

文章编号: 1003- 8701(2008)02- 0053- 03

气相色谱 / 质谱(GC/MS)测定蔬菜中 甲基对硫磷农药和呋喃丹的优化

赖晶晶, 罗 丽, 程温莹

(成都理工大学环境与土木工程学院, 成都 610059)

摘 要:利用气相色谱 / 质谱(GC/MS)同时测定及确定蔬菜中甲基对硫磷农药和克百威(呋喃丹)的残留量。研究了振荡提取时间、提取剂用量、盐加入量、浓缩条件等操作条件对分析方法的影响。得到的优化分析条件如下: 振荡提取时间为 90 min、提取剂用量为 70 mL、盐加入量为 3 g、浓缩条件为温度 50 ℃ 低压 0.09 atm; 该方法的相对标准偏差 <10% , 样品的加标回收率为甲基对硫磷 82.5%、克百威为 93.5%。本方法可以满足这 2 种杀虫剂在蔬菜中的检测要求。

关键词:气相色谱 / 质谱(GC/MS); 甲基对硫磷; 克百威; 残留分析; 蔬菜; 乙腈
中图分类号: X592 文献标识码: A

Optimization of Determination Method of Parathion- methyl and Carbofuran in Vegetables by GC/MS

LAI Jing- jing, LUO Li, CHENG Wen- ying

(College of Environment and Civil Engineering, Chengdu Science and
Engineering University, Chengdu 610059, China)

Abstract: Parathion- methyl and carbofuran residues in vegetables were determined by gas chromatography- mass spectrometry (GC/MS). The effects of shaking and extraction time, extractant volume, salt content, pre- concentration condition and other operation conditions on the analysis method were investigated. The results showed that optimal conditions were shaking and extraction for 90 min, extractant volume being 70 mL, 3 g for salt concentration, preconcentration condition for 50 ℃ and low pressure 0.09 atm. The relative standard deviations of the method were below 10% . The recoveries percent of two insecticides were 83.5% for parathion- methyl and 93.5% for carbofuran. So the method can be used in analyzing them in vegetables.

Key words: Gas chromatography- mass spectrometry(GC/MS); Parathion- methyl; Carbofuran; Residue analysis; Vegetable

中国是一个农业大国, 农药的使用无疑对消除病虫害、铲除杂草和增加农业产量作出了巨大的贡献。它的一些缺点也逐渐暴露出来, 其中最主要的就是农药残留问题。随着人们生活水平的提高, 人们对农药残留问题也越来越重视, 为此, 许多国家制定了农药在食品中的最高残留限量。农作物的进出口都要求农药残留要低于各国的农药

最高残留限量。随着我国加入 WTO, 农作物的进出口将不断扩大, 农药残留的检测标准与国际标准接轨就变得越来越大。已报道的农药多残留检测方法大多为对单一类型农药组分进行检测, 但是实际样品中往往不仅仅只有一两种类型的农药, 而很可能是多种类型的农药同时残留^[1], 而且不同农药品种的理化性质存在较大差异, 因而没有一种多组分残留分析方法能够覆盖所有的农药品种。因此现代农药残留分析主要研究方向是多残留分析, 回收率高, 重现性好, 低检出限, 操作简单易

收稿日期: 2007- 10- 18

基金项目: 国土资源部地质大调查子项目资助项目(121201511202)

作者简介: 赖晶晶(1982-), 男, 硕士研究生, 环境工程专业。

行^[2]。目前对这两种农药现有分析方法主要是使用丙酮为提取剂。其方法较为复杂,需要两次净化才能达到检测要求。无法进行快速、大量的分析。本文提出了以乙腈为萃取剂可简便、快捷的分析方法。

1 材料与方方法

1.1 仪器与试剂

万能粉碎机 FM80 (黄骅市中兴仪器有限公司)、水浴振荡器 HZS-H(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)、循环水式多用真空泵 SHB-III (郑州长城科工贸有限公司)。

GC/MS(HP6890/5973)气相色谱-质谱联用仪器;毛细管柱 HP 19091S-433 HP-5MS 5%Phenyl Methyl Siloxane (苯基甲基硅氧烷): 30 m × 250 μm × 0.25 μm(分析仪器单位:成都市蔬菜基地无公害蔬菜检测中心)、He(纯度 99.999%)。

乙腈 分析纯,中国医学科学院天津协和医学科技公司生产;丙酮 分析纯,成都科龙化工厂生产;氯化钠 分析纯,广东汕头市西陇化工厂生产;无水硫酸钠 分析纯,广东汕头市西陇化工厂生产;甲基对硫磷 100 μg/mL 标样,中国标准技术开发公司标样开发部;呋喃丹 100 μg/mL 标样,中国标准技术开发公司标样开发部。

1.2 色谱条件

柱温采用两阶段程序升温,第1阶段:起点 70 ,以 5 /min 的升温速度升至 90 。第2阶段:起点 90 ,以 25 /min 的升温速度升至 300 后保持 8.5 min。升温过程持续 20.9 min,而后降温到 280 ,空运行 5 min,总过程持续 25.9 min。进样口温度 250 ;压力 60.7 kPa;载气为 He,总流量 53.9 mL/min,进样量 1 μL。清洗流速 50.0 mL/min,清洗时间 1.20 min。

1.3 样品前处理

称取新鲜韭菜 300 g,于万能粉碎机中捣烂,将每份捣烂的样品精确称取 25 g 于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 乙腈,在烧杯中加入几粒玻璃珠。后将其放到旋转振荡器上分别以 200 r/min 的振荡速度振荡一定的时间,振荡时间选择为 90 min 左右,先后取下振荡完成的试样,在砂芯漏斗上铺上双层中速滤纸后通过砂芯漏斗抽滤;将抽滤瓶中的提取液转入放有 3g 氯化钠的 125 mL 分液漏斗中,剧烈摇晃 1 min 后静止分层;30 min 后放出下层的水。在已烘干洁净的砂芯漏斗上铺上双层中速滤纸,并在上面铺上 2~3 cm 高的无水硫酸钠(使用前在烘箱中 105~110 烘 4 h 以上),将

提取液转移到砂芯漏斗上抽滤除去有机相中残余的水分。吸取 25 mL 除水后的提取液于 50 mL 的小烧杯中,将小烧杯放在通风的地方 50 水浴浓缩至近干。用丙酮将残渣洗到 5 mL 的具塞比色管中,并定容到 5 mL。避光冷藏保存,待测。

2 结果与讨论

2.1 振荡时间的确定

甲基对硫磷的提取效果随着振荡时间的增加呈指数上升趋势;呋喃丹的提取效果随着振荡时间的变化呈近似向下抛物线的趋势。对甲基对硫磷来说,振荡时间长,有机提取剂可以充分浸到有机组织内,将其充分的提取出来。又因为甲基对硫磷难溶于水,在有机提取剂溶解度没有饱和之前,这种趋势是随时间逐渐加强,并最终达到平衡。对于呋喃丹而言,呋喃丹在水中有一定的溶解度,其可溶入多种有机溶剂,但溶解度不高。其开始没有达到饱和前溶于有机相的趋势强一些,但又因为乙腈的损失,导致有机相中呋喃丹的数值变高,促使其向水相转移,增大了呋喃丹的损失。再加上呋喃丹容易分解,也间接地导致呋喃丹呈图 1 所示趋势。由图形和数据可以直观选择合适的振荡时间可以在 90~110 min 之间。本实验所选择的时间为 90 min。

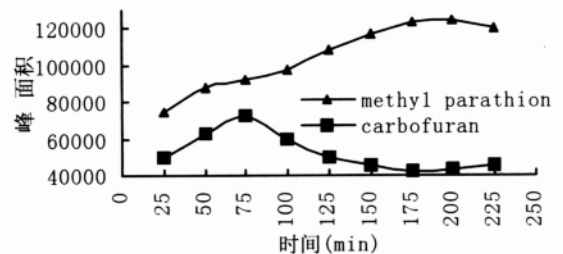


图 1 振荡时间与气相色谱峰面积的关系

2.2 提取剂用量

由图 2 可知,提取剂用量越多越有利于提取完全。但由于有机提取试剂的费用较高及其对环境的危害性,我们不可能大量的使用有机溶剂。加之,有机溶剂量增加后,会延长后续的浓缩时间,导致农药总量的损失。再加之我们分析的农残含量较少,这种溶解平衡一般影响不明显。从图形可以直观的看出提取剂加入量为 50 mL 以后,提取效果变化不再明显。因此,本实验所选提取剂用量为 50 mL。

2.3 电解质加入量的确定

在溶解度一定的情况下,电解质加入量太多,

会导致其堆积在分液漏斗底部的连接处,可能会堵塞分液漏斗,不利于分液操作。电解质加入量太少,其介质比重变化会很小,水相和有机相密度差别不大,也不利于分离。更不利于气相/质谱仪器

的分析。在实际工作中,可根据 NaCl 转向浓度和根据水相体积及 NaCl 在水中的溶解度以及水相和有机相分层情况确定 NaCl 的用量,在本实验的条件下,所用 NaCl 加入量为 3 g。

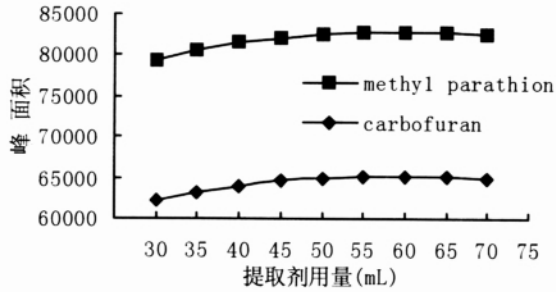


图2 提取剂用量与气相色谱峰面积的关系

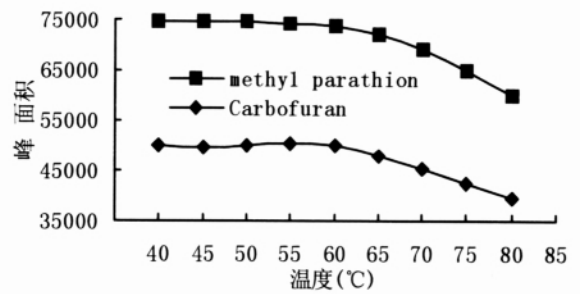


图3 浓缩温度与气相色谱峰面积的关系

2.4 浓缩条件的确定

实验中选用了低压为 0.09 atm, 并持续使泵运行直至浓缩尽干。从图 3 可以看出,分析样品中的 40~60 的甲基对硫磷、呋喃丹达到了很好的处理效果。在温度 80 的条件下,浓缩效果不理想的可能原因是因为在此条件下乙腈早已沸腾,待浓缩液在抽滤瓶中乱溅,有一部分液态乙腈可能会随气态的乙腈冲入吸管。从而影响了处理效

果。所以, 低压浓缩中我们选定的温度为 40~60。在实验过程中选用的温度是 50。

2.5 回收率实验

在蔬菜空白样品中分别添加 0.25 mg/kg 的甲基对硫磷和 0.32 mg/kg 呋喃丹标样, 平行 5 份样, 样品的加标回收率为甲基对硫磷 83.5%、克百威为 93.5%, RSD 分别为 9.01% 和 1.98% (表 1)。本方法可以满足这 2 种杀虫剂在蔬菜中的检测要求。

表 1 方法回收率(n=5)

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	实测浓度(mg/kg)					平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
甲基对硫磷	0.25	0.208 4	0.194 9	0.186 6	0.221 4	0.232 7	83.5	9.01
呋喃丹	0.32	0.299 6	0.306 0	0.289 7	0.300 0	0.301 0	93.5	1.98

2.6 样品测定

为了验证方法的实用性, 本文选择了春季对成都市的市售蔬菜中的甲基对硫磷、呋喃丹两种有机农药残留量进行了检测。

表 2 蔬菜样品来源及分析结果

地点代号	采样地点	产地	甲基对硫磷 浓度(mg/kg)	呋喃丹浓度 (mg/kg)
1	理工后门	翠平村	-	-
2	五大花园	成都西郊	-	-
3	麻石桥	龙潭寺、彭州	0.177	-
4	大学路	天回镇等	0.094	-
5	李家沱小区	成都郊区	0.156	-
6	火车南站	南站郊区	0.020	-
7	双顺路	金牛区批	0.010	-
8	红牌楼	五块石批	0.086	-
9	西北桥北街	天回镇	0.064	-
10	荷花池	天回镇	0.035	-
11	营门口	华阳	0.263	0.357

由表 2 可知, 成都及其周边县(市)产的韭菜在本次抽查中存在较为普遍的甲基对硫磷农药污染, 及零星的呋喃丹污染, 且污染状况较为严重。

3 结论

利用气相色谱/质谱(GC/MS)同时测定及确定蔬菜中甲基对硫磷农药和克百威(呋喃丹)的残留量。得到了该方法的优化分析条件振荡提取时间为 90 min、提取剂用量为 70 mL、盐加入量为 3 g、浓缩条件温度为 50、低压 0.09 atm; 该方法的相对标准偏差 <10%, 样品的加标回收率为甲基对硫磷 83.5%、克百威为 93.5%。满足了现代农药多残留分析, 回收率高、重现性好、操作简单易行的要求。

参考文献:

- [1] 姚建国, 等. 蔬菜水果中的农药残留分析进展[J]. 山西农业科学, 2003, 31(2): 49-55.
- [2] 黄德智, 等. 农药残留分析的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2002, 30(4): 523-526.
- [3] 邵俊杰. 农药残留量分析中的前处理技术[J]. 食品理化检验, 1998(2): 10-18.
- [4] 全国农药残留量实验研究协作组. 农药残留量实用检测方法手册(第 2 卷)[K]. 北京: 化学工业出版社, 2001.