

## 气相色谱-质谱法测定粮谷中恶草酮的残留量

李拥军, 黄志强, 易伟亮

(湖南出入境检验检疫局, 湖南 长沙 410007)

**摘要** 应用微量化学法和固相萃取技术,建立了粮谷中恶草酮残留量的气相色谱-质谱(GC-MS)测定方法。用苯-正己烷(体积比为 1:1)萃取,中性氧化铝小柱净化。净化液用 GC-MS 测定,采用外标法定量。恶草酮在大米中的回收率为 90.4%~115.7%,RSD 为 2%~6%,在玉米中的回收率为 81.3%~109.7%,RSD 为 4%~9%,最低定量检出限为 0.005 mg/kg。该法快速、灵敏、准确,各项技术指标均满足农药残留检测的要求。

**关键词** 恶草酮 残留量 粮谷 固相萃取 气相色谱-质谱联用

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-871X(2002)02-0190-03

## Determination of Oxadiazon Residues in Cereals by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LI Yong-jun, HUANG Zhi-qiang, YI Wei-liang

(Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410007, China)

**Abstract**: An efficient method with microchemical method and solid phase extraction (SPE) technique for the determination of oxadiazon residues in cereals by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) has been established. The oxadiazon was extracted from the sample with benzene-hexane (1:1, V/V). The extract was cleaned-up by a column of 500 mg Supelclean LC-Alumina-N. When the blank rice and corn were spiked with oxadiazon in the range of 0.005 mg/kg - 5.00 mg/kg, the recoveries were 90.4% - 115.7% for rice and 81.3 - 109.7% for corn, and with RSD of 2% - 6% and 4% - 9% respectively. The limit of detection was 0.005 mg/kg. The method is rapid, sensitive, accurate and suitable for the analysis of pesticide residues.

**Key words**: oxadiazon; residue; cereal; solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry

恶草酮(oxadiazon),又名农思它、恶草灵,是选择性芽前、苗后除草剂,适用于水稻、棉花、茶、果园及花卉等作物地的杂草防除。美国规定其在大米中的最大残留量(MRL)为 0.05 mg/kg,德国规定水果中 MRL 值是 0.05 mg/kg。目前有关食品中恶草酮残留量的分析方法有气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)法,样品处理主要采用液液分配和柱色谱净化<sup>[1,2]</sup>。本文应用微量化学法和固相萃取技术<sup>[3]</sup>,建立了气相色谱-质谱法(GC-MS)测定粮谷中恶草酮残留量的方法。该法快速、灵敏,净化效果好,在实际检测中应用良好。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

美国 HP5890/5971 GC-MS 仪;JZ7114 粉碎机(上海微型电机厂);CNM-01 多功能微量样品处理仪(长沙中迅电子研究所);Supelco 公司

Visiprep<sup>TM</sup>固相萃取装置;低速离心机;MS1 涡旋混匀器(IKA Works(Asia)Sdn Bhd 公司)。

正己烷(分析纯,重蒸馏),苯(分析纯,重蒸馏),氯化钠(分析纯),无水硫酸钠(分析纯,650℃灼烧 4 h),蒸馏水。Supelclean LC-Alumina-N 500 mg 中性氧化铝小柱(美国 Supelco 公司)。

标准溶液:准确称取恶草酮标准品(纯度 ≥ 99%,美国 Chem Service 公司)0.100 0 g,用正己烷溶解定容至 100 mL,得到 1.00 g/L 的恶草酮标准储备液。根据检测要求用丙酮稀释成相应的标准工作溶液。

#### 1.2 GC-MS 分析条件

色谱柱:HP-5 毛细管柱,25 m × 0.25 mm × 0.33 μm(膜厚);载气:高纯氦气(纯度 99.999%),流速 0.8 mL/min;进样口温度:280℃;色谱-质谱接口温度:250℃;柱温:初温 100℃(停留 1 min)  $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  200℃  $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  280℃(停留 10 min);电

离方式 :EI ;电离能量 :70 eV ;电子倍增器电压 :自动调谐电压 + 200 V ;进样方式 :无分流进样 ;采集方式 :选择离子监测 (SIM) ;监视离子 : $m/z$  为 175 , 258 , 344 的离子 ,进样量 :1  $\mu\text{L}$ 。

1.3 样品制备

称取样品 1.000 g (准确至 0.001 g) ,将其粉碎至通过 40 目筛后置于 10 mL 离心管中 ,加入 1 mL 5 mol/L 氯化钠溶液 ,于混匀器上混匀后 ,再加入 2 mL 苯-正己烷 (体积比为 1:1) 混合液 ,然后在混匀器上充分混匀 2 min ,以 2 500 r/min 离心速率离心 1 min。将上清液倾倒入至另一个 10 mL 离心管中 ,残渣再分别用 2 mL 苯-正己烷 (体积比为 1:1) 混合液重复提取 2 次 ,合并提取液。将中性氧化铝小柱安装在固相萃取装置上 ,保持洗脱液流速为 0.5 mL/min ,先用 3 mL 苯预淋洗小柱 ,再将样品提取液加到该柱上 ,用 4 mL 苯-正己烷 (体积比为 2:1) 混合液洗涤试管并完全转移到小柱中 ,用带刻度的收集管收集全部洗脱液 ,保持真空抽气状态至少 3 min。从固相萃取装置上取下收集管 ,置于 45  $^{\circ}\text{C}$  的

微量样品处理仪上 ,用空气流吹至近干 ,用正己烷溶解残渣并定容至 0.5 mL ,供 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 提取与净化

本方法采用微量化学法<sup>[3]</sup> ,取样量小 ,有机溶剂用量小 ,取样量仅为常量化学法<sup>[1,2]</sup> 取样量的 1/40 ~ 1/50 ,试剂消耗量仅为 1/80 ~ 1/100。经对比试验表明 ,本方法采用苯-正己烷 (体积比为 1:1) 混合溶液作提取剂比丙酮、氯仿、乙酸乙酯等溶剂提取效率高。采用中性氧化铝柱净化 ,用 4.0 mL 苯-正己烷 (体积比为 2:1) 混合溶液洗脱 ,其洗脱效率是 98.6% ,净化效果比较理想。图 1 为空白大米和玉米中添加恶草酮标准品的 SIM 色谱图 ,恶草酮出峰时间约为 26.31 min。本方法选用  $m/z$  为 175 , 258 , 344 (相对丰度比约为 100:40:18) 的离子作为特征目标监测离子 ,选择性好 ,本底干扰物少。同时根据碎片离子的种类和丰度还可对阳性样品做进一步确证 ,确保结果准确可靠。

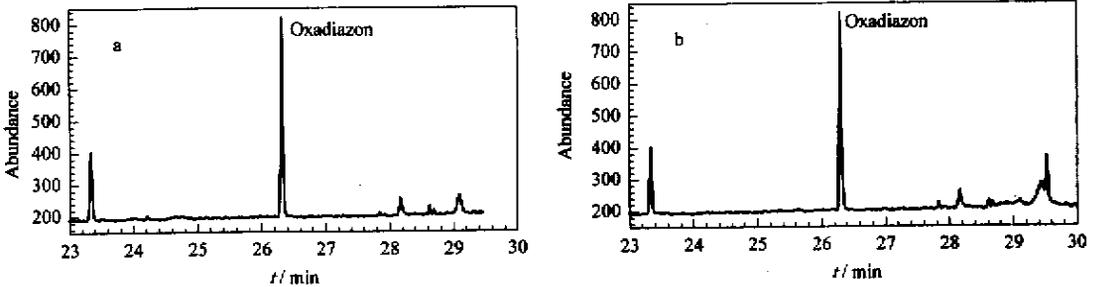


图 1 空白大米和玉米中添加恶草酮标准品的 SIM 总离子流色谱图

Fig.1 Selected ion monitoring total ion chromatograms of the blank rice and corn spiked with oxadiazon standard  
a. blank rice spiked with 0.020 mg/kg of oxadiazon ; b. blank corn spiked with 0.020 mg/kg of oxadiazon.

2.2 线性关系与检测限

取不同质量浓度的恶草酮标准溶液分别进样 ,进样浓度为 5.000 mg/L ~ 5  $\mu\text{g/L}$  ,即相当于检测样品中 5.000 mg/kg ~ 0.005 mg/kg ,以峰面积  $Y$  对质量浓度  $X$  (mg/L) 作线性回归分析 ,其回归方程为  $Y = 1.275 \times 10^5 X + 1.019 \times 10^3$  ,相关系数  $r = 0.9999$ 。以信噪比为 3 计最低定量检测限是 0.005

mg/kg ,完全能满足农残检测的需要。

2.3 回收率

称取 1.000 g 空白粉碎大米和玉米样品 ,分别添加相当于样品中含恶草酮 0.005 mg/kg ,0.020 mg/kg ,0.050 mg/kg ,0.500 mg/kg 和 5.000 mg/kg 的标准溶液 ,充分混匀后 ,室温下风干 ,按以上所述检测方法测定 5 次 ,结果如表 1。

表 1 恶草酮回收率 (n = 5)  
Table 1 Recovery of oxadiazon (n = 5)

Added (mg/kg)	Found (mean $\pm$ SD) (mg/kg)		Recovery (%)		RSID (%)	
	rice	corn	rice	corn	rice	corn
0.005	0.0056 $\pm$ 0.0002	0.0050 $\pm$ 0.0004	107.9 - 115.7	90.0 - 109.7	2.8	8.7
0.020	0.0205 $\pm$ 0.0010	0.0179 $\pm$ 0.0012	93.8 - 106.8	81.3 - 96.6	4.8	6.8
0.050	0.0513 $\pm$ 0.0031	0.0483 $\pm$ 0.0042	96.3 - 109.3	84.8 - 106.7	6.0	8.7
0.500	0.4852 $\pm$ 0.0198	0.4460 $\pm$ 0.0226	90.4 - 100.5	85.6 - 95.7	4.1	5.1
5.000	5.0148 $\pm$ 0.1526	4.4791 $\pm$ 0.1943	96.5 - 103.9	84.3 - 93.6	3.0	4.3

从表 1 可知,当恶草酮的添加水平为 0.005 mg/kg ~ 5.000 mg/kg 时,其在大米中的回收率为 90.4% ~ 115.7%,RSD 为 2% ~ 6%,在玉米中的回收率为 81.3% ~ 109.7%,RSD 为 4% ~ 9%,各项技术指标符合相关标准<sup>[4]</sup>的要求。

参考文献:

[1] Editorial Group of State Administration of Imp. & Exp. Commodity Inspection, PR China. The Comprehensive Compilation of Analyses for Foodstuffs, Vol 1. Beijing: Higher Education Press, 1997. 687

中华人民共和国国家进出口商品检验局编写组. 食品分析大全,第 1 卷. 北京:高等教育出版社,1997.687  
 [2] MO Tao, CHEN He-xin, LU Yi-tong. Methods for pesticide residues. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1992. 297  
 默 涛,陈鹤鑫,陆贻通. 农药残留量分析方法. 上海:上海科学技术出版社,1992. 297  
 [3] NIE Hong-yong, HUANG Zhi-qiang. Bulletin of Analysis and Testing, 1992, 1(6):50  
 聂洪勇,黄志强. 分析测试通报,1992,1(6):50  
 [4] SN/T 0001-1995

会议通知

第三届中国(广州)国际分析测试仪器展览会暨技术交流会

时 间: 2002 年 5 月 14 日 ~ 16 日

地 点: 广州市流花路 117 号 中国出口商品交易会展览馆

主办单位: 广东省科学技术厅

承办单位: 广东省对外科技交流中心、广东省分析测试协会、广东国际科技贸易展览公司

一、仪器展览会

1. 各类色谱仪、光谱仪、质谱仪、波谱仪、电子显微镜等大型化学成分分析和物理性能检测仪器。
2. 医疗生化、环境保护、食品化工、农林水产、岩矿分析等专用分析测试仪器。
3. 与各种分析仪器相关的软件、零部件、配件、消耗品等。
4. 天平等实验室计量仪器及辅助设备。

二、技术交流会

1. 国内外先进分析测试仪器的新设计、新技术、新产品介绍。
2. 分析测试仪器在环境保护、医疗保健、临床生化、刑检、商检、食品轻工等方面的应用新方法、新经验交流。

筹备组联系人:

广东省分析测试协会 张汉英先生

地址: 广州市麓苑路 42 号 广州市新技术应用研究所大院 4 号楼 904 室(或 3 号楼 601 室)

邮编: 510095

电话/传真: (020) 83500157 电话: (020) 83489403 手机: 13660789849

广东国际科技贸易展览公司 王国斌先生

地址: 广州市连新路 171 号 广东科学馆 202 室

邮编: 510033

电话: (020) 83549125, 83558312 传真: (020) 83549078

E-mail: analysis@ste.com.cn