

# GCMS 法测定茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量

## GCMS-492

**摘要：**本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量的检测方法。样品粉碎后经溶剂提取、使用 QuEChERS 净化法处理、溶液浓缩后上机测试。实验结果表明：在 0.02-1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内，9 种有机杂环类农药组分线性相关系数均在 0.995 以上，检出限在 0.09-3.05  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间。取浓度为 0.04  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液，连续进样 6 次，峰面积相对标准偏差小于 5%，重复性良好。在空白样品中进行 0.02 和 0.1  $\text{mg}/\text{kg}$  两个不同浓度加标实验，回收率在 70%-115% 之间。本方法适用于茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量的测定。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 杂环类农药 茶叶

### 技术特点：

- ❖ 使用 QuEChERS 前处理方法，样品处理方便快捷。
- ❖ 检出限达  $\mu\text{g}/\text{L}$  数量级，可满足茶叶中 9 种杂环类农药的高灵敏度检测。

杂环类农药 (heterocyclic pesticides) 是指具有杀虫、除草、除菌效果的、成环碳链中含有 O、S、N 等杂原子的有机化合物，一般为五元环或六元环结构。常见的杂环类农药包括吡啶类、咪唑类、三嗪类等，多为广谱杀虫剂或杀虫剂，被广泛用于作物、茶树、果树等。部分农药如莠去津具有较强的毒性和致癌特性，已被世界卫生组织列入 3 类致癌清单。因此，

开发出针对此类农药残留量的检测方法十分有必要。

本文参考 GB 23200.26-2016《食品安全国家标准 茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量的检测方法》，使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量的检测方法。该方法使用 QuEChERS 前处理，方便快捷，灵敏度高，可供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱 温 程 序：70 $^{\circ}\text{C}$  (2 min) $_8^{\circ}\text{C}/\text{min}_180^{\circ}\text{C}_3^{\circ}\text{C}/\text{min}_280^{\circ}\text{C}$  (8 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接 口 温 度：280 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量：0.6 mL/min

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

进 样 方 式：不分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.5 kV

进 样 量：1  $\mu\text{L}$

采 集 方 式：SIM，化合物信息见表 1

离子化方式：EI

### 1.3 样品前处理

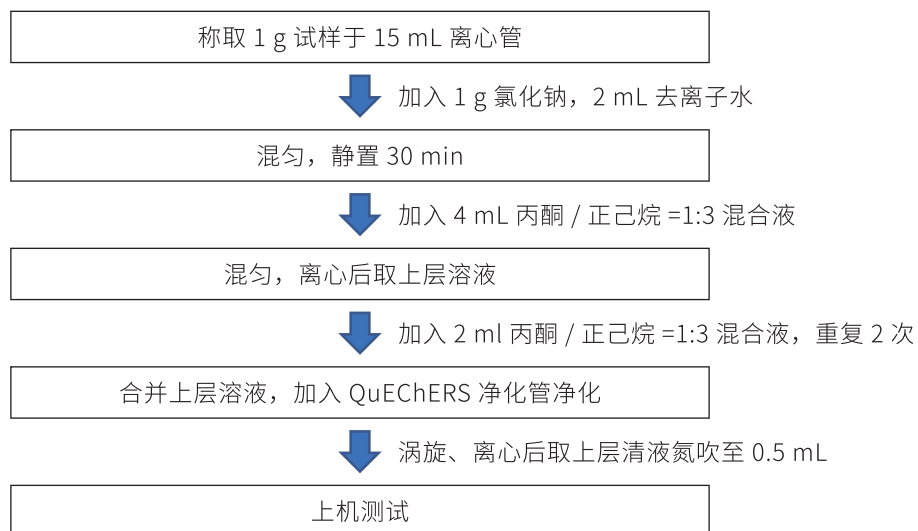


图 1 样品前处理流程图

注：QuEChERS 净化管材料：400 mg PSA，400 mg C18，200 mg GC-e，1200 mg MgSO<sub>4</sub>。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

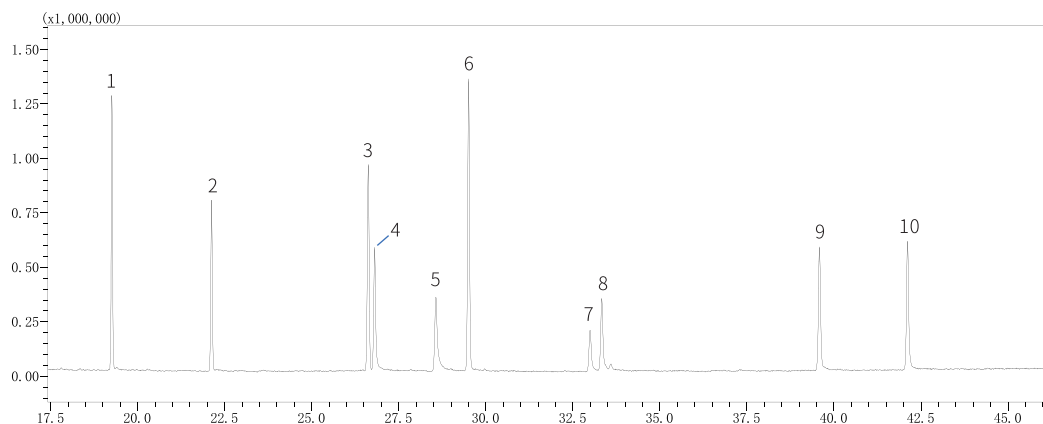


图 2 9 种杂环类农药标准溶液色谱图 (10 μg/mL)

表 1 9 种杂环类农药组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	莠去津	Atrazine	1912-24-9	19.756	200	173,215,187
2	乙烯菌核利	Vinclozoline	50471-44-8	22.592	212	187,198,285
3	腐霉利	Procymidone	32809-16-8	27.199	96	255,285,283
4	氟菌唑	Triflumizole	68694-11-1	27.365	278	219,248,287
5	抑霉唑	Imazalil	35554-44-0	29.265	173	215,240,296
6	噻嗪酮	Buprofezin	69327-76-0	30.054	105	172,175,305
7	丙环唑 -1	Propiconazole-1	60207-90-1	33.625	173	259,191,261
8	丙环唑 -2	Propiconazole-2	60207-90-1	33.915	173	259,191,261
9	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	60168-88-9	40.338	139	219,251,330
10	吡螨灵	Pyridaben	96489-71-3	42.803	147	117,364,309

## 2.2 标准曲线

使用正己烷为溶剂，配制浓度分别为 0.02、0.04、0.1、0.2、0.5、1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准工作溶液。以各化合物的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，各化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液数据，以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的仪器检出限，检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

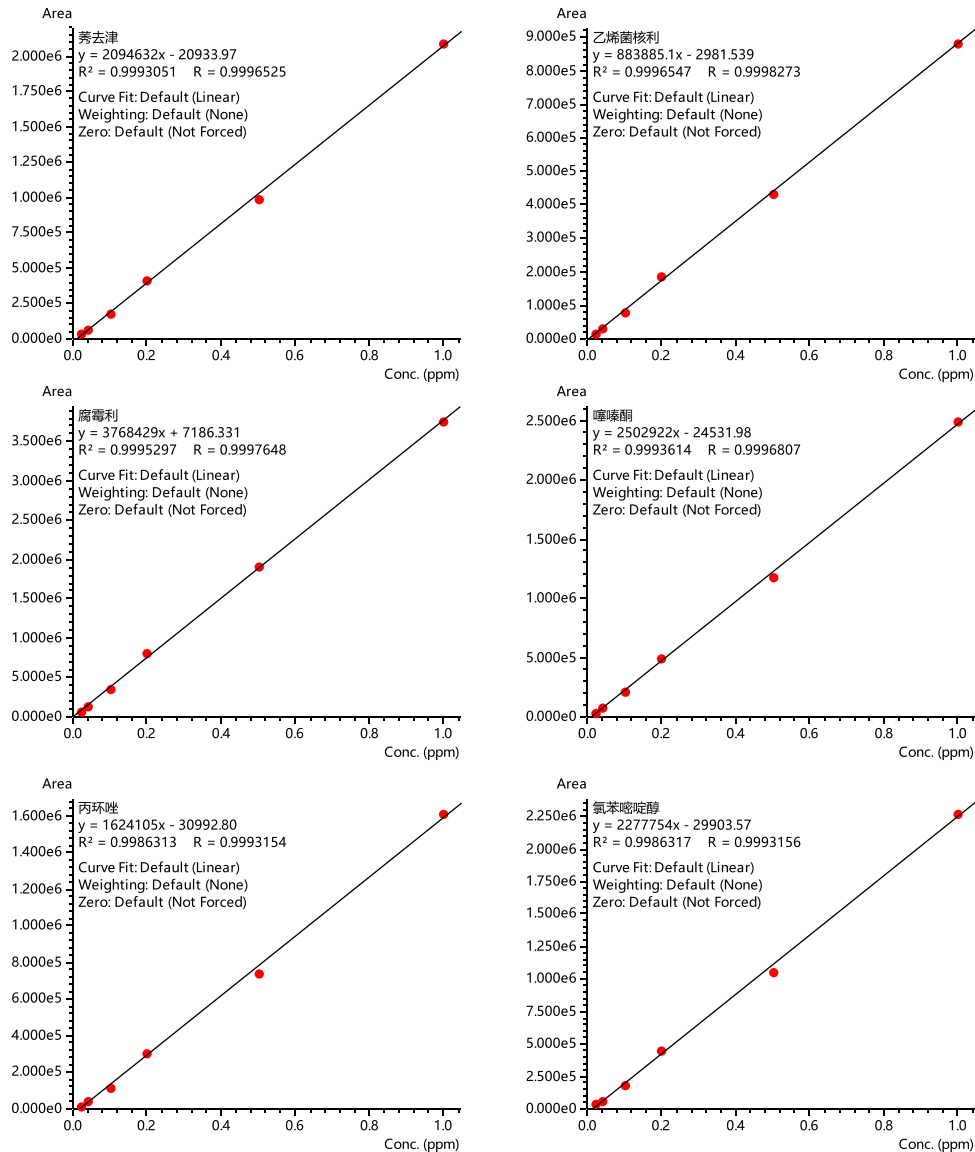
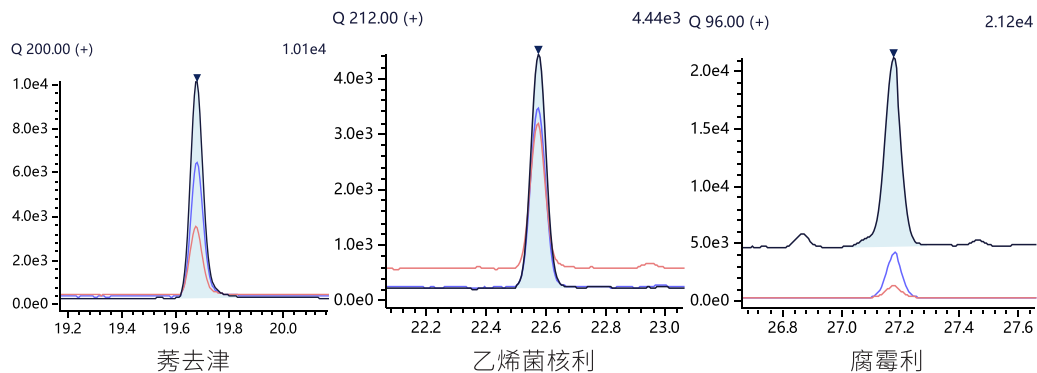


图 3 部分化合物标准曲线



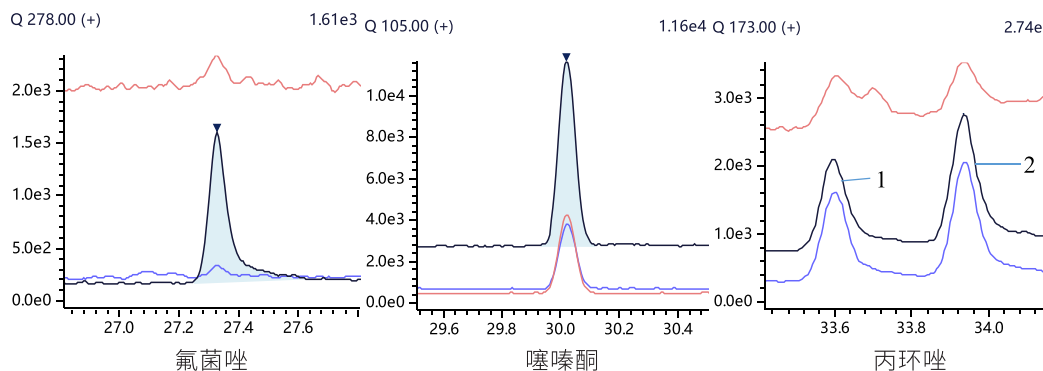
图 4 部分化合物质量色谱图 (0.02  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表 2 9 种杂环类农药标准曲线相关系数和仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	仪器检出限 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
1	莠去津	0.9996	0.09
2	乙烯菌核利	0.9998	0.19
3	腐霉利	0.9997	0.30
4	氟菌唑	0.9987	0.93
5	抑霉唑	0.9958	3.05
6	噻嗪酮	0.9996	0.28
7	丙环唑	0.9993	1.76
8	氯苯嘧啶醇	0.9993	0.98
9	哒螨灵	0.9993	0.13

### 2.3 重复性测试

取浓度为 0.04  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液, 连续进样 6 次, 考察峰面积重复性, 结果如表 3 所示。峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 小于 5%, 重复性良好。

表 3 9 种杂环类农药重复性结果

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	峰面积 RSD%
1	莠去津	77282	76516	76296	75519	75140	75878	1.00
2	乙烯菌核利	34134	33609	33765	33271	33938	34005	0.93
3	腐霉利	152885	151701	150782	148753	150202	150035	0.95
4	氟菌唑	21810	20841	21749	21943	21465	21921	1.94
5	抑霉唑	11534	11359	12672	11234	12065	11672	4.53
6	噻嗪酮	93052	92851	93197	92146	91425	94397	1.09
7	丙环唑	49046	48208	48980	49475	49010	50626	1.62
8	氯苯嘧啶醇	73850	69633	71597	71483	67038	74258	3.78
9	哒螨灵	293114	282374	286918	285459	275231	281738	2.10

### 2.4 回收率测试

按照 1.3 所述样品前处理方法, 利用空白样品进行 0.02 和 0.10  $\text{mg}/\text{kg}$  两个浓度水平的样品加标, 考察回收率, 结果见表 4。

表 4 不同浓度水平加标回收率计算结果

No.	化合物名称	加标浓度 0.02 mg/kg		加标浓度 0.10 mg/kg	
		测试结果 (mg/kg)	回收率 (%)	测试结果 (mg/kg)	回收率 (%)
1	莠去津	0.014	70	0.071	71
2	乙烯菌核利	0.018	88	0.103	103
3	腐霉利	0.020	98	0.105	105
4	氟菌唑	0.017	85	0.093	93
5	抑霉唑	0.023	115	0.082	82
6	噻嗪酮	0.017	85	0.096	96
7	丙环唑	0.021	103	0.100	100
8	氯苯嘧啶醇	0.018	88	0.097	97
9	哒螨灵	0.018	90	0.104	104

## 2.5 样品测试

按照 1.3 所述样品前处理方法，对茶叶样品进行检测，未检测出相关化合物。实际样品色谱图如下所示。

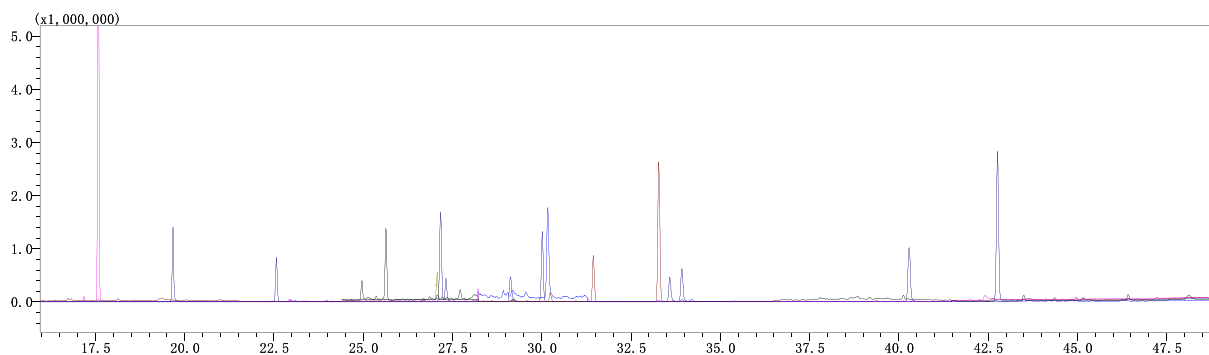


图 5 茶叶样品色谱图

## ■ 结论

本方法使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，同时测试茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量。样品使用 QuEChERS 前处理方法，实验结果表明：在 0.02-1.00  $\mu\text{g/mL}$  浓度范围内，9 种有机杂环类农药组分线性相关系数均在 0.995 以上，检出限在 0.09-3.05  $\mu\text{g/L}$  之间。取浓度为 0.04  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液，连续进样 6 次，峰面积相对标准偏差小于 5%，重复性良好。在空白样品中进行 0.02 和 0.10 mg/kg 两个不同浓度加标实验，回收率在 70%-115% 之间。该方法前处理过程方便快捷，灵敏度高，适用于茶叶中 9 种有机杂环类农药残留量的测定。

岛津应用云

