

GPC-GCMSMS 测定水产品中拟除虫菊酯类农药残留量

GCMSMS-242

摘要： 本文使用 GPC-GCMSMS 建立了水产品中 6 种拟除虫菊酯类农药的检测方法。以虾肉作为基质，样品经过 QuEChERS 技术前处理，通过在线 GPC 进一步净化并增大进样体积。分析结果表明：菊酯类化合物在 20-200 ng/mL 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.995。各组分的检出限为 0.09-2.23 ng/mL。空白样品中以 40 µg/kg 加标，平均回收率在 70.6-93.1 % 之间。该方法自动化程度高，灵敏度好，可适用于水产品中多个拟除虫菊酯类农药的检测，并有效的提高实验室工作效率。

关键词： 在线凝胶色谱 - 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 水产品 拟除虫菊酯

拟除虫菊酯是一类能防治多种害虫的广谱杀虫剂，具有高效、广谱、低毒和能生物降解等特性，故被广泛用于农作物杀虫杀菌，可通过地表径流、大气传输（干、湿沉降）等途径进入到水环境中，并在水生生物体内富集，通过食物链传递到高营养级生物，并进一步影响人类健康。

本文利用岛津 GPC-GCMSMS 建立了水产品中拟除虫菊酯类农药的检测方法。在线 GPC 技术，无需样品转溶，实现大体积进样，克服前处理基质干扰大，真正实现复杂基质多农残进行快速、可靠、准确分析，提高实验室工作效率。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GPC-GCMS-TQ8050 NX 在线凝胶渗透色谱 - 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

GPC 参数：

色谱柱：Shodex EV-200(2.1 mm×150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40°C

进样量：10 µL

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：

惰性石英管：5 m×0.53 mm

预柱：Rtx-5MS, 5 m×0.25 mm×0.25 µm

分析柱：Rtx-5MS, 25 m×0.25 mm×0.25 µm

柱温程序：82°C (5 min) _ 8°C /min _ 300°C (7.75 min)

PTV 进样口：120°C (5 min) _ 100°C /min _ 250°C (33.7 min)

温度程序

进样方式：不分流 (7.0 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒压模式

压力程序：120 kPa(0 min) _ 100 kPa/min _ 180 kPa(4.4 min) _ 49.8 kPa/min _ 120 kPa(33.8 min)

离子源温度：200°C

接口温度：300°C

采集模式：MRM

1.3 样品前处理

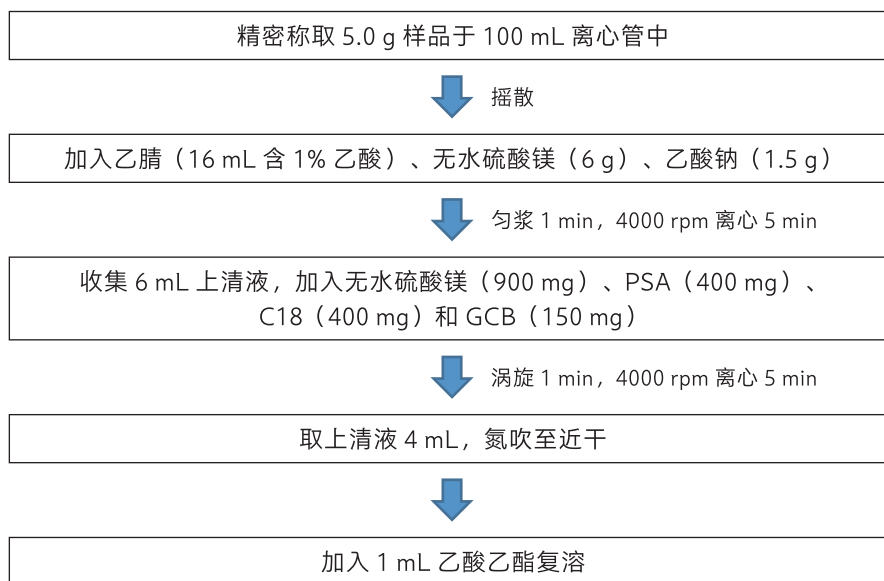


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品图谱

6 种拟除虫菊酯的 100 ng/mL 标准溶液色谱图如图 2 所示, 化合物相关信息见表 1, 化合物质量色谱图见图 3。

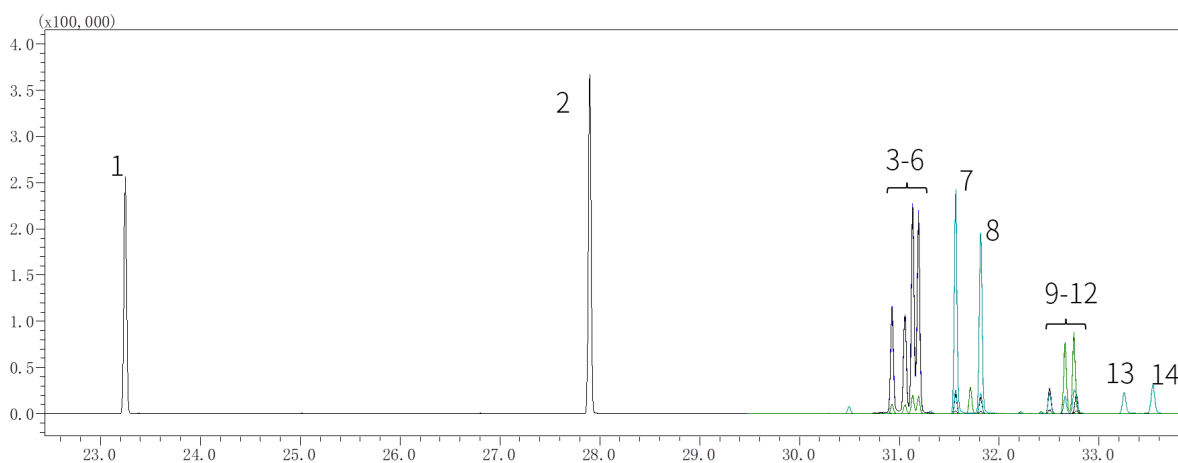


图 2 6 种拟除虫菊酯和内标混合标准溶液色谱图 (100 ng/mL)

表 1 7 种拟除虫菊酯采集参数信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	CE (V)	定性离子对 (m/z)	CE (V)
1	环氧七氯 (内标)	Heptachlor epoxide	1024-57-3	23.072	352.80>262.90	15	354.80>264.90	15
2	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	27.767	181.10>166.10	12	181.10>179.10	12
3	氟氯氰菊酯 -1	Cyfluthrin-1	91465-08-6	30.803	226.10>206.10	14	198.90>170.10	25
4	氟氯氰菊酯 -2	Cyfluthrin-2	91465-08-6	30.936	226.10>206.10	14	198.90>170.10	25

5	氟氯氰菊酯 -3	Cyfluthrin-3	91465-08-6	31.012	226.10>206.10	14	198.90>170.10	25
6	氟氯氰菊酯 -4	Cyfluthrin-4	91465-08-6	31.067	226.10>206.10	14	198.90>170.10	25
7	氟氰戊菊酯 -1	Flucythrinate-1	70124-77-5	31.459	199.10>157.10	10	157.10>107.10	12
8	氟氰戊菊酯 -2	Flucythrinate-2	70124-77-5	31.459	199.10>157.10	10	157.10>107.10	12
9	氰戊菊酯 -1	Fenvalerate-1	51630-58-1	31.716	225.10>119.10	20	225.10>147.10	10
10	氰戊菊酯 -2	Fenvalerate-2	51630-58-1	31.717	225.10>119.10	20	225.10>147.10	10
11	氟胺氰菊酯 -1	Tau-fluvalerate-1	69409-94-5	32.569	250.10>55.00	20	250.10>200.00	20
12	氟胺氰菊酯 -2	Tau-fluvalerate-2	69409-94-5	32.661	250.10>55.00	20	250.10>200.00	20
13	溴氰菊酯 -1	Deltamethrin-1	52918-63-5	33.172	180.90>151.90	22	252.90>93.00	20
14	溴氰菊酯 -2	Deltamethrin-2	52918-63-5	33.467	180.90>151.90	22	252.90>93.00	20

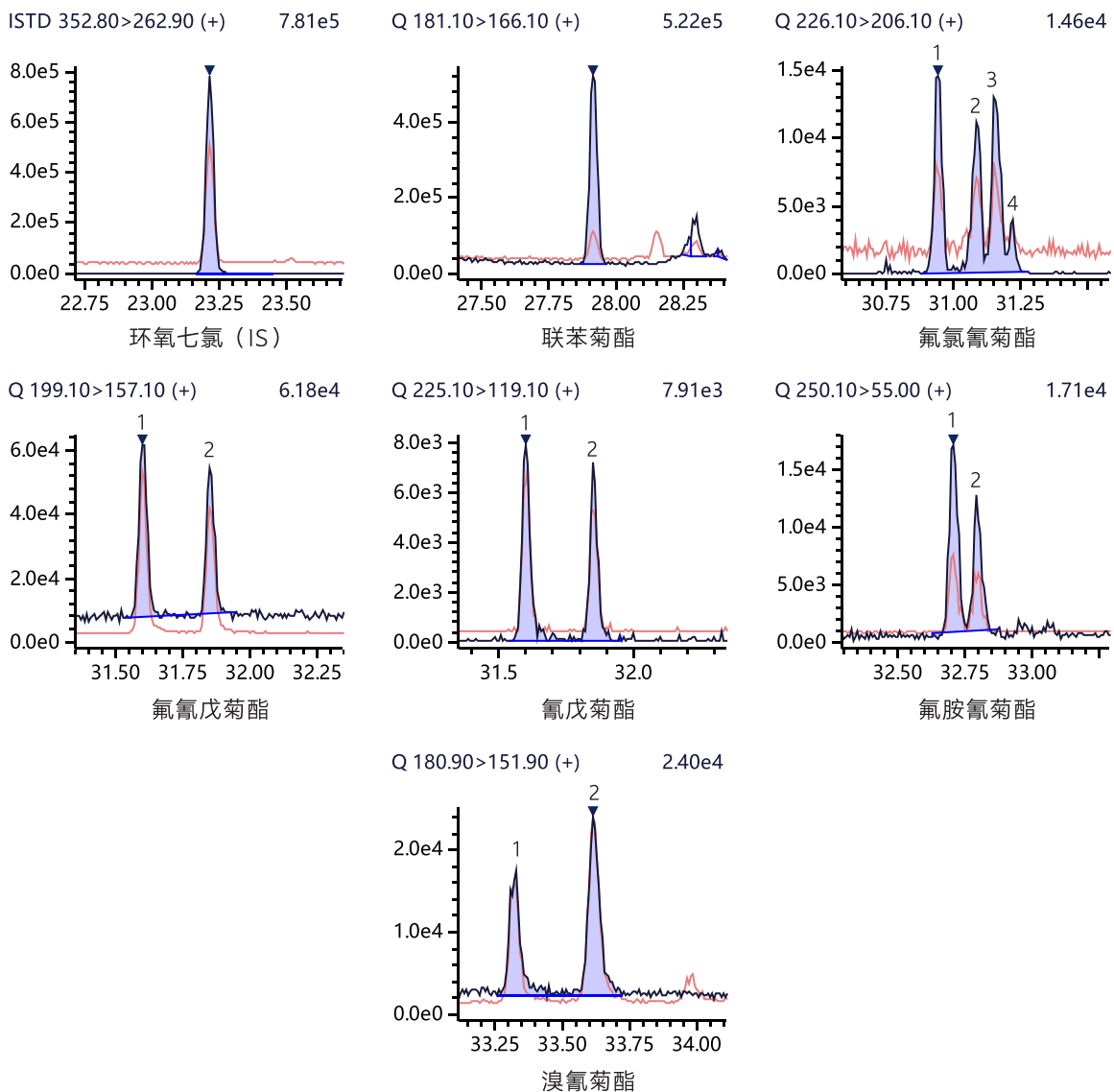


图3 菊酯标准品质量色谱图 (20 ng/mL)

2.2 标准曲线

使用经前处理步骤制得的空白基质溶液配制浓度分别为 20、50、100、200 ng/mL 的 6 种菊酯混合标准工作溶液，上机进行分析。以各目标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，其中氟氯氟菊酯、氟氯戊菊酯、氟戊菊酯、氟胺菊酯、溴氟菊酯采用组校准法进行计算，各化合物标准曲线如图 4 所示。根据 20 ng/mL 标样数据，分别以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的仪器检出限，结果见表 2。

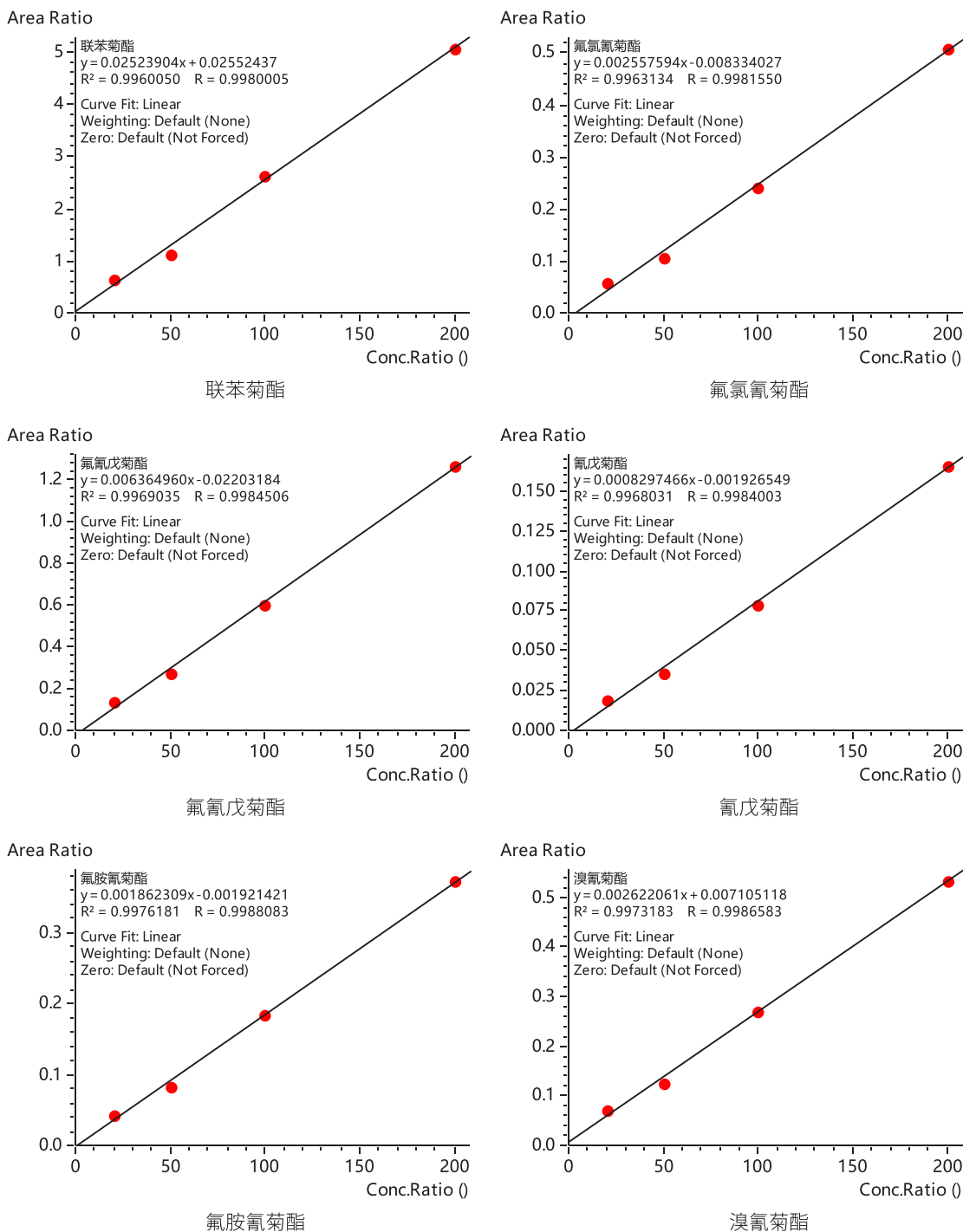


图 4 6 种菊酯化合物标准曲线 (20-200 ng/mL)

表 2 6 种菊酯曲线相关系数、仪器检出限

No.	目标物	相关系数 R	检出限 (ng/mL)
1	联苯菊酯	0.9980	0.25
2	氟氯氰菊酯	0.9981	0.03
3	氟氰戊菊酯	0.9984	0.30
4	氰戊菊酯	0.9984	0.45
5	氟胺氰菊酯	0.9976	0.59
6	溴氰菊酯	0.9986	0.67

2.3 重复性测试

取浓度为 50 ng/mL 的标准溶液，重复进样 6 次，用与内标的峰面积比考察仪器重复性，各组分峰面积比值的 RSD% 见表 3。

表 3 重复性测试结果

No.	目标物	RSD (%)	No.	目标物	RSD (%)
1	联苯菊酯	0.86	8	氰戊菊酯 -1	4.53
2	氟氯氰菊酯 -1	1.66	9	氰戊菊酯 -2	4.27
3	氟氯氰菊酯 -2	2.50	10	氟胺氰菊酯 -1	4.10
4	氟氯氰菊酯 -3	2.72	11	氟胺氰菊酯 -2	2.24
5	氟氯氰菊酯 -4	6.98	12	溴氰菊酯 -1	2.28
6	氟氰戊菊酯 -1	1.99	13	溴氰菊酯 -2	1.23
7	氟氰戊菊酯 -2	0.62			

2.4 加标回收率测试

在空白样品基质中加入校准溶液，加标浓度为 40 μg/kg，平行测试 2 份，按 1.3 所述前处理方式进行加标回收率试验，加标回收率结果如表 4 所示。

表 4 样品加标回收率结果

No.	目标物	加标样品测试结果 (μg/kg)		
		1#	2#	平均回收率 (%)
1	联苯菊酯	27.4	29.1	70.6
2	氟氯氰菊酯	35.9	37.1	91.3
3	氟氰戊菊酯	35.2	36.5	89.7
4	氰戊菊酯	36.4	38.1	93.1
5	氟胺氰菊酯	28.2	29.9	72.6
6	溴氰菊酯	30.3	30.1	75.4

2.5 实际样品测试

取市售虾肉进行实验，样品谱图见图 5，样品中未检出 6 种拟除虫菊酯类农药残留。

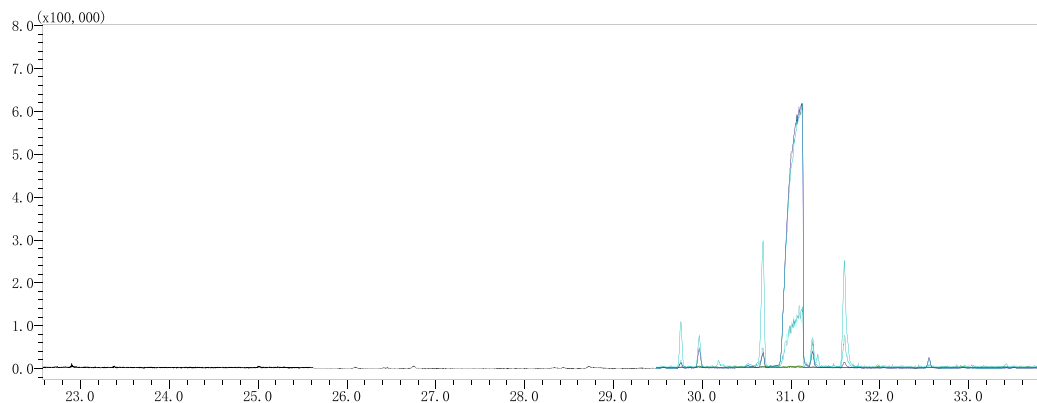


图 5 虾肉样品谱图

■ 结论

本文使用岛津 GPC-GCMSMS 建立了水产品中 6 种拟除虫菊酯类农药的检测方法。样品经过 QuEChERS 技术前处理后上机测试，分析结果表明：6 种菊酯类化合物在 20-200 ng/mL 范围内标准曲线均线性良好，线性相关系数大于 0.995。各组分的定量限为 0.09-2.23 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。空白样品中以 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标，平均回收率在 70.6-93.1 % 之间。该方法自动化程度高、进样量大、灵敏度好，可适用于水产品中多个拟除虫菊酯类农药的检测，并有效的提高实验室工作效率。

岛津应用云

