

# 基质固相分散-气相色谱-离子阱串联质谱法 分析牛奶中有机磷农药

陈美瑜<sup>\* 1, 2</sup>, 孙若男<sup>3</sup>, 林竹光<sup>2</sup>

(1. 厦门大学高性能陶瓷纤维教育部重点实验室, 福建省特种先进材料重点实验室, 厦门大学材料学院, 厦门 361005; 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005; 3. 山东检验检疫技术中心, 青岛 266500)

**摘要:** 将改进的基质固相分散法与 GC-MS/MS 分析方法结合应用于牛奶中 13 种有机磷农药残留的同时分析。优化各样品前处理参数后, 样品与分散剂中性氧化铝研磨后, 采用乙腈超声提取。过滤浓缩后以灭线磷为内标物, 采用 GC-MS/MS 进行定性与定量分析。从样品前处理到分析约需 1 h, 当样品的加标水平为 50~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时, 平均加标回收率为 70.4%~117.6%, 相对标准偏差为 0.8%~19%; 除倍硫磷和毒死蜱的检测限分别为 5.60 和 9.35  $\mu\text{g}/\text{kg}$  外, 其它 11 种有机磷农药的检测限均在 0.37~3.77  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间; 线性范围为 25~500  $\mu\text{g}/\text{kg}$  相关系数均大于 0.9949。

**关键词:** 基质固相分散; 气相色谱; 离子阱串联质谱; 有机磷农药; 牛奶

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2010)09-065-05

基质固相分散法 (MSPD) 的特点是将样品的组织匀浆、沉淀、离心、pH 调节、萃取、净化和转移等所有前处理步骤合并在一起, 既缩短了样品前处理时间, 又保证了萃取和净化效率<sup>[1]</sup>。乌日娜等对基质固相分散法在食品安全分析中应用进行综述<sup>[2]</sup>该前处理方法已被广泛应用于农药残留的分析<sup>[3, 4]</sup>。

Durand 等<sup>[5]</sup>以土壤中的农药残留分析为例对 GC-MS 和 GC-MS/MS 分析方法进行比较, 得出 GC-MS/MS 分析方法能更准确的提供定性定量分析结果的结论。GC-MS/MS 已被广泛地应用于大气<sup>[6]</sup>, 食品<sup>[7-9]</sup>, 土壤和水体<sup>[10]</sup> 中农药残留的分析。

本文改进了传统的 MSPD 方法, 并将此前处理方法与 GC-MS/MS 应用于牛奶中 13 种有机磷农药残留的分析, 探讨了 MSPD 的各种实验条件对分析结果的影响。改进的 MSPD 方法无须过柱净化过程, 已被实验证实为高效快速的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Varian Saturn 2100T GC-MS/MS 系统, 配备 3900 气相色谱和 EI 与 CI 两种电离源; 自制的氮吹浓缩装置。

甲醇、乙腈、正己烷、乙酸乙酯和丙酮均为农残级试剂 (美国 Tedia 公司); 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (AR); Forisil 硅藻土 (AR), 0.15~0.25 mm 与 0.075~0.15 mm; 中性氧化铝 (AR), 48~75  $\mu\text{m}$ 。

农药标准物质: 甲拌磷、乐果、二嗪磷、乙拌磷、甲基毒死蜱、甲基对硫磷、皮蝇磷、杀螟硫磷、毒死蜱、倍硫磷、对硫磷、溴硫磷、乙硫磷、灭线磷 (IS) (中国农业部环境保护科研监测所)。

### 1.2 样品前处理

准确称取 3.0 g 牛奶于 100 mL 锥形瓶中, 加入 3.0 g 中性氧化铝及适量的无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 充分

\* 收稿日期: 2010-01-28 修订日期: 2010-02-10

作者简介: 陈美瑜 (1982-), 女, 助理工程师; E-mail: meiyuch@xmu.edu.cn

搅匀至半湿状态。以 15.0 mL 乙腈超声提取 15 min, 提取液经快速定量滤纸过滤; 残渣再用 10.0 mL 乙腈超声提取 10 min, 过滤后合并 2 次滤液, 置于 50℃ 恒温水浴中氮吹浓缩至干, 用丙酮将其溶解和转移至带刻度的 2.0 mL 测试瓶中, 加入 0.20 mL 0.5 mg/kg 灭线磷 (IS), 定容至 1.00 mL。

### 1.3 GC-MS/MS 分析条件

GC 分析条件: HP-5 MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm); He 载气 (> 99.999%); 载气流速: 1.00 mL/min, 不分流进样 1.00 μL (均采用自动进样器); 进样口 260℃。色谱柱升温程序: 75℃ (保持 3.0 min) 以 20℃/min 升

至 155℃ 以 5℃/min 升至 170℃ 以 15℃/min 升至 185℃ (保持 2.0 min) 以 1℃/min 升至 192℃ 以 30℃/min 升至 260℃ (保持 10 min)。

MS/MS 分析条件: 阱温 200℃; 阱外套 40℃; 传输线 280℃; 电子倍增管电压 1550 V; 电子倍增管增益电压 200 V; 电离能量 70 eV; CI 采用甲醇作为反应气; 所有化合物均采用共振激活裂解方式; 各个化合物具体的 MS/MS 多离子检测条件见表 1。其中, 甲拌磷、皮蝇磷和溴硫磷使用的电离源是 EI, 其他有机磷农药使用的电离源是 CI。

表 1 13 种有机磷农药和内标物的 MS/MS 多离子检测条件

Tab. 1 MS/MS conditions of 13 organophosphorus pesticides and the internal standard

编号	农药	保留时间 $t_R / \text{min}$	母离子 ( $m/z$ )	定性离子 ( $m/z$ )	定量离子 ( $m/z$ )	碰撞能量 $E / \text{V}$
IS	灭线磷	11.593	243	215, 201	215	0.33
1	甲拌磷	12.414	231	175, 203, 157	175	0.85
2	乐果	12.991	230	199, 198, 171	199	0.36
3	二嗪磷	13.967	305	249, 277, 169, 153	249	0.78
4	乙拌磷	14.433	89	61, 55	61	0.32
5	甲基毒死蜱	16.029	322	290	290	0.59
6	甲基对硫磷	16.363	264	157, 138, 232, 139	157, 232	0.58
7	皮蝇磷	16.873	285	270, 272	270	0.65
8	杀螟硫磷	17.683	278	232, 153, 152, 247	232	0.38
9	毒死蜱	18.547	350	294, 322, 198	294	0.85
10	倍硫磷	18.857	279	247, 169	247	0.40
11	对硫磷	19.069	292	236, 264, 156	236	0.84
12	溴硫磷	19.923	331	316, 329, 318	316	0.85
13	乙硫磷	22.961	199	171, 143, 157	171	0.34

## 2 结果与讨论

### 2.1 改进的 MSPD 方法

传统的 MSPD 方法将样品与分散剂混合研磨均匀, 然后采用层析柱洗脱, 浓缩洗脱液后检测。本方法省去了过柱净化过程, 采用乙腈超声提取, 提取液浓缩后直接检测。

### 2.2 MSPD 实验条件的选择及优化

以牛奶空白样品 (经分析 13 种有机磷农药残留均小于检出限) 加入 100 μg/kg 浓度水平的 13 种有机磷混合标准溶液为研究对象, 探讨了分散剂种类、提取剂种类和体积等实验条件对分析结果的影响。

分散剂的选择: 以两种粒径的 Fbrisil 硅藻土、中性氧化铝和硅胶作为分散剂进行了对比实验, 中性氧化铝的加标回收率最高。

提取剂种类和体积的选择: 分别以丙酮、正己烷/丙酮 (1/1, V/V)、正己烷、乙酸乙酯和乙腈等作为提取剂, 进行对比实验, 乙腈作为提取剂时, 无脂肪洗出。采用 15、10 mL 乙腈溶液分 2 次对样品进行提取即可, 第 3 次提取对回收率的效率影响不大。

### 2.3 MS/MS 分析参数的优化

MS/MS 分析包括两个过程: 母离子的形成与选择和子离子的检测。目标物或内标物进入离子阱, 被解离为离子碎片, 选择丰度高、质荷比大的离子, 作为母离子。在第二个过程中选择合适的碰撞能量使母离子解离, 并使子离子的信号最强, 选择合适的子离子进行定量分析。若目标物有几个较强丰度的子离子, 则选择几个子离子的总和进行定量分析。

### 2.4 GC-MS/MS 分析

图 1 是空白牛奶 (13 种有机磷农药残留均小于 MDL) 添加内标物和 13 种有机磷农药混合标准溶液的 GC-MS/MS 色谱图, 从图中可以看出 13 种有机磷农药和内标物的色谱峰都可以完全分离, 方法可以排除牛奶的基体干扰。

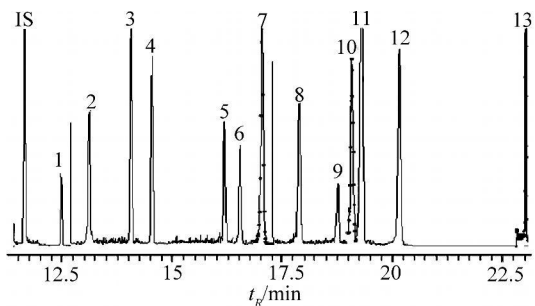


图 1 牛奶基体中添加内标物 (100 μg/kg) 与 13 种有机磷农药混合标准样品 (100 μg/kg) 的 GC-MS/MS 谱图

Fig 1 GC-MS/MS chromatogram of the extract of blank milk spiked with the internal standard at 100 μg/kg and 13 pesticides at 100 μg/kg

峰标志见表 1。

### 2.5 方法选择性

图 2 是 GC-EIMS 分析谱图, 图 3 是 GC-MS/MS

MS 分析谱图, 二者对比发现图 3 中很灵敏的目标物在图 2 中信号却非常弱, 且基体干扰非常严重, 其峰信号部分或全部被基体干扰物信号覆盖; 对比图 1 和图 3, 图 1 与图 3 的标准混合样品谱图非常相似, 图 1 基本上没有基体干扰。

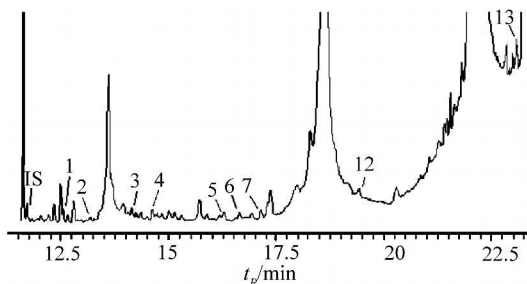


图 2 牛奶基体中添加内标物 (100 μg/kg) 与 13 种有机磷农药混合标准样品 (200 μg/kg) 的 GC-EIMS 全扫描谱图

Fig 2 GC-EIMS chromatogram of the extract of the blank milk spiked with the internal standard at 100 μg/kg and 13 pesticides at 200 μg/kg

峰标志见表 1。

混合标准有机磷农药和添加标准混合有机磷农药的牛奶提取液中毒死蜱的 MS/MS 谱图表明, 两张 MS/MS 谱图没有明显差别, 可以看出分析方法消除基体干扰的能力极强。同时对方法空白 (不加牛奶) 提取后的溶液进行分析, 没有检测到任何有机磷农药残留的 MS/MS 色谱峰。

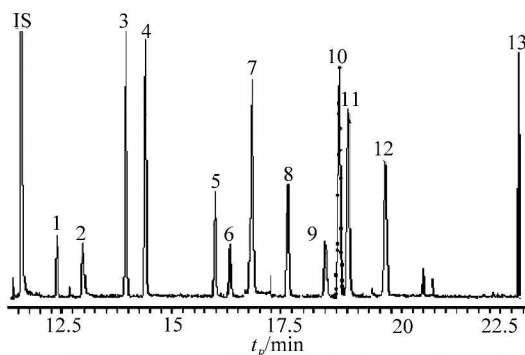


图 3 内标物 (100 μg/kg) 与 13 种有机磷农药混合标准样品 (25 μg/kg) 的 GC-MS/MS 谱图

Fig 3 GC-MS/MS chromatogram of the internal standard at 100.0 μg/kg and 13 pesticides at 25 μg/kg

峰标志见表 1。

## 2.6 线性回归方程、相关系数和检测限

分别取 1.00 μL 系列混合标准溶液 (质量分数分别为 25, 50, 100, 200, 500 μg/kg) 其中内标物的质量分数都为 100 μg/kg) 在相同实验条件下采集各自的 GC-MS/MS 色谱图, 分别以图中目标物定量离子与内标物定量离子的峰面积比值 ( $y$ ) 对目标物与内标物浓度的比值 ( $x$ ) 作线性回归分析。结果见表 2。

## 2.7 回收率和相对标准偏差

称取 3.0 g 牛奶空白样品 (13 种农药残留均小

于 MDL) 分别添加相当于牛奶样品含 50 和 200 μg/kg 浓度水平的 13 种有机磷农药混合标准溶液, 按实验步骤分析 ( $n=5$ ), 结果见表 2。

## 2.8 样品分析

将本方法应用于多种品牌牛奶的分析 (样品购于当地大型超市), 在纯牛奶中和花生牛奶中检测到 0.69~ 2.34 μg/kg 浓度不等的乐果, 在花生牛奶中检测到的二嗪磷为 8.6 μg/kg。

表 2 有机磷农药和内标物的线性方程、相关系数检测限、回收率和相对标准偏差

Tab 2 Regression equations, correlation coefficients, detection limits of pesticides and the internal standards together with corresponding mean recoveries and relative standard deviation

编号	农药	线性方程	相关系数	检测限 $w / (\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率 /%		RSD /%	
					50	200	50	200
IS	灭线磷			0.82				
1	甲拌磷	$y = 0.1016x + 0.0297$	0.9995	0.77	82.5	71.4	3.0	5.6
2	乐果	$y = 0.6493x - 0.1877$	0.9995	1.22	83.0	72.6	5.7	4.3
3	二嗪磷	$y = 0.4047x - 0.0364$	0.9975	1.69	78.9	77.4	4.4	6.3
4	乙拌磷	$y = 0.6788x + 0.1665$	0.9992	0.75	75.5	78.4	18.6	3.2
5	甲基毒死蜱	$y = 0.4821x - 0.3038$	0.9986	3.28	104.9	108.7	6.4	9.5
6	甲基对硫磷	$y = 0.0120x + 0.0097$	0.9984	3.25	77.6	71.4	5.1	3.2
7	皮蝇磷	$y = 0.8697x + 0.1326$	0.9997	0.37	72.3	73.2	8.4	0.8
8	杀螟硫磷	$y = 0.0496x + 0.0151$	0.9949	2.04	80.5	84.1	9.8	6.1
9	毒死蜱	$y = 0.1770x - 0.1411$	0.9953	9.35	70.4	73.6	8.7	7.1
10	倍硫磷	$y = 1.2564x + 1.267$	0.9991	5.60	117.6	110.1	9.2	6.8
11	对硫磷	$y = 1.6901x - 0.4450$	0.9994	1.05	105.6	100.6	7.8	5.9
12	溴硫磷	$y = 0.4437x + 0.2447$	0.9992	0.59	76.2	70.8	5.3	3.2
13	乙硫磷	$y = 0.2483x + 0.1403$	0.9979	3.77	80.9	83.1	4.9	5.8

## 参考文献

- [1] Baker S A, Long A R, Short C R. J Chromatogr A, 1989, 475-353
- [2] 乌日娜, 李建科. 食品科学, 2005, 26 (6): 266
- [3] Geovânia Dantas M, Aquino S A, Siveira Dórea H, et al. Talanta, 2008, 76: 680
- [4] Macedo A N, Nogueira Ana R A, Govoni Biondi S H. Chromatographia, 2009, 69: 571
- [5] Durand Gille G P, Fraisse D, et al. J Chromatogr A, 1992, 603: 175
- [6] Scheyer A, Morville S, Minabel P, et al. Anal Bioanal Chem, 2005, 381: 1226
- [7] Wabrzyk S. Rapid Commun Mass Spectrom, 2008, 22: 3791
- [8] Van de Merve J P, Hodge M, Whittier J M, et al. Anal Bioanal Chem, 2009, 393: 1719
- [9] Wabrzyk S, Gnusowski B. J Chromatogr A, 2009, 1216: 6522

[ 10 ] Ruiz Gil L, Romero Gonzalez R, Frenich A G, *et al.* J Sep Sci 2008, 31: 151

### Determination of 13 organophosphorus pesticides in milk by matrix solid phase dispersion and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry

CHEN Mei-yu<sup>1, 2</sup>, SUN Ruo-nan<sup>3</sup> and LIN Zhu-guang<sup>2</sup> ( 1. Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers (Xiamen University), Ministry of Education, Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005; 2. Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005; 3. Shandong Technical Center of Inspection and Quarantine, Qingdao 266500), Fenxi Shiyanshi 2010, 29( 9): 65~ 69

**Abstract** A rapid method based on matrix solid phase dispersion and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry was proposed for the determination of 13 organophosphorus pesticides in commercial milk. Different variables affecting MSPD procedure were studied, such as type of adsorbent, extraction solvent and solvent volume. The group of pesticides was added to milk and then blended with deactivation neutral alumina. Pesticides were extracted from the mixture with acetonitrile in an ultrasonic bath, and then the liquor was filtered for analysis by GC-MS/MS and with ethoprophos as the internal standard. Recovery studies were performed at 50 and 200 µg/kg fortification levels for each pesticide, and the recoveries ranged from 70.4 to 117.6%, while the relative standard deviations were 0.8%~ 19%. The detection limits of the pesticides were lower than 10 µg/kg. The linear ranges of 13 organophosphorus pesticides were 25~ 500 µg/kg with correlation coefficients larger than 0.9949. The proposed method was applied to the analysis of these organophosphorus pesticides in commercial milk.

**Keywords** Matrix solid phase dispersion; Gas chromatography; Ion trap mass spectrometry; Organophosphorus pesticides; Milk

## 欢迎订阅2011年《黄金》杂志

传播信息 传递经验 促进创新 服务行业



- ◎全国中文核心期刊
- ◎中国期刊网全文收录期刊
- ◎美国化学文摘(CA)收录期刊
- ◎中国期刊全文数据库收录期刊
- ◎中文科技期刊数据库来源期刊
- ◎中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)
- ◎中国学术期刊(光盘版)入编期刊
- ◎中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ◎中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊
- ◎万方数据——数字化期刊群全文收录期刊

《黄金》杂志于1980年创刊，是黄金行业唯一的综合性科技期刊。主要报道黄金及其相关行业在经济管理、黄金市场、工业用金、黄金地质、采矿工程、机电与自动控制、选矿与冶炼、环保与分析等方面的科研成果和综合评述，以及新理论、新技术、新工艺、新设备、生产管理经验等内容，同时还开辟了信息纵横(国内信息、国外信息)、读编往来等栏目。

《黄金》杂志具有权威性，内容翔实，信息量大，实用性强，覆盖面广，现已遍布黄金、冶金、有色金属、黑色金属、地质矿产、化工、机械、核工业、耐磨、金融及金银饰品等行业。

《黄金》广告合理的价格定位，全方位的优质服务，为客户提供了理想的宣传平台。《黄金》广告现已融入到黄金行业及相关行业的专业学术会议中，是厂矿企业联系的桥梁和纽带，是生产、经营、销售的良好益友。通过《黄金》广告宣传，有助于树立企业形象，创出企业名牌，提高企业知名度，促进产品销售，增加企业效益。

《黄金》杂志为月刊，国际标准连续出版物号 ISSN 1001-1277，中国标准连续出版物号 CN 22-1110/TF，国际期刊CODEN码 HANGFV，彩色封面，64页，国际开本(A4)，国内外公开发行，国内邮发代号 12-47。国外发行由中国国际图书贸易总公司代理，代号 M3331。全国各地邮局和我社发行部均可订阅。国内每册定价15.00元，全年180.00元。

地址：吉林省长春市南湖大路6760号 黄金杂志社发行部 邮编：130012  
 电话：0431-85514586转3068 传真：0431-85521861  
 网址：www.cagri.com/gold 电子信箱：ggb3068@126.com  
 联系人：李跃辉

欢迎国内外新老朋友订阅《黄金》杂志、洽谈《黄金》广告业务!