

白酒中氨基甲酸甲酯农药残留量的 GC/MS 测定方法研究

李艳清, 谭文渊, 王 蓉, 袁 东, 王海容

(四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

摘 要: 建立了气相色谱-质谱法测定白酒中氨基甲酸甲酯农药残留的分析方法。探讨了白酒样品前处理条件的优化与选择, 酒样用 Florisil 萃取柱净化和环己烷+乙酸乙酯(1+1)洗脱后, 采用选择离子监测模式下的 GC-EI/MS 分析。当酒样的加标浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 时, 加标回收率为 78.7%~86.2%, 相对标准偏差小于 8.2%。本方法中氨基甲酸甲酯的检测限为 12.5 $\mu\text{g/L}$, 线性范围为 0.02~2.0 $\mu\text{g/mL}$, 样品中氨基甲酸甲酯的最小检出浓度为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。在检测的 6 种白酒中, 有 2 种检出氨基甲酸甲酯, 含量分别为 1.8 $\mu\text{g/L}$ 、28.9 $\mu\text{g/L}$, 其余酒样未检出。此分析方法可用于白酒样品中痕量农药残留的分析。

关键词: 白酒; 气相色谱/质谱; 氨基甲酸甲酯; 农药残留量

中图分类号: O657.63; TS262.3

文献标识码: A **文章编号:** 1001-9286(2008)06-0106-03

Study on the Determination of Methyl Carbamate Pesticide Residue in Liquor by GC/MS

LI Yan-qing, TAN Wen-yuan, WANG Rong, YUAN Dong and WANG Hai-rong

(Material and Chemical Engineering Dept., Sichuan University of Science & Engineering, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract: A method for the determination of methyl carbamate pesticide residue in liquor was established by GC-MS. After the optimization of different parameters such as the extraction solvent, liquor samples was cleaned up on a Florisil column by an elution of mixture of cyclohexane and ethyl acetate(1+1), and analyzed by gas chromatography-electron ionization mass spectrometry (GC-EI/MS) in the selected ion monitoring mode (SIM). Recovery studies were performed at 20, 50 and 100 $\mu\text{g/L}$ fortification levels for methyl carbamate, and the recoveries ranged from 78.7 % to 86.2 % with relative standard deviations between 7.6 % and 8.2 %. The limit of detection was 12.5 $\mu\text{g/L}$. The developed method was linear in the range of 0.02~2.0 $\mu\text{g/mL}$. The least detection concentration of methyl carbamate was 0.25 $\mu\text{g/L}$. Methyl carbamate was found in 2 liquor samples. The content was 1.8 $\mu\text{g/L}$ and 28.9 $\mu\text{g/L}$. Such a method has been successfully applied in the determination of pesticide residues in several liquor samples.

Key words: liquor; GC/MS; methyl carbamate; pesticide residue

氨基甲酸甲酯(简称 MC), 是一种发酵中的天然副产物, 已经在发酵酒的饮料中检测出来。它是一种致癌物质, 能诱发良性或恶性肿瘤, 特别是肺癌与肝癌^[1]。因此, 有必要建立一个快速、灵敏、可靠的测定白酒中 MC 的方法。

气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)既具有气相色谱的高分离性能, 又具备质谱鉴定化合物结构的特点, 抗干扰性能强, 可达到同时定性、定量的检测目的, 多用于农药代谢物、降解物和农药残留、特别是农药残留的检测^[2~9]。目前, 尚未见 GC/MS 法检测白酒中氨基甲酸甲酯农药残留的相关报道。

本文建立了固相萃取结合 GC/MS 测定白酒中氨基

甲酸甲酯农药残留的分析方法, 对方法的检出限、线性、样品加标回收率及精密度进行了研究, 取得了较为满意的结果。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

氨基甲酸甲酯 (Methyl Carbamate): 农药标准品 (New Jersey, USA), 99 %。

氨基甲酸甲酯标准储备液: 准确称取氨基甲酸甲酯 25.0 mg, 置于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至刻度, 制成 1.0 mg/mL 的标准储备液, 放入冰箱中冷藏。

氨基甲酸甲酯标准使用液: 取 1.0 mg/mL 的氨基

基金项目: 四川省科技厅项目资助 NO.05JY029-66)。

收稿日期: 2008-03-24

作者简介: 李艳清(1982-), 女, 天津人, 助教, 硕士, 主要从事分析检测方法的研究。

甲酸甲酯标准储备液, 用甲醇稀释成 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的使用液。

甲醇: 为高效液相色谱级, 成都市科龙化工试剂厂。

二氯甲烷、正己烷、丙酮、环己烷、乙酸乙酯均为分析纯。

实验用水为实验室自制重蒸水。

白酒样品(市场购买)。

1.2 主要仪器及设备

Agilent 6890N GC- 5975B inert XL MSD 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司), Agilent 7683B Series 自动进样器;

Agilent Florisil 固相萃取柱: 100 mg/mL (美国安捷伦公司);

ASE-12 固相萃取装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);

MTN-2800D 氮吹浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);

Mettler AB265-S 型电子分析天平。

1.3 色谱及质谱条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane 弹性石英毛细管柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm ID $\times$ 0.25 μm 膜厚);

进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 升温程序: 初温为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 260 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min;

载气为高纯氦气(99.999%), 流速 1.0 mL/min, 不分流进样, 进样量 1.0 μL 。

1.3.2 质谱条件

电离方式: 电子轰击离子源(EI), 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量 70 eV, 色谱-质谱接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, EM 电压 1000 V, MS 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

全扫描(Scan)测定方式的扫描范围(m/z): 30~300 离子峰, 选择离子监测模式(SIM)监测离子: 75、59、44 离子峰, 定量离子: 75 离子峰, 溶剂延迟: 2 min。

1.4 样品前处理

用 3 $\times$ 1 mL 环己烷+乙酸乙酯(1+1)淋洗 Florisil 固相萃取小柱, 加 3 $\times$ 1 mL 甲醇使萃取小柱在低真空下活化, 再用 3 $\times$ 1 mL 纯水平衡柱子。上 100 mL 酒样, 连续的通过固相萃取柱, 调节负压调节旋钮, 不要超过 -20 Hg, 以确保玻璃真空仓不至损坏。待酒样全部抽完, 用 3 $\times$ 1 mL 正己烷洗涤, 除去杂质, 然后在真空下继续抽气干燥 20 min。最后用 3 $\times$ 1 mL 环己烷+乙酸乙酯(1+1)和 1 mL 甲醇洗脱小柱, 收集洗脱液。将洗脱液在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮气吹至近干, 然后用甲醇定容至 2 mL, 待 GC/MS 分析。

2 结果与分析

2.1 定性及定量离子的选择

氨基甲酸甲酯的分子离子峰为 75, 离子碎片 59 为

氨基甲酸甲酯分子失去 1 个氨基(16)后所得到的碎片, 44 为氨基甲酸甲酯分子失去 1 个甲氧基(31)后所得到的碎片, 同样具有一定的选择性。本方法选择 44、59、75 离子峰 3 个离子碎片进行样品检测, 根据保留时间和离子间强度的比例进行定性、定量分析。氨基甲酸甲酯标准总离子流图及质谱图见图 1 和图 2。

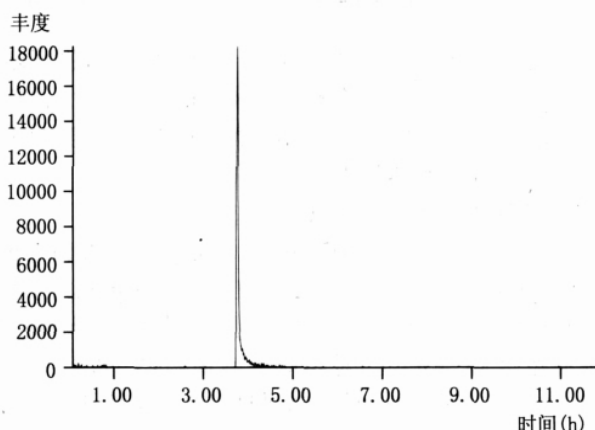


图 1 选择离子检测下氨基甲酸甲酯标准总离子流图

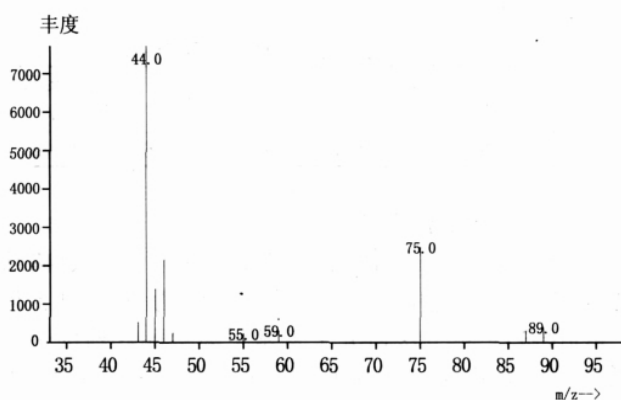


图 2 氨基甲酸甲酯质谱图

2.2 样品前处理条件的选择与优化

2.2.1 样品处理方法

本研究用 Florisil 柱进行固相萃取净化样品, 提高了样品的净化效果, 从而提高了检测的灵敏度, 降低了方法的检出限。选用环己烷+乙酸乙酯(1+1)作为洗脱溶剂, 为提高洗脱强度, 最后再用少量甲醇洗脱, 甲醇的用量不宜过多, 以免使洗脱下来的杂质增多。收集洗脱液, 将洗脱液在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮吹仪吹至近干。此种前处理方法的净化效果较好, 且回收率也能符合要求。

2.2.2 洗脱溶剂的选择和用量

本文选用 Florisil 固相萃取柱提取、净化样品, 对洗脱剂及用量进行了考察。通过对二氯甲烷+正己烷(1+1)、正己烷+丙酮(80+20)、环己烷+乙酸乙酯(1+1)等洗脱溶剂分别淋洗负载有 50 $\mu\text{g/mL}$ 的氨基甲酸甲酯标准溶液的 Florisil 萃取柱, 收集馏分进行 GC/MS 分析, 考察回收率与净化效果, 见表 1。本方法选择了环己烷+乙酸乙酯(1+1)为洗脱溶剂。

表 1 不同洗脱溶剂对氨基甲酸甲酯标准溶液的洗脱结果

洗脱溶剂	洗脱后测定浓度 (μg/mL)			回收率 (%)			平均回收率 (%)
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	
二氯甲烷+正己烷(1+1)	40.6	37.9	42.1	81.2	75.8	84.2	80.4
正己烷+丙酮(80+20)	34.7	38.3	35.5	69.4	76.6	71.0	72.3
环己烷+乙酸乙酯(1+1)	39.8	43.9	41.6	79.6	87.8	83.2	83.5

通过对洗脱剂用量的考察,结果发现,回收率随洗脱体积增加而增大,当体积达到 3 mL 时,几乎保持不变。故考虑到样品处理的回收率及实验成本,实验确定了 SPE 最佳洗脱体积为 3 mL。

2.3 标准曲线和相关系数

分别配制浓度为 0.02 μg/mL、0.05 μg/mL、0.1 μg/mL、0.2 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL 和 2.0 μg/mL 的氨基甲酸甲酯标准溶液,按 1.3 所列实验条件进行测定,以标样浓度(X, μg/mL)对相应的峰面积(Y)进行线性回归,考察仪器的线性范围,结果见表 2。氨基甲酸甲酯在 0.02~2.0 μg/mL 浓度范围内,标准曲线的相关系数很好,说明本测定方法可对氨基甲酸甲酯农药进行准确性、定量分析。

表 2 方法的线性范围、线性方程和相关系数

农药	线性范围 (μg/mL)	线性方程	相关系数 (r)
氨基甲酸甲酯	0.02~2.0	$Y=7E+06X+71736$	0.9923

2.4 方法的最低检出限

最低检出限(LOD)是在色谱图上可以清楚确认的分析目的物色谱峰的下限,通常为噪音的 3 倍(SIG/N=3)。本方法研究了氨基甲酸甲酯农药的最低检出限以及样品中氨基甲酸甲酯的最小检出浓度,见表 3。

表 3 农药标样的保留时间、特征离子及最小检出浓度

农药名称	保留时间 (min)	定性离子	定量离子	最小检出浓度 (μg/L)
氨基甲酸甲酯	3.816	44、59、75	75	0.25

2.5 方法的回收率和精密度

对此方法进行高、中、低 3 种不同浓度水平下的加标回收实验。在未检出氨基甲酸甲酯的酒样中分别添加浓度为 20.0 μg/L、50.0 μg/L 和 100.0 μg/L 的标准溶液,采用固相萃取处理酒样,按 1.3 所列的实验条件进行测定,计算氨基甲酸甲酯在 3 种不同添加水平下的回收率,每种水平平行测定 7 次,得出氨基甲酸甲酯的平均回收率及相对标准偏差,结果见表 4。方法的平均回收率为 78.7%~86.2%,相对标准偏差为 7.6%~8.2%。

2.6 实际样品的测定

按照 1.3 所列的实验条件,分别对 6 种市售白酒进行氨基甲酸甲酯农药的分析,采用固相萃取处理酒样,每种酒样平行测定 6 次取平均。实验结果,有 2 种酒样

检出氨基甲酸甲酯,其含量分别为 1.8 μg/L 和 28.9 μg/L,其余酒样未检出。

3 结论

本研究建立了白酒中氨基甲酸甲酯农药残留量的 GC/MS 分析方法。采用固相萃取提取白酒中的氨基甲酸甲酯,比较了 3 种不同洗脱溶剂的净化效果,分析方法的线性范围、检测限、平均加标回收率和 RSD 等指标均能满足白酒中痕量农药残留的分析要求。样品中氨基甲酸甲酯的最小检出浓度为 0.25 μg/L。在检测的 6 种白酒中,有 2 种检出氨基甲酸甲酯,含量分别为 1.8 μg/L、28.9 μg/L,其余酒样未被检出。此分析方法快速、准确、灵敏度高,能够满足测定要求,可用于白酒中氨基甲酸甲酯农药残留的检测。

表 4 方法的加标回收率和精密度

项目	MC 添加浓度(μg/L)			
	20	50	100	
MC 回收率(%)	(1)	71.7	74.4	82.7
	(2)	78.6	83.8	96.6
	(3)	84.9	80.9	79.4
	(4)	88.9	96.5	93.8
	(5)	70.4	90.3	75.4
	(6)	86.9	85.6	89.1
	(7)	69.8	79.7	86.7
平均回收率(%)	78.7	84.5	86.2	
RSD(%)	8.2	7.3	7.6	

参考文献:

- [1] 詹沛鑫.发酵制品中氨基甲酸甲酯与乙酯的色谱测定法[J].发酵科技通讯,1994,23(4):25-28.
- [2] 易盛国,张义蓉,韩梅,等.蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯农药残留 GC-MS-SIM 分析[J].化学研究与应用,2005,17(1):117-118.
- [3] 胡小钟,储晓刚,余建新,等.气相色谱-质谱法快速筛选浓缩果汁中 105 种农药残留量[J].分析测试学报,2003,22(6):26-31.
- [4] 高玲,杨元,王炼,等.气相色谱-质谱法同时测定水中 7 种氨基甲酸酯类杀虫剂[J].中国卫生检验杂志,2005,15(6):713-714.
- [5] 王利平,刘杨岷,袁身淑.固相微萃取气质联用分析黄酒中的氨基甲酸乙酯[J].江苏食品与发酵,2003,(4):3-6.
- [6] 吴平谷,陈正冬.固相萃取结合 GC/MS 法测定酒中氨基甲酸乙酯[J].卫生研究,2004,33(5):627-628.
- [7] 贾薇,王磊石,赵雷,等.气相色谱-质谱法同时检测七种氨基甲酸酯类杀虫剂[J].中国卫生检验杂志,2003,13(2):205-206.
- [8] 李云飞,彭云霞,张承聪.气相色谱-质谱联用仪测定果蔬中 12 种农药残留量[J].云南大学学报(自然科学版),2004,26(增刊):176-180.
- [9] 万益群,陈宗保.土壤中多种有机磷及氨基甲酸酯类农药残留量的气相色谱-质谱法测定[J].分析科学学报,2006,22(5):551-554.