

GC-NCI-MS 分析茶叶中 17 种有机氯 和拟除虫菊酯农药残留

茶叶试样中 8 种有机氯和 9 种拟除虫菊酯农药采用了空白试样基体匹配校准曲线法(MC 法)定量分析。在减小基体效应的

方法中, 由于空白试样基体匹配校准曲线法(Matrix-matched Calibration, 简称: MC 法)简便、实用和效果显著而被广泛应用。

■ 仪器与试剂

仪器: GCMS-QP2010 气-质联用仪; 超声波清洗器; 电热恒温水浴锅宏实验; 氮吹浓缩装置。

试剂: 丙酮、正己烷和乙酸乙酯均为农残级试剂; 无水硫酸钠(AR), 650℃马弗炉中烘烤 4h; Florisil 硅藻土(AR), 100~200 目, 650℃马弗炉中烘烤 4h, 加

5%超纯水去活; 层析用中性氧化铝, 550℃马弗炉中烘烤 4h, 加 8%超纯水去活。

农药标准物质: 六六六(α 、 β 、 γ 、 δ)、p.p'-DDE、DDD、DDT)、o.p'-DDT、联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、溴氰菊酯和环氧七氯内标物, 氟氯氰菊酯。

■ 茶叶试样的前处理过程

提取: 称取经磨碎的茶叶试样 1.00g, 用 20mL V 正己烷/V 丙酮 = 1/1 混合提取剂超声提取 10min, 转移出上层有机提取液; 残渣再用 10mL 混合提取剂超声提取 5min, 合并两次提取液, 加适量无水硫酸钠除水后, 氮吹浓缩至 5mL。

净化: 在 20cm(长)×1.5cm(内径)玻璃层析柱内填入适量的玻璃毛, 再依次填入 1cm 高无水 Na₂SO₄、2.0 g Florisil 硅藻土、1.0g 中性氧化铝和 1cm 高无水 Na₂SO₄;

先用 10mL 正己烷淋洗层析柱, 再将浓缩后的提取液转移至层析柱内, 然后用 20mL V 正己烷/V 乙酸乙酯 = 95/5 混合洗脱剂洗脱, 洗脱液氮吹浓缩近干后, 加入 1.00mL 100ng·mL⁻¹ 环氧七氯溶液, 氮吹定容至 1.00mL, 供以下仪器分析。

加标回收试样的制备: 准确称取空白茶叶试样后, 加入不同浓度 17 种农药的混合标准溶液, 放置过夜, 按照上述方法提取、净化和浓缩。

■ GC-NCI-MS 分析条件

色谱条件: DB-5MS 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25 μ m); He 载气(>99.999%); 柱头压 61.8kPa; 载气恒线速度 36.8 cm·s⁻¹; 不分流进样 1.00 μ L; 进样口 260℃; 气-质接口 250℃。柱升温程序: 80℃→10℃·min⁻¹ 升至 200℃→5℃

·min⁻¹ 升至 265℃→20℃·min⁻¹ 升至 290℃(保留 7 min)。

质谱条件: NCI 离子源; 甲烷反应气(>99.95%); 离子化电压 70eV; 离子源 200℃; 溶剂切除时间 5.0min。

■ NCI-MS 特征离子的选择

图1是氰戊菊酯农药(a)和氟胺氰菊酯农药(b)的NCI-MS和主要特征离子结构的解析图,图中可以看出这两种农药的NCI-MS都仅由少数相对丰度较高的特征阴离子组成,与EI-MS相比离子的碎片少且相对丰度高。在选定的色谱条件下,根据每个色谱峰的质谱图选择2~3个相对丰度较高和质荷比较大的特征阴离子进行选

择离子监测方式(Selected Monitoring Mode,简称:SIM)定量分析。内标物和17种农药的色谱保留时间和特征离子选择见表1。分析结果表明这些特征离子反映出分析物质的主要特征,分析的灵敏度高、选择性好、基体效应影响小和定量分析准确。

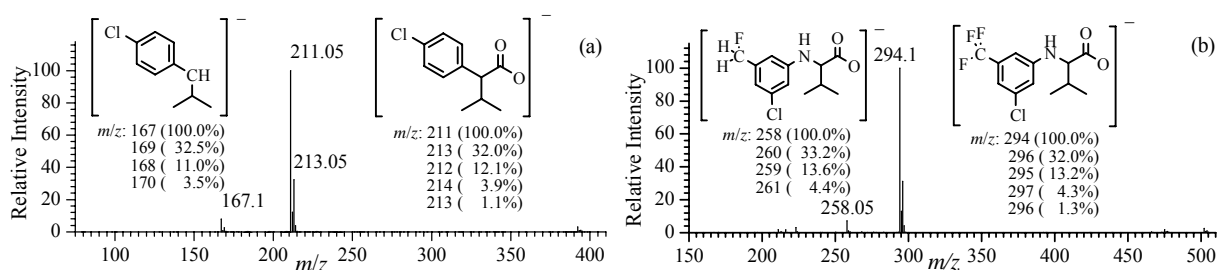


Fig.1 (a)氰戊菊酯 NCI-MS 图. (b) 氟胺氰菊酯 NCI-MS 图.

■ GC-NCI-MS 分析

17种农药和内标物的色谱峰都可以完全分离,其中农药(11)、(12)、(15)和(16)分别出现两个同分异构体色谱峰,农药(13)和(14)出现四个同分异构体色谱峰。虽然农药(15)和(16)的一个同分异构体色谱峰

重叠(15+16),但可通过选择两种农药各自特征阴离子进行定量分析。有机氯农药特征阴离子 Cl^- ($m/z=35$)、 HCl_2^- ($m/z=71$ 、 73) 的电负性强且相对丰度高,因此具有高选择性和高灵敏度。

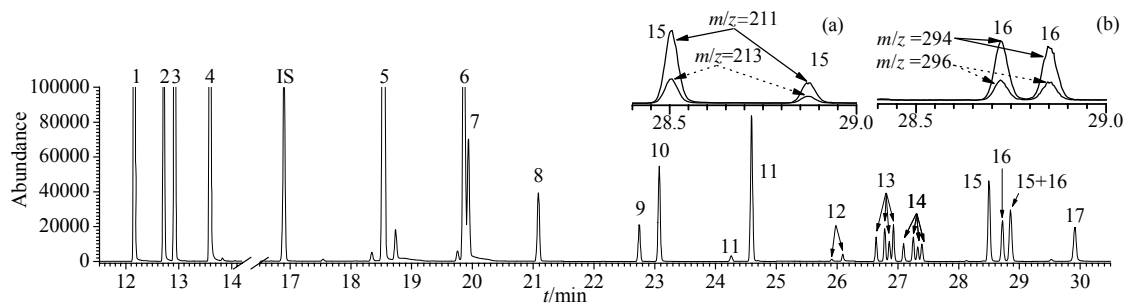


Fig.2 $100\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 内标和 $200\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 17 种有机氯的 GC-NCI-MS SIM 图

表 1 17 种农药溶剂曲线法 (SC) 和空白试样基质匹配校准曲线法 (MC) 的 GC-NCI-MS SIM 保留时间、特征离子、线性方程响应因子(*r*)和方法检出限(MDL)

农药名称	保留时间 /min	特征离子 m/z	线性方程, 响应因子 (<i>r</i>) 和 MDL									
			SC				MC				a'/a	MDL'/MDL
			y=a×x+b			MDL /μg·kg ⁻¹	y=a'×x+b'			MDL' /μg·kg ⁻¹		
			a	b	r		a'	b'	r'			
2. β -BHC	6.0~14.0	35,71,73	0.993	-0.020	0.9999	0.06	1.002	+0.037	0.9997	0.10	1.01	1.67
3. γ -BHC			0.382	-0.020	0.9998	0.19	0.365	+0.004	0.9998	0.30	0.96	1.58
4. δ -BHC			0.782	-0.018	0.9997	0.07	0.723	+0.049	0.9992	0.42	0.92	6.00
IS.heptachlor epoxide	14.0~17.5		0.835	-0.033	0.9997	0.08	0.889	+0.020	0.9999	0.38	1.06	4.75
5.p.p'-DDE	17.5~19.0		1.194	-0.114	0.9997	0.08	1.077	-0.041	0.9998	0.14	0.90	1.75
6.p.p'-DDD		35,37	0.272	-0.057	0.9997	0.01	0.639	+0.019	0.9999	0.19	2.35	19.0
7.o.p'-DDT	19.0~21.5		0.054	-0.095	0.9918	0.20	0.125	-0.012	0.9999	0.50	2.31	2.50
8.p.p'-DDT			0.038	-0.041	0.9798	0.12	0.092	-0.049	0.9999	0.37	2.42	3.08
9.bifenthrin	21.5~23.5	205,241	0.041	-0.006	0.9961	1.3	0.063	-0.006	0.9984	2.3	1.54	1.77
10.fenprothrin		141,142	0.080	-0.003	0.9917	0.65	0.191	-0.012	0.9965	0.70	2.39	1.08
11.cyhalothrin	23.5~25.0	205,241,243	0.118	+0.008	0.9975	0.20	0.264	+0.027	0.9998	0.27	2.24	1.35
12.permethrin	25.0~26.3	35,207,209	0.008	-0.001	0.9964	6.0	0.016	-0.002	0.9974	8.3	2.00	1.38
13.cyfluthrin	26.3~27.7		0.075	+0.003	0.9978	0.75	0.176	+0.011	0.9998	1.2	2.35	1.60
14.cypermethrin		171,207,209	0.057	-0.000	0.9959	1.0	0.154	-0.013	0.9964	1.8	2.70	1.80
15.fenvalerate	27.7~29.5	211,213	0.074	+0.003	0.9975	0.69	0.189	+0.011	0.9996	0.81	2.55	1.17
16.fluvalinate		294,296	0.095	-0.002	0.9985	2.0	0.220	+0.013	0.9984	0.75	2.32	0.38
17.deltamethrin	29.5~34.0	79,81,137	0.026	-0.000	0.9968	2.0	0.050	+0.003	0.9998	2.69	1.92	1.35

表 2 茶叶样品 SC 和 MC 的回收率和相对标准偏差 (5 次重复), 茶叶样品 MC 方法结果

农药名称	平均回收 (±RSD)/%						茶叶样品 MC 方法结果			
	SC			MC			Wolong tea	Green tea	Black tea	Flower tea
	20	50	200	20	50	200				
	/μg·kg ⁻¹			/μg·kg ⁻¹						
1. α -BHC	97.9(±5.6)	96.3(±6.5)	94.1(±5.4)	96.2(±4.5)	99.5(±3.3)	98.1(±1.0)	—	—	—	—
2. β -BHC	99.1(±6.2)	91.2(±6.7)	92.5(±7.8)	101(±4.9)	94.2(±4.6)	101(±5.5)	—	—	—	—
3. γ -BHC	78.1(±7.8)	79.9(±7.8)	93.9(±13)	97.1(±7.5)	94.8(±5.3)	96.8(±6.0)	—	—	—	—
4. δ -BHC	103(±5.8)	91.7(±4.6)	96.8(±3.8)	95.5(±2.3)	98.4(±5.8)	95.9(±2.2)	—	—	—	—
5.p.p'-DDE	110(±6.2)	99.8(±4.1)	96.1(±4.5)	118(±1.9)	107(±2.7)	101(±2.0)	14.0	3.9	4.1	4.9
6.p.p'-DDD	107(±10)	106(±7.4)	90.3(±7.5)	94.4(±6.3)	94.3(±3.6)	90.1(±5.5)	—	9.44	—	—
7.o.p'-DDT	191(±34)	126(±26)	88.4(±21)	68.5(±19)	77.4(±14)	80.1(±16)	—	—	—	—
8.p.p'-DDT	112(±41)	136(±31)	83.5(±34)	67.9(±17)	75.1(±13)	82.3(±12)	—	—	—	—
9.bifenthrin	117(±26)	105(±18)	92.8(±23)	103(±6.5)	70.8(±18)	93.3(±7.6)	285	—	—	—
10.fenprothrin	152(±19)	142(±14)	111(±17)	101(±7.5)	82.2(±11)	83.3(±8.5)	220	—	—	8.67
11.cyhalothrin	141(±31)	139(±18)	71.2(±16)	92.9(±6.6)	78.4(±8.6)	84.5(±6.5)	127	—	—	0.47

12.permethrin	163(±26)	132(±25)	81.8(±13)	77.8(±20)	83.6(±18)	91.4(±11)	—	—	—	—
13.cyfluthrin	171(±32)	158(±22)	93.9(±9.6)	94.0(±14)	80.7(±10)	94.1(±8.7)	—	—	—	—
14.cypermethrin	208(±32)	187(±30)	108(±10)	96.9(±18)	90.7(±13)	97.9(±8.3)	1035	19.5	—	28.6
15.fenvalerate	287(±28)	228(±29)	122(±7.4)	112(±9.3)	117(±3.1)	90.8(±7.5)	37.6	—	12.1	21.1
16.fluvalinate	291(±20)	208(±28)	121(±14)	69.5(±10)	88.9(±11)	99.3(±3.1)	—	—	—	—
17.deltamethrin	219(±17)	203(±14)	136(±9.5)	129(±9.0)	97.1(±10)	90.0(±3.1)	—	—	—	—

“—”：未检出。

采用 GC-NCI-MS SIM SC 定量分析，拟除虫菊酯类农药在低加标浓度(20 μ g/kg)时，加标回收率普遍偏高，随着加标浓度的升高基体诱导色谱响应增强的影响逐渐减小，加标回收率逐渐降低；以 GC-NCI-MS SIM MC 定量分析拟除虫菊

酯类农药的加标回收率明显得到改善。对于农药(1)~(5)，几乎不存在基体效应的影响，而对于农药(6)~(17)，则存在大小不同的基体诱导色谱响应增强的影响，17种农药 GC-NCI-MS MC 分析的加标回收率为 67.9%~129%，RSD 为 1.0%~20%。

注：数据出自厦门大学化学化工学院