

GCMS 内标法测定食品中 31 种有机磷农药残留

■ 仪器和试剂

仪器

GCMS-QP2010 气相色谱质谱仪，EI 源；粉碎机；组织捣碎机；超声波提取器；电动振荡器；旋转蒸发仪；具塞锥形瓶，250mL；分液漏斗 250mL。台式离心机（4000r/min 以

上）；GL-16 高速台式离心机（16000r/min 以上）；旋涡式振荡器；加样枪（200 μ L-1000 μ L；50 μ L-500 μ L；5 μ L-40 μ L；）枪头用前以丙酮处理。

试剂

分析纯试剂：丙酮、石油醚、环己烷、异辛烷、乙晴、无水硫酸钠、二氯甲烷、氯化钠；分析纯活性炭：用 3mol/L 盐酸浸泡过夜，抽滤，用水洗至中性，在 120 $^{\circ}$ C 下烘干备用；标准品溶液：新购自德国某公司；标准溶液的配制：准确移取有机磷标准溶液，临用时用

混合溶剂（环己烷：丙酮：氯仿：异辛烷=5：2：2：1）稀释成 0.20，0.50，1.00，1.50，2.00，5.00 μ g/mL 的标准使用液系列，内标采用氘代屈、氘代菲，回收率指示物采用氘代莠，在标准使用液系列中的浓度为 5.00 μ g/mL。

■ 试样的制备

粮食样品经粉碎机粉碎，过 40 目筛后，备用。蔬菜和水果样品，丢掉非可食部分后，剁碎或经组织捣碎，制成蔬菜或水果试样。

粮食：称取试样 20g，精确至 0.001g，置于具塞锥形瓶中，加入内标及回收率指示物各 25 μ g，混匀，加入 60mL 氯仿，避光超声提取 30min，有机相经无水硫酸钠过滤入旋转蒸发并中；残渣用 30mL 混合溶剂避光超声提取 15min，有机相经无水硫酸钠过滤入旋转蒸发并中；剩余残渣再用 30mL 氯仿分三次洗涤，

合并所有有机相滤液，过无水硫酸钠于旋转蒸发仪上浓缩，用混合溶剂定容至 2.5~5.0mL，4000r/min 离心 3 分钟；取上清液 0.5-1mL 转入 1.5mL 一次性离心试管中（预先用丙酮洗过、晾干），16000r/min，高速离心 2 分钟；取澄清有机相 1 μ L 进样。

蔬菜、水果：称取试样 10~20g，精确至 0.001g，置于具塞锥形瓶中，加入内标及回收率指示物各 25 μ g，混匀，加无水硫酸钠脱水至干燥粉状，以下操作同粮食前处理步骤。

■ 测定条件及定性定量方法

色谱条件

色谱柱：DB-5MS 柱 30m \times 0.32mm \times 0.25 μ m
载气：氦气；进样口温度：270 $^{\circ}$ C；
进样方式：不分流进样；
进样量：1 μ L；
柱流量：1.78mL/min，采用压力控制模式；

分流比：10；
升温程序：60 $^{\circ}$ C（1.0 min），以 40 $^{\circ}$ C/min 升到 110 $^{\circ}$ C，以 5.0 $^{\circ}$ C/min 升到 190 $^{\circ}$ C，以 3 $^{\circ}$ C/min 升到 210 $^{\circ}$ C，以 5.0 $^{\circ}$ C/min 升到 220 $^{\circ}$ C，以 40 $^{\circ}$ C/min 升到 265 $^{\circ}$ C（5min）。

质谱条件

离子源温度：200℃；接口温度：250℃；
检测方式：SCAN（全扫描），扫描时间段
3.50-33.00min，扫描质量范围：40-440amu；

扫描间隔：0.5sec；SIM（选择离子扫描），扫描
时间段、选择离子（见表1），扫描质量范围：
40-440；

定性定量方法

全扫描检测模式定性标准：采用全扫描谱
库检索与相应保留时间提取质量色谱图进行
特征选择离子定性相结合的方法定性；

选择离子检测模式定性标准：按欧盟残留
分析要求选确认鉴定点数，相应保留时间下，
要求特征离子中，至少3个特征离子的丰度变
化，不大于标准的相同离子丰度的±20%。（见
表2）

定量计算：一般以各自基峰离子作为定量
离子，基峰离子噪声高的，选择其它丰度较高
噪声相对较低的离子为定量离子。以标准系列
浓度为横坐标，标准目标化合物定量离子与相
应内标定量离子峰面积比值为纵坐标制作标
准曲线；待测目标化合物定量离子峰面积与相
应内标定量离子峰面积比值，扣除空白后，与
相应目标化合物标准曲线比较定量。也可采用
单点法定量。

■ 分析结果

吸取 1.0-2.0μL 试剂空白溶液及样品溶液
（添加内标），分别注入 GCMS 中，定性确
证有机磷农药品种后，对定量离子进行峰积
分；再分别配制各种浓度的对应标准溶液（添

加内标），分别注入 GCMS 中，绘制成标准
曲线，将样品测得比值与标准曲线比较定量。
或采用单点法定量。按农残分析要求，允许差
为 20%。

表 1 选择离子扫描时间通带及选择离子

扫描时间段 (min)	扫描 间隔	扫描峰号	扫描选择离子
4.50-6.50	0.30sec	1;2;3;4	94 141 111 64 79 109 185 220 136 108 137 134 135
8.00-9.50	0.30sec	5;6;	127 192 164 224 67 136 94 47
12.00-16.00	0.30sec	7;8;9;10;11;12	110 156 79 126 87 88 142 109 89 112 127 192 97
			58 223 75 260 231 121 125 93 60 114 170
16.01-18.20	0.30sec	13;14;15;16;17	138 194 236 222 122 179 137 199 304 152 88 274
			186 142 181 292 153 168 56 91 204 288 246 123
18.21-22.20	0.30sec	18;19;20;21	109 125 263 93 127 99 55 290 276 305 233 180
			260 277 173 278 169 97 291 136 121 110 289
22.30-24.50	0.30sec	22;23;24;25;26	58 213 185 255 146 157 118 129 102 274 121 93 246
		27;28;29;30	85 145 125 212 106 211
24.80-31.00	0.30sec	31;32;33;34	303 217 288 195 231 129 153 384 160 77 93
			104 133 240 236 120 106

表 2 内标、回收率指示物和目标化合物定性、定量离子表

中文名称	色谱保 留时间	定量用离子	基峰离子	鉴定用离子	参考内标	回收率 指示物
内标 D8	5.180	136	136	136 108 137 134 135		

甲胺磷	5.578	94	94	94 141 111 64 79	D8	D10
敌百虫	5.847	109	109	109 185 220	D8	D10
敌敌畏	5.850	109	109	109 185 220	D8	D10
速灭磷	8.992	127	127	127 192 67 164 224	D8	D10
乙酰甲胺磷	9.075	136	136	94 136 47	D8	D10
氧化乐果	12.433	110	110	110 156 79 126 87	D8	D10
甲基内吸磷	13.133	88	88	88 142 109 79 89 112	D8	D10
久效磷	14.533	127	127	127 192 97 58 223	D8	D10
甲拌磷	14.700	75	75	75 260 231 121	D8	D10
乐果	15.346	87	87	87 125 93	D8	D10
内吸磷	15.450	88	88	88 60 114 170	D8	D10
己胺磷	16.592	138	138	138 194 236 222 122	D8	D10
二嗪农	16.902	179	179	179 137 199 304 152	D8	D10
乙拌磷	17.175	88	88	88 274 186 142	D8	D10
乙嘧硫磷	17.524	181	181	181 292 153 168 56	D8	D10
稻瘟净	17.808	91	91	91 204 288 246 123	D8	D10
甲基对硫磷	18.864	109	109	109 125 263 93	D8	D10
马拉氧磷	18.988	127	127	127 99 125 55	D8	D10
甲基嘧硫磷	19.999	290	290	290 276 305 233 180	D8	D10
杀螟硫磷	20.000	125	125	125 109 260 277	D8	D10
马拉硫磷	20.554	93	93	93 125 173 99	D12	D10
倍硫磷	20.910	278	278	278 169 125	D12	D10
对硫磷	21.074	97	97	109 97 291	D12	D10
水胺硫磷	21.263	136	136	136 121 110 289	D12	D10
异硫磷	22.768	58	58	58 213 185 255	D12	D10
奎硫磷	23.025	146	146	146 118 129 102 298	D12	D10
稻丰散	23.608	274	274	274 121 246 107	D12	D10
杀扑磷	23.844	85	85	85 145 125 93 58	D12	D10
内标 D10	24.942	212	212	212 106 211 213	D12	D10
克线磷	27.503	303	303	303 217 288 195	D12	D10
乙硫磷	28.560	231	231	231 129 153 384	D12	D10
亚胺硫磷	29.858	160	160	160 77 93 104 133	D12	D10
内标 D12	29.861	240	240	240 236 120 106		

■ 结论

使用 GCMS 测定食品中 31 种有机磷,平均回收率和指示物回收率为符合农残测定要求。

注：数据出自郑州市疾病预防控制中心