



GCMS结合NCI电离技术和PTV 进样技术提高农药多残留检测

No.GCMS-020

摘要： 本课题主要研究PTV进样技术和NCI电离技术的使用，将这两种技术单独或结合应用于农药多残留同时检测，提高分析灵敏度，使GC/MS多残留同时分析方法更具有实际应用价值。

在农药残留分析中，为应对日益增加的检测项目和日益严格的限量要求，应用GC/MS进行多组分同时检测已成为研究和应用的热门技术。GC/MS多残留同时分析一般采用分流/不分流进样、EI源电离，可同时分析上百种农药化合物，但由于农药种类繁多，性质各异，不可避免地存在部分化合物灵敏度难以满足要求的情况。尤其是日本“肯定列表制度”将“一律标准”的限量定为0.01 ppm，对分析对象的灵敏度提出了更高的挑战。

负化学电离源(NCI)对具有强电负性的物质有高选择性和高灵敏度，另一方面，农产品中含有的脂肪、色素等杂质在使用NCI电离时无响应，从而避免了杂质的干扰，降低本底。程序升温汽化进样口 (PTV) 通过在进样口设置合适的升温程序，可使热不稳定性的化合物在较低温度下汽化，减少热分解，同时不影响高沸点化合物在高温下的汽化。更重要的是可通过溶剂吹扫，实现样品浓缩和大体积进样，从而极大降低检测限，提高分析灵敏度。

将上述两种技术单独或结合使用，再配合岛津公司自主开发的高选择性负化学离子化(NCI)谱库和农药残留多成分同时分析方法包 (Pesticides Method Package)，可实现200种农药高灵敏度多残留同时分析。

关键词： GCMS NCI PTV 农残

■ 实验部分

1. 仪器条件

仪器：Shimadzu GCMS-QP2010 Plus

色谱柱：Rtx-5MS, 30m × 0.25mmID × 0.25um

GC：

柱温：50°C(1min) → 25°C/min → 125°C → 10°C/min → 300°C(15min)

载气控制方式：恒线速度方式

线速度：47.2cm/sec

SPL进样口：250°C

PTV进样口：70°C(0min) → (250°C/min) → 250°C(15min)

进样方式：不分流，进样时间1min(SPL)；分流，分流比3 (0.02min) → 15(PTV)

高压进样：250Kpa (1.5min)

进样量：1 μL (SPL)；10 μL (PTV)

MS：

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

扫描模式：SCAN

扫描质量范围：50 ~ 460amu (EI)；30 ~ 460amu (NCI)，反应气：CH₄ (0.3MPa)

2. 样品前处理

取试样可食用部分，粉碎并混合均匀，准确称取2.5g（精确至0.01g），置于15ml塑料离心管中，加入5ml 0.1%冰醋酸/乙腈溶液，2.0g无水硫酸镁，0.5g醋酸钠，振荡提取。以5000rpm离心5min，取2.0ml提取液待净化。于另一15ml塑料离心管中，分别称入250mg C18

粉末、50mg NH₂粉和200mg无水硫酸镁吸附剂，将上述2ml提取液用移液枪转入此离心管，涡旋2min，5000rpm离心3min。用一次性注射器取上清液，过0.45 μm滤膜，进样。

选取的实际样品为胡萝卜和黄瓜。

结果与讨论

1. 农药在EI和NCI电离源条件下的灵敏度比较

将浓度为100ppb的农药标样分别在EI电离源和NCI电离源条件下进样，发现200种农药中有95种能在NCI条件下出峰，且大多数农药在NCI源分析时响应较高（见图1）。对照农药在两种电离源分析时的保留时间及采用岛津开发的PEST_NCI谱库进行检索，对95种物质进行定性定量，两种电离模式下的响应结果如表1所示。研究表明，

NCI源对强电负性的物质有高选择性和高灵敏度，200种农药中有91种获得了和EI法相同或以上的灵敏度，其中18种虽然灵敏度相同，但在实际样品的分析中，能大幅度的去除农产品中的基质干扰，使用NCI更有效。图2为经同样前处理的胡萝卜样品在EI源和NCI源下测定的图谱，我们发现，在EI源条件下，由于杂质的干扰，氯硝胺的定量比较困难，而NCI源则可去除杂质峰的干扰。

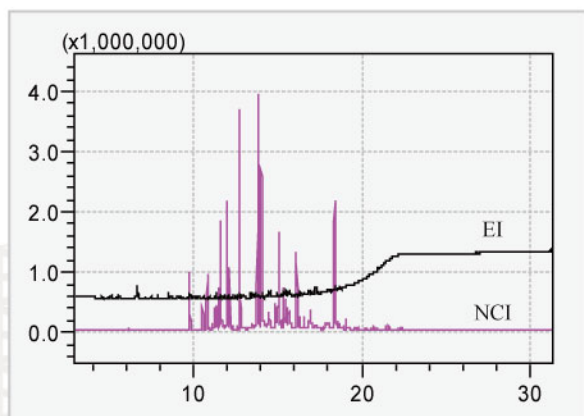


图1. GCMS-EI和GCMS-NCI分析200种农药的总离子流图

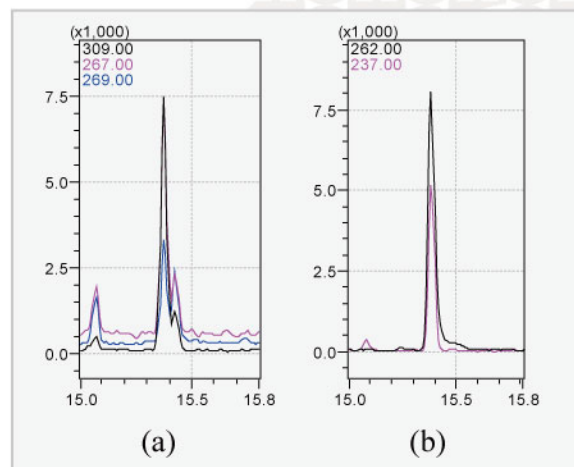


图2.GCMS-EI测定胡萝卜中的普硫松(a)
GCMS-NCI测定胡萝卜中的普硫松(b)

表1. NCI源下有响应的农药化合物

Pesticides	Result	Pesticides	Result	Pesticides	Result
Dichlorvos	—	Nitrothal-isopropyl	↑ ↑	Phosmet	↑
Acephate	↓	Bromophos	↑ ↑	EPN	↑ ↑
Tecnazene	↑ ↑	Pendimethalin	↑	Methoxychlor	↓
Ethoprophos	—	(Z)-Pyrifenox	↑	Tetradifon	↑ ↑
Benfluralin	↑	(Z)-Chlorfenvinphos	↑	Phosalone	↑ ↑
Cadusafos	↑	Phenthoate	↑	Cyhalothrin-1	↑ ↑
Alpha-BHC	↑	Chinomethionat	—	Cyhalothrin-2	↑ ↑
Thiometon	—	(E)-Pyrifenox	—	Fenarimol	↑
Dicloran	↑ ↑	Tetrachlorvinphos	↑ ↑	Pyrazophos	↑
Dimethipin	↑ ↑	alpha-Endosulfan	↑ ↑	Permethrin-1	—
beta-BHC	↑	Imazamethabenz-methyl	↑ ↑	Permethrin-2	—
gamma-BHC	↑ ↑	Flutolanil	↑	Pyridaben	—
Cyanophos	↑ ↑	Prothiofos	—	Cyfluthrin-1	↑ ↑
Propyzamide	↑ ↑	Profenofos	↑	Cyfluthrin-2	↑ ↑
Diazinon	—	Tribufos	↑	Cyfluthrin-3	↑ ↑
delta-BHC	↑ ↑	p,p'-DDE	—	Cyfluthrin-4	↑ ↑
Tefluthrin	↑	Oxadiazon	↑	Cypermethrin-1	↑
Tri-allate	↑ ↑	Oxyfluorfen	↑ ↑	Cypermethrin-2	↑
Benoxacor	—	Bupirimate	↑	Cypermethrin-3	↑
Propanil	↑ ↑	Isoxathion	↑ ↑	Flucythrinate-1	↑ ↑
Bromobutide	↑	beta-Endosulfan	↑ ↑	Cypermethrin-4	↑
Vinclozoline	↑ ↑	p,p'-DDD	—	Flucythrinate-2	↑ ↑
Tolclofos-methyl	↑	Ethion	↑ ↑	Pyrimidifen	↓
Fenitrothion	—	Fluacrypyrim	↑ ↑	Fenvalerate-1	↑ ↑
Bromacil	↑ ↑	Carfentrazone-ethyl	↑	Fenvalerate-2	↑ ↑
Quinoclamine	↑ ↑	Edifenphos	↑	Fluvalinate-2	↑
Dichlofluanid	↑	Norflurazon	↑ ↑	Difenoconazole-1	—
Malathion	↑	Trifloxystrobin	↑ ↑	Difenoconazole-2	—
Chlorpyrifos	—	Propiconazole-2	↓	Deltamethrin	↑
(Z)-Dimethylvinphos	↑	Diclofop-methyl	↑	Flumiclorac-pentyl	↑ ↑
Triadimefon	↑ ↑	Iprodione	—	Imibenconazole	↑ ↑
Chlorthal-dimethyl	↑ ↑	Acetamiprid	↑		

Note: ↑ ↑ 表示该农药在NCI源条件下灵敏度提高10倍以上; ↑ 表示该农药在NCI源条件下灵敏度提高2~10倍; — 表示该农药在两种电离源下的灵敏度相当; ↓ 表示该农药在EI源下的灵敏度更高

2. NCI源分析下部分农药的工作曲线

配制浓度为10ppb,50ppb,100ppb和500ppb的标准样品,在NCI源条件下进行GCMS分析,得到各组分的线性曲线,部分组分的工作曲线如图3所示,线性关系良好。

3. 采用PTV进样技术提高分析灵敏度

通过优化吹扫时间,分流比等参数,使溶剂被吹走时,目标化合物仍保留在衬管中,然后选择合适的升温程序使目标物迅速汽化进入色谱柱分析,同时考察最大进样体积,最大限度降低检测限。图4为优化分流比得到的谱图,我们看到当分流比为10时,易挥发的物质出

现双峰,分流比20时,峰的强度比分流比15时弱,因此选择分流比为15。由于PTV采用的是大体积进样,在提高目标组成的响应水平的同时基质干扰也相应增加,因此在检测部分采用NCI电离模式,降低本底噪音。图5为GCMS-NCI分析时,采用SPL进样口和PTV进样口时得到的总离子流比较图,我们看到,应用PTV进样口对于大多数的农药能进一步提高灵敏度,但也存在某些农药响应降低的情况(如敌敌畏等)。为考察分析检测的的精密性,将浓度为10ppb的样品重复进样5次,图6为五次进样的总离子流图,实验结果表明,五次进样的保留时间和峰面积的重现性较好。

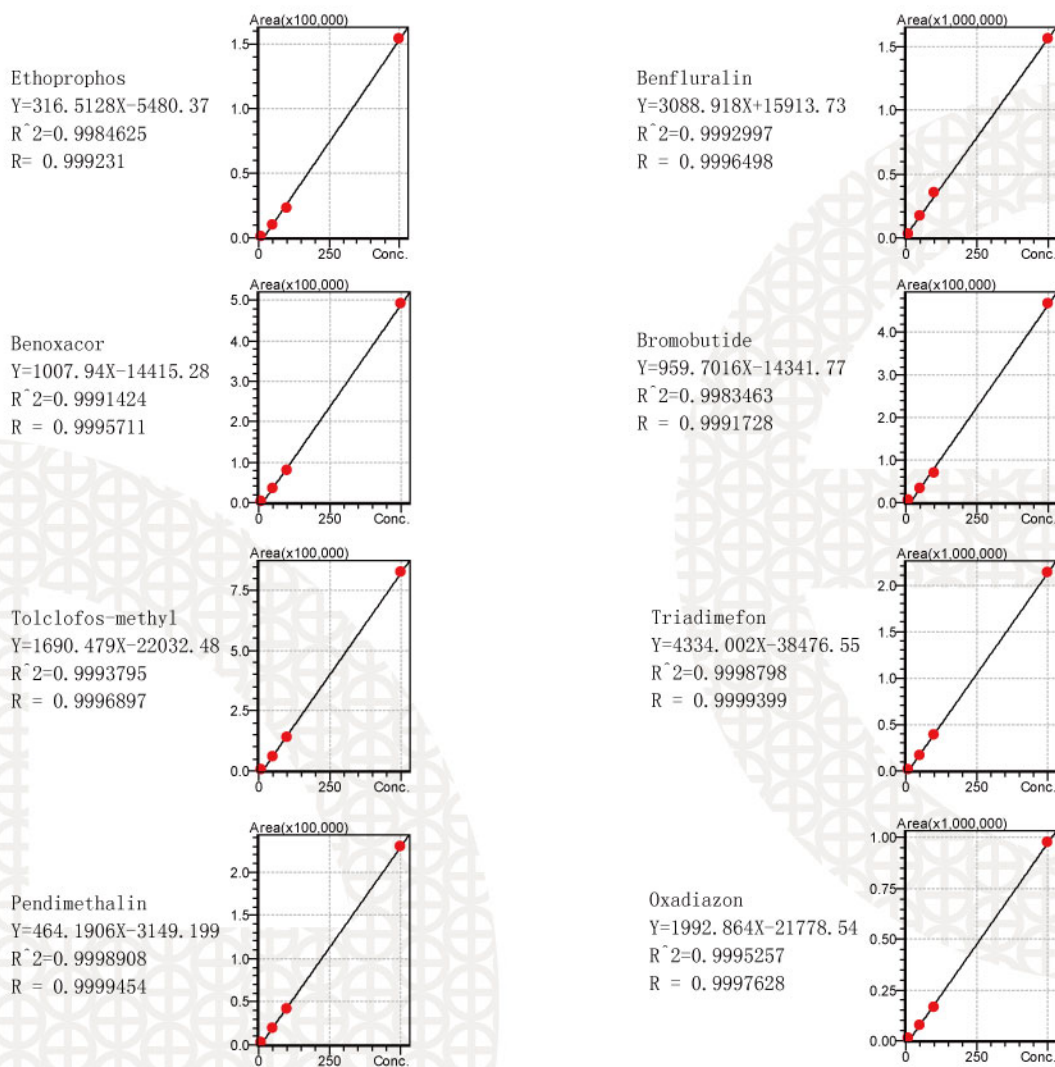


图3. 部分农药的线性曲线

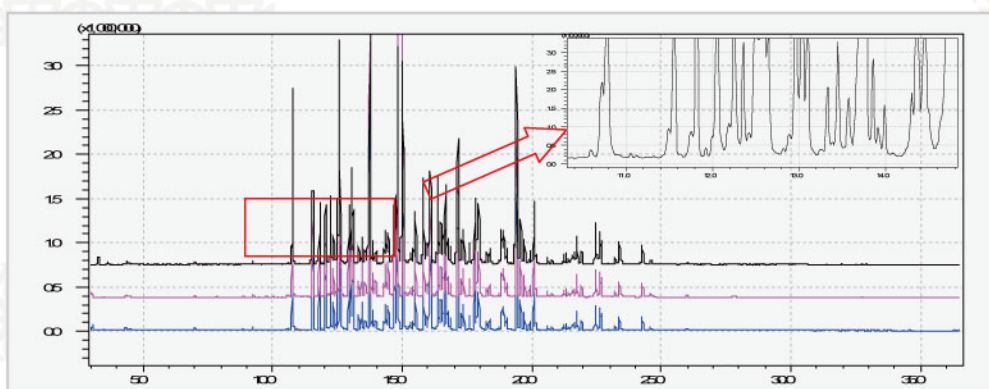


图4. GCMS-PTV-NCI采用不同分流比时得到的总离子流图

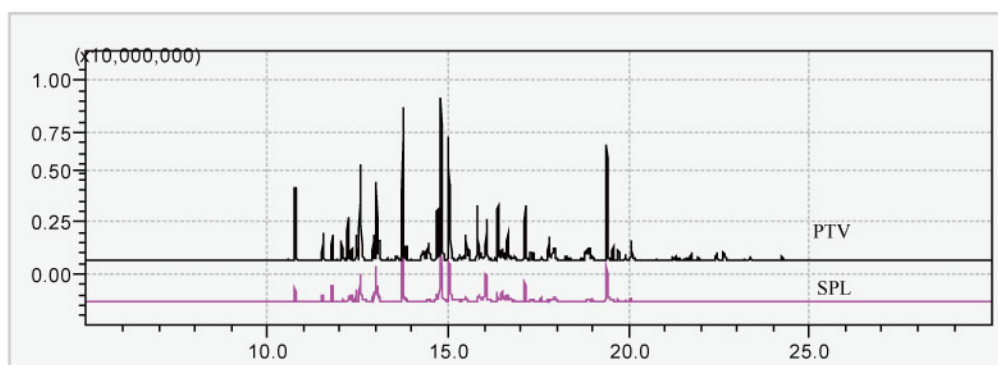


图5. GCMS-NCI采用SPL进样口及PTV进样口分析时总离子流比较图

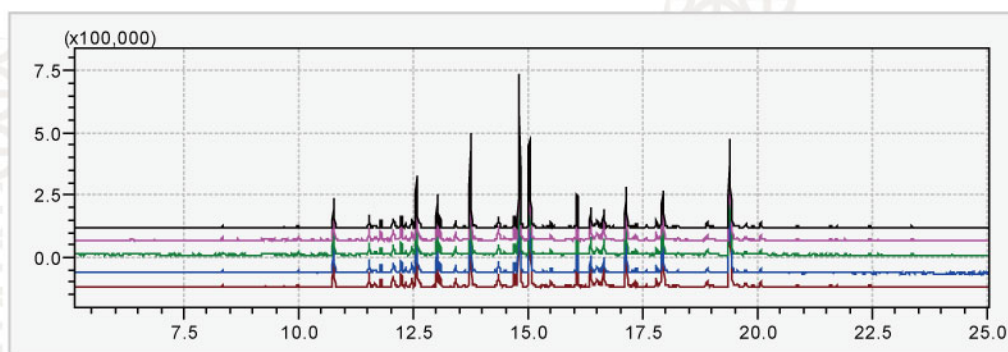


图6.GCMS-PTV-NCI分析10ppb的农药标样5次进样的总离子流比较图

结论

1. 采用NCI负化学电离源，完成了胡萝卜和黄瓜样品的检测，在添加的200种农药中，有91种获得了和EI源相同或以上的灵敏度，且NCI源能大幅度的去除农产品中的基质干扰，对农产品的前处理净化的要求也可适当降低，结果良好。

2. 采用PTV进样技术可实现大体积进样，对于大多数的农药能进一步提高灵敏度，降低检测限,农残多组分同时分析灵敏度不能完全满足要求的问题将很好地得以解决。