

洪 华,武中平,王 莉,等. 固相萃取 - GC - MS 快速测定杀虫剂产品中 17 种违禁添加的有机磷类成分[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):244 - 247.

固相萃取 - GC - MS 快速测定杀虫剂产品中 17 种违禁添加的有机磷类成分

洪 华,武中平,王 莉,顾爱国,孙长恩

(江苏省产品质量监督检验研究院,江苏南京 210029)

摘要:采用气相色谱 - 质谱联用仪(GC - MS)结合选择离子扫描(SIM)模式,样品用 GCB/NH₂ 固相萃取小柱进行固相萃取处理,用 DB - 1701 毛细管气相色谱柱、电子轰击(EI)电离方式,对杀虫剂产品中违禁添加有机磷类成分进行定性、定量分析。结果表明,该方法样品平均加标回收率为 86.7% ~ 112.4%,相对标准偏差为 0.7% ~ 7.8%;有机磷类农药检出限为 0.008 ~ 0.046 mg/L。该方法步骤简单,消耗费用低,净化效果好,具有良好的灵敏度、回收率和重现性。

关键词:违禁添加;有机磷类农药;固相萃取;气质联用仪;选择离子扫描

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002 - 1302(2014)03 - 0244 - 04

2010 年以来,继海南毒豇豆事件后,海南海口、广西南宁、云南昆明、湖北宜昌和山东青岛等地陆续查出蔬菜农药残留超标或含禁用农药等,蔬菜安全遭遇公众信任危机,这也使农药生产、流通与使用环节失范问题重新浮出水面,成为社会舆论关注的焦点。一些农药生产厂家一方面为了本身利益,另一方面为迎合零售商的需求,把各种成分包括已禁用的高毒、限制使用的农药随意添加到合法登记的农药产品中,冠以悦耳的商品名或者借以合法的标签,推出所谓的“特效”农药产品,这些随意添加的成分一般不在农药产品标签上注明,使得经销商、使用者无法从标签上予以识别,从而造成食品安全存在潜在的不确定因素。目前,业内尚没有一种违禁添加成分快速定性、定量检测的方法^[1-12]。本研究采用气相色谱 - 质谱联用仪(GC - MS)结合选择离子扫描(SIM)模式,对 17 种有机磷类杀虫剂进行定性及定量分析,并进行相关试验验证,以提高定性、定量检测的准确度,缩短阳性样品的验证时间,为食品安全监测服务。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

6890N - 5975B 气质联用仪、DB - 1701 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),由美国 Agilent 公司生产;GCB/NH₂ 固相萃取小柱(200 mg/200 mg,6 mL),由上海安谱科学仪器有限公司生产;氮吹仪,由 Thermo Fisher 公司生产。

丙酮(色谱纯);乙腈(色谱纯);甲苯(色谱纯);辛硫磷、敌敌畏、甲拌磷、二嗪磷、久效磷、乐果、毒死蜱、甲基对硫磷、磷胺、马拉硫磷、对硫磷、硫丹、特丁硫磷、杀扑磷、丙溴磷、呋喃特、三唑磷,纯度均大于 99.0%,标样均由中国计量科学研

究院提供。

1.2 标准溶液的配制

分别准确称取 100 mg 标准样品置于 100 mL 容量瓶,用丙酮定容,振荡摇匀,得到 1 000 mg/L 的标准储备液 A;用 1 mL 移液管移取 1 mL 标准储备液 A 置于 100 mL 容量瓶,用丙酮稀释定容,得到 10 mg/L 含 17 种有机磷类农药混合标样的标准储备液 B;以标准储备液 B 分别制成浓度为 5.0、2.0、1.0、0.5 mg/L 的标准溶液。

1.3 试验条件

1.3.1 色谱条件 初始柱温 60 ℃ 保持 4 min,然后以 10 ℃/min 升温到 250 ℃,并保持 3 min;载气(氦气 99.999%)流速 1.0 mL/min(恒流);不分流进样,进样口温度 260 ℃。

1.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)电离方式,电离能量 70 eV,离子源温度 220 ℃,选择离子扫描模式,传输线温度 260 ℃,溶剂延迟 6 min。选择离子条件具体见表 1。

1.4 样品处理

称取 0.05 g 样品置于 50 mL 三角烧瓶,加入 20 mL 乙腈摇匀;再加入 3 g NaCl,充分混匀,过滤至 100 mL 容量瓶,用 10 mL 乙腈冲洗 2 次三角烧瓶,过滤至 100 mL 容量瓶,用乙腈定容到 100 mL,加入适量的无水硫酸钠脱水。GCB/NH₂ SPE 小柱先用 5 mL 乙腈 - 甲苯(体积比 3 : 1)活化;移取 1 mL 样品提取液加入到活化后的 SPE 小柱中,用 10 mL 乙腈 - 甲苯洗脱;收集洗脱液在 45 ℃ 用氮吹仪吹至近干,用丙酮溶解并定容至 10.00 mL,用微孔滤膜过滤后待测。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

DB - 1701 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)有中等极性,对具有一定极性的有机磷类农药来说,吸附小、分离效果好,且 DB - 1701 色谱柱具有一定的通用性,在各类实验室相当普及。因此,本研究采用 DB - 1701 中等极性色谱柱来进行相关试验,初始温度选择 60 ℃,保持 4 min,然后以

收稿日期:2013 - 07 - 28

基金项目:江苏省质量技术监督局资助项目(编号:KJ112508)。

作者简介:洪 华(1979 -),男,江苏南京人,博士,工程师,从事有毒有害物质检测。Tel:(025) 84470314;E - mail:18761888911@139.com。

表 1 SIM 模式选择离子条件

序号	化合物名称	保留时间 (min)	定性离子 (丰度比)	定量离子
1	辛硫磷	7.737	103;76;51(100 : 40 : 15)	103
2	敌敌畏	12.295	109;185;79;145(100 : 38 : 32 : 24)	109
3	甲拌磷	17.438	75;121;97(100 : 50 : 40)	75
4	二嗪磷	18.340	179;137;304;97(100 : 98 : 62 : 26)	137
5	久效磷	19.404	127;58;109(100 : 35 : 28)	127
6	乐果	19.531	135;87;64(100 : 96 : 55)	87
7	毒死蜱	20.359	199;314;97;258(100 : 95 : 50 : 48)	199
8	甲基对硫磷	20.430	263;109;63(100 : 98 : 40)	109
9	磷胺	20.555	127;72;158(100 : 98 : 48)	127
10	马拉硫磷	20.787	173;125;93(100 : 98 : 85)	125
11	对硫磷	21.209	291;109;139;65(100 : 80 : 56 : 25)	291
12	硫丹	21.425	241;265;170;339(100 : 80 : 71 : 58)	241
13	特丁硫磷	22.054	169;57;202;113(100 : 85 : 53 : 42)	57
14	杀扑磷	22.310	145;85;58(100 : 52 : 10)	145
15	丙溴磷	22.339	139;97;64;179(100 : 61 : 57 : 54)	97
16	炔螨特	24.212	135;173;81;55(100 : 94 : 52 : 40)	135
17	三唑磷	24.536	161;77;257;208(100 : 60 : 55 : 49)	161

10 ℃/min 的速率升温至 250 ℃,保持 3 min;载气选择高纯氮(纯度 99.999%),1.0 mL/min 恒流模式;进样模式选择不分

流模式,进样口温度选择 260 ℃。由图 1 可以看出,在该条件下,各组分都能得到充分气化,响应值都得到有效优化。

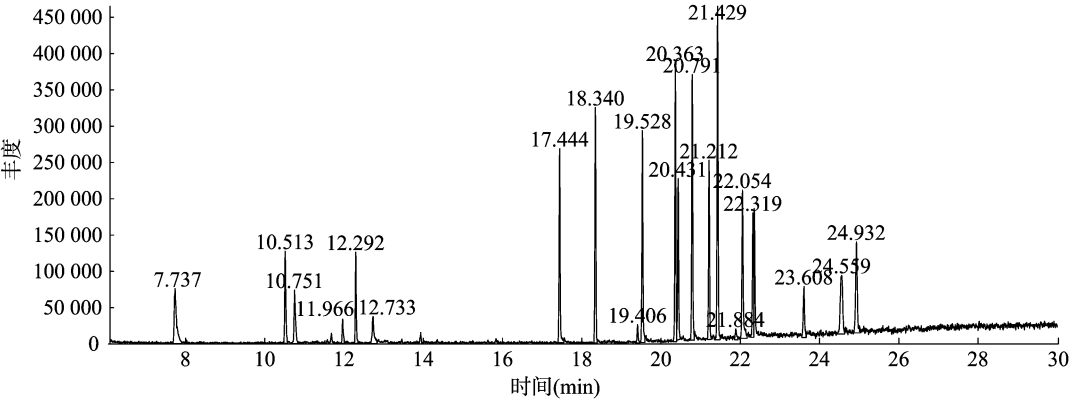


图1 17种有机磷类杀虫剂的总离子流色谱图

2.2 质谱条件的选择

通过对全扫描得出的总离子流色谱图(图 1)进行分析,确定各个组分的选择离子条件见表 1。由图 1 可以看出,第 1 个出峰的是辛硫磷,保留时间是 7.737 min。因此,为确保不

让大量的溶剂进入检测器,设置溶剂延迟时间为 6 min。采用选择离子扫描(SIM)模式对 17 种有机磷类进行定性定量检测,由图 2 可见,这 17 种有机磷类杀虫剂都得到了很好的分离。

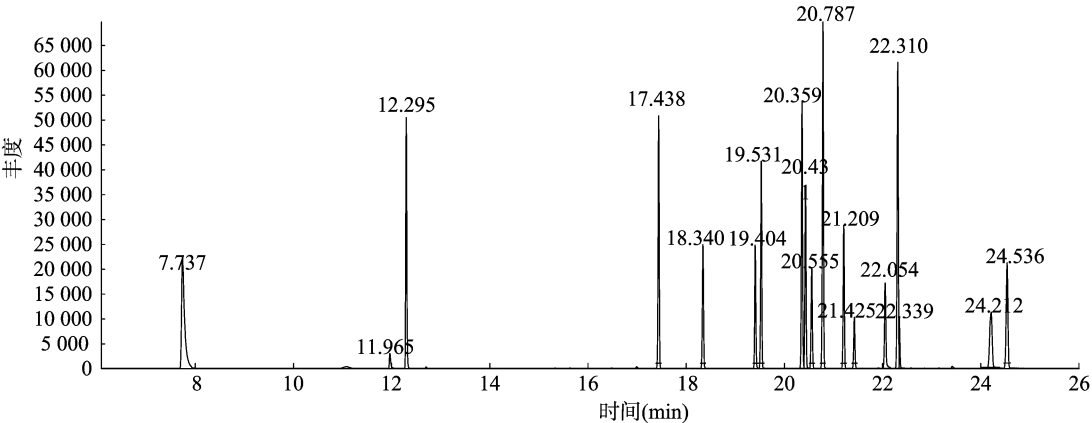


图2 17种有机磷类杀虫剂的选择离子色谱图

2.3 线性范围及检出限

采用优化条件对仪器进行设置,分别检测由标准储备液配制的一系列标准溶液的有机磷类成分含量,再以峰面积为纵坐标、浓度为横坐标绘制工作曲线,得到线性方程、相关系数见表 2。结果表明,其线性范围为 0.5~10.0 mg/L,相关系

数为 0.999 5~0.999 9。

取 0.5 mg/L 标准溶液进样 15 次,将积分面积的 2 倍标准偏差带入各组分线性方程,分别计算出各目标化合物(有机磷类杀虫剂)的检出限,由表 2 可见,17 种目标化合物的检出限为 0.008~0.046 mg/L。

表 2 被测化合物的线性方程、相关系数及检出限

序号	化合物名称	线性方程	决定系数 r^2	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)
1	辛硫磷	$y = 7\,727x + 19\,215$	0.999 6	0.5~10.0	0.016
2	敌敌畏	$y = 8\,765x - 11\,528$	0.999 6	0.5~10.0	0.010
3	甲拌磷	$y = 7\,930x + 731$	0.999 7	0.5~10.0	0.009
4	二嗪磷	$y = 4\,132x + 1\,306$	0.999 8	0.5~10.0	0.016
5	久效磷	$y = 4\,509x - 4\,965$	0.999 8	0.5~10.0	0.018
6	乐果	$y = 7\,688x - 11\,029$	0.999 8	0.5~10.0	0.011
7	毒死蜱	$y = 10\,038x - 13\,739$	0.999 6	0.5~10.0	0.008
8	甲基对硫磷	$y = 6\,694x - 5\,916$	0.999 7	0.5~10.0	0.012
9	磷胺	$y = 3\,804x - 2\,020$	0.999 6	0.5~10.0	0.046
10	马拉硫磷	$y = 11\,624x - 4\,080$	0.999 5	0.5~10.0	0.038
11	对硫磷	$y = 4\,936x + 467$	0.999 9	0.5~10.0	0.041
12	硫丹	$y = 1\,856x - 1\,257$	0.999 5	0.5~10.0	0.039
13	特丁硫磷	$y = 3\,789x - 3\,544$	0.999 7	0.5~10.0	0.025
14	杀扑磷	$y = 12\,416x - 16\,335$	0.999 6	0.5~10.0	0.009
15	丙溴磷	$y = 1\,068x + 110$	0.999 6	0.5~10.0	0.043
16	炔螨特	$y = 4\,214x - 3\,469$	0.999 6	0.5~10.0	0.028
17	三唑磷	$y = 5\,507x - 2\,181$	0.999 6	0.5~10.0	0.019

2.4 回收率及精密度

采用在空白样品中添加标准样品的方法来验证检测方法的精密度和回收率,进而验证检测方法的适用性和重现性。取 15 份样品,分成 5 组,每组分别添加由标准储备液配制、浓度为 1、2、8 mg/L 含 17 种有机磷类农药的溶液,进行 5 次平行检测试验,计算精密度和回收率。由表 3 可见,该方法回收率在 86.7%~112.4% 之间,相对标准偏差 not 高于 7.8%,结果符合试验方法学要求。

2.5 实际样品的检测

在市场上随机抽取 100 个批次的杀虫剂产品,采用气相色谱-质谱联用仪结合选择离子扫描模式对 17 种有机磷类农药进行检测,结果发现,目前,市场上大部分企业能较好地遵守国家的法律、法规,按照合法登记的产品配方进行生产,但是,仍有少部分企业出于各种目的,在产品中添加了合法登记配方之外的成分,问题产品检出率为 8%,主要问题集中在高效氯氰菊酯乳油中添加特丁硫磷、阿维菌素乳油中添加甲基对硫磷等。

3 小结

利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)结合 SIM(选择离子扫描)模式,建立对杀虫剂产品中违禁添加的有机磷类隐形成分进行定性及定量分析的方法。该方法以 17 种常见有机磷类农药为研究对象,线性范围为 0.5~10.0 mg/L,相关系数为 0.999 5~0.999 9,方法检出限为 0.008~0.046 mg/L,平均添加回收率为 86.7%~112.4% 之间,相对标准偏差 not 高于 7.8%。该方法简单、快速、准确,可应用于杀虫剂产品中违禁添加有机磷类隐形成分的测定。

参考文献:

[1]高巍,卢剑,武中平,等. 气相色谱双柱法测定果汁中多种有机磷类农药残留量[J]. 食品科学,2010,31(4):190-193.

[2]叶江雷,弓振斌,沈爱斯. 茶叶中 9 种农药残留的毛细管气相色谱法测定[J]. 分析仪器,2005(2):20-23.

[3]钱宗耀,马磊,安冉,等. 气相色谱-质谱联用法检测咖啡中 49 种农药残留量[J]. 江苏农业科学,2013,41(7):287-289.

[4]张水坝,易军,叶江雷,等. 气相色谱法测定茶叶中的噻嗪酮、甲胺磷、乙酰甲胺磷及三唑磷残留[J]. 色谱,2004,22(2):154-157.

[5]蒋定国,杨大进,王竹天,等. 茶叶中 34 种有机磷和氨基甲酸酯农药多残留的测定[J]. 中国卫生工程学,2007,6(3):157-159.

[6]卢平,胡德禹,时萌萌,等. 固相萃取-高效液相色谱法检测中 草药半夏和太子参中毒氟磷残留量[J]. 江苏农业科学,2012,40(7):281-283.

[7]楼正云,陈宗懋,罗逢健,等. 固相萃取-气相色谱法测定茶叶中 残留的 92 种农药[J]. 色谱,2008,26(5):568-576.

[8]沈燕,刘贤进,余向阳,等. 大米中多农药残留的串联液质联用 检测法[J]. 江苏农业学报,2012,28(1):222-224.

[9]叶江雷,陈鑫,弓振斌,等. GC-μECD/FPD 同时测定茶叶中 多种有机氯、拟除虫菊酯和有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2007,28(11):428-434.

[10]罗永宏,宋超,陈家长. 氨基甲酸酯类农药甲萘威的毒理学及环境 归趋研究进展[J]. 江苏农业科学,2012,40(1):316-318,321.

[11]张莹,黄志强,李拥军. 气相色谱法测定茶叶中多种有机磷农 药残留量[J]. 色谱,2001,19(3):273-275.

[12]张晓强,武中平. 气相色谱法测定果汁中甲胺磷的残留量[J]. 江苏农业科学,2009(3):348-349.

表 3 杀虫剂产品中有机磷类成分测定方法回收率与精密度

序号	添加化合物名称	添加物浓度 (mg/L)	实测值(mg/L)					平均测定值 (mg/L)	相对标准 偏差(%)	平均回收率 (%)
			样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5			
1	辛硫磷	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	3.5	93.9
		2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	2.6	92.9
		8.0	7.8	8.2	8.0	8.4	8.3	8.2	2.8	101.9
2	敌敌畏	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	4.6	92.9
		2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	2.0	2.0	3.0	98.3
		8.0	7.9	8.5	9.0	8.5	7.9	8.3	5.3	104.2
3	甲拌磷	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	3.2	91.9
		2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.1	98.4
		8.0	7.7	7.7	8.3	8.0	7.4	7.8	4.4	97.6
4	二嗪磷	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.8	97.0
		2.0	2.2	2.0	2.2	2.1	2.0	2.1	4.1	105.2
		8.0	7.9	7.6	8.0	7.8	7.5	7.8	2.8	97.1
5	久效磷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	6.0	101.8
		2.0	2.0	1.8	1.8	2.0	1.9	1.9	4.0	95.4
		8.0	8.0	8.4	8.0	8.4	8.1	8.2	2.2	102.1
6	乐果	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6	99.7
		2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1	1.9	104.0
		8.0	7.9	7.8	7.2	6.9	7.2	7.4	5.8	92.5
7	毒死蜱	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.2	111.0
		2.0	1.8	1.8	1.7	1.7	1.8	1.8	2.9	88.1
		8.0	7.8	7.6	7.4	7.0	7.5	7.4	4.1	93.0
8	甲基对硫磷	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	5.1	91.6
		2.0	2.1	1.9	2.0	2.1	2.2	2.0	6.0	102.3
		8.0	7.8	8.0	8.7	8.8	9.0	8.5	6.0	105.7
9	磷胺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.8	101.9
		2.0	1.9	2.0	2.0	1.9	1.8	1.9	3.8	96.9
		8.0	8.3	7.7	8.1	8.2	8.0	8.0	2.8	100.5
10	马拉硫磷	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	2.5	93.3
		2.0	2.0	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	4.9	91.2
		8.0	7.8	7.6	8.1	8.0	7.4	7.8	3.6	97.5
11	对硫磷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	100.0
		2.0	1.9	1.9	1.9	1.9	1.7	1.9	5.0	94.0
		8.0	8.1	7.9	7.2	7.0	6.7	7.4	7.8	92.4
12	硫丹	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	7.3	86.7
		2.0	1.9	2.0	1.9	1.8	1.8	1.9	3.9	93.3
		8.0	8.3	8.7	7.8	8.4	8.3	8.3	3.6	103.7
13	特丁硫磷	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	99.5
		2.0	1.9	1.9	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	95.8
		8.0	8.6	8.9	9.5	9.1	8.8	9.0	3.9	112.4
14	杀扑磷	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	3.1	94.8
		2.0	2.2	2.2	2.3	2.2	2.1	2.2	3.4	110.3
		8.0	7.6	7.3	7.2	7.4	7.8	7.5	3.3	93.2
15	丙溴磷	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.1	5.6	108.7
		2.0	1.9	1.8	1.8	1.7	1.7	1.8	4.5	90.1
		8.0	7.9	8.5	8.2	7.9	8.1	8.1	3.3	101.5
16	炔螨特	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	4.3	104.6
		2.0	1.9	1.8	1.8	1.7	1.6	1.8	6.6	89.0
		8.0	8.2	8.5	8.8	9.0	8.9	8.7	3.9	108.5
17	三唑磷	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.0	1.6	104.2
		2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	0.7	104.9
		8.0	8.3	8.8	8.7	8.6	8.0	8.5	3.6	106.0