

QuEChERS 萃取结合气相色谱串联三重四级杆质谱法同时测定黄瓜中 15 种农药残留

张志龙 王雪娇 李晓东 马滢 甘肃省产品质量监督检验研究院 / 国家农副产品质量监督检验中心(甘肃) 甘肃兰州 730050

基金项目: 甘肃省质量技术监督局科技计划项目 (GZJ2017016)

摘要: 研究旨在建立 QuEChERS 技术结合串联三重四级杆质谱法 (GC-MSMS) 同时测定黄瓜中 15 种农药残留的分析方法。研究方法: 黄瓜样品经乙腈振荡提取, 柠檬酸盐缓冲体系液液分配, 无水硫酸镁、N-丙基乙二胺、GCB 净化, 溶剂置换, 待测组分采用 TG-5SILMS 色谱柱分离, 通过 GC-MSMS 在选择离子监测 (SRM) 模式下检测, 内标法定量。结果显示, 15 种农药在 0.005mg/kg~0.5mg/kg 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.995, 在 0.1mg/kg 水平的加标回收率为 74.1%~110.6%, 相对标准偏差 1.0%~4.0%, 方法定量限为 0.002mg/kg~0.01mg/kg。该方法简单、灵敏、准确, 适用于黄瓜中 15 种农药残留的快速分析检测。

关键词: QuEChERS; 气相色谱串联三重四级杆质谱法; 农药

1 引言

农药是一类化学药品, 不单对农业和畜牧业中的有害生物具有预防和治理功能, 还可调节作物的生长发育进程。农药的使用可以有效地控制病虫害, 防止作物被病虫害破坏, 为人们的生活和生产做出了不可磨灭的贡献。作为一个农业大国, 我国必须使用农药来确保农作物产量, 但为追求经济利益, 业内存在种植日常作物时违规使用了大量的毒性高、残留量高的农药的行为, 使得人体生命健康存在很大威胁, 因此, 农药残留的检测就显得尤为重要。

QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 方法是基于分散固相萃取建立起来的一种快速样品前处理技术, 具有简便、快速、经济、高效、安全等优点, 被广泛应用于各类基质中多组分残留的分析检测。本研究建立了一种 QuEChERS 前处理技术结合气相色谱-串联三重四级杆质谱法 (GC-MS/MS) 同时检测黄瓜中 15 种农药残留的方法, 比

较了 3 种提取溶剂对结果回收率的影响, 2 种商品化净化管的净化效果及对结果回收率的影响。该方法简单、灵敏、准确, 能同时测定黄瓜中 15 种农药残留, 可为蔬菜中农药残留的风险监测提供技术参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Thermo TSQ9000 气相色谱质谱/质谱联用仪 (美国赛默飞世尔科技有限公司); TD10002C 电子天平 (天津天马衡基仪器有限公司); Eppendorf 移液枪, 各量程 (德国艾本德); KH30R-II 高速冷冻离心机 (湖南凯达科学仪器有限公司); TDZ5-WS 低速离心机 (湖南湘仪仪器有限公司); VIBRAX VXR 涡旋振荡器 (德国艾卡); N-EVAP 112 氮气吹干仪 (美国 Organomation)。



16种农药标准品均购自上海安谱科技有限公司, 纯度>99%(种类见表1)。正己烷、丙酮、乙腈、乙酸乙酯(色谱纯, 美国Sigma-Aldrich), 乙酸(优级纯, 上海国药试剂), 低色素果蔬净化管: 900mg硫酸镁+150mg PSA(上海安谱科技有限公司), 高色素果蔬净化管: 900mg硫酸镁+150mg PSA+15mg GCB(上海安谱科技有限公司)

黄瓜试样购自本地超市。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

参照 GB 23200.113-2018 / 4.4 进行配制。

2.2.2 样品前处理

参照 GB 23200.113-2018 / 7.1.1 进行处理。

加标样品处理: 准确称取黄瓜匀浆试样 10g, 精确加入 1000mg/L 混合标准中间液 1000 μL, 即加标量为 0.1mg/kg, 折算到样品测定液中为 0.2mg/L, 加标样品按上述样品前处理步骤进行。

2.2.3 气相色谱-串联三重四级杆质谱条件

(1) 气相色谱条件

色谱柱: TG-5SILMS(30m × 0.25mm, 0.25 μm); 载气: 高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%), 载气流量: 1.0mL/min; 不分流进样, 进样量 1.0 μL; 进样口温度: 280°C; 升温程序: 初始温度 60°C, 保持 2min, 以 30°C/min 升温至 180°C, 以 3°C/min 升温至 210°C, 再以 10°C/min 升温至 300°C, 保持 9min。

(2) 质谱条件

电离方式: 电子轰击离子源(EI); 碰撞气: 高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%); 电离能量: 70eV; 传输线温度 300°C; 离子源温度: 300°C; 扫描模式: 选择离子检测(SRM)。

3 结果与分析

3.1 仪器条件优化

采用 GC-MS/MS, 选择离子检测模式(SRM)进行样品分析, 基质混合标准工作溶液经提取 TG-5SILMS 色谱柱分离后, 由质谱进行定性。程序升温条件确定后, 各农药的

离子对以及碰撞能量通过仪器工作站自带的 Auto-SRM 功能进行自动优化。

3.2 前处理条件优化

3.2.1 提取溶剂选择

本研究考察了丙酮、乙腈和 1% 酸化乙腈对黄瓜中 15 种农药的提取效果。取同一浓度加标样品, 按照 2.2.2 所述前处理方法对样品进行前处理, 比较不同提取溶剂中各农药的回收情况。从实验结果(如图 1)可见, 乙腈和 1% 酸化乙腈的提取能力较好, 且二者提取能力相差不大, 丙酮对甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果和乐果这几种农药的提取超过了合适的回收率范围, 且丙酮会提取到大量色素, 为后续净化步骤带来干扰, 综合考虑回收率和试验便捷性, 本研究选用乙腈作为提取溶剂。

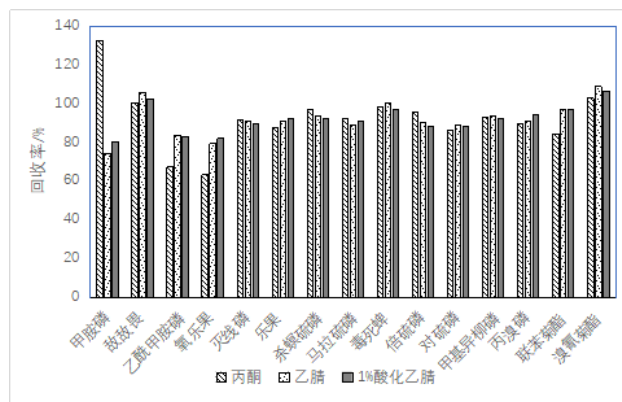


图 1 不同提取溶剂对 15 种农药回收率的影响

3.2.2 净化条件优化

QuEChERS 方法中, 针对蔬菜的净化填料, 无水硫酸镁、PSA 和 GCB(石墨化碳黑)是常见的 3 种吸附剂, 目前市场上商品化的净化管通产有低色素果蔬净化管和高色素果蔬净化管, 后者相较前者多了 15mg GCB。本研究比较了这两种净化管对加标样品的净化效果和 15 种农药的回收率情况, 结果表明, 含有 GCB 填料的净化管对色素的去除效果优于不含 GCB 填料的净化管, 溶液颜色接近无色(图), 由于少了色素的干扰, 经高色素果蔬净化管净化的加标样品, 各组分平均回收率较好, 在 70%~110% 范围内。综上所述, 选用高色素果蔬净化管作为样品净化管。



农药	线性方程	相关系数 R ²	方法定量限 (mg/kg)	回收率 %	RSD %
甲胺磷	Y=5.675e-2 X-1.303	0.9994	0.01	74.1	1.7
敌敌畏	Y=1.236e-2 X-1	0.9997	0.002	110.6	1.9
乙酰甲胺磷	Y=6.737e-2 X-1.72	0.9993	0.01	83.5	3.1
氧乐果	Y=3.282e-2 X-1	0.9958	0.01	79.3	4.0
灭线磷	Y=9.982e-2 X-1.414e-1	0.9988	0.002	90.6	2.5
乐果	Y=1.111e-1 X-1.586	0.9976	0.01	84.8	2.5
杀螟硫磷	Y=5.173e-2 X-1.51e-1	0.9970	0.005	93.3	2.4
马拉硫磷	Y=8.982e-2 X-1.34	0.9991	0.005	89.0	1.7
毒死蜱	Y=7.374e-2 X-2.298	0.9990	0.002	100.3	1.6
倍硫磷	Y=3.491e-2 X-8.351e-1	0.9984	0.005	90.5	1.0
对硫磷	Y=2.459e-1 X-6.065	0.9998	0.005	88.9	1.7
甲基异柳磷	Y=5.675e-2 X-1.303	0.9987	0.005	83.9	2.9
丙溴磷	Y=2.906e-2 X-2.54e-1	0.9992	0.005	91.2	3.1
联苯菊酯	Y=7.433e-1 X-1.981e-1	0.9995	0.002	96.8	2.8

表 1 15 种农药的方法学参数信息

3.3 方法学验证

对加标量为 0.025mg/kg 的样品进行前处理并上机检测，以目标组分 / 内标组分的浓度比为目标组分 / 内标组分的峰面积比作标准曲线，以逐级稀释后的 10 倍信噪比 (S/N=10) 作为仪器定量限 (IQL)，对 0.1mg/kg 水平下加标样品的回收率，重复测定 3 次，计算结果的相对标准偏差 (RSD)。由表 2 可以看出，在 0.005~0.5mg/L 的质量浓度范围内，各组分农药的响应比与质量浓度均呈良好的线性关系，相关系数 R² 均高于 0.995；方法定量限 (MQL) 为 0.002mg/kg~0.01mg/kg；15 种农药的回收率为 74.1%~110.6%，相对标准偏差为 1.0%~4.0%。其中甲胺磷回收率相对较低，可能是由于衬管或色谱柱头活性位点对其吸附导致的。(表 1)

3.4 实际样品测定

利用本研究建立的方法，对市售 10 份黄瓜样品进行了检测，测定结果显示，3 份样品中检出了高于方法定量限的农药毒死蜱，但均低于国标规定的限量，其余样品中均未检出农药残留。

4 结论

本研究建立了同时检测黄瓜中 15 种农药的 GC-MS/MS 方法。用乙腈对匀浆试样进行振荡提取，柠檬酸盐缓冲体系液液分配，提取液经高色素果蔬净化管净化，溶剂置换，过膜后可直接进行 GC-MS/MS 测定。该方法简单快速、灵敏度高、结果准确，适用于黄瓜中多种农残检测，也可为蔬菜中农药残留的风险监测提供参考。■

