

# 色质联机多离子检测法(MID)用于黄瓜农药 多残留分析的探讨

李重九<sup>①</sup> 费菁 刘建波  
(基础科学与技术学院) (中心实验室)

**摘要** 用GC/MS多离子(MID)检测法,探讨了黄瓜中农药多残留分析问题。根据各种农药的质谱断裂规律选择特征离子,可避免生物样本中干扰物的影响,简化分析过程并提高质谱仪灵敏度。

**关键词** 农药多残留分析; 气质联机; 多离子检测

**中图分类号** S481.8

## Study on Pesticides Multiresidue Analyses in Cucumber by GC/MS (MID)

Li Chongjiu Fei Jing Liu Jianpo  
(College of Fundamental Science & Technology)

**Abstract** Pesticides multiresidue analyses method in cucumber was studied by GC/MS with MID (Multiple Ion Detection). The characteristic ions of pesticides were selected according to the mass cleavage of these chemicals and cucumber samples. By this way, the influence material in samples was avoided, the analyses procedure was simplified and the instrument sensitivity was improved.

**Key words** pesticide multiresidue analyses; GC/MS; multiple ion detection

气相色谱仪灵敏度高,并且具有多种选择性检测器,在农药残留分析中一直起着重要作用。常用多种农药多残留分析中,必须按照农药的性质把农药分成组,每组农药用不同的净化方法、不同的气相色谱柱及不同的检测器<sup>[1~4]</sup>,分析过程非常复杂,对于未知用药史的样本更为困难。质谱仪可做为通用性检测器,但选择性差,灵敏度低<sup>[5]</sup>。本实验采用了多离子检测法(MID)提高质谱仪灵敏度,更重要的是增强其选择性,探讨了北京地区菜田中常用的7种杀虫杀菌剂在黄瓜中的残留分析方法。

收稿日期: 1996-10-07

①李重九,北京市圆明园西路2号中国农业大学(西校区),100094

## 1 实验材料及方法

### 1.1 仪器及试剂

美国 Finnigan Mat 4510 色质联机,组织捣碎机,旋转蒸发器。

丙酮、石油醚、二氯甲烷、氯化钠皆为分析纯。

农药标准样品由农业部农药检定所及农科院提供,将7种菜田常用农药配制成混合标样(见表1)。

### 1.2 分析方法

1)样本的制备 取空白黄瓜50g,加入50mL丙酮捣碎,抽滤除去固体残渣,滤液转入分液漏斗中,加入20mL 2% NaCl水溶液后,分别用石油醚50mL,25mL,二氯甲烷50mL,25mL提取四次,合并提取液并浓缩定容至5mL待测。

2)MID条件的选择 在色质联机上用连续扫描法( $m/z$  45~500 a. m. u.)分析黄瓜空白样本及农药标准样品。仪器条件如下:①气相色谱仪测定,SE54弹性石英毛细管柱(25m $\times$ 0.25mm);进样口温度245 $^{\circ}$ C,柱温采用程序升温方式,自140 $^{\circ}$ C始,以3 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速度升温至245 $^{\circ}$ C,并保持40min,以He为载气,分流比1:20;②质谱仪:EI源;电子轰击能量70eV,倍增器电压1350V。分析黄瓜空白样本及农药标准样品的总离子流色谱图,对比两者在同一保留时间的色谱峰的质谱图,找出其中的差别,据此选择农药特征离子。选择的原則是:①排除黄瓜样本中干扰杂质;②尽量选择农药样品中丰度强的离子以提高检测灵敏度。所选特征离子用作MID分析。

3)黄瓜中常用农药的多残留分析 向空白黄瓜样本中添加农药标准样品,添加浓度为2mg $\cdot$ kg $^{-1}$ ,用上述方法制备,在色质联机上用MID法分析。

## 2 实验结果及分析

图1(上)为连续扫描法所做黄瓜空白样本总离子流色谱图。由图中可见,干扰物质很多。根据干扰物质的质谱及农药标准样品的质谱所选择的农药特征离子见表1。由特征离子MID法分析黄瓜空白样品的总离子流色谱图见图1(下)。由此可见,MID法排除了所有干扰杂质峰。图2(上)为MID法所做农药标准样本色谱图。其出峰顺序及最小检出量见表1。用MID法可同时检测不同性质的农药并提高质谱仪灵敏度。

用所选择的特征离子做MID检测,可基本排除黄瓜样本中的干扰物质(图1,2)并提高仪器灵敏度(图2),及仪器应用范围(同时测定不同种类的农药)。

气谱法与MID法相比(表2),MID灵敏度高,选择性强,应用范围广,残留测定十分便利,具有以下优越性:

(1)可针对不同样本,灵活地选择特征离子,气相色谱一种检测器只能分析一类化合物,而MID法则可一次分析分子结构各异且元素组成不同的各种农药(表1)。

(2)排除原始样本中干扰物质能力强。农药残留分析中的生物样本(如农副产品、食品和药材等)比环保工作中的大多数样本(如水、大气和土壤)要复杂得多。大量的干扰杂质使样

本必须经过复杂的净化过程,用 MID 法则可减少此净化步骤(表 3),而在气谱法中只有有机磷农药才可以这样做。图 2(下)是用 MID 法分析黄瓜添加样本的总离子流色谱图。

表 1 北京郊区菜田常用农药及其 MID 扫描特征离子

出峰序号	常用农药名称	特征离子(m/z)	最低检出量/ng
1	乐果	125,	3
2	百菌清	264,	1
3	甲霜灵	132,	2
4	马拉硫磷	125,	3
5	硬脂酸甲酯	298,	(内标)
6	三氯杀螨醇	139,	10
7	二氯苯醚菊酯	183,	10
8, 8'	速灭杀丁	167,	10

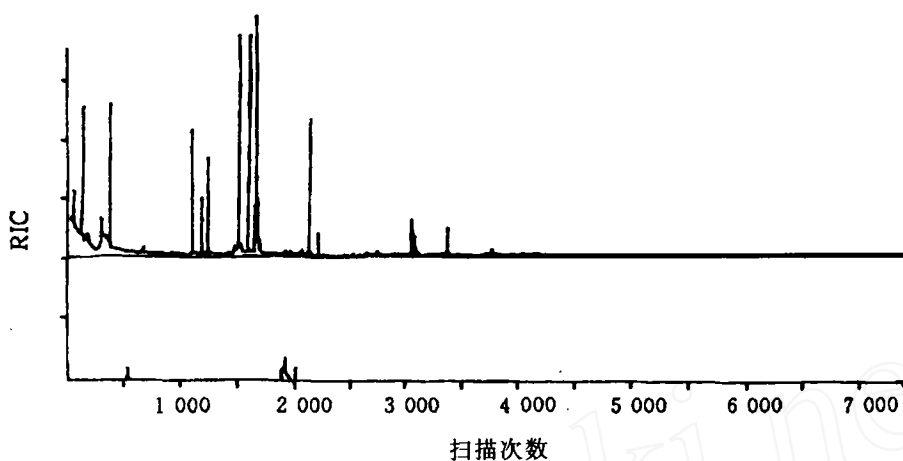
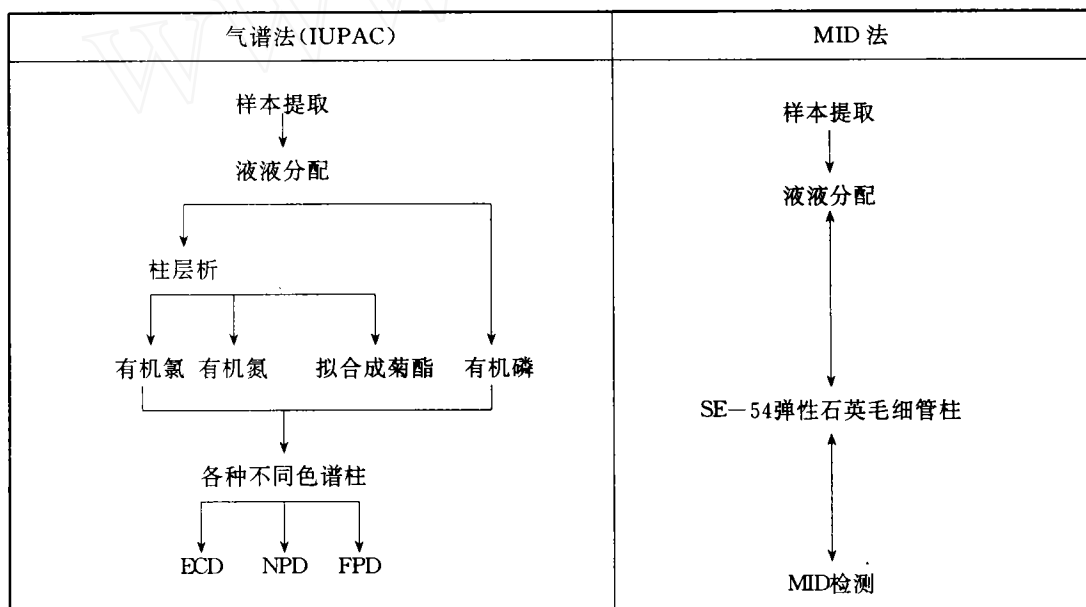


图1 黄瓜空白样本总离子流图  
上:连续扫描; 下:MID检测

表2 多残留分析流程



注: ECD 电子捕获检测器; NPD 氮磷检测器; FPD 火焰光度检测器

(3) 在多残留分析中, 色谱图一般很复杂。特征离子结合保留时间定性比单纯依靠保留时间定性的气谱法更为可靠。如图3中, 在百菌清及马拉硫磷出峰的时间范围内可见到保留值为1498次, 1507次, 1885次, 1909次扫描的四个峰, 用  $m/z$  264 和  $m/z$  125 离子做质量色谱图(图3), 很明确地指出1498次扫描为百菌清, 1909次扫描为马拉硫磷, 它们的保留时间与邻近的杂质峰只相差9s及24s的峰, 这在气谱法中很难区别, 但用特征离子的质量色谱图很容易将它们区别开。

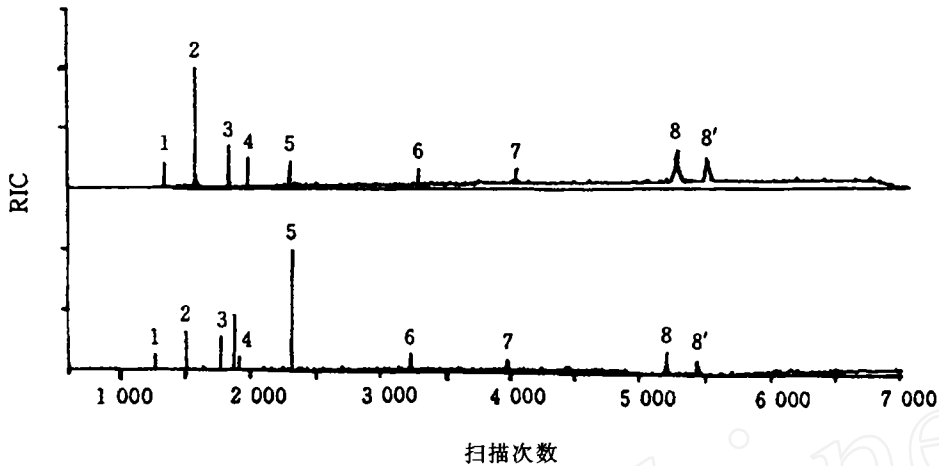


图2 农药的MID离子流图

上: 农药标准样品, 每样各 20 ng, 8, 8' 为速灭杀丁顺式, 反式异构体;

下: 黄瓜添加样本的MID离子流图, 添加浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

此外, 与质谱连续扫描法相比, MID法灵敏度高。生物样本杂质多不能象水和土壤那样, 将萃取液高倍浓缩, 过去用GC/MS作农药多残留分析时, 多用不分流进样以提高灵敏度, 这对容量小的毛细管柱损害较大, MID法则避免了这一缺陷。

MID法的实际应用, 还有很多问题值得研究, 如进一步提高灵敏度, 分析回收率及最低检出浓度等。仪器成本较高则是它的缺陷。

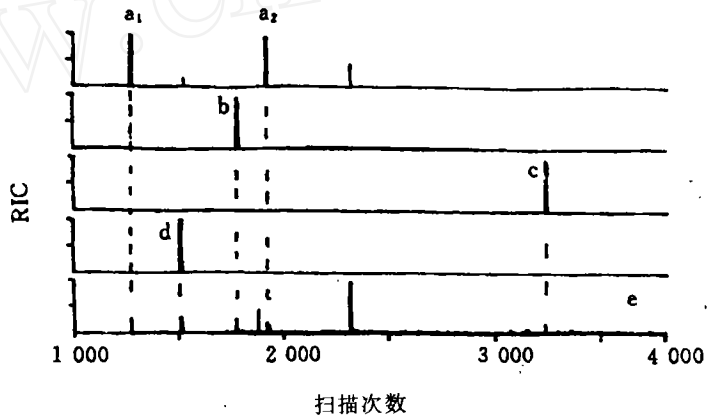


图3 保留时间与特征离子质量色谱图, 结合定性

a,  $m/Z$  125,  $a_1$  乐果,  $a_2$  马拉硫磷

d,  $m/Z$  264, 百菌清

b,  $m/Z$  132, 甲霜灵

e, MID离子流色谱图

c,  $m/Z$  139, 三氯杀螨醇

## 参 考 文 献

- 1 Hanson Moye. Analysis of Pesticide Residue. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1981
- 2 Ambrus A, Thier H-P. 农药残留分析中多成分残留分析程序的应用(一)——IUPAC 农药报告(21). 农药译丛, 1987, 9(3): 24~32
- 3 Ambrus A, Thier H-P. 农药残留分析中多成分残留分析程序的应用(二)——IUPAC 农药报告(21). 农药译丛, 1987, 9(4): 49~62
- 4 芝本繁明, 日根隆等. 86种规制残留农业のキャピラリガスクロマトグラフ分析. 岛津评论, 1995, 52(2): 89~104
- 5 Stan, H J, Nachweis von. Phosphorpestizidruckstanden in lebensmitte/n durch kapillar-Gys-Chromatographie-Massenspektrometriechromatographia, 1977, 10(5): 233~239