

气质法测定白菜中克百威残留量的研究^{*}

侯志广, 王秀梅, 范志先, 陈 丹, 尚 梅

(吉林农业大学测试中心, 吉林 长春 130118)

摘 要: 介绍了一种使用气相色谱—质谱联用仪对样品进行高灵敏度快速分析方法, 利用该方法测定氨基甲酸酯农药克百威, 最低检出限为 0.02 $\mu\text{g/mL}$, 方法回收率大于 90%。应用该方法测定白菜克百威残留量取得满意效果。

关键词: 气相色谱—质谱联用技术; 白菜; 农药残留; 分析方法

中图分类号: X835 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5684(2004)01-0070-03

Study on Testing the Remnants of Carbufuran in Cabbage by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

HOU Zhi-guang, WANG Xiu-mei, FAN Zhi-xian, CHEN Dan, SHANG Mei

(The Center for Measurement and Test, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China)

Abstract: A highly sensitive and rapid analytical method was studied with gas chromatography-mass spectrometry. The determination was conducted within 10 min. Pesticide employed in the test was carbufuran. The minimum detectable value was 0.02 $\mu\text{g/mL}$. Recoveries were higher than 90%. This method has been used for inspection of cabbage. The results are satisfactory.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; cabbage; pesticide residue; analytical method

克百威是氨基甲酸酯类广谱性的杀虫剂和杀线虫剂, 具有胃毒、触杀和内吸等杀虫作用, 多用于防止各种土壤害虫和叶类作物害虫, 被广泛应用于各种蔬菜上, 故对蔬菜中的克百威农药残留监测具有相当重要的意义。我们在使用 Waters—HPLC—UV 对长春市场的白菜进行农药残留检测时, 发现在氨基甲酸酯农药克百威的出峰位置有一强峰, 为了确认该色谱峰是否就是克百威, 我们多次改变梯度洗脱条件, 但结果都不太理想, 保留时间相对误差总在 1% 以内。为了对分析结果的准确性和公正性做出判断, 我们利用岛津 GC—MS QP5000 气质联用仪对该农药进行了分析检测, 现将研究结果报道如下。

1 实验部分

1.1 仪器设备

日本岛津 GC17A—MS QP5000 气—质联用仪, CLASS-5000 工作站, 高速组织捣碎机, 超声波发生器, 旋转薄膜蒸发器, 进样器。

1.2 试剂与材料

试剂: 无水硫酸钠(用前 650℃ 灼烧 4 h), 弗罗里硅土(130℃ 活化 4 h), 丙酮、乙酸乙酯、石油醚(60~90℃), 均为分析纯, 用前重蒸馏; 农药标准样品纯度均大于 99%; 白菜样品: 购于长春某市场。

^{*} 基金项目: 农业部农药残留课题资助项目(20020120)

作者简介: 侯志广(1976-), 男, 助理实验师, 主要从事农药残留和仪器分析工作。

收稿日期: 2003-06-02

1.3 仪器条件

色谱条件:载气为高纯氮气,柱前压 100 kPa;不分流进样方式;色谱柱:石英毛细柱 DB-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm;程序升温:柱箱 80℃ (1 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 160℃ (15 min), 气化室 280℃;进样量:2 μL;

质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV;检测电压为 1.5 kV;离子源温度 280℃;接口温度 280℃;扫描质量范围 50~350,扫描速度,溶剂延迟 4 min;选择离子扫描(SIM)时以特征离子质量

数组成离子组;气质联用仪经全氟三丁胺(PFT-BA)自动调谐,灵敏度和分辨率达到最佳匹配。

1.4 分析步骤

1.4.1 样品提取 称取 20.00 g 匀浆样品置于 250 mL 碘量瓶中,加 100 mL 丙酮:石油醚=1:4 溶液超声提取 15 min 过滤,留滤液,再向滤渣加入 50 mL 丙酮:石油醚=1:4 2 次提取,合并滤液并经无水硫酸钠干燥后,在经旋转蒸发仪浓缩至 3 mL,待净化。

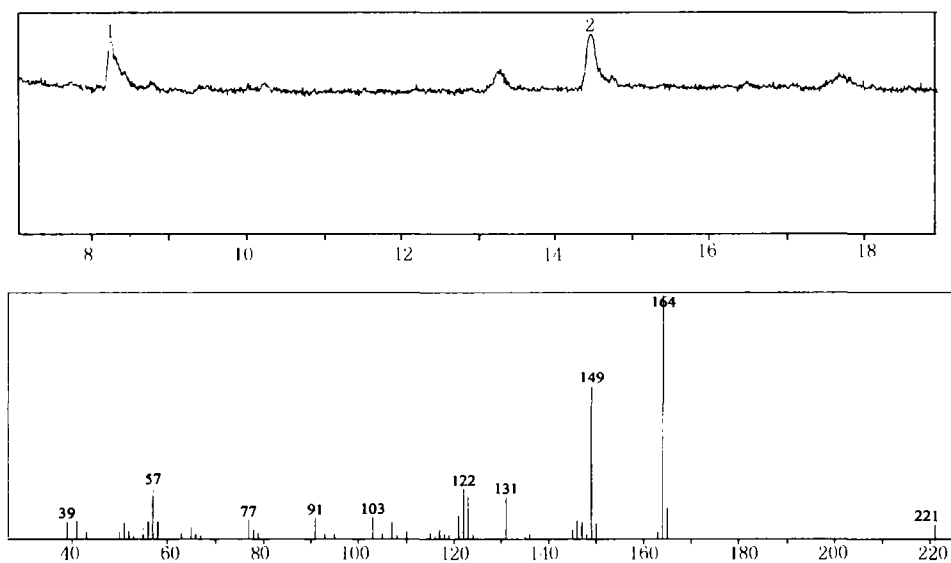


图1 样品中克百威的总离子流图及克百威的质谱图

Fig.1. TIC and MCC mass spectrum chromatography of carbofuran in cabbage

1.4.2 样品净化 层析柱上下两端加无水硫酸钠,中间加 0.2 g 活性炭和 10 g 弗罗里硅土,将“1.4.1”项中浓缩液移至柱中,先用 10 mL 石油醚:乙酸乙酯=9:1 淋洗,弃去淋洗液,再用 60 mL 石油醚:乙酸乙酯=7:3,收集全部淋洗液,然后加 3 滴 25% 癸醇甲醇溶液在 40℃、转速为 40 r/min、压力小于 0.06 MPa 的水浴条件下旋转浓缩至近干。取下用氮气吹干后,立即加入 2 mL 石油醚摇匀,待上机测试。

1.4.3 定性、定量方法 采用克百威的标准样品质谱图进行定性分析(图 1),标准曲线法进行定量分析。

1.4.4 标准曲线的绘制 先用甲醇配制 1 000 μg/mL 克百威标准溶液,然后逐级用甲醇稀释,即可用于添加回收率试验和克百威标准曲线的建立。进样 1 μL,用 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10,

0.20 μg/mL 克百威标准溶液建立标准曲线(图 2)。

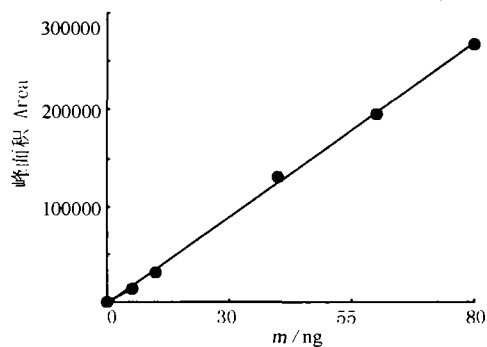


图2 标准曲线

Fig.2. Standard curve

以峰面积 $Y(\text{cm}_2)$ 和进样量 $X(\text{ng})$ 作图,得到直线回归方程 $Y = -2\,322 + 3\,340X$, $r = 0.999\,8$ 。

2 方法的回收率、精密度和检测限

用本法对白菜分别添加 0.05, 0.10, 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 克百威标准溶液, 平行测定 3 次, 测定

回收率见表 1。当取样为 20.00 g, 定容为 2 mL, 进样为 1 μL 时, 本方法对克百威的最小检出限为 0.02 mg/kg。

表 1 白菜添加克百威回收率测定结果
Table 1. Recovery of carbofuran from cabbage

样品 Sample	添加量/ μg Sprayed amount	添加水平/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Sprayed level	回收率/% Recovery				CV/%
			I	II	III	$\bar{X}$	
白菜 Cabbage	1	0.05	91.23	95.26	100.28	95.59	4.74
	2	0.10	100.40	96.68	92.22	96.43	4.24
	10	0.50	107.06	100.98	90.35	97.13	9.19

3 讨论

3.1 提取方法的选择

提取方法的选择对回收率有一定的影响, 一般的振荡提取法效率低, 而索氏提取法耗时长, 且干扰物质多。目前流行的是超声振荡提取法, 该法具有快速、简便、回收率高等优点, 更适用于动植物样品的提取。该方法一次回收率只能达到 80% ~ 90%, 而多次提取的回收率可以更高, 本研究采用 2 次提取的方法效果较好。

3.2 净化方法的选择

常用的净化方法有液液分配、浓硫酸磺化法、柱层析法等。液液分配法简单, 但净化效果差; 浓硫酸磺化法操作简单、快速, 但仅适合性质稳定的农药, 如有机氯农药的净化; 柱层析法操作过程较繁琐, 但净化效果较理想。因白菜提取液色素较多, 会干扰分析检测, 故本研究采用柱层析净化法。

3.3 色谱条件的选择

白菜提取液尽管经过净化处理, 但杂质依然较多, 为达到完全分离避免杂质干扰测定, 研究采用程序升温。为了对克百威进行准确的分析, 本试验选择不分流进样方式, 避免分流进样时分流比的轻微改变对定量结果重现性的影响。

3.4 质谱条件的选择

为了确认气相色谱分析的可疑峰是否为克百

威, 本研究采用 SCAN 全扫描对该可疑峰进行定性分析, 并将质谱图与标准样品质谱图进行比较, 确认其为杂质峰, 而非克百威峰。选取克百威质谱图质量数为 164, 149 的特征离子组成离子组进行选择离子扫描(SIM)并对该样品进行定量分析, 结果未检测到克百威残留量。

气质联用仪在农药的定性定量分析方面具有较强的优势, 尤其在样品中干扰杂质较多的情况下, 通过质谱快速定性检测具有十分重要的意义。在农药的定量分析方面, 质谱检测器的灵敏度也能达到农药残留分析的要求。综上所述, 本方法具备组分完全分离, 分析时间短, 准确度和精密度符合定量要求等优点, 能更准确分析蔬菜中农药的残留量。

参考文献:

- [1] 路平, 邱国福, 王晓玲, 等. 气-质联用法对蔬菜中农药残留量的分析[J]. 农药, 2002, 43(9): 23.
- [2] 农业部农业检定所. 农药残留实用检测方法手册[M]. 北京: 农业出版社, 1995: 46-51.
- [3] 中华人民共和国国家标准. 食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S]. GB/t 17331-1998.
- [4] 段文仲, 郝冬生. 高效液相色谱法同时测定水果中多种农药残留量的方法研究[J]. 农药, 1998, 37(8): 20-22.
- [5] 张敬存, 韩奎珍. 丁硫克百威的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2000, 39(5): 25.
- [6] 范志先, 许允成, 初丽伟, 等. 吡虫啉在番茄和土壤上的残留动态[J]. 吉林农业大学学报, 2003, 25(6): 649-651.