

蔬菜中有机磷加标检测

朱辉, 黄保

(广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530)

摘要: 使用 OPSI-HESI 源对有机磷混标溶液进行测试, 10 $\mu\text{g/L}$ 有机磷混标溶液中各目标峰 (氧乐果、乐果、杀扑磷、三唑磷、马拉硫磷、伏杀硫磷) 的信噪比都大于 10, 已能满足质谱的定量要求 ($S/N > 10$), 用配制的有机磷混标水溶液在菜叶表面制作样品浓度为 10 $\mu\text{g/kg}$ 的生菜加标, 有机磷混标中 (氧乐果、乐果、杀扑磷、三唑磷、马拉硫磷、伏杀硫磷) 的各目标峰信噪比都大于 5, 已满足质谱的定性要求 ($S/N > 3$)。

关键词: 有机磷; 加标

配制有机磷混标溶液 (含毒死蜱、敌敌畏、伏杀硫磷、敌百虫、乐果、三唑磷、氧乐果、杀扑磷和马拉硫磷) 在 OPSI-TOF 条件下对有机磷样品加标进行考察, 评估是否能达到 10 $\mu\text{g/kg}$ 的有机磷农药残留量的测试标准。

1 测试条件

1.1 实验样品

采用的标品有机磷标准品, 其特征离子峰信息如下表所示:

表 1 有机磷标准品特征离子峰信息

序号	样品	分子式	检测离子(\pm)	主特征峰(m/z)
1	氧乐果	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{PS}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$; $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $[\text{M}-\text{CH}_5\text{N}+\text{H}]^+$	214.03027; 236.01224; 182.98807
2	乐果	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$; $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $[\text{M}-\text{CH}_5\text{N}+\text{H}]^+$	230.00743; 251.98940; 198.96523
3	杀扑磷	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_3$	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	324.95163
4	三唑磷	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$; $[\text{M}+\text{Na}]^+$; $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{PS}+\text{H}]^+$	314.07280; 336.05477; 162.06672

5	马拉 硫磷	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$; $[M-C_8H_{12}O_4S+H]^+$	331.04386; 353.02584; 126.99825
6	伏杀 硫磷	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$	367.99466; 389.97664
7	毒死 蜱	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$	349.93408; 371.91605
8	敌敌 畏	$C_4H_7Cl_2O_4P$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$	220.95370; 242.93567
9	敌百 虫	$C_4H_8Cl_3O_4P$	$[M+H]^+$; $[M+Na]^+$	256.93037; 278.91235

用于加标的阴性样品：生菜，从火村菜市场采购。

1.2 实验仪器

OPSI-TOF-9(L); 液相色谱泵：EX-1700s-HPLC;

1.3 实验条件

- 1) 泵流速：100ul/min；流动相：甲醇
- 2) 电离模式：ESI+，电压：4000V
- 3) 雾化气气压：0.35MPa
- 4) 进样口温度：240°C

2 实验方法

2.1 有机磷标准溶液的配制

- 1) 1mg/L 有机磷混标水溶液

从10mg/L 有机磷混标溶液中移取 200μL 到 2mL 容量瓶中，用水定容到刻度。

- 2) 100μg/L 有机磷混标水溶液

从10mg/L 有机磷混标溶液中移取 20μL 到 2mL 容量瓶中，用水定容到刻度。

- 3) 10μg/L 有机磷混标水溶液

从100μg/L 有机磷水溶液中移取 200μL 到 2mL 容量瓶中，用水定容到刻度。

2.2 生菜样品加标处理过程

将生菜菜叶剪成方形小块形状。称取约 0.5g，利用配制的有机磷混标水溶液在菜叶表面分别制作各个浓度的样品加标（样品浓度为 10μg/kg、20μg/kg、50μg/kg 和 100μg/kg），然后

在其表面涂布均匀，放置晾干，各浓度都做平行样，同时做两个样品空白，待 8 小时后利用 OPSI 进行测试，见图 1。

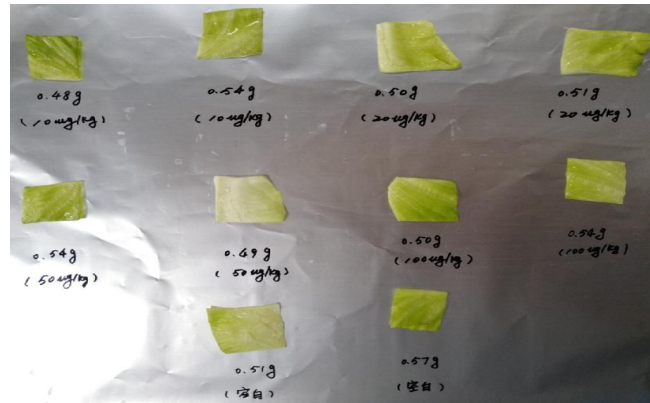


图 1 生菜菜叶中有机磷混标水溶液加标

2.3 具体操作方法

- 1) 将浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 的有机磷混标水溶液用 OPSI-HESI 离子源进行检测，每次进样量约为 8 μL ，记录实验数据和结果。
- 2) 将各个浓度生菜菜叶上加标样品用 OPSI-HESI 离子源进行检测，记录实验数据和结果。

3 实验结果

3.1 100 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 有机磷混标溶液的实验结果

分别取进样量为 8 μL 的 100 $\mu\text{g/L}$ 有机磷混标溶液和 10 $\mu\text{g/L}$ 有机磷混标溶液进行 OPSI-HESI 检测，其中 100 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 有机磷混标溶液各目标物的质谱图见图 2。通过提取各目标物的特征离子峰（MIC 图）见图 3。将浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 的有机磷混标溶液中各目标物主要特征离子峰响应和对应位置空白噪音的计算结果，见图四和表三，它们的信噪比都大于 10，已满足质谱的定量要求（ $S/N > 10$ ）。

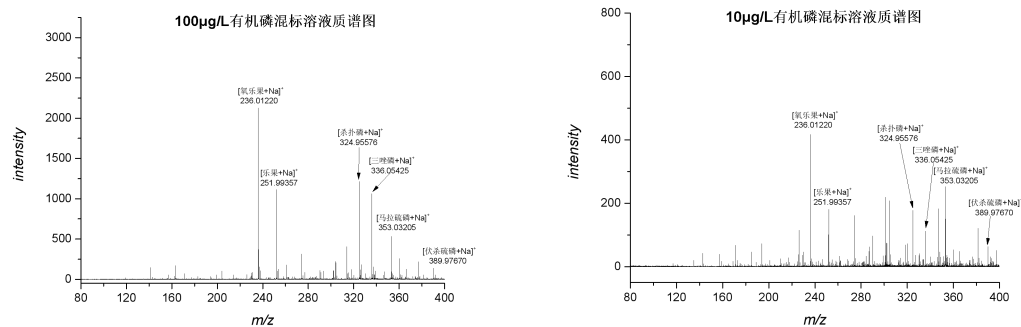


图 2 100 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 有机磷混标溶液质谱图

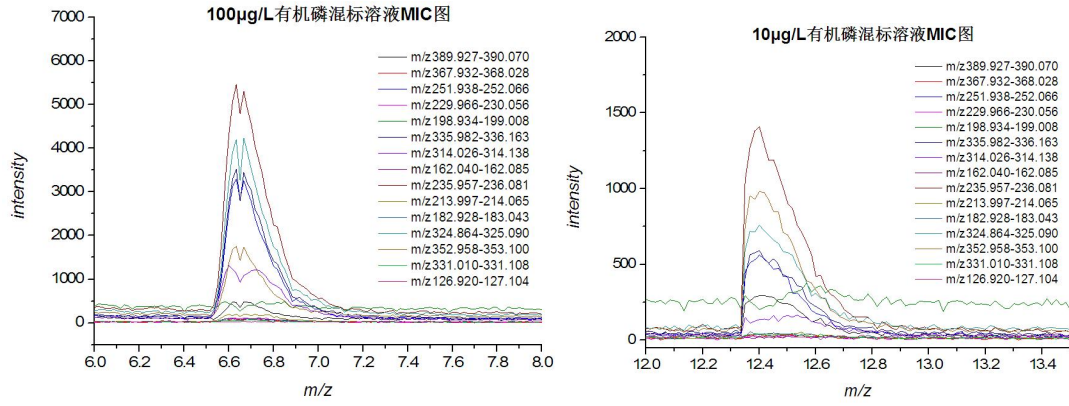


图3 100µg/L 和 10µg/L 有机磷混标溶液 MIC 图

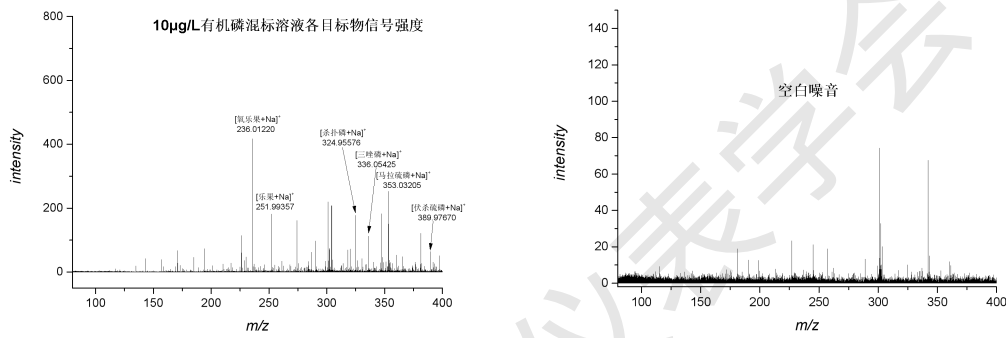


图4 10µg/L 有机磷混标溶液信噪比

表2 10µg/L 有机磷混标溶液主要特征离子峰信噪比信息

标品	主要特征离子峰	响应值 (峰高) S	空白噪音 N	信噪比 S/N
氧乐果	236.01224	450	4	112.5
乐果	251.98940	160	3	53.3
杀扑磷	324.95163	180	5	36
三唑磷	336.05477	130	4	32.5
马拉硫磷	353.02584	240	6	40
伏杀硫磷	389.97664	80	4	20
毒死蜱	371.91605	/	/	标物已过期
敌敌畏	242.93567	/	/	标物已过期
敌百虫	278.91235	/	/	标物已过期

3.2 有机磷混标溶液制备的 10µg/kg 的生菜加标实验结果

将加标浓度为 10µg/kg 有机磷混标生菜样品置于 OPSI 源采样端进行采集检测，通过扣

除生菜空白背景后观察有机磷混标溶液样品加标其中 80amu 到 400amu 之间的质谱图和结合其特征离子峰 MIC 图, 见图 5, 可以判断出用有机磷混标溶液制备的样品加标浓度为 10 μ g/kg 的生菜中检出有机磷各目标物的残留。各目标物主要特征离子峰的信号强度、噪音和信噪比计算结果, 见图 5 到图 10 以及表三。

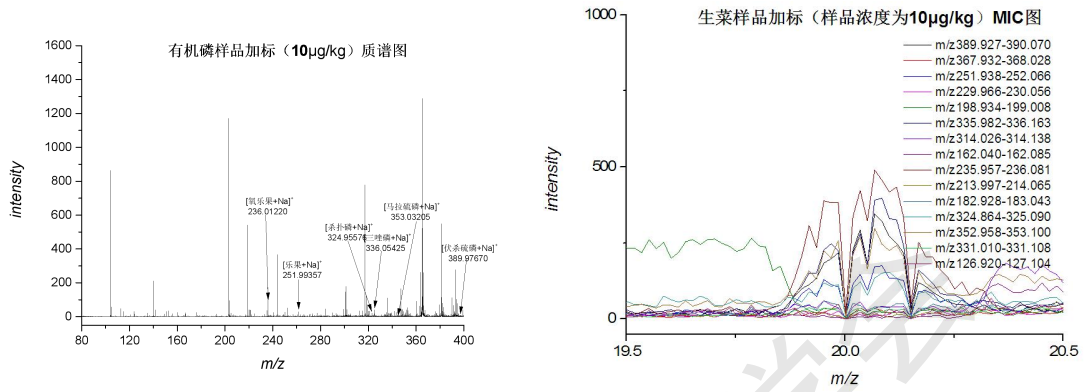


图 4 有机磷样品加标 (10 μ g/kg) 质谱图和 MIC 图

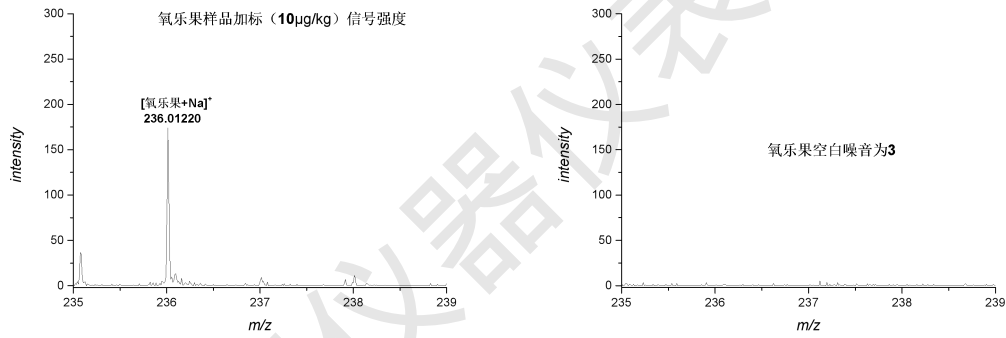


图 5 氧化乐果样品加标 (10 μ g/kg) 信噪比

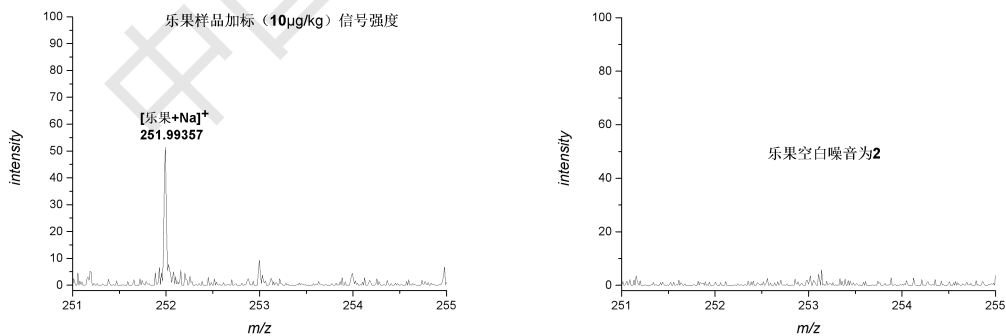


图 6 乐果样品加标 (10 μ g/kg) 信噪比

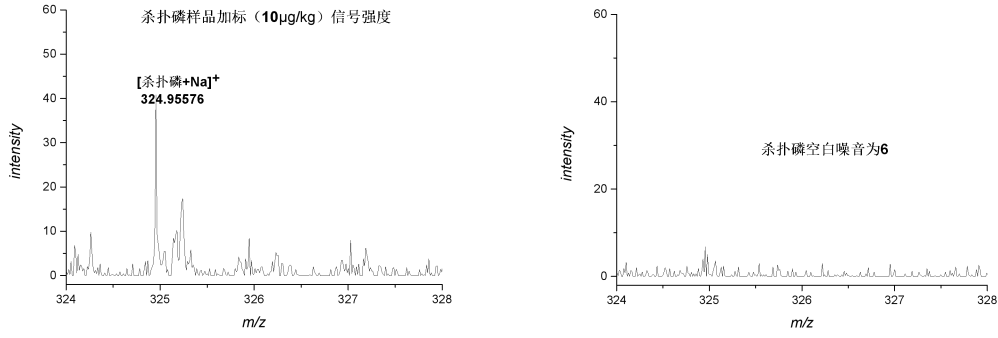


图7 杀扑磷样品加标 (10µg/kg) 信噪比

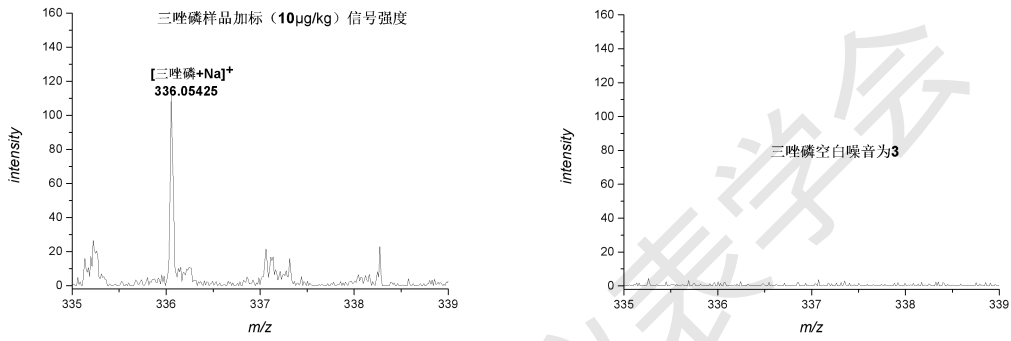


图8 三唑磷样品加标 (10µg/kg) 信噪比

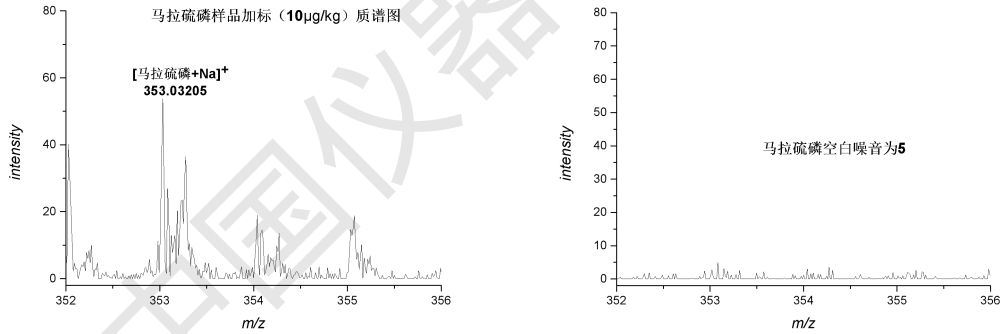


图9 马拉硫磷样品加标 (10µg/kg) 信噪比

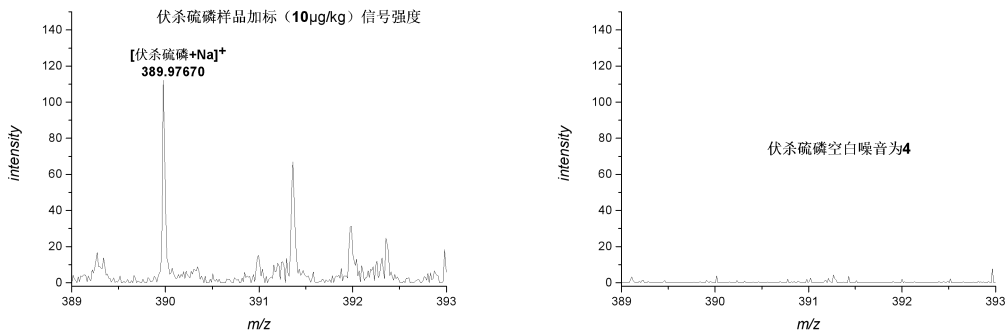


图10 伏杀硫磷样品加标 (10µg/kg) 信噪比

表 3 有机磷混标溶液在生菜样品加标 (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 主要特征离子峰信噪比信息

标品	主要特征离子峰	响应值 (峰高) S	空白噪音 N	信噪比 S/N
氧乐果	236.01224	176	3	58.7
乐果	251.98940	52	2	26
杀扑磷	324.95163	42	6	7
三唑磷	336.05477	114	3	38
马拉硫磷	353.02584	55	5	11
伏杀硫磷	389.97664	112	4	28
毒死蜱	371.91605	/	/	标物已过期
敌敌畏	242.93567	/	/	标物已过期
敌百虫	278.91235	/	/	标物已过期

4 测试结论

- 1) 通过用 OPSI-HESI 源对有机磷混标溶液进行测试, 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 有机磷混标溶液中各目标峰 (氧乐果、乐果、杀扑磷、三唑磷、马拉硫磷、伏杀硫磷) 的信噪比都大于 10, 已能满足质谱的定量要求 ($S/N > 10$), 其中因毒死蜱、敌敌畏和敌百虫的标物已过期导致这三者都未能检出。
- 2) 用配制的有机磷混标水溶液在菜叶表面制作样品浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的生菜加标, 有机磷混标中 (氧乐果、乐果、杀扑磷、三唑磷、马拉硫磷、伏杀硫磷) 的各目标峰信噪比都大于 5, 已满足质谱的定性要求 ($S/N > 3$), 其中因毒死蜱、敌敌畏和敌百虫的标物已过期导致这三者都未能检出。