

GC-NCI-MS 法分析果汁中拟除虫菊酯农药残留

纯果汁和果汁饮料由于具有天然、营养与保健等性能使消费量迅速增长，而果汁中农药残留问题直接影响到食品的质量和食品安全。果汁中农药残留量一般是原果品中的 30%~50%，因此要求分析方法必须具有较高的选择性和灵敏度。

负化学离子源(NCI)被称为“软电离源”，对含电负性基团的物质具有较高的选择性和灵敏度；拟除虫菊酯类农药的分子大都含有-F、-Cl、-Br 或-COO-等强电负

性基团，所以气相色谱-负化学离子源-质谱法(GC-NCI-MS)可成为此类痕量农药残留的特征分析方法。

基质固相分散法(MSPD)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，特别适合于进行某一类化合物或单个化合物的分离。

■ 仪器与试剂

Shimadzu GCMS-QP2010 气-质联用仪,DK-S22 型电热恒温水浴锅,氮吹浓缩装置。

丙酮、正己烷、二氯甲烷、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)，

60~100 目和 100~200 目，650℃马弗炉中烘烤 4h，使用前 140℃烘 2h，加 5%超纯水去活；层析用中性氧化铝，100~200 目和 200~300 目，550℃马弗炉中烘烤 4h，使用前 140℃烘 2h，加 8%超纯水去活；硅藻土，550℃马弗炉中烘烤 4h。

■ 样品的制备

准确称取果汁样品 2.00g 于 50mL 烧杯中，加入 2.0g 200~300 目的中性氧化铝，用玻璃棒将其充分搅匀。然后在 20cm(长)×1.5cm(内径)的玻璃层析柱内填入适量玻璃毛，再依次填入 1cm 高无水硫酸钠、2.0g Florisil 硅藻土和‘搅匀样品’，使用较软的棒状物均匀敲打柱身，使其填充均匀无缝隙，再填入 1cm 高无水硫酸钠。从

柱顶加入 10mL 乙酸乙酯进行淋洗，另以 10mL 乙酸乙酯分两次回洗烧杯，回洗液也加到柱上。流出的洗脱液都收集于 25mL 的离心管中。将离心管置于 40℃恒温水浴中氮吹浓缩近干后，加入 1.00mL 10.0μg/kg 的 PCB103 内标物溶液溶解于带刻度的小测试瓶中，氮吹浓缩至 1.00mL，供以下仪器分析。

■ GC-NCI-MS 分析条件

GC 条件：DB-5 MS 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm)；He 载气(>99.999%)；柱头压 65.0kPa；载气恒线速度 36.8 cm•s⁻¹；不分流进样 1.00μL；进样口 250℃；柱升温程序为 80℃(保持 1min)→30℃/min 升至 250℃→3℃/min 升至 280℃(保持

5min)。

NCI-MS 条件：气-质接口 250℃，NCI 离子源 200℃；甲烷反应气(>99.95%)；电子能量 70eV；检测器电压 1.10kV；溶剂延迟时间 5.0min。

■ MSPD 实验条件的选择及优化

MSPD 吸附剂的选择：以 60~100 目与 100~200 目的 Florisil 硅藻土、100~200 目与 200~300 目的中性氧化铝和硅藻土为 MSPD 吸附剂进行了对比实验。以 Florisil 硅藻土为吸附剂时，加标回收率偏低；以

中性氧化铝与硅藻土为吸附剂时，加标回收效果相当，但硅藻土为吸附剂时洗脱速度较慢；同一种吸附剂，颗粒大小的影响较不显著；因此选定以 200~300 目的中性氧化铝为 MSPD 吸附剂。

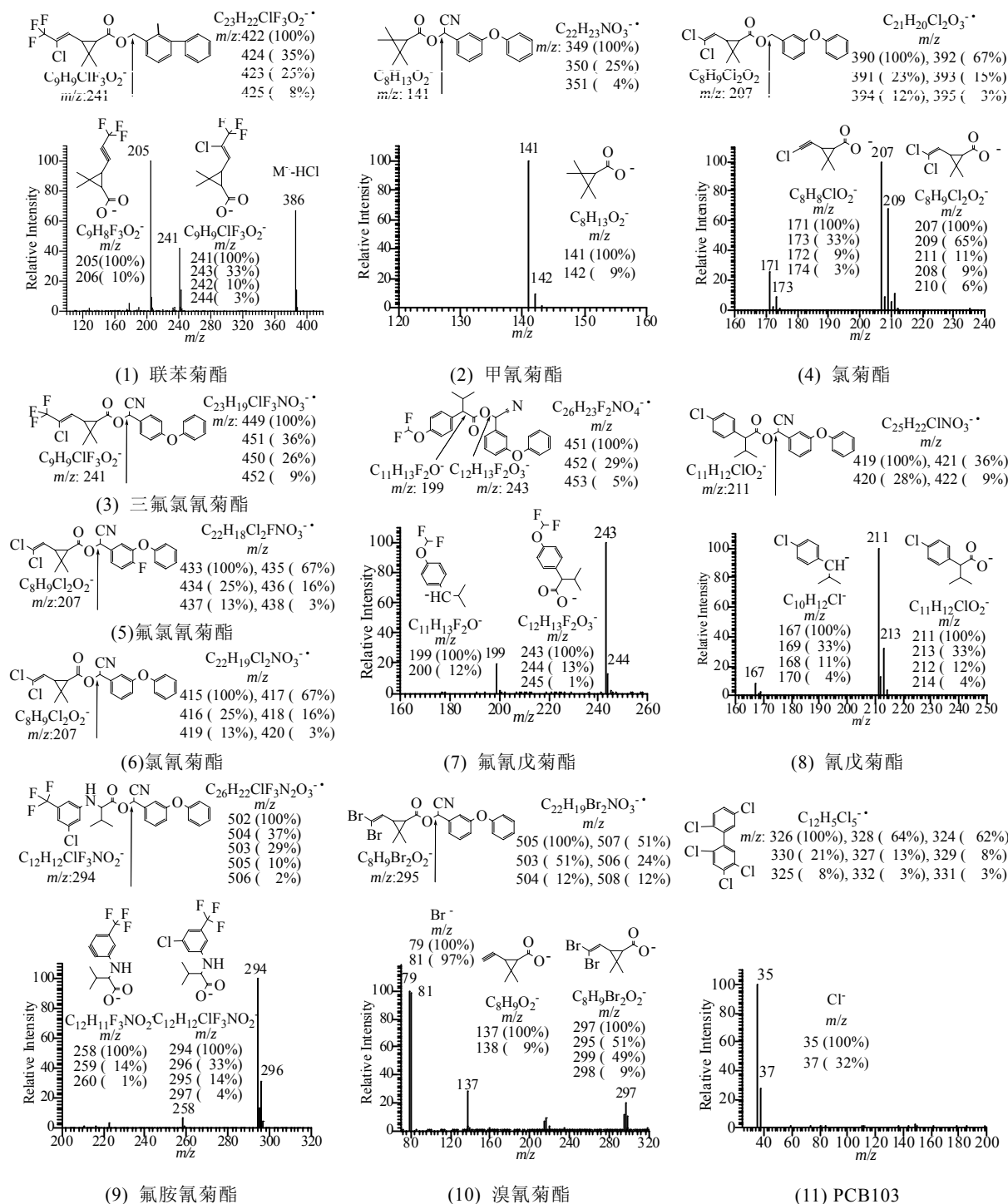


图 1 十种拟除虫菊酯农药(1)~(10)和内标物(11)的 NCI-MS、主要阴离子碎片的结构及其相对同位素丰度比。

MSPD 洗脱剂种类的选择: 分别以正己烷、乙酸乙酯、正己烷/丙酮(1/1, v/v)、正己烷/乙酸乙酯(1/1, v/v)和正己烷/二氯甲烷(1/1, v/v)为洗脱剂进行洗脱效率实验。以纯正己烷为洗脱剂洗脱不完全, 加标回收率偏低; 以正己烷/丙酮(1/1, v/v)

为洗脱剂时洗脱液明显分层, 且洗脱出杂质较多, 对分析结果影响较大; 以正己烷/乙酸乙酯(1/1, v/v)和正己烷/二氯甲烷(1/1, v/v)为洗脱剂时洗脱效率相当, 但加标回收率不理想; 而以乙酸乙酯为洗脱剂时, 洗脱效果和加标回收率最佳。

MSPD 洗脱液体积的选择: 分别以 10、20、30mL 乙酸乙酯洗脱液的体积进行洗脱效率实验, 随着洗脱液体积增大, 加标

回收率增大, 但是洗脱出的基体杂质也增多。洗脱液体积为 20mL 时, 洗脱效率和加标回收率均可达到分析方法的要求。

■ 线性范围、相关系数与检测限

分别取 1.00 μ L 五种不同浓度(相当于果汁样品含 10.0~500.0 μ g/kg 浓度水平)的拟除虫菊酯农药混合标准溶液进样, 采集 GC-NCI-MS SIM 色谱图, 以图中目标物与内标物峰面积的比值对目标物与内标物浓

度的比值作线性回归分析。在 10~500 μ g/kg 浓度范围内 10 种农药都呈现良好的线性关系, 相关系数 r 为 0.9972~0.9997。除氯菊酯的 MDL 为 14.7 μ g/kg 外, 其它 9 种拟除虫菊酯类农药的 MDL 为 0.2~2.3 μ g/kg。

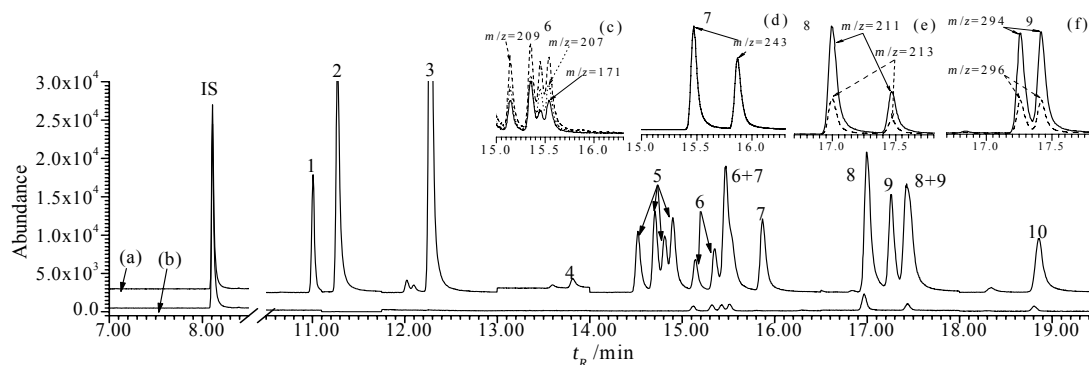


图 2 加标样品(a):十种拟除虫菊酯农药(100ng/mL)和番茄汁空白样品(b):添加内标物 IS(10ng/mL)的 GC-NCI-MS SIM 色谱图(1~10 所代表农药见表 1); (c)、(d)、(e)和(f)为 氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯和氟胺氰菊酯的 GC-NCI-MS 质量色谱图

注: 数据出自厦门大学化学化工学院