

气相色谱串接三重四极质谱法测定蔬菜中的 拟除虫菊酯类农药

雒丽娜

(北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

Determination of Pyrethroids Pesticides in Vegetables by Gas Chromatography Tandem Quadrupole Mass Spectrometry

LUO Li-na

(Beijing Center for Diseases Control and Prevention, Beijing 100013, China)

Abstract: A method for determination of 12 pyrethroids pesticides in vegetables was developed by gas chromatography tandem quadrupole mass spectrometry. The characteristic ions and collision energy were selected. The method is safe.

Key words: gas chromatography tandem quadrupole mass spectrometry; pyrethroids

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-171-02

拟除虫菊酯 (pyrethroids) 类农药是广谱性杀虫剂, 具有高效、低毒和易降解等优点, 广泛应用于蔬菜虫害的防治。该类农药残留常用分析方法有GC法, GC/MS法。GC法检测结果容易出现假阳性或假阴性; GC/MS法鉴定结果准确度较高, 但灵敏度相对GC法较低; 而使用GC-MS/MS法可以克服上述缺点^[1], MS/MS法对于复杂样品的检测结果灵敏度更高, 受基体影响更小^[2]。本工作建立了GC-MS/MS法检测12种拟除虫菊酯的方法, 并应用于蔬菜中菊酯类农药残留的检测。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Quattro micro GC串接三重四极杆质谱: 美国Waters公司产品, EI电离源; 6890N气相色谱仪: 美国Agilent公司产品, 配有DB-5弹性毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

四氟苯菊酯、炔烯菊酯、苄呋菊酯、氟氰菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、氯氰菊酯: 购于国家标准物质中心; 试剂均为色谱纯。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器分析条件 气相色谱条件: 进样口温度250 °C; 升温程序为柱温100 °C, 保持0.5 min, 以20 °C·min⁻¹升至230 °C, 再以5 °C·min⁻¹升至280 °C, 保持8 min; 载气 (He) 流速1.0 mL·min⁻¹; 进样量1 μL, 不分流进样。质谱条件: 电离方式为EI⁺, 电离能量70 eV, 离子源温度230 °C, Interface温度250 °C。

1.2.2 蔬菜中拟除虫菊酯的提取 取25.0 g粉碎后的样品, 加入50 mL乙腈和适量干燥后的NaCl, 匀浆后过滤, 摇匀, 静置片刻后, 取25 mL有机相, 旋转蒸发至干, 用1 mL正己烷溶解, 上石墨化炭黑SPE小柱, 用30%二氯甲烷/正己烷洗脱, 洗脱液旋转蒸发至干, 用0.5 mL正己烷溶解, 待测。

2 结果与讨论

最终确定12种除虫菊酯农药的GC-MS/MS法条件列于表1。该方法中,各物质均获得了良好的线性关系和较低的检出限,回收率为90.0%~105.0%,相对标准偏差小于10%。取市售若干种蔬菜进行检测,结果在韭菜中检测到高效氯氟氰菊酯浓度为 $9.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其余均未被检出。

表1 GC-MS/MS条件

Table 1 Conditions of the optimized GC-MS/MS

除虫菊酯	特征离子对	停留时间/s	碰撞能量/eV	采集时间/min
四氟苯菊酯	163>91, 163>127	0.05, 0.05	15, 15	7.5~9.0
炔烯菊酯	103>77, 123>81	0.05, 0.05	12, 10	9.0~10.0
联苯菊酯	181>165, 181>166	0.05, 0.05	20, 25	12.8~13.5
胺菊酯	164>79, 164>107	0.05, 0.05	15, 12	13.0~14.0
甲氰菊酯	181>152, 265>181	0.05, 0.05	15, 20	13.0~14.0
高效氯氟氰菊酯	181>152, 197>141	0.1, 0.1	12, 12	14.0~15.0
氯菊酯	183>153, 183>168	0.05, 0.05	12, 12	15.5~16.5
氯氰菊酯	163>91, 163>127	0.05, 0.05	10, 5	17.0~18.0
氟氰菊酯	199>157, 199>107	0.05, 0.05	10, 15	17.0~19.0
氰戊菊酯	125>89, 167>125	0.1, 0.1	15, 10	19.0~20.0
溴氰菊酯	181>152, 253>93	0.1, 0.1	20, 15	20.0~21.5
苜蓿菊酯	171>128, 143>128	0.05, 0.05	15, 15	12.0~13.0

参考文献:

- [1] AGUERA A, CONTRERAS M, CRESPO J, et al. Multiresidue method for the analysis of multiclass pesticides in agricultural products by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. The Analyst, 2002, 127: 347-354.
- [2] MARK K, KAREN F, ALVIN F. Comparison of ion trap and triple quadrupole gas chromatography-tandem mass spectrometry in the quantitative and qualitative trace analysis of muramic acid in complex matrices[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 1999, (190/191): 321-329.

(上接第 170 页)

(1) 在吸毒犯罪现场中,技术人员对体外检材应仔细勘查,避免重要检材的遗漏给案件侦破带来不必要的困难。

(2) 在吸毒犯罪现场,提取的体外检材中,待检成分的含量范围不易确定,一般根据经验判断,当无法进行可靠推断时,建议采用“先稀后浓,GC-FID浓度初探”的原则,即对检测提取液采用尽可能低的浓度,先用GC-FID进行检材提取液浓度初探。如果检材提取液浓度已足够高,则可直接用于GC/MS的检测;如果检材提取液浓度过低,则根据GC-FID初探的结果,对检材提取液进行适当的浓缩。这样可以保护仪器,减少因样品浓度过高对气相色谱系统的进样口、色谱柱及检测器造成的污染和损害。特别是GC/MS系统,待测组分浓度过高时,检测灯丝自动关闭以实现保护,无法进行后续的检测,且离子源一旦被污染,需要繁琐的清洗过程,用时长且对离子源损耗大。因此,在本案件的检测过程中,先使用GC-FID进行了检材提取液浓度的初探,发现各检材提取液的浓度均已大于 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,在GC/MS上可以进行检测,因此不用对检材提取液进行浓缩处理就可用于GC/MS的检测,从而避免了上述问题。

(3) 咖啡因是甲基苯丙胺类毒品中常用的掺假剂,在检测中应注意防止对其的漏检。