

GCMSMS 法分析大米中硅噻菌胺、吡噻菌胺等 8 种农药残留

GCMSMS-177

摘要：本文建立了使用岛津气相色谱三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX 结合岛津农残数据库用于大米中硅噻菌胺、吡噻菌胺等 8 种农药残留测定的方法。在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内建立内标曲线，线性关系良好，8 种农药的相关系数 R^2 均大于 0.996，。前处理采用岛津（上海）实验器材公司的 QuEChERs 耗材包，0.02 mg/kg 加标浓度下回收率在 98.13%~135.58% 之间。该方法适用于大米中硅噻菌胺、吡噻菌胺等 8 种农药残留量的测定。

关键词：三重四极杆气质联用仪 QuEChERs 大米 农药残留

我国是大米生产和出口大国，大米的产量和质量需要在水稻的种植过程中控制，为了防止病虫害对于水稻生产过程中的影响，需要用到大量的化学农药。例如吡唑啉酮菌胺用于防治水稻苗期立枯病和烟草黑胥病，丙噻咪磺隆是一种选择性广谱除草剂等。这些农药在水稻生长过程中并不会完全除去，当食用的大米中农药残留超过一定的限值则会影响人类的健康。

本文参考食品安全国家标准 GB 23200.113-2018 《植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》的前处理方法，使用岛津（上海）实验器材公司的 QuEChERs 耗材包，结合岛津三重四极杆气质联用仪建立了大米中硅噻菌胺、吡噻菌胺等 8 种农药残留的方法。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：

SH-Rxi-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：

50°C (1 min)_25°C /min_125°C _10°C /min_

300°C (15 min)

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：250°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：47.2 cm/sec

柱流量：1.69 mL/min

进样方式：不分流进样

高压进样：250 kPa (1 min)

溶剂延迟时间：1.5 min

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

采集模式：MRM，离子对信息见表 1

表 1 MRM 采集参数表 (8 种农药，1 个内标)

| 序号 | 农药名称 | 保留时间 (min) | 目标离子对 | CE (V) | 参考离子对 | CE (V) | 参考离子对 | CE (V) |
|----|---------|------------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| 1 | 硅噻菌胺 | 12.371 | 252.00>75.10 | 18 | 252.00>197.10 | 18 | 252.00>194.00 | 24 |
| 2 | 吡噻菌胺 | 16.325 | 152.00>134.00 | 9 | 177.00>101.00 | 18 | 152.00>80.10 | 21 |
| 3 | 氟唑菌酰胺 | 17.978 | 159.00>139.10 | 9 | 381.00>159.10 | 27 | 159.00>57.10 | 24 |
| 4 | 丙噻咪磺隆 | 18.625 | 229.00>165.00 | 6 | 229.00>130.10 | 12 | 246.00>229.00 | 6 |
| 5 | 氟唑环菌胺-1 | 18.991 | 159.00>139.10 | 9 | 172.00>130.10 | 15 | 172.00>143.10 | 15 |

| | | | | | | | | |
|----|------------|--------|---------------|----|----------------|----|---------------|----|
| 6 | 氟唑环菌胺 -2 | 19.262 | 159.00>139.10 | 9 | 172.00>130.10 | 12 | 172.00>143.10 | 15 |
| 7 | 吡唑萘菌胺 | 19.397 | 159.00>139.10 | 9 | 159.00>57.10 | 24 | 303.00>159.10 | 27 |
| 8 | 吲唑磺菌胺 | 20.278 | 226.00>147.10 | 18 | 147.00>120.10 | 12 | 214.00>160.10 | 21 |
| 9 | 苯丙烯氟菌唑 | 21.359 | 237.00>174.00 | 27 | 159.00>139.10 | 9 | 159.00>157.00 | 21 |
| 内标 | | | | | | | | |
| 1 | 环氧七氯 (exo) | 14.469 | 352.80>262.90 | 14 | 354.80>264.90- | 20 | 352.80>316.90 | 10 |

■ 样品前处理

样品处理流程见下图 1。

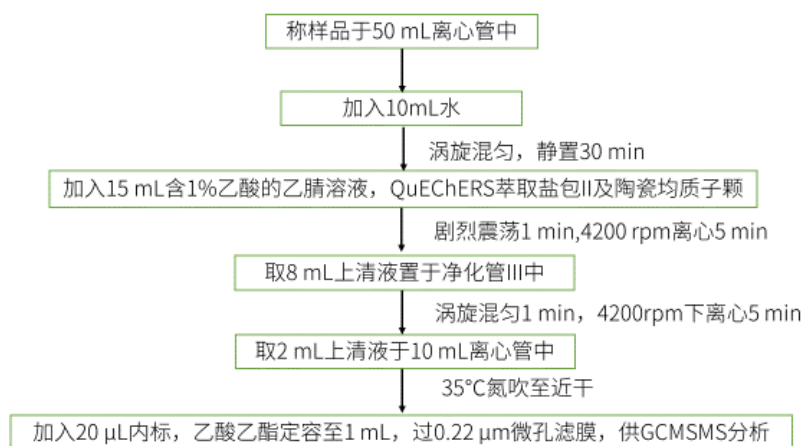


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 标样总离子流和质量色谱图

标准溶液总离子流图见图 2，各物质出峰时间详见表 1。

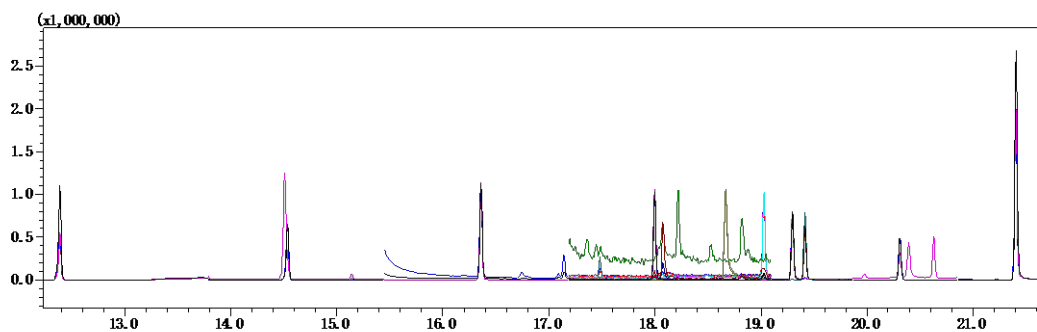


图 2 农残标准溶液总离子流色谱图 (100 μg/L)

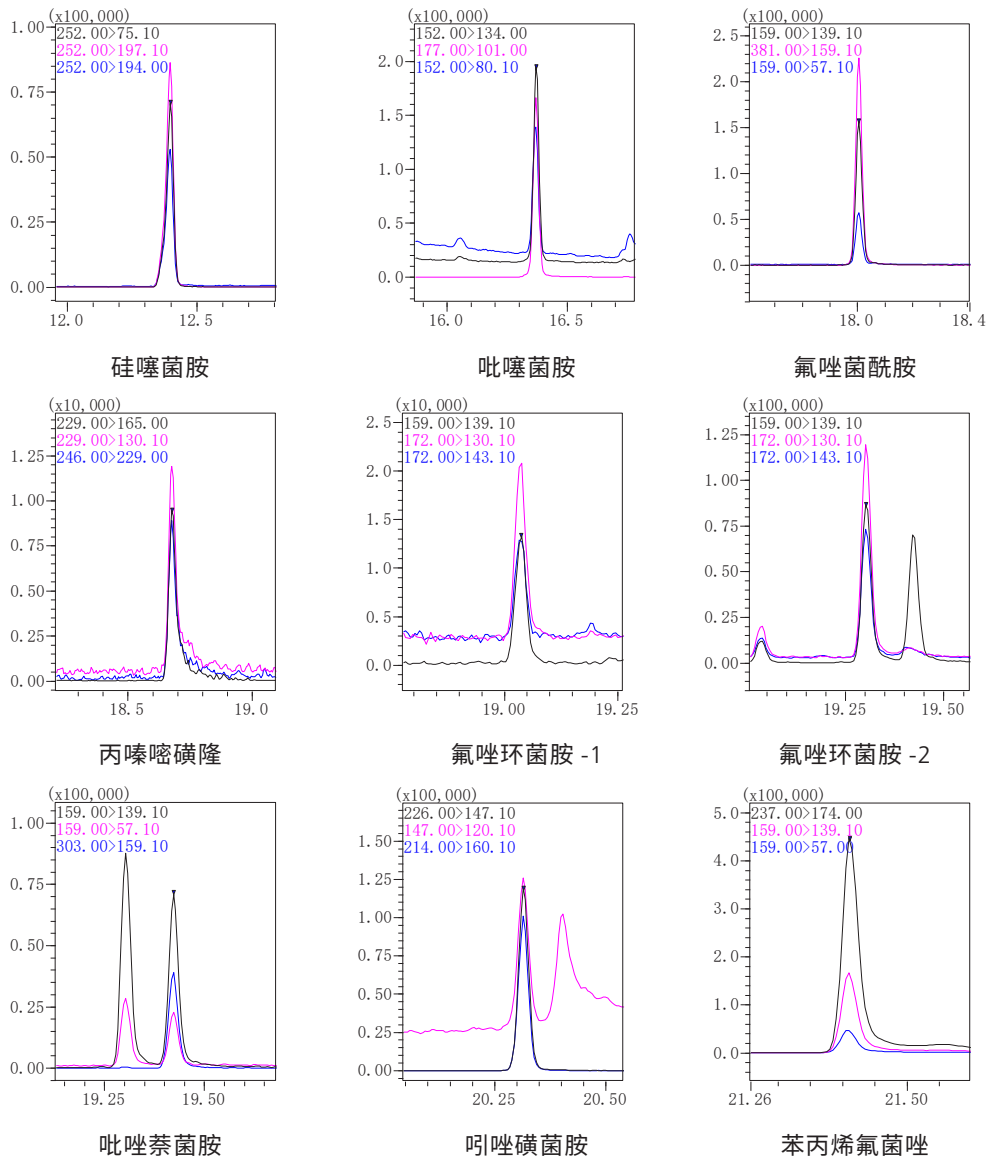


图 3 8 种农残标准品质量色谱图 (10 µg/L)

3.2 标准曲线

使用大米基质溶液分别配制 5、10、20、50、80、100 µg/L 的混合农药标准溶液，加入 20µL (环氧七氯 B，浓度为 5 ppm) 的环氧七氯作为内标，取 1µL 进样，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标绘制标准曲线，各化合物标准曲线如图 4。检出限以 10 µg/L 标准溶液谱图的 3 倍信噪比计算，信噪比计算方式为峰至峰。峰面积的重复性以 10 µg/L 的标样连续进样 6 次，计算相对标准偏差 (RSD%)。各农药标曲的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD% 见表 2。

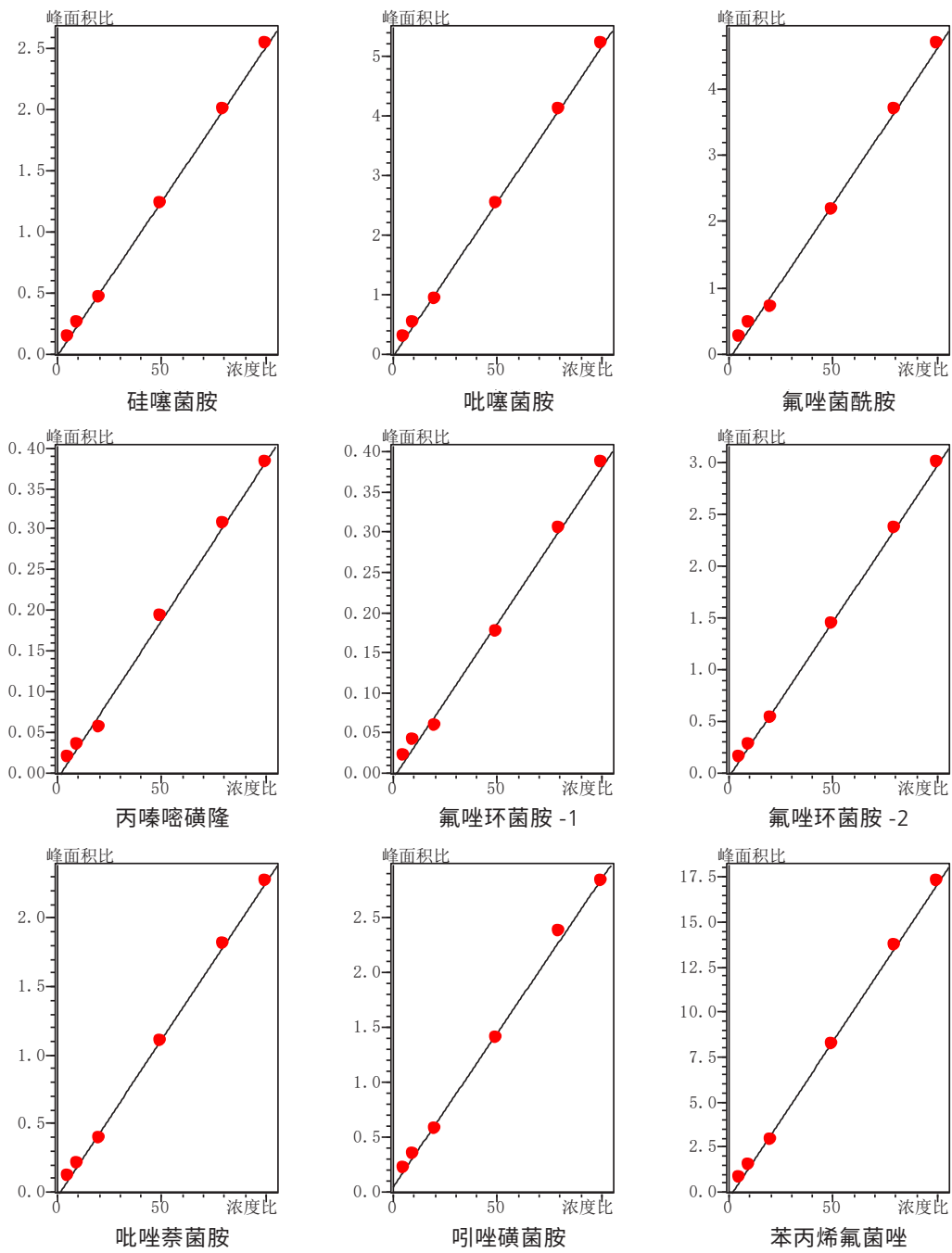


图 4. 8 种农残标准曲线

表 2 各组分相关系数及检出限

| No. | 组分名称 | 相关系数 (R2) | 检出限 (ng/L) | RSD%(n=6) |
|-----|----------|-----------|------------|-----------|
| 1 | 硅噻菌胺 | 0.9994 | 2.13 | 0.50 |
| 2 | 吡噻菌胺 | 0.9994 | 109.21 | 0.84 |
| 3 | 氟唑菌酰胺 | 0.9971 | 20.76 | 1.62 |
| 4 | 丙噻咪磺隆 | 0.9974 | 36.63 | 2.58 |
| 5 | 氟唑环菌胺 -1 | 0.9961 | 335.68 | 2.59 |
| 6 | 氟唑环菌胺 -2 | 0.9994 | 67.04 | 1.92 |
| 7 | 吡唑萘菌胺 | 0.9994 | 140.42 | 1.19 |
| 8 | 吲唑磺菌胺 | 0.9978 | 3.54 | 3.59 |
| 9 | 苯丙烯氟菌唑 | 0.9992 | 7.49 | 2.09 |

3.3 加标回收率

在大米空白样品中加入农药混标, 添加浓度为 0.02 mg/kg, 按照 2 样品前处理流程分别平行处理 3 份, 大米中农药的加标平均回收率及 RSD% 结果见表 3。

表 3 各组分添加回收率结果

| No. | 组分名称 | 添加水平 (0.02 mg/kg) | |
|-----|----------|-------------------|--------|
| | | 平均回收率 (%) | RSD(%) |
| 1 | 硅噻菌胺 | 113.68 | 2.68 |
| 2 | 吡噻菌胺 | 114.11 | 2.78 |
| 3 | 氟唑菌酰胺 | 126.02 | 3.55 |
| 4 | 丙噻咪磺隆 | 98.80 | 25.09 |
| 5 | 氟唑环菌胺 -1 | 135.58 | 2.47 |
| 6 | 氟唑环菌胺 -2 | 121.08 | 3.16 |
| 7 | 吡唑萘菌胺 | 120.07 | 3.38 |
| 8 | 吲唑磺菌胺 | 98.13 | 8.86 |
| 9 | 苯丙烯氟菌唑 | 124.06 | 2.48 |

结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪测定大米中硅噻菌胺等 8 种农药残留, 前处理采用岛津(上海)实验器材公司的 QuEChERS 耗材包, 方法简单、重复性好 (RSD% 0.50%~3.59%), 灵敏度高。在 0.02 mg/kg 的加标浓度下, 回收率在 98.13%~135.58% 之间。实验表明, 本方法能够有效地减小基质干扰, 提高检测灵敏度及分析的选择性, 适合大米中硅噻菌胺等 8 种农药的检测。