工作曲线。结果表明，10 种农药的质量浓度在 0.00~0.60 mg/L 范围内与其峰面积呈良好的线性相关性，相关系数均大于 0.99，如下表 2 所示。



2.3 检出限

根据 0.02 mg/L 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算），结果见表 2。

表2 各组分相关系数及检出限 ($\mu\text{g/L}$)

No.	化合物名称	相关系数	检出限	No.	化合物名称	相关系数	检出限
1	灭克磷	0.990	2.51	6	五氯苯胺	0.999	0.08
2	七氟菊酯	0.990	0.16	7	δ -六六六	0.999	0.43
3	六氯苯	0.999	0.15	8	灭虫菊	0.999	0.29
4	五氯硝基苯	0.999	0.03	9	芬普宁	0.9999	0.44
5	γ -六六六	0.999	3.05	10	苯醚菊酯	0.9999	0.14

2.4 回收率试验

以鲫鱼作为实际样品，分别在其中添加 3 个水平进行加标回收试验，内标法进行定量。每个水平重复进 3 次，取平均值，加标回收率和相对标准偏差见表 3。结果表明方法的准确度和精确度较高，能够满足检测需求。

表3 回收率结果(%)

No.	化合物名称	加标0.01mg/kg		加标0.05mg/kg		加标0.1mg/kg	
		回收率	RSD%	回收率	RSD%	回收率	RSD%
1	灭克磷	91.30	6.41	98.10	4.86	87.10	5.53
2	七氟菊酯	110.70	9.67	88.80	1.33	87.70	2.94
3	六氯苯	100.00	13.91	112.90	0.77	111.10	5.30
4	五氯硝基苯	109.60	8.38	110.00	1.27	104.20	6.77
5	γ -六六六	88.90	8.10	99.90	2.49	103.90	5.97
6	五氯苯胺	92.00	4.89	103.70	1.31	107.30	5.93
7	δ -六六六	89.30	7.00	98.80	2.27	92.00	6.29
8	灭虫菊	106.00	12.81	107.40	10.95	106.80	2.63
9	芬普宁	105.80	9.76	95.10	3.19	111.70	3.79
10	苯醚菊酯	101.80	12.66	99.60	4.38	112.00	2.14

结论

建立了在线 GPC-MDGC/MS 检测鲫鱼样品中 10 种农药残留的方法。方法采用在线 GPC 可以有效地去除色素、脂肪等相对分子质量较大的物质的干扰，同时降低了有机溶剂的消耗。基于中心切割的多维色谱技术的使用可以使一维色谱无法分离的组分通过切割的方式进入二维色谱进一步分离，提高了分离效率，为多残留分析提供了可能。