

# GPC-GCMSMS 结合分散固相萃取法测定茶叶中农药残留

GCMSMS-042

**摘要：**建立了在线凝胶色谱-三重四极杆气质联用仪 GPC-GCMSMS 结合改良的 QuEChERS 前处理方法检测茶叶中 24 种农药残留的分析方法。在 1.0~60  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，各农药组分的相关系数均在 0.995 以上。对浓度为 3.0  $\mu\text{g/L}$  的农药混合标准溶液连续 5 针进样，各农药组分峰面积的 RSD% 均小于 5%。24 种农药的加标回收率在 73~114% 之间，完全满足日常检测的要求。

**关键词：**GPC-GCMS/MS 茶叶 农药残留

近年来，对茶叶中农药残留的分析方法有不少报道，色谱-质谱联用法以其准确、灵敏等特点逐步成为茶叶中农药残留检测最常用的方法。凝胶渗透色谱法 (GPC) 能有效去除茶叶提取物中的大部分色素、生物碱、脂多糖等大分子杂质，离线 GPC 净化技术已经在茶叶中农药残留分析过程中得到应用。

本文采用改良的 QuEChERS 前处理方法与在线凝胶色谱对茶叶样品进行净化，有效地简化样品前处理过程。同时结合 GC-MS/MS 技术的 MRM 采集方式，减少基质干扰对农药的测定，同时也降低了检出限，为茶叶中农药残留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

岛津公司在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪 (GPC-GCMSMS)

### 1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200(2.1 mm $\times$ 150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10  $\mu\text{L}$

GCMS/MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m $\times$ 0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

色谱柱升温程序：

82 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (7.75 min)

PTV 进样口温度程序：

120 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  (33.7 min)

PTV 进样口压力程序：

120 kPa\_100 kPa/min\_180 kPa(4.4 min)\_

(-49.8 kPa/min)\_120 kPa(33.8 min)

PTV 进样口隔垫吹扫程序：

5 mL/min\_(-10 mL/min)\_0 mL/min(6 min)\_

10 mL/min\_5 mL/min(33.0 min)

进样方式：不分流进样 (7 min)

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.6 kv

采集方式：MRM，采集条件见表 1。

## 样品制备

取茶叶样品粉碎，过 200 目筛，按以下步骤处理。

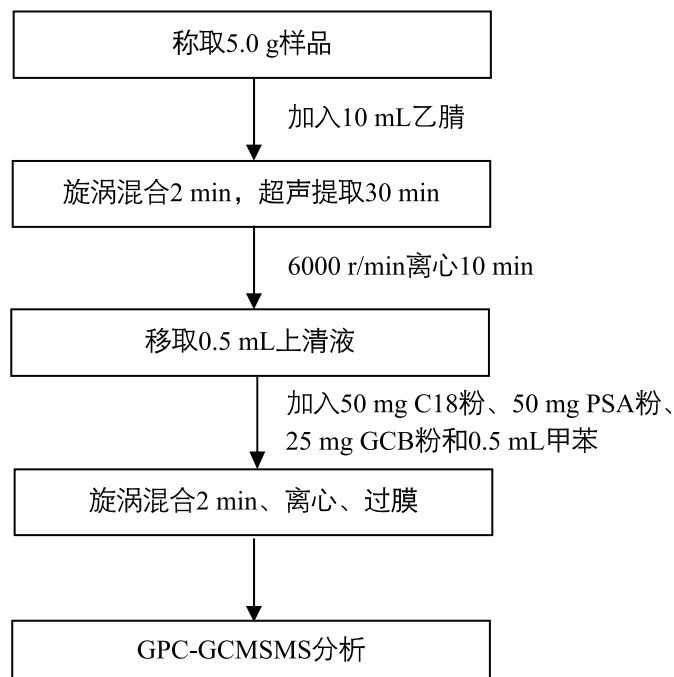


图1 样品前处理流程图

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
1	敌敌畏	62-73-7	Dichlorvos	12.069	185>93	14	185>109	14
2	治螟磷	3689-24-5	Sulfotep	19.161	322>202	10	322>294	4
3	甲拌磷	298-02-2	Phorate	19.453	260>75	8	260>231	4
4	alpha-六六六	319-84-6	alpha-HCH	19.598	219>183	8	219>145	20
5	beta-六六六	319-85-7	beta-HCH	20.342	219>183	8	219>145	20
6	gamma-六六六	58-89-9	gamma-HCH	20.554	219>183	8	219>145	20
7	地虫硫磷	994-22-9	Fonofos	20.787	246>109	18	246>137	6
8	二嗪农	333-41-5	Diazinon	20.875	304>179	10	304>162	8
9	delta-六六六	319-86-8	delta-HCH	21.322	219>183	10	219>145	20
10	百菌清	1897-45-6	Chlorothalonil	21.236	266>231	14	266>168	22
11	杀螟硫磷	122-14-5	Fenitrothion	23.062	277>260	6	277>109	14
12	马拉硫磷	121-75-5	Malathion	23.253	173>99	14	173>127	6
13	倍硫磷	55-38-9	Fenthion	23.566	278>109	20	278>125	20
14	毒死蜱	2921-88-2	Chlorpyrifos	23.470	314>258	14	314>286	8
15	对硫磷	56-38-2	Parathion	23.663	291>109	14	291>137	6
16	氟虫腴	120068-37-3	Fipronil	24.550	367>213	30	367>255	22
17	alpha-硫丹	959-98-8	Endosulfan I	25.547	339>160	18	339>267	8
18	p,p'-滴滴伊	72-55-9	p,p'-DDE	26.266	246>176	30	246>211	22
19	beta-硫丹	33213-65-9	Endosulfan II	27.038	339>160	18	339>267	8
20	p,p'-滴滴涕	72-54-8	p,p'-DDD	27.166	235>165	24	235>199	14
21	o,p'-滴滴涕	789-02-6	o,p'-DDT	27.202	235>165	24	235>199	14
22	p,p'-滴滴涕	50-29-3	p,p'-DDT	28.100	235>165	24	235>199	16
23	联苯菊酯	82657-04-3	Bifenthrin	29.255	181>166	12	181>153	8
24	氯菊酯-1	52645-53-1	Permethrin-1	31.646	183>168	14	183>165	14
25	氯菊酯-2	52645-53-1	Permethrin-2	31.816	183>168	14	183>165	14
26	氰戊菊酯-1	51630-58-1	Fenvalerate-1	34.261	419>225	6	419>167	12
27	氰戊菊酯-2	51630-58-1	Fenvalerate-2	34.632	419>225	6	419>167	12

## 结果与讨论

### 3.1 标准样品谱图

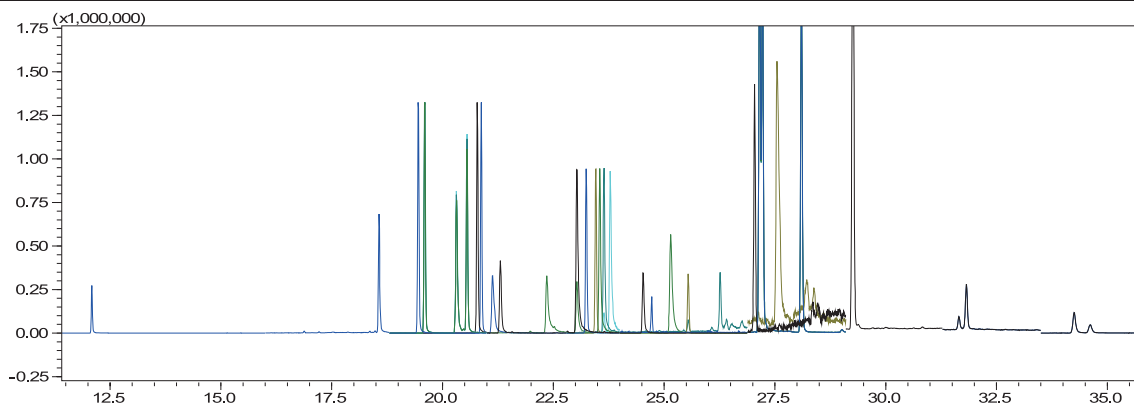


图2 标样的MRM图(30 µg/L)

### 3.2 标准曲线

用茶叶基质溶液分别配制浓度为 1.0、3.0、5.0、10、30、60  $\mu\text{g/L}$  的农药混合标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分农药组分标准曲线和 MRM 质量色谱图 (1.0  $\mu\text{g/L}$ ) 如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。取浓度为 3.0  $\mu\text{g/L}$  的农药混合标准溶液连续进样 5 次，计算各农药组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

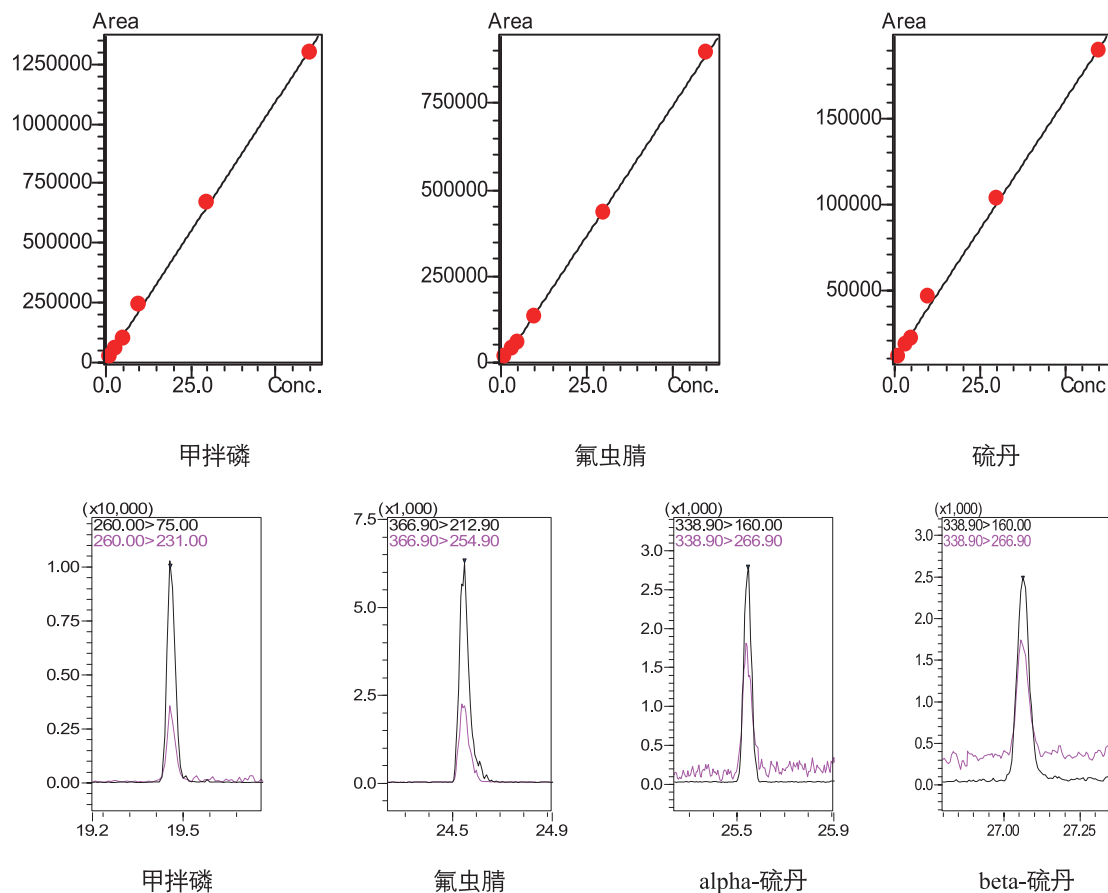


图3 部分农药组分标准曲线及质量色谱图(1.0  $\mu\text{g/L}$ )

表2 农药组分标准曲线相关系数、最低检出限(LOD)、峰面积RSD

No.	化合物名称	相关系数r	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	峰面积RSD (%,n=5)
1	敌敌畏	0.9999	0.005	3.5
2	治螟磷	0.9994	0.002	2.8
3	甲拌磷	0.9996	0.002	3.1
4	alpha-六六六	0.9990	0.001	0.7
5	beta-六六六	0.9997	0.03	0.8
6	gamma-六六六	0.9987	0.003	2.8
7	地虫硫磷	0.9997	0.02	1.6
8	二嗪农	0.9994	0.02	3.1
9	delta-六六六	0.9996	0.01	0.7
10	百菌清	0.9992	0.09	1.8

11	杀螟硫磷	0.9959	0.04	2.9
12	马拉硫磷	0.9983	0.02	1.4
13	倍硫磷	0.9992	0.04	2.4
14	毒死蜱	0.9994	0.001	0.7
15	对硫磷	0.9980	0.04	3.2
16	氟虫腈	0.9997	0.002	1.4
17	硫丹	0.9987	0.004	4.1
18	p,p'-滴滴伊	0.9978	0.06	2.6
19	p,p'-滴滴滴	0.9996	0.004	2.1
20	o,p'-滴滴涕	0.9981	0.02	4.5
21	p,p'-滴滴涕	0.9995	0.005	1.1
22	联苯菊酯	0.9994	0.003	1.6
23	氯菊酯	0.9992	0.2	4.2
24	氰戊菊酯	0.9997	0.2	2.0

### 3.3 回收率测试

分别在红茶和乌龙茶样品中加入农药混合标准溶液，添加浓度为 2.5 μg/L，分别平行处理 3 份，两样品加标回收率结果见表 3。

表3 茶叶样品加标回收率

No.	化合物名称	红茶		乌龙茶	
		平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
1	敌敌畏	96.8	2.6	97.8	2.8
2	治螟磷	113.2	1.4	107.9	1.5
3	甲拌磷	101.3	2.0	100.8	2.6
4	alpha-六六六	98.6	4.2	95.3	1.0
5	beta-六六六	99.0	4.3	94.3	3.4
6	gamma-六六六	98.9	6.7	97.4	3.7
7	地虫硫磷	100.8	4.1	97.8	2.7
8	二嗪农	104.4	3.0	100.3	2.8
9	delta-六六六	93.4	7.1	84.8	0.6
10	百菌清	100.6	5.0	98.0	1.3
11	杀螟硫磷	92.2	6.0	95.7	4.0
12	马拉硫磷	102.3	3.5	94.9	2.5
13	倍硫磷	100.0	4.7	100.6	3.6
14	毒死蜱	100.1	2.5	94.9	1.0
15	对硫磷	105.4	5.2	105.8	3.5
16	氟虫腈	91.5	6.4	75.4	1.5
17	硫丹	94.7	4.7	102.7	6.2
18	p,p'-滴滴伊	99.7	4.2	107.7	5.6

19	p,p'-滴滴涕	100.8	2.2	104.8	3.8
20	o,p'-滴滴涕	86.3	1.2	89.5	2.7
21	p,p'-滴滴涕	81.3	1.3	73.8	1.3
22	联苯菊酯	94.6	3.4	90.6	0.8
23	氯菊酯	90.4	1.3	88.6	1.3
24	氰戊菊酯	99.6	1.7	95.2	2.1

### 3.4 样品测试

取某品牌红茶样品,按照前述前处理方法,对样品提取、净化后,通过 GPC-GCMSMS 测定。该样品色谱图见图 4,测定结果见表 4。

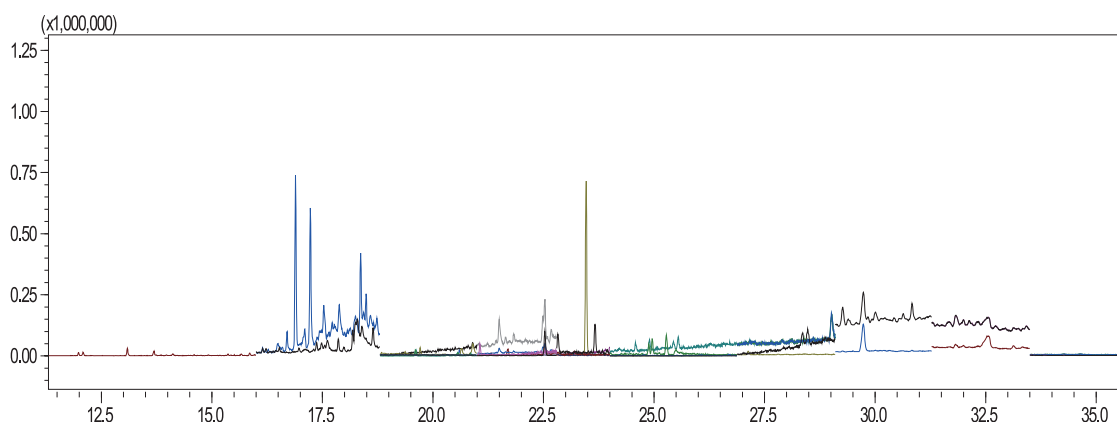


图4 红茶样品MRM色谱图

表4 红茶样品测定结果

No.	化合物	含量(μg/kg)	No.	化合物	含量(μg/kg)
1	敌敌畏	N.D	13	倍硫磷	N.D
2	治螟磷	N.D	14	毒死蜱	1.5
3	甲拌磷	N.D	15	对硫磷	N.D
4	alpha-六六六	N.D	16	氟虫腈	N.D
5	beta-六六六	N.D	17	硫丹	N.D
6	gamma-六六六	N.D	18	p,p'-滴滴伊	N.D
7	地虫硫磷	N.D	19	p,p'-滴滴涕	N.D
8	二嗪农	N.D	20	o,p'-滴滴涕	N.D
9	delta-六六六	N.D	21	p,p'-滴滴涕	N.D
10	百菌清	N.D	22	联苯菊酯	N.D
11	杀螟硫磷	N.D	23	氯菊酯	N.D
12	马拉硫磷	N.D	24	氰戊菊酯	N.D

备注: N.D为未检出。

## 结论

使用岛津公司在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪(GPC-GCMSMS)结合分散式固相萃取法对茶叶中24种农药进行分析。方法操作简单,重复性好,灵敏度高,各农药组分加标回收率在73~114%之间,完全满足日常分析检测的要求。实验表明,使用在线凝胶色谱串联三重四极杆气质联用仪结合分散式固相萃取法,能有效地简化样品前处理过程,降低了分析成本,同时消除了基质干扰,减少假阳性的检出率,提高了分析的选择性和检测灵敏度。