

气质联用法同时测定青稞中 11种有机磷农药

杜 艳,马 萍,张建玲

(青海华实科技投资管理有限公司,青海 西宁 810003)

摘要:为了解青藏高原特色作物青稞中农药残留状况,实验建立了气相色谱—质谱联用技术(GC-MS)同时测定常见11种有机磷农药的方法,优化了样品前处理,确定了GC-MS分析条件。结果表明,样品经水浸泡,乙腈以1:2提取,用含有氯化钠、无水硫酸钠萃取试剂盒进行萃取,回收有机相,浓缩液经QuEChERS净化试剂盒净化,用GC-MS进行测定。11种有机磷农药在0.1~1.0 mg/mL范围内,均显示了良好的线性关系,甲胺磷相关系数 ≥ 0.99 ,其他10种化合物相关系数均 ≥ 0.999 ,平均加标回收率为79.25%~122.98%,相对标准偏差为0.54%~5.84%。该方法简便、快速、溶剂用量少、结果准确可靠、灵敏度高,适用于有机磷农药的同时测定,为青稞中有机磷农药的检测及控制提供技术支持。

关键词:青稞;气质联用;有机磷农药

中图分类号:TS 210.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2017)01-0048-03

Determination of 11 kinds of organophosphorus pesticides residue in highland barley by GC-MS

DU Yan, MA Ping, ZHANG Jian-ling

(Qinghai Holies Science & Technology Investment & Management Group, Xining Qinghai 810003)

Abstract: To realize the situation of pesticide residues in highland barley, 11 kinds of common organophosphorus pesticides were determined simultaneously by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) method. Sample preparation methods were optimized and the GC-MS analysis conditions were confirmed. The results showed that the samples were soaked in water, distilled with acetonitrile (1:2), extracted by extraction kit containing sodium chloride and anhydrous sodium sulfate. The organic phase was recovered, and the concentrated solution was purified by purification kit QuEChERS and measured by GC-MS. 11 kinds of organophosphorus pesticides, in the range of 0.1~1.0 mg/mL, showed a good linear relationship, correlation coefficient of methamidophos ≥ 0.99 , of the other 10 compounds ≥ 0.999 , the average recoveries of standard addition was 79.25%~122.98%, and the relative standard deviation was 0.54%~5.84%. The method is simple, rapid, with less solvent and high sensitivity, and the results are accurate and reliable, which is suitable for the simultaneous determination of organophosphorus pesticides, and provides technical support for detection and control of organophosphorus pesticides in highland barley.

Key words: highland barley; GC-MS; organophosphorus pesticide

当今,农药残留分析正朝着简单、快速、高灵敏

度、多种农药残留同时分析的方向发展。国内外有关青稞农药残留检测有一些研究报道^[1-4],但多为针对某一种基质或某种农药的单残留检测,标准品单一、检测耗时。

收稿日期:2016-06-20

基金项目:青海省重点企业技术创新项目(2015-JC-B-21)

作者简介:杜艳,1981年出生,女,工程师。

通讯作者:马萍:1980年出生,女,研究生,工程师。

有机磷农药常用火焰光度检测器(FPD)进行定量,检测方法发展趋势为多残留分析法(MRMS)^[5]。然而,在整个检测分析过程中,样品前处理往往是决定方法优劣至关重要的一步,提取和净化方法对检测结果有较大影响。传统方法操作繁琐、溶剂消耗量大、检测时间长。

本实验建立以乙腈作为提取溶剂,采用超声波提取,萃取试剂盒及净化试剂盒进行样品前处理,该方法简单、快速,方法回收率和精密度能满足农药残留分析要求,可为农产品及食品中有机磷杀虫剂残留检测与监测提供支持。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

GCMS-QP2010plus 气质联用仪:日本岛津公司;KQ5200DA 超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;WD-12 氮气吹扫仪:上海五相仪器仪表有限公司;QL-861 快速混匀器:海门市其林贝尔仪器制造有限公司;QuEChRS 净化试剂盒:DIKMA 公司;L530 台式低速离心机:湖南湘仪公司。

乙腈、丙酮(均为色谱纯):山东禹王公司;实验用水为去离子水。11种有机磷混合标准溶液(纯度99.99%):农业部环境保护科研监测所。

1.2 样品前处理

样品粉碎过420 μm 标准网筛,称取10.0 g,加入5.0 mL 水润湿,静置5 min,加入20 mL 乙腈,振荡混匀1 min,超声提取30 min,取下离心30 min,将上清液移入净化试剂盒,混匀离心30 min,再将上清液移入萃取试剂管,混匀离心30 min,移取上清液于45 °C 下氮气吹至尽干,样液用丙酮定容至1 mL,快速混匀,并转入1 mL 进样瓶中上机测定。

1.3 色谱条件

1.3.1 GC 条件

色谱柱:RXi-5ms (28 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。

柱升温程序:

80 °C(2 min) $\xrightarrow{25\text{ °C/min}}$ 150 °C(0 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 260 °C(10 min)

进样口:250 °C;载气:氦气(He);总流量:50 mL/min;注入量:1 μL,柱流量:1.46 mL/min。

1.3.2 质谱条件

离子源:EI 源;离子源温度:200 °C;接口温度:250 °C。

电子能量:70 eV;溶剂延迟时间:4 min;扫描方式:SIM。

2 结果与分析

2.1 标准工作溶液制备

标准溶液于丙酮中配制成1.0 mg/mL 的溶液,于0~4 °C 冰箱中保存备用。临用时准确移取一定体积的标准溶液,根据需要用丙酮稀释成0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 mg/mL 的系列浓度标准工作溶液。选择目标离子、参考离子及保留时间见表1。

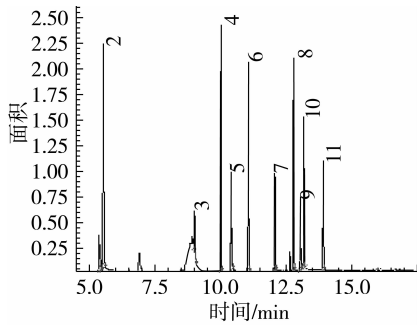
表1 目标离子、参考离子及保留时间

名称	保留时间/min	目标离子/(m/z)	参考离子/(m/z)
甲胺磷	5.358	94	141, 95, 126
敌敌畏	5.517	109	185, 145, 151
氧化乐果	9.008	110	156, 79, 80
甲拌磷	10.008	75	121, 260, 107
乐果	10.392	87	93, 125, 229
二嗪农	11.058	137	179, 199, 304
甲基对硫磷	12.067	109	125, 246, 263
马拉硫磷	12.783	125	93, 127, 173
对硫磷	13.042	109	137, 97, 291
水胺硫磷	13.175	121	136, 110, 289
啶硫磷	13.908	146	118, 157, 298

2.2 标准曲线、线性范围及检出限

配制0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 μg/mL 系列浓度标准溶液,并进行测定,以峰面积A 为纵坐标,对应质量浓度(mg/mL)为横坐标绘制标准总离子流图,见图1。

在“1.3.1”色谱条件下,将“2.2.1”的标准溶液,按“1.3.2”质谱条件自动进样1 μL 进行分析,以标准溶液中分析物的保留时间(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标作图,各化合物均有良好的线性关系。11种化合物线性回归方程、相关系数、检出限见表2。



1. 甲胺磷;2. 敌敌畏;3. 氧化乐果;4. 甲拌磷;5. 乐果;6. 二嗪农;
7. 甲基对硫磷;8. 马拉硫磷;9. 对硫磷;10. 水胺硫磷;11. 啶硫磷

图1 有机磷总离子流图

表2 11种农药标准曲线、线性范围、相关系数

名称	标准曲线	相关系数	线性范围 /($\mu\text{g/L}$)	检出限 /($\mu\text{g/L}$)
甲胺磷	$Y = 15.44967X - 3405.911$	0.998	80—800	0.2
敌敌畏	$Y = 50.1557X - 4449.933$	0.999	100—1000	0.1
氧化乐果	$Y = 17.522X - 3171.567$	0.999	100—900	0.2
甲拌磷	$Y = 114.5041X - 1870.733$	0.999	100—1000	0.1
乐果	$Y = 48.62183X - 2603.667$	0.999	160—800	0.1
二嗪农	$Y = 135.3228X - 5174.6$	0.999	100—1000	0.1
马拉硫磷	$Y = 78.26533X - 2943.422$	0.999	100—1000	0.1
甲基对硫磷	$Y = 121.5498X - 7491.6$	0.999	100—900	0.2
对硫磷	$Y = 73.1117X - 4680.333$	0.999	100—1000	0.1
水胺硫磷	$Y = 70.9009X - 138.4959$	0.999	100—1000	0.1
啶硫磷	$Y = 91.61309X - 436.0$	0.999	100—1000	0.1

2.3 回收率与精密度

采用添加标准溶液的方法,对青稞样品进行加标回收率实验,3个质量浓度的加标水平分别为:甲胺磷、乐果的质量浓度为80、400、800 $\mu\text{g/L}$,其他化合物的质量浓度为100、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 。每个水平进行5次重复实验,加标回收率见表3。11种农药的加标回收率在79.25%~122.98%之间,相对标准偏差不高于5.84%,得到方法检出限($S/N = 3$)为0.41~18.41 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 实际样品含量测定

从市场购买的青稞样品,依照本研究建立的前处理、分析方法,检测青稞样品中11种有机磷农药的残留水平。分析结果表明,市售的青稞中未检测有机磷农药,均低于国家相关标准规定。

表3 11种农药回收率、相对标准偏差

名称	添加水平(mg/mL) $n = 5$						平均回收率/%
	800(1000)		400(500)		80(100)		
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	
甲胺磷	127.18	0.95	93.69	2.63	82.46	4.59	101.32
敌敌畏	105.70	0.89	98.95	3.45	93.17	2.55	99.27
氧化乐果	101.96	1.23	97.49	2.25	79.30	3.30	92.92
甲拌磷	122.98	1.49	93.94	1.14	86.16	4.22	101.03
乐果	112.95	1.59	94.40	2.63	80.49	5.84	95.96
二嗪农	111.22	0.54	89.50	3.56	80.29	4.82	93.67
马拉硫磷	116.53	0.91	92.44	1.92	81.38	3.31	96.78
甲基对硫磷	93.34	1.23	91.35	2.60	84.72	3.60	89.80
对硫磷	105.04	1.26	95.82	1.02	78.99	3.73	93.28
水胺硫磷	106.04	0.69	93.22	3.70	81.41	4.56	93.56
啶硫磷	98.90	1.13	85.83	2.96	79.25	0.93	88.00

3 结论

QuEChERS快速检测农药多残留的分析方法,已用于多种粮食、谷物样品的测定。实验表明,青稞粉碎后经乙腈超声波振荡提取、净化,浓缩液用丙酮定容,一次对11种有机磷农药残留进行测定。样品加标平均回收率在79.25%~122.98%之间,相对标准偏差0.54%~5.84%之间。经实际样品检测结果表明,此方法检出限、回收率、精密度均能满足农药残留分析要求,且具有时间短、操作简单、检测准确的特点,适用于大量青稞样品的常规实验室日常分析。

参考文献:

[1]刘红丽,苏永恒,翟志雷.蔬菜、水果中有机磷农药多残留同时测定的气相色谱法研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(1):8-9.
[2]纽伟民,赵晓联,赵春城,等.有机磷农药检测方法综述[J].江苏食品与发酵,2001,3(1):28-30.
[3]景作亮,樊志,郁铭,等.农作物残留农药主要检测方法及其研究进展[J].安徽农业科学,2004,32(5):1024-1027.
[4]梁天锡,楼小华.多组分农药分析方法研究—I.稻区12种有机磷农药残留水平的毛细管气相色谱分析[J].中国水稻科学,1988(2):89-93.
[5]刘红丽,苏永恒,翟志雷.蔬菜、水果中有机磷农药多残留同时测定的气相色谱法研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(1):8-9. 完