

用单离子检测法检验出口玉米 冻牛肉中某些农药残留量的方法研究

程光荣 曹淑兰 张 钢

(辽宁省分析测试研究中心)

王明泰 顾学成 杨英华

(吉林省进出口商品检验局)

(摘要) 本文研究用单离子检测法 (SID) 同时检测出口玉米、冻牛肉中敌敌畏、二嗪农、倍硫磷和马拉硫磷的方法。讨论了不同浓度的回收率、方法和仪器的重复性。

前 言

玉米和冻牛肉是我国的传统出口产品, 每年都有大量外销。对外出口规定了敌敌畏、二嗪农、倍硫磷和马拉硫磷四种农药在玉米和冻牛肉中的残留量。

能同时检测上述四种农药的方法尚未建立。由于在玉米和冻牛肉所制备的样品中存在大量的干扰组分, 为了能同时准确地检测出上述农药, 我们建立了单离子检测法, 它既具有气相色谱法利用组分的保留时间作为定性依据, 又兼有质谱法的特点因而使定性更加准确。

样 品 制 备

1. **农药标准溶液的配制:** 称取适量的敌敌畏, 二嗪农、倍硫磷和马拉硫磷, 用三氯甲烷分别配制成浓度为 1 毫克/毫升的储备液。根据需要再配制成适用浓度的各种农药混合在一起的工作标准溶液。

2. **样品制备:** 称取具有代表性的玉米 (或冻牛肉) 样品 500 克, 用碾粉机磨成粉末。称取其 20.0000 克于具塞三角瓶中, 加 1:1 的乙腈水溶液 100 毫升和 0.5 克乙酸锌, 在振荡器上振荡 45 分钟后过滤。

3. **净化:** 置 50 毫升滤液于装有 200 毫升, 2% 无水硫酸钠的分液漏斗中。用 2 × 50 毫升三氯甲烷萃取两次, 合并萃取液于鸡心瓶中。在 53 ± 2 °C 状态, 用旋转蒸发器浓缩至 3 毫升, 使浓缩液通过 5 厘米高无水硫酸钠柱, 用三氯甲烷定容至 50 毫升, 供色谱-质谱联用测定用。

1988 年 4 月 14 日收

实验仪器和条件

1. 仪器: JMS-D300色谱-质谱联用仪, JMA-2000数据处理机。
2. 色谱条件: SE-30 4% + OV210 6%, 固定相, 玻璃填充柱, 长2米, 内径3毫米。柱压1.2公斤/平方厘米, 柱温190℃, 注入口270℃, 分子分离器240℃。
3. 质谱条件: 离化电流300微安, 离化电压70伏, 离子源温度200℃, 倍增器电压2.30千伏。

结果和讨论

1. 选择单离子质量数的依据 在单离子检测定量实验中, 选择合适的质量碎片是关键, 大致将遵从下列几项原则:

(1) 该碎片质量数尽可能处于高质量区域。这样受背景干扰较小, 以利于提高信噪比。

(2) 尽可能选择质谱图中的基峰, 这样可以提高检测灵敏度。

(3) 选择有代表性的碎片, 如分子离子, 分子离子失水峰等。避免选择如 m/z 85, 99等在化合物质谱图中常见的碎片。

2. 所检测的农药质量碎片 (括号内为丰度, *号为分子离子)

(1) 敌敌畏: m/z 109(100%), m/z 79 (22%), m/z 185 (15%);

(2) 二嗪农: m/z 179 (100%), m/z 137 (90%), m/z 152 (85%), m/z 304*(62%), m/z 199 (57%);

(3) 马拉硫磷: m/z 173 (100%), m/z 93(95%), m/z 126(90%), m/z 124(88%), m/z 157 (40%);

(4) 倍硫磷: m/z 278* (100%), m/z 169 (22%), m/z 125 (37%), m/z 109 (30%)。

根据上述原则我们分别选择 m/z 109, m/z 179, m/z 173, m/z 278代表敌敌畏、二嗪农、

表1 出口冻牛肉中敌敌畏、二嗪农、倍硫磷、马拉硫磷精密实验

测定次数	敌敌畏 (mg/kg)		二嗪农 (mg/kg)		倍硫磷 (mg/kg)		马拉硫磷 (mg/kg)	
	加入量	测得量	加入量	测得量	加入量	测得量	加入量	测得量
1	0.5000	0.5000	0.5000	0.5278	0.5000	0.5208	0.5000	0.4770
2	0.5000	0.4299	0.5000	0.4583	0.5000	0.5000	0.5000	0.4444
3	0.5000	0.5094	0.5000	0.5347	0.5000	0.5095	0.5000	0.4847
4	0.5000	0.5094	0.5000	0.5000	0.5000	0.5408	0.5000	0.5670
5	0.5000	0.5229	0.5000	0.4722	0.5000	0.5066	0.5000	0.5670
6	0.5000	0.5067	0.5000	0.5069	0.5000	0.4341	0.5000	0.5000
平均值		0.4976		0.4999		0.5019		0.5067
标准差		0.0346		0.030		0.0362		0.0501
变异系数		6.9%		6.0%		7.2%		9.9%

表2 出口冻牛肉中敌敌畏、二嗪农、倍硫磷、马拉硫磷准确度实验

农药名称	测定次数	样 品 中 农药含量	添加量mg/kg		添加量mg/kg		保留时间
			0.5000		0.1000		
			回收量	回收率%	回收量	回收率%	
敌 敌 畏	1	0	0.4595	91.9	0.0865	86.5	1'10"
	2	0	0.4295	85.9	0.0951	95.1	
二 嗪 农	1	0	0.4600	92.0	0.0856	89.6	3'57"
	2	0	0.4085	81.7	0.0905	90.5	
倍 硫 磷	1	0	0.4880	97.6	0.0865	86.5	8'25"
	2	0	0.4355	87.1	0.0908	90.8	
马拉硫磷	1	0	0.4320	86.4	0.0769	76.9	10'14"
	2	0	0.4090	81.8	0.0871	87.1	

表3 出口玉米中敌敌畏、二嗪农、倍硫磷、马拉硫磷准确度实验

农药名称	测定次数	样 品 中 农药含量	添加量mg/kg		添加量mg/kg	
			0.5000		0.1000	
			回 收 量	回收率 (%)	回 收 量	回收率 (%)
敌 敌 畏	1	0	0.4965	99.3	0.0871	87.1
	2	0	0.4185	83.7	0.0991	99.1
二 嗪 农	1	0	0.4030	80.6	0.0886	88.6
	2	0	0.4260	85.2	0.0759	75.9
倍 硫 磷	1	0	0.4805	96.1	0.1009	100.9
	2	0	0.5295	105.9	0.0966	96.6
马拉硫磷	1	0	0.4970	99.4	0.0948	94.8
	2	0	0.4550	91.0	0.0854	85.4

表4 仪器的重复性 (以二嗪农
为例: 单位体积对应的峰面积)

次 数	1	2	3	4	5
峰 面 积	2.10	2.21	2.18	2.04	2.01
平 均 值	2.108				
标 准 差	0.086				
变 异 系 数	4.1%				

马拉硫磷和倍硫磷。

方法及实验结果见表1—4。

结 论

1. 用同一色谱条件, 同时检测四种农药是可行的, 最小检测量可达到0.1ng。
2. 由于单离子检测方法监视某化合物, 可同时具有保留时间和特征碎片两个条件, 因而其定性较单纯色谱方法更为准确。
3. 该方法的重现性和仪器的重复性都符合农药检测标准, 因而具有实用价值。

Study on SID Method for Determining Some Pesticide Residues in Export Frozen Beef and Maize

Cheng Guangrong, Cao Shulan, Zhang Gang
(Liaoning Province Analysis, Testing and
Research Centre)

Wang Mingtai, Gu Xuecheng, Yang Yinghua
(Jilin Province Commodity Inspection and
Testing Bureau for Import and Export)

Received 14, April 1988

Abstract

The SID (Single Ion Detection) method for determination of Dichloruos, Diazinon, Fenthion and Malathion residues in export frozen beef and maize under same gas chromatographic condition was studied. Recoveries of different concentration, repeatability of the method and of the instrument were also discussed.

仪 器 简 讯

据了解, 我国在60—70年代引进的许多质谱仪器现都面临技术更新问题。特别是数据系统部份, 有的原来就未配备, 有的采用已淘汰的旧型号, 而数据系统是现代大型仪器不可缺少的部份。如何发挥原有仪器的效益, 是个亟待解决的问题。

中国科学院科学仪器厂三室新近引进并开发了一套低价色谱—质谱仪的数据系统, 基本上可适应这方面的需求。其中, 主计算机采用通用的IBM PC/XT系统。目前, 该系统在中科院化学所与MS-50色—质谱仪联机, 投入实用, 效果很好。该系统适配于MAT311, DX-300, VG7070等磁质谱仪, 也可配于四极质谱、同位素质谱及残余气体质谱等仪器。现已着手小批量投产。

(英特)