

# 固相萃取-气质联用法测定苹果中甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷和对硫磷的残留量

霍炜江<sup>\*</sup>, 鄞思敏

(顺德出入境检验检疫局, 佛山 528300)

**摘 要:** **目的** 建立一种经固相萃取, 以气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)测定苹果中甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷和对硫磷残留量的方法。**方法** 采用乙腈提取, 石墨化碳/氨基复合固相萃取柱对苹果中的甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷和对硫磷进行净化, 氮吹浓缩后利用气质联用仪测定其农药残留量。**结果** 4种有机磷农药在 20~200  $\mu\text{g/L}$  线性范围内关系良好, 相关系数( $r^2$ )均大于 0.995, 检出限和定量限分别为 1.4~3.5  $\mu\text{g/kg}$  和 5.1~9.8  $\mu\text{g/kg}$ , 当添加浓度为 10~50  $\mu\text{g/kg}$ , 回收率为 81.2%~112.5%, 测量结果 RSD( $n=5$ )在 5.3%~13.7%之间。**结论** 本法干扰低、快速高效, 适合苹果中的甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷和对硫磷的残留量的测定。

**关键词:** 气相色谱-质谱法; 固相萃取; 有机磷农药; 苹果

## Determination of methamidophos, fonofos, parathion methyl and parathion in apple by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry

HUO Wei-Jiang, YIN Si-Min

(Shunde Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Foshan 528300, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To establish a method for determination of methamidophos, fonofos, parathion methyl and parathion in apple by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** Methamidophos, fonofos, parathion methyl and parathion were extracted with acetonitrile, purified by solid-phase extraction with Carb/NH<sub>2</sub> and determined by GC-MS. **Results** The results showed that the 4 organophosphorus pesticides had good linearity in the range of 20~200  $\mu\text{g/L}$ , with the correlation coefficients higher than 0.995. The limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) were 1.4~3.5  $\mu\text{g/kg}$  and 5.1~9.8  $\mu\text{g/kg}$ , respectively. For the samples, the spiked recoveries were 81.2%~112.5%, with RSDs of 5.3%~13.7%. **Conclusion** The proposed method is rapid and accurate with less interference, which is suitable for determination of methamidophos, fonofos, parathion methyl and parathion in apple.

**KEY WORDS:** gas chromatography-mass spectrometry; solid-phase extraction; organophosphorus pesticides; apple

<sup>\*</sup>通讯作者: 霍炜江, 助理工程师, 主要研究方向为分析化学。E-mail: thinkbox1988@163.com

<sup>\*</sup>Corresponding author: HUO Wei-Jiang, Assistant Engineer, Shunde Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Foshan 528300, China. E-mail: thinkbox1988@163.com

## 1 引言

有机磷农药属于有机磷酸酯类化合物,是我国使用率较高的除虫药剂,因其分解快、残留小、杀虫效率高而被广泛应用到农作物生产当中。其使用频率高和毒性高,因此对人类健康的危害不能忽视<sup>[1]</sup>。采用 GC-MS(gas chromatography-mass spectrometer)测定果蔬中的有机磷农残,具有准确率高、检出限低的优点。

在 GC-MS 测定应用中,样品的预处理过程是有机磷农药残留分析过程当中重要的一环,利用固相萃取技术<sup>[2]</sup>将苹果果肉果皮中的色素、果糖果酸等杂质与4种有机磷农药进行有效分离,达到净化效果,能大大降低背景干扰。与李钧等<sup>[3]</sup>使用的凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)以及盖喜乐等<sup>[4]</sup>使用的 QuEChERS 净化相比,本研究中的固相萃取技术具有成本低、便捷高效的优点,为水果中有机磷农残分析提供更有效分析方法。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

5975C-7860A 气相联用质谱仪(配备电子轰击电离源 EI, 美国安捷伦科技公司); HP-5MS 色谱柱(美国安捷伦科技公司); 石墨化碳/氨基(Carb/NH<sub>2</sub>)复合固相萃取小柱(500 mg, 6 mL; 日本岛津公司); 植物粉碎机(上海硕群公司); 高速均质机(德国 IKA 公司); 高速振荡器(德国 IKA 公司); 离心机(德国 Sigma 公司); 氮吹仪(北京莱伯泰科公司)。

甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷、对硫磷(浓度均为 100 µg/mL, 纯度≥98%, 美国曼哈格公司)。乙腈(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 丙酮(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 无水硫酸镁(分析纯, 550 °C 干燥至恒重, 广州化学试剂厂); 氯化钠(分析纯, 广州化学试剂厂)。

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 溶液配制

甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷、对硫磷标准混合溶液配制: 分别将 2.1 中 4 种有机磷农药以乙酸乙酯稀释配成 10.0 µg/mL 混合标准溶液, -20 °C 下避光保存。

甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷、对硫磷工作溶液配制: 取 2.0 mL 混合标液于 100 mL 棕色容量瓶当中, 以乙酸乙酯稀释配成 200 µg/L 工作溶液。

丙酮-乙酸乙酯(8:2, V/V)淋洗液: 取 80 mL 丙酮和 20 mL 乙酸乙酯, 混匀备用。

#### 2.2.2 样品前处理

##### (1) 采样和试样制备

抽取有代表性的苹果样品, 用四分法缩减取 500 g, 经植物粉碎机粉碎, 混匀备用<sup>[5]</sup>。

##### (2) 提取

准确称取 10 g(精确至 0.01 g), 加入 20 mL 乙腈<sup>[6]</sup>, 用

高速均质机均质 2 min, 加入 5 g 无水硫酸镁、2 g 氯化钠以吸收水分及增大提取液离子强度, 提高农药提取效果<sup>[7]</sup>, 高速振荡 10 min, 放置 15 min 后 6000 r/min 转速下离心 5 min, 取 10 mL 上清液, 50 °C 下氮吹至 1~2 mL 待净化。

##### (3) 净化

以 2×5 mL 乙腈预淋洗活化 Carb/NH<sub>2</sub> 复合固相萃取小柱, 吸取浓缩液至固相萃取小柱上, 控制浓缩液过柱, 流速 1~2 滴/秒, 再以 10 mL 丙酮-乙酸乙酯(8:2, V/V)进行淋洗<sup>[8]</sup>, 收集淋洗液。淋洗液在 40 °C 下氮吹至约 0.5 mL, 用乙酸乙酯定容至 1 mL 供气质联用仪分析。

#### 2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

##### (1) 气相部分

进样口温度 250 °C, 程序升温(初始柱度 40 °C, 保持 1 min, 以 30 °C/min 升温至 130 °C, 再以 5 °C 升温至 250 °C, 后以 10 °C 升温至 280 °C, 保持 5 min)<sup>[9]</sup>, 不分离进样, 氮气为载气, 恒速流速 1.2 mL/min, 进样量 1 µL, 外标法定量。

##### (2) 质谱条件

电离方式 EI, 电离能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, GC-MS 接口温度 280 °C, 溶剂延迟 5 min。采集方式: SCAN 全扫描(用于定性)*m/z* 50~300, SIM 选择离子监测(用于定量)。

## 3 结果与分析

### 3.1 定性定量离子的选择

分别对 4 种浓度为 1 µg/mL 有机磷农药进行全扫描得出对应质谱图, 谱库检索匹配度均大于 95, 说明 4 种有机磷农药适合在该气质条件下测定<sup>[10]</sup>。由图 1 可知, 4 种有机磷农药质谱图均出现对应的特征离子峰<sup>[11]</sup>, 分别选取一个丰度较高的作为定量离子, 另选 2 个作为定性离子(见表 1)。设定定性及定量离子后, 对混合工作标液进行选择离子监测采集(见图 2)。

### 3.2 样品净化前后对比

样品通过固相萃取法净化后, 苹果样品基质中的烷烃链非极性化合物、叶绿素等色素以及保留性强的阴离子等被吸附在萃取柱填料表面, 达到去除干扰物的效果, 有机磷农药等小分子目标物能有效地保留下来<sup>[12]</sup>。由图 3 可知, 图谱的基线噪音及干扰峰有较大幅度地减少, 保证了农药残留分析的准确性。

### 3.3 线性范围、相关系数、检出限与定量限

4 种有机磷农药标准溶液用乙酸乙酯稀释成质量浓度为 20.0、40.0、60.0、80.0、100.0、200.0 µg/L 的系列标准溶液。以质量浓度为横坐标, 定量离子丰度为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算各线性回归方程、相关系数。结果表明 4 种有机磷农药在 20~200 µg/L 线性范围内关系良好, 相关系数(*r*<sup>2</sup>)均大于 0.995(见表 2、表 3)。

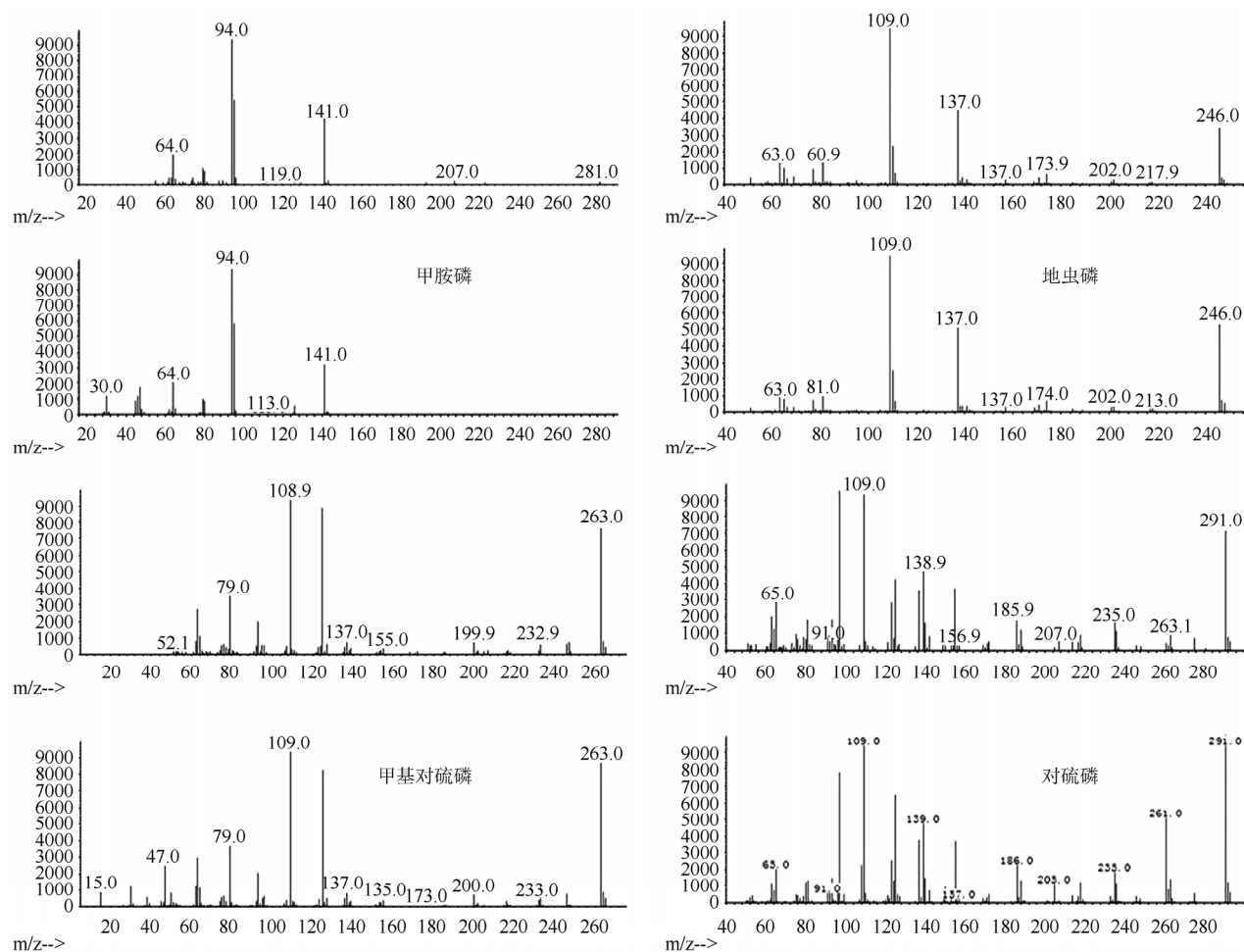


图1 甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷、对硫磷质谱图和谱库检索图

Fig. 1 Mass spectrums and structures in NIST of methamidophos, fonofos, parathion methyl and parathion

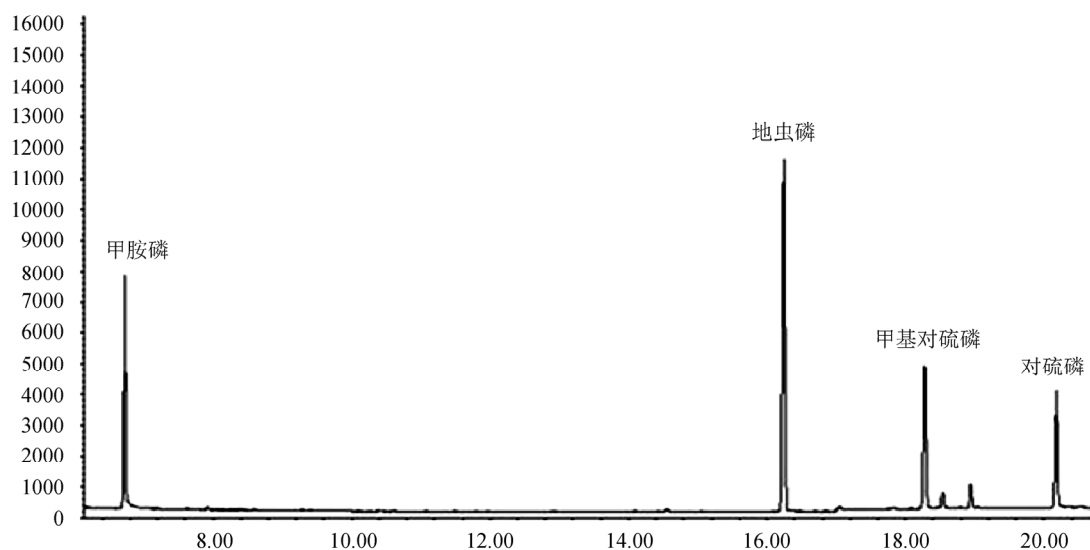


图2 4种有机磷农药标准物质选择离子色谱图

Fig. 2 SIM chromatogram of the 4 organophosphorus pesticides standard substance

表 1 定性及定量离子  
Table 1 Qualitative ions and quantitative ions

| 化合物   | 保留时间(min) | 定性离子<br>( <i>m/z</i> ) |     | 定量离子<br>( <i>m/z</i> ) |
|-------|-----------|------------------------|-----|------------------------|
| 甲胺磷   | 6.721     | 95                     | 141 | 94                     |
| 地虫磷   | 16.241    | 137                    | 246 | 109                    |
| 甲基对硫磷 | 18.275    | 109                    | 125 | 263                    |
| 对硫磷   | 20.178    | 97                     | 109 | 291                    |

以 3 倍和 10 倍信噪比(*S/N*)确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)<sup>[13]</sup>。经实验,甲胺磷、地虫磷、甲基对硫磷、对硫磷的检出限和定量限满足国家标准<sup>[14]</sup>相关要求。

3.4 回收率与精密度

样品中添加 3 个浓度水平标准液,混匀,放置过夜<sup>[15]</sup>再按前处理方法操作,测定回收率,同时测定试剂空白。结果表明,加标回收率在 81.2%~112.5%之间,相对标准偏差在 5.3%~13.7%之间。而通过图 4 可知,通过 SIM 模式测定,其存在的离子干扰较少,能对农药残留进行有效的定量。

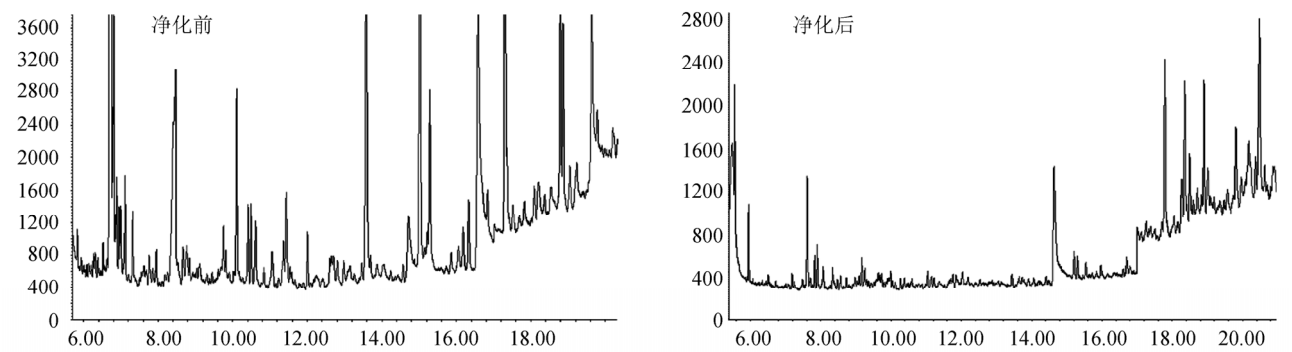


图 3 样品净化前后选择离子色谱图  
Fig. 3 SIM chromatograms of the sample before and after purification

表 2 4 种有机磷农药线性范围、线性方程、相关系数、检出限及定量限  
Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of the 4 organophosphorus pesticides

| 化合物   | 线性范围 (μg/L) | 线性方程                                 | 相关系数 <i>r</i> <sup>2</sup> | 检出限(μg/L) | 定量限(μg/L) |
|-------|-------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------|-----------|
| 甲胺磷   | 20~200      | $Y=3.341\times10^4X-1.148\times10^2$ | 0.9988                     | 2.7~3.2   | 7.4~9.1   |
| 地虫磷   |             | $Y=7.766\times10^4X-5.001\times10^2$ | 0.9982                     | 1.4~1.8   | 5.1~6.4   |
| 甲基对硫磷 |             | $Y=2.300\times10^4X-1.952\times10^2$ | 0.9951                     | 3.0~3.5   | 8.6~9.5   |
| 对硫磷   |             | $Y=1.565\times10^4X-1.307\times10^2$ | 0.9967                     | 2.8~3.2   | 8.7~9.8   |

表 3 4 种有机磷农药加标回收率与相对标准偏差(*n*=5)  
Table 3 Recoveries and RSDs of the 4 organophosphorus pesticides (*n*=5)

| 化合物   | 空白 (μg/kg) | 本底(μg/kg) | 加标浓度(μg/kg) | 回收(μg/kg) | 回收率%  | RSD% |
|-------|------------|-----------|-------------|-----------|-------|------|
| 甲胺磷   | nd         | 12.3      | 10          | 20.4      | 81.2  | 13.7 |
|       |            |           | 20          | 30.4      | 90.5  | 8.9  |
|       |            |           | 50          | 60.9      | 97.2  | 7.0  |
| 地虫磷   | nd         | nd        | 10          | 8.9       | 89.0  | 9.1  |
|       |            |           | 20          | 21.2      | 106.2 | 7.11 |
|       |            |           | 50          | 56.2      | 112.5 | 5.3  |
| 甲基对硫磷 | nd         | nd        | 10          | 8.5       | 85.0  | 11.1 |
|       |            |           | 20          | 18.4      | 92.2  | 9.7  |
|       |            |           | 50          | 43.4      | 86.8  | 5.5  |
| 对硫磷   | nd         | nd        | 10          | 8.4       | 84.3  | 10.9 |
|       |            |           | 20          | 18.1      | 90.6  | 8.6  |
|       |            |           | 50          | 47.8      | 95.7  | 7.2  |

注: nd 表示低于检出限。

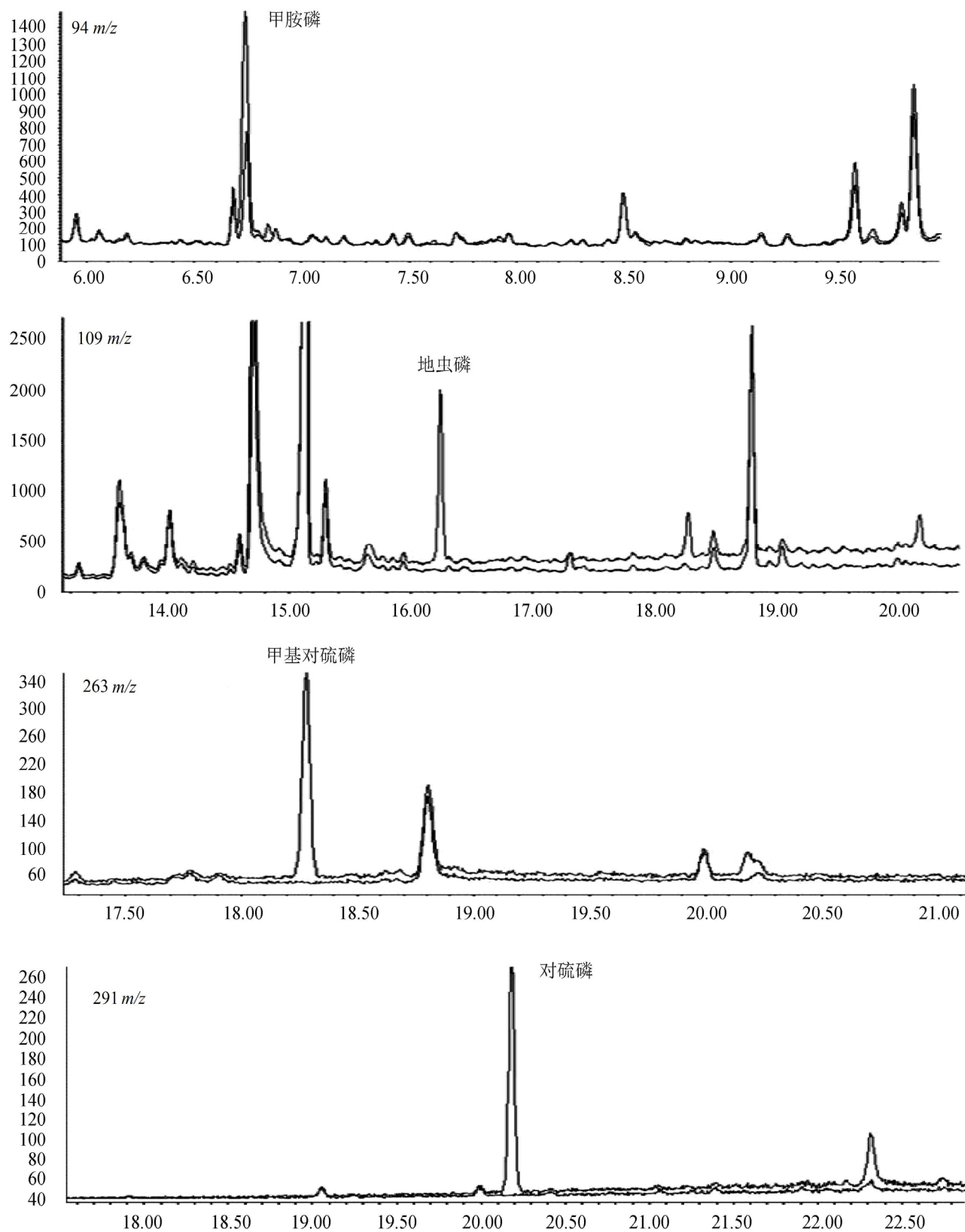


图 4 4 种有机磷农药添加回收提取离子色谱图  
Fig. 4 Recoveries chromatograms of the 4 organophosphorus pesticides

## 4 结 论

本研究基于固相萃取前处理技术,建立气质联用仪测定苹果中4种有机磷农药残留量的方法,本法具有操作简单、耗时短、灵敏度高和稳定性好的优点。分析结果满足现行国家标准,也为苹果中其他有机磷农药检测提供参考。

## 参考文献

- [1] 董创举,曹菱,王焰新,等.用于有机磷农药固相萃取的吸附材料的研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(7):126-132.  
Dong CJ, Cao L, Wang YX, *et al.* Progress in adsorption materials for solid phase extraction of organophosphorus pesticides [J]. Environ Sci Technol, 2012, 35(7): 126-132.
- [2] 孙海红,钱叶苗,宋相丽,等.固相萃取技术的应用与研究新进展[J].现代化工,2011,31(S2):21-24.  
Sun HH, Qian YM, Song XL, *et al.* New progress and application of solid phase extraction technology [J]. Mod Chem Ind, 2011, 31(S2): 21-24.
- [3] 李钧,蔡强,黎路.小型凝胶渗透色谱净化系统在农残检测中的应用[J].现代仪器与医疗,2013,19(2):61-63.  
Li J, Cai Q, Li L. Application of miniaturized gel permeation chromatography (GPC) clean up system in the analysis of pesticide residues [J]. Mod Instrum Med, 2013, 19(2): 61-63.
- [4] 盖喜乐,崔新仪.应用QuEChERS方法测定苹果中有机磷[J].天津农业科学,2015,21(8):105-108.  
Gai XL, Cui XY. Determination of organophosphorus pesticides in apple by QuEChERS [J]. Tianjin Agric Sci, 2015, 21(8): 105-108.
- [5] 周艳.农药残留检测中采样的步骤、方法、数量及注意事项[J].养殖技术顾问,2014(6):224-224.  
Zhou Y. Sampling procedure, method, quantity and matters needing attention in the detection of pesticide residues [J]. Technical Adv, 2014(6): 224-224.
- [6] 卜伟,陈军.农药残留分析样品前处理新方法[J].环境科学与管理,2007,32(4):150-151.  
Bu W, Chen J. In front of the pesticide residue analysis sample processes new method [J]. Environ Sci Manage, 2007, 32(4):150-151.
- [7] 朱涛,朱莉萍,周宏琛,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法检测30种农药残留[J].分析试验室,2013(3):115-120.  
Zhu T, Zhu LP, Zhou HC, *et al.* Determination of different kinds of pesticides by SPME-GC/MS [J]. Chin J Anal Lab, 2013(3): 115-120.
- [8] 王姣姣,王宏磊,舒凤.蔬菜中农残前处理方法优化[J].广东化工,2016,43(14):218-219.  
Wang JJ, Wang HL, Shu F. Optimizing the sample pretreatment method for pesticide in vegetable [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(14): 218-219.
- [9] 张秀尧,蔡欣欣,陈珞洛,等.缓冲QuEChERS法提取气相色谱火焰光度检测法快速测定水果蔬菜中39种有机磷农药残留[J].中国卫生检验杂志,2007,17(12):2133-2135.  
Zhang XY, Cai XX, Chen LL, *et al.* GC-FPD determination of 39 organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables using buffered QuEChERS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(12): 2133-2135.
- [10] 高铁. JJF1164-2006《台式气相色谱-质谱联用仪校准规范》中谱库检索的初探[J].中国新技术新产品,2015(10):46-47.  
Gao T. A preliminary study of spectral library retrieval in JJF1164-2006 calibration specification for desktop gas chromatography-mass spectrometry [J]. China New Technol New Prod, 2015(10):46-47.
- [11] 黄修柱.有机磷农药及其杂质质谱研究[D].北京:中国农业大学,2004.  
Huang XZ. Mass spectrometric study of organophosphorus pesticides and their impurities [D]. Beijing: China Agricultural University, 2004.
- [12] 汪莉,陆利霞,熊晓辉,等.食品中有机磷农药前处理及检测分析技术[J].食品研究与开发,2013(9):129-132.  
Wang L, Lu LX, Xiong XH, *et al.* Pre-treatment and detection technologies of organophosphorus pesticide residues in food [J]. Food Res Dev, 2013(9): 129-132.
- [13] 黄芬,夏文斌,李雄伟,等.蔬菜中多种有机磷农药残留的固相萃取-气相色谱测定方法研究[J].实用预防医学,2017,24(5):627-629.  
Huang F, Xia WB, Li WX, *et al.* Simultaneous determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables by solid phase extraction coupled with gas chromatography (SPE-GC) [J]. Pract Prev Med, 2017, 24(5): 627-629.
- [14] SN/T 0148-2011 进出口水果蔬菜中有机磷农药残留量检测方法 气相色谱和气相色谱-质谱法[S].  
SN/T 0148-2011 Determination of organophosphorus residues in fruits and vegetables of import and export-GC-FPD and GC-MS methods [S].
- [15] 王海凤,王俊斌,刘海学,等.气质联用法同时测定果蔬中多种有机磷农药残留[J].食品与机械,2013,29(1):92-94.  
Wan HF, Wan JB, Liu HX, *et al.* Determination of multiple organophosphorus pesticide residues simultaneously in fruit and vegetable by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Mach, 2013, 29(1): 92-94.

(责任编辑:武英华)

## 作者简介



霍炜江,助理工程师,主要研究方向为分析化学。

E-mail: thinkbox1988@163.com