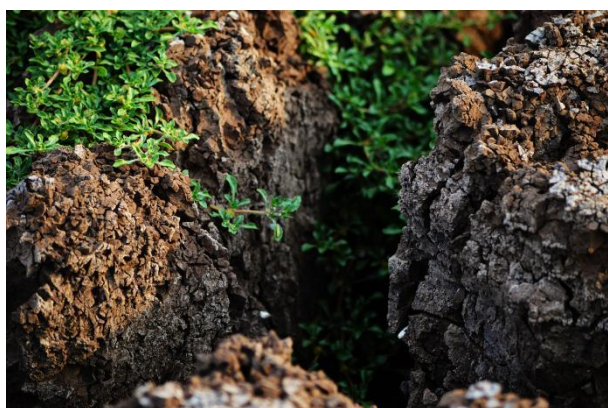


使用 IONTEC Z10 GC-MS 分析土壤和沉积物中拟除虫菊酯类农残

作者 柴美云 邓小辉 上海艾恩质谱仪器有限公司



前言

拟除虫菊酯类是一类广泛用于农林消杀、家居防虫、农产品储运中的人工合成杀虫剂，在土壤与水体环境中半衰期较长，难以自然降解，具有神经毒性、生殖干扰、蓄积性肝肾损伤等高毒性累积损害的特点。拟除虫菊酯类因其结构易发生水解异构、受热易氧化裂解，一直是 GC-MS 分析的难点之一。

根据 HJ 1023-2019 《土壤和沉积物有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》，使用艾恩质谱 Z10 GCMS 对拟除虫菊酯类进行分析，分离度、线性、重现性和检出限都表现优秀。

实验部分

标准品配置

本文所用的标准品如下：

种拟除虫菊酯类，溶剂二氯甲烷，浓度 500 mg/L，品牌安谱瑾世。内标茈-D12、茈-D12，溶剂正己烷：甲苯（2：8），浓度 1000 mg/L，品牌安谱瑾世。

使用正己烷（农残级，品牌国药）逐级将拟除虫菊酯稀释至 1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、8 mg/L 和 10 mg/L 的混合标准溶液。内标浓度均为 5 mg/L。

仪器

Z10 气质联用仪参数设置如下表 1。

表 1. Z10 气质联用仪设置参数

配有自动进样器的 Z10 气相色谱参数	
衬管	直型，4 mm 内径，带玻璃毛
色谱柱	DB-5MS, 30m × 0.25 mm × 0.25 μm
进样口	270°C, 分流 10:1, 进样量 1μL
色谱柱气路	He 载气，恒流模式，1.4mL/min
柱温箱程序	初始温度 40°C，保持 1min，以 30°C/min 的速率升到 130°C，保持 0min，然后以 5°C/min 的速率升到 250°C，保持 0min，再以 10°C/min 的速率升到 280°C，保持 8min
载气设置	吹扫时间 0.6min，吹扫流量 70mL/min； 载气节省时间 3min，节省流量 20mL/min
Z10 质谱参数	
扫描模式	定性 SCAN，定量 SIM，定性定量离子见下表 2
溶剂延迟	4.3min
传输线温度	280°C
离子源温度	230°C
扫描质量	45–550 Da
扫描速率	2000 Da/sec

表 2. 拟除虫菊酯、内标物采集参数

编号	化合物	CAS 号	分子式	保留时间	离子： 定量离子*	分组
1	S-生物烯丙菊酯	28434-00-6	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	19.939	107.1 /*123.0 / 136.0	3
2	茈-D12 (IS)	1719-03-5	C ₁₈ D ₁₂	26.374	236.0 /*240.0	4
3	联苯菊酯	82657-04-3	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	26.563	165.0 / 166.0 /*181.0	4
4	胺菊酯(异构体混合物)	7696-12-0	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄	26.685	123.0 /*164.0	4
5	甲氧菊酯	39515-41-8	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	26.898	97.0 /*181.0 / 265.0	4
6	高效氯氟氰菊酯	91465-08-6	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ N O ₃	28.430	141.0 /*181.0 / 197.0	5
7	氯菊酯(顺反异构 1)	52645-53-1	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	29.646	163.0 / 165.0 /*183.0	6
8	氯菊酯(顺反异构 2)		C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	29.846	163.0 / 165.0 /*183.0	6
9	氯菊酯	52315-07-8	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	30.931	*163.0 / 165.0 / 181.0	7
10	氯菊酯(异构体 1)		C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	31.104	*163.0 / 165.0 /	7

应用简报编号：IT26003-CN

					181.0	
11	氯氰菊酯 (异构体 2)		C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	31.180	*163.0 / 165.0 / 181.0	7
12	氯氰菊酯 (异构体 3)		C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	31.257	*163.0 / 165.0 / 181.0	7
13	茚-D12	1520- 96-3	C ₂₀ D ₁₂	31.627	260.0 /*264.0	8
14	氰戊菊酯 (异构体 1)	51630 -58-1	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	32.441	*125.0 / 167.0 / 225.0	9
15	氰戊菊酯 (异构体 1)		C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	32.855	*125.0 / 167.0 / 225.0	9
16	溴氰菊酯	52918 -63-5	C ₂₂ H ₁₉ Br ₂ NO ₃	34.035	*181.0 / 251.0 / 253.0	1 0

8	氯氰菊酯(顺反异构 2)	1-2-5-8-10	0.997
9	氯氰菊酯	1-2-5-8-10	0.999
10	氯氰菊酯(异构体 1)	1-2-5-8-10	0.994
11	氯氰菊酯 (异构体 2)	1-2-5-8-10	0.994
12	氯氰菊酯 (异构体 3)	1-2-5-8-10	0.994
13	茚-D12	5	ISTD
14	氰戊菊酯(异构体 1)	1-2-5-8-10	0.995
15	氰戊菊酯(异构体 1)	1-2-5-8-10	0.995
16	溴氰菊酯	1-2-5-8-10	0.997

结果与讨论

标准品色谱图

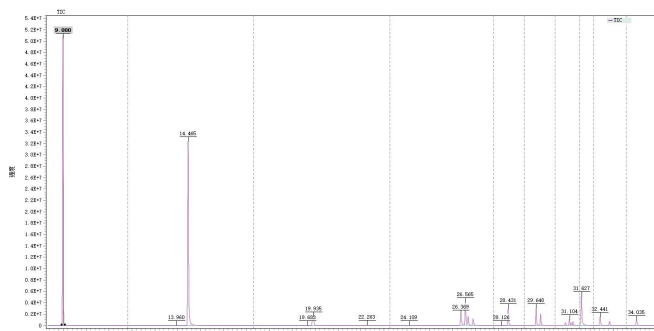


图 1. 拟除虫菊酯 TIC 图

拟除虫菊酯 TIC 图如图 1 所示。

线性

对浓度为 1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L、8 mg/L 和 10 mg/L 的混合标准溶液进行分析，绘制校准曲线。10 种拟除虫菊酯及其同分异构体的相关系数如表 3 所列。所有化合物均在 1 mg/L - 10 mg/L 内表现出良好的线性，所有化合物的判定系数 $R^2 \geq 0.994$ 。

表 3. 拟除虫菊酯线性

序号	化合物	浓度曲线范围 (ppm)	R ²
1	S-生物烯丙菊酯	1-2-5-8-10	0.996
2	茚-D12 (IS)	5	ISTD
3	联苯菊酯	1-2-5-8-10	0.995
4	胺菊酯(异构体混合物)	1-2-5-8-10	0.996
5	甲氰菊酯	1-2-5-8-10	0.994
6	高效氯氟氰菊酯	1-2-5-8-10	0.996
7	氯菊酯(顺反异构 1)	1-2-5-8-10	0.997

重现性

分别取 1mg/L、5mg/L 和 10mg/L 的拟除虫菊酯进行重现性测试。拟除虫菊酯峰面积及保留时间 RSD 见表 4。

其中，1mg/L 连续 8 针峰面积 RSD 均小于 8%；5mg/L 连续 8 针峰面积 RSD，除胺菊酯为 2.006%外，其余化合物均小于 2%。10mg/L 连续 8 针峰面积 RSD，除 S-生物烯丙菊酯和氯氰菊酯(异构体 2)分别为 2.063%和 2.051%外，其余化合物 RSD 也均小于 2%。1mg/L 和 10mg/L 连续 8 针保留时间 $RSD \leq 0.01\%$ ，5mg/L 连续 8 针保留时间 RSD 均小于 0.07%。

表 4. 拟除虫菊酯重现性

化合物	峰面积 RSD, % (n=8)			保留时间 RSD, % (n=8)		
	1mg/L	5mg/L	10mg/L	1mg/L	5mg/L	10mg/L
S-生物烯丙菊酯	3.154	1.915	2.063	0.009	0.070	0.008
茚-D12 (IS)	0.000	0.000	0.000	0.006	0.012	0.010
联苯菊酯	2.056	1.680	1.270	0.007	0.010	0.008
胺菊酯(异构体混合物)	2.728	2.006	1.139	0.005	0.011	0.009
甲氰菊酯	2.696	1.530	0.707	0.006	0.010	0.009
高效氯氟氰菊酯	3.560	1.714	1.266	0.005	0.010	0.007
氯菊酯(顺反异构 1)	1.801	1.636	0.699	0.006	0.008	0.006
氯菊酯(顺反异构 2)	2.270	1.606	0.809	0.007	0.007	0.005
氯氰菊酯	5.502	0.821	1.666	0.006	0.008	0.007
氯氰菊酯(异构体 1)	6.192	1.068	1.489	0.009	0.008	0.006
氯氰菊酯(异构体 2)	7.947	1.747	2.051	0.007	0.007	0.007
氯氰菊酯(异构体 3)	6.471	1.289	1.243	0.007	0.007	0.008
氰戊菊酯(异构体 1)	5.275	0.600	1.518	0.008	0.009	0.009
氰戊菊酯(异构体 1)	3.648	1.039	1.282	0.007	0.009	0.009
溴氰菊酯	3.656	0.970	1.818	0.007	0.012	0.009

检出限

本文采用浓度为 1 mg/L 的拟除虫菊酯混合标准溶液作为 检出限 IDL 测试溶液，进行 8 次连续测试。在自由度 $n=7$ 、 $\alpha=0.01$ （置信区间为 99%）时，计算得到拟除虫菊酯的检出限 IDL 和测定下限 IQL。表 5 为拟除虫菊酯检出限、测定下限与 HJ 1023-2019 标准要求比对。如表 5 所示，所有拟除虫菊酯类化合物的检出限和测定下限均远低于 HJ 1023-2019《土壤和沉积物有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》标准要求。

表 5. 拟除虫菊酯检出限、测定下限与 HJ 1023-2019 标准要求比对

化合物	IDL, ppm	IQL, ppm	HJ1023-2019 检出限	HJ1023-2019 测定下限
S-生物烯丙菊酯	0.095	0.284	0.2	0.8
联苯菊酯	0.062	0.185	0.2	0.8
胺菊酯(异构体混合物)	0.082	0.245	0.2	0.8
甲氰菊酯	0.081	0.243	0.2	0.8
高效氯氟氰菊酯	0.107	0.320	0.2	0.8
氯菊酯(顺反异构 1)	0.054	0.162	0.2	0.8
氯菊酯(顺反异构 2)	0.068	0.204	0.2	0.8
氯氰菊酯	0.165	0.495	0.5	2
氯氰菊酯(异构体 1)	0.186	0.557	0.5	2
氯氰菊酯(异构体 2)	0.238	0.715	0.5	2
氯氰菊酯(异构体 3)	0.194	0.582	0.5	2
氰戊菊酯(异构体 1)	0.158	0.474	0.4	1.6
氰戊菊酯(异构体 1)	0.109	0.328	0.4	1.6
溴氰菊酯	0.110	0.329	0.8	3.2

同分异构体比例核查

根据 AOAC (Official Methods of Analysis) 2007 标准要求，对顺式 / 反式氯菊酯混标进行同分异构体比例核查。连续进样 24 针，根据二者比例判断气相进样口内是否发生热异构化反应。如果其中一种异构体被选择性吸附，顺反峰面积比例将发生偏移。图 2 为连续 24 针顺式 / 反式氯菊酯同分异构体比例图，结果表明二者比例稳定在 1.5-1.6 之间，符合 AOAC 2027 标准要求。

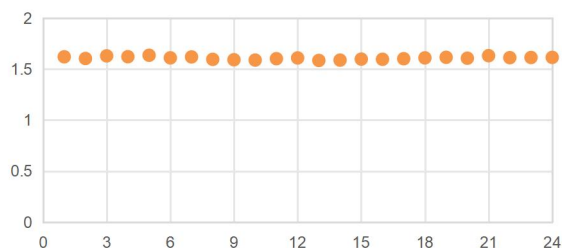


图 2. 连续 24 针顺式 / 反式氯菊酯同分异构体比例图

结论

使用艾恩在 Z10 GCMS 分析土壤和沉积物中的拟除虫菊酯，结果表明，Z10 GCMS 具有良好的线性和重复性，所有化合物的 R^2 均大于 0.994，5mg/L 连续 8 针峰面积 RSD，除胺菊酯为 2.006%外，其余化合物均小于 2%。所有化合物的检出限和测定下限均远低于 HJ 1023-2019 标准要求。

参考文献

1. HJ 1023-2019《土壤和沉积物有机磷类和拟除虫菊酯类等 47 种农药的测定 气相色谱-质谱法》
2. AOAC INTERNATIONAL. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL [M]. 22nd ed. Rockville: AOAC INTERNATIONAL, 2023: Official Method 2007.01.