

# GC-MS/MS 法测定动物源食品中有机锡类农药

GCMSMS-072

**摘要:** 本文建立了使用三重四极杆气质联用仪测定动物源食品中有机锡类农药含量的方法。本方法样品经乙腈提取、正己烷反萃后,用戊基溴化镁衍生,再用弗罗里硅土固相萃取小柱净化,最后用 GCMS-TQ8040 检测,该方法检测灵敏度高,方法重复性好,标准曲线线性良好,相关系数均大于 0.998。

**关键词:** 三重四极杆气质联用仪 有机锡类农药 戊基溴化镁

有机锡类农药是用于杀菌和杀螨的含锡有机化合物农药,包括三环锡、三唑锡、苯丁锡等有机化合物在内的农药总称。以螨难于产生抗性而见长。这类农药具有脂溶性,可由呼吸道、消化道、皮肤进入人体,主要分布于血液、肝、肾、脑中,易通过食物链产生生物富集,在环境中较好的稳定性,残留期较长,因而存在对人体的潜在健康风险。

我国最新实施的食品安全标准《食品中农药最大残留限量 GB 2763-2012》规定了苹果、梨、柑橘、番禹

等水果蔬菜中三唑锡和苯丁锡的残留限量,限量浓度为 0.2-2 mg/kg。欧盟、日本和美国等国家和团体也对食品中有机锡类农药提出限量要求,例如日本肯定列表规定了 134 种食品中有机锡类农药残留的检测方法,蔬菜中有机锡农残检测的方法有气相色谱法、气质联用法,但由于动物源食品基质比较复杂,用气相和气质方法干扰大,三重四极杆气质联用仪具有抗干扰能力强、准确、灵敏度高等优点,能够有效的检测动物源食品中有机锡类农药残留。

## 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器: 岛津 GCMS-TQ8040

试剂: 乙腈(色谱纯)、正己烷(色谱纯)

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5 ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样口温度: 300℃

柱温程序: 50℃ (1 min)-20℃ /min-300℃ (7 min)

### 1.3 样品制备

线速度: 35.7 cm/sec (恒线速度方式)

不分流进样

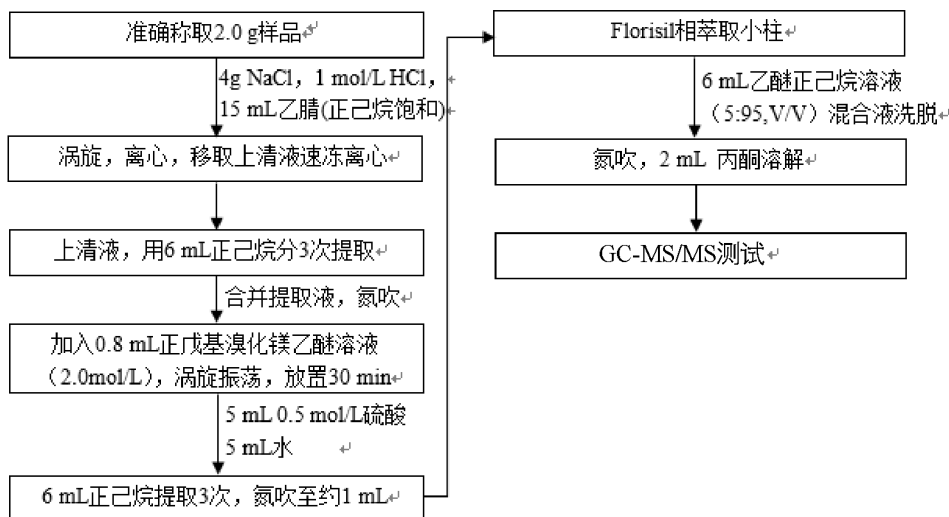
进样体积: 1 μL

离子源温度: 250℃

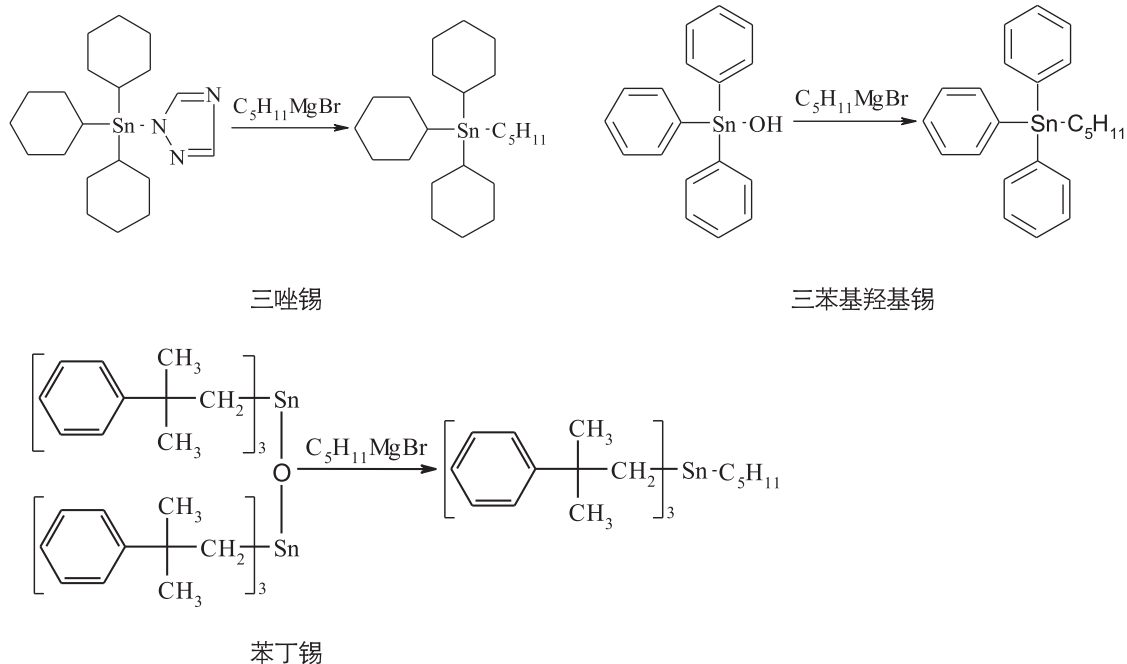
色谱质谱接口温度: 300℃

采集模式: MRM

农药组分 MRM 采集条件见表 1



### 1.4 衍生反应原理



## 结果讨论

### 2.1 标准谱图

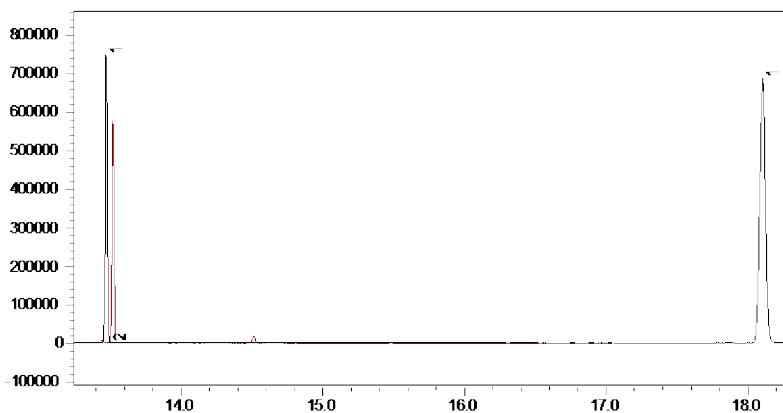


图1 3种有机锡类农药衍生物MRM色谱图

表1 3种有机锡类农药信息

化学名称	英文名称	CAS 号
三唑锡	Azocycltin	41083-11-8
三苯基羟基锡	Triphenyltin,hydroxide	76-87-9
苯丁锡	Fenbutatin oxide	13356-08-6

表2 3种有机锡类农药各衍生组分定量离子和参考离子

No.	化学名称	保留时间 (min)	目标离子对 (m/z)	CE (V)	参考离子对 (m/z)	CE (V)
1	三唑锡衍生物	13.472	205.00>81.10	6	287.00>205.10	18
2	三苯基羟基锡衍生物	13.519	351.00>197.00	27	351.00>120.00	27
3	苯丁锡衍生物	18.106	457.00>275.00	24	455.00>273.00	30

## 2.2 标准曲线

分别取一定量有机锡类农药混合标准溶液，用氮气吹干溶剂后，用戊基溴化镁乙醚溶液进行衍生，经正己烷提取、浓缩和定容后，分别得到各衍生组分的浓度为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mg/L，取 1  $\mu$ L 混合标准衍生溶液进样，以 MRM 方式采集，各衍生组分监测离子见表 2，各衍生组分标准曲线见图 2。

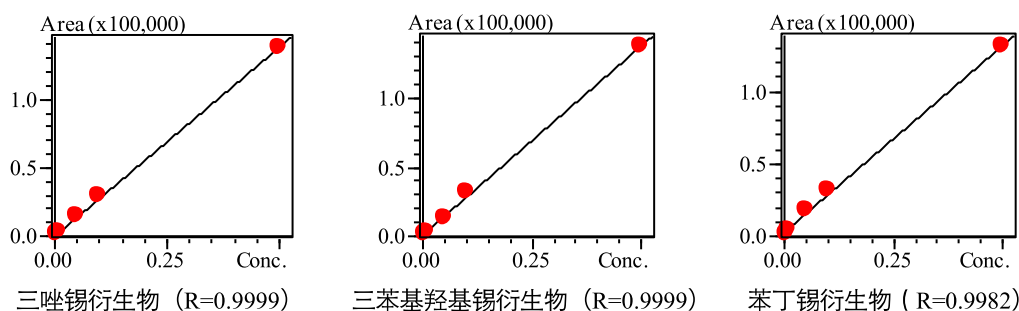


图2 3种有机锡类农药各衍生组分标准曲线

## 2.3 精密度及回收率实验

取 0.01 mg/L 有机锡类农药混合标准衍生溶液，连续进样 5 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3；

平行取 2 份海鱼样品，往其中一份海鱼样品中添加适量的有机锡类农药混合标准溶液，添加浓度为 0.01 mg/kg，按上述 1.3 步骤进行处理，并用 GC-MS/MS 进行测试，考察方法的回收率，测定结果见表 4。

表3 峰面积重复性结果(n=5)

化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	平均值	RSD(%)
三唑锡衍生物	12779	12764	12922	12968	12945	12876	0.7
三苯基羟基锡衍生物	3322	3337	3247	3270	3372	3310	1.5
苯丁锡衍生物	4083	4053	4087	4003	4195	4084	1.7

表4 样品添加回收结果

化合物名称	空白值	添加量	测试值	回收率(%)
三唑锡衍生物	-	0.01000	0.01004	100.4
三苯基羟基锡衍生物	-	0.01000	0.00612	61.2
苯丁锡衍生物	-	0.01000	0.01081	108.1

## 2.4 仪器检出限

通过稀释有机锡类农药混合标准溶液，用戊基溴化镁乙醚溶液进行衍生，得到有机锡类农药衍生物的实际检出浓度为 0.001 mg/L，各衍生组分的质量色谱图如图 3 所示。

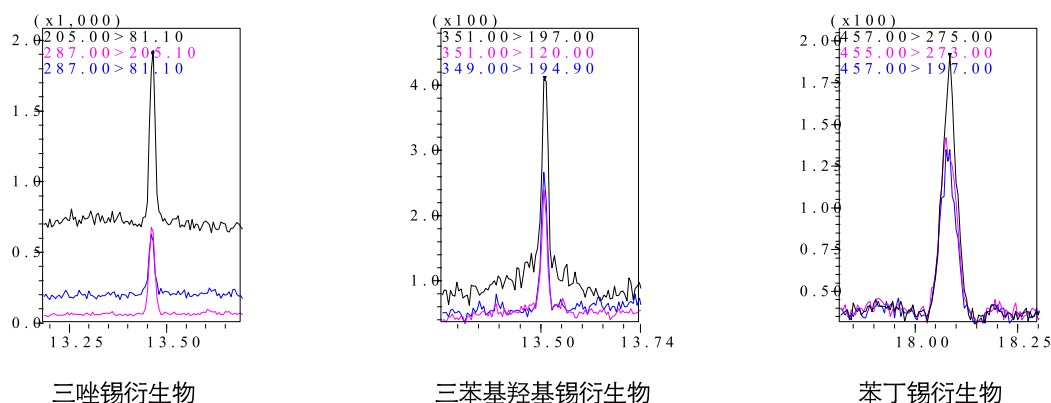


图3 3标种有机锡类农药各衍生组分质量色谱图(c=0.001 mg/L)

## 2.5 样品测试结果

取 2.0 g 海鱼样品，按照上述 1.3 步骤进行处理，并用 GC-MS/MS 进行测试，得到样品的色谱图及测试结果如下：

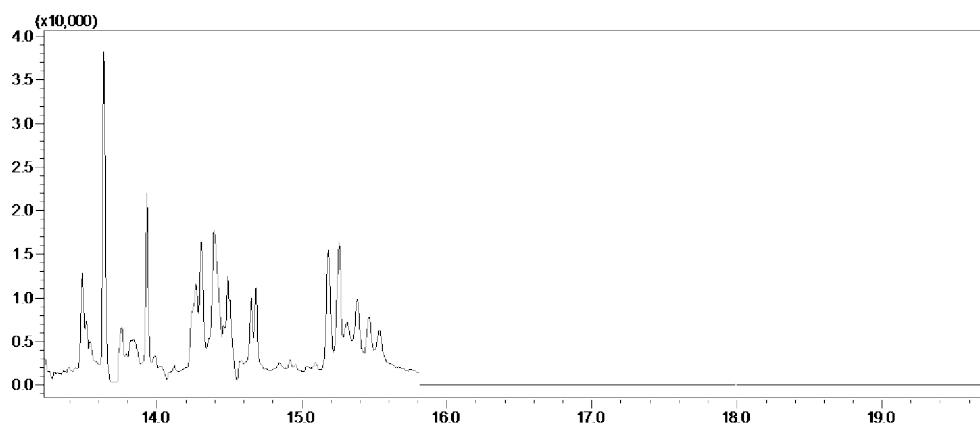


图4 海鱼样品TIC图

表3 海鱼样品测试结果

No.	组分名称	保留时间(min)	峰面积	含量(mg/kg)
1	三唑锡	13.472	-	N.D
2	三苯基羟基锡	13.519	-	N.D
3	苯丁锡	18.106	-	N.D

注：N.D为未检出

## 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 检测动物源食品中的有机锡类农药，样品经乙腈提取、正己烷反萃后，用戊基溴化镁乙醚溶液衍生处理，正己烷提取、净化，最后用 GC-MS/MS 检测，各衍生组分在 0.005~0.5 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.998 以上，样品加标回收率在 61.2%~108.1% 之间，平行测试 0.01 mg/L 的有机锡类农药标准衍生溶液，峰面积的相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测动物源食品中有机锡类农药。