

# GCMS 负化学电离法测定水果中苯醚甲环唑含量

GCMS-412

**摘要：** 本文使用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合负化学离子源（NCI）建立了水果中苯醚甲环唑的检测方法。苯醚甲环唑标准曲线在 0.05~1.0 mg/L 浓度范围内，线性相关系数大于 0.999。取浓度为 0.05 mg/L 苯醚甲环唑标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 为 1.7%。在加标回收实验中，低、中、高三个加标浓度为 0.05 mg/kg、0.1 mg/kg 和 0.25 mg/kg，苯醚甲环唑加标回收率分别为 72.8%、78.1% 和 72.9%，对应的 RSD% 分别为 2.7%、3.9% 和 2.9%。实验结果证明：该方法准确，灵敏度高，为水果中苯醚甲环唑含量测定提供了可靠的参考。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 NCI 源 苯醚甲环唑 水果

气相色谱质谱联用的离子化方式可分为电子轰击电离 (EI) 和化学电离 (CI)，采用 GC-EI-MS 分析复杂样品时，易受样品基质影响，分析结果常存在干扰现象，所以样品前处理中需要较严格的净化过程。GC-NCI-MS 法是只对含 -Cl、-OR、-O-、=S、-P=O 等电负性基团化合物有响应的分析方法，基团电负性愈强，灵敏度愈高，另外，NCI 源受到色谱柱流失和绝大多数基质成分响应较小，具有较强的抗干扰性。因此利用 GC-NCI-MS 分析电负性化合物，能获得比 EI 源更好的选择性和灵敏度。

目前，国内的苯醚甲环唑和氟虫腈检测标准已执行 GB 23200.49-2016《食品安全国家标准 食品中苯醚甲环唑残留量的测定 气相色谱 - 质谱法》和 SN/T 1982-2007《进出口食品中氟虫腈残留量检测方法 气相色谱 - 质谱法》，此两标准均为 GC-NCI-MS 方法。

本文使用气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合 NCI 源，参考 GB 23200.49-2016，建立了水果中苯醚甲环唑残留量的检测方法，以便在 GC-EI-MS 检测苯醚甲环唑残留量有干扰时，可为水果中农药残留的检测提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪（配 NCI 源）

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi 17Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：80°C (1 min)\_35°C /min\_260°C \_5°C /min\_310°C (5 min)

进样口温度：280°C

电离能量：200 eV

流速控制方式：恒流量

离子源温度：200°C

柱流量：1.2 mL/min

色谱质谱接口温度：280°C

进样方式：不分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

进样量：1 μL

采集模式：SIM，离子信息见表 1

离子化方式：NCI

## ■ 样品前处理

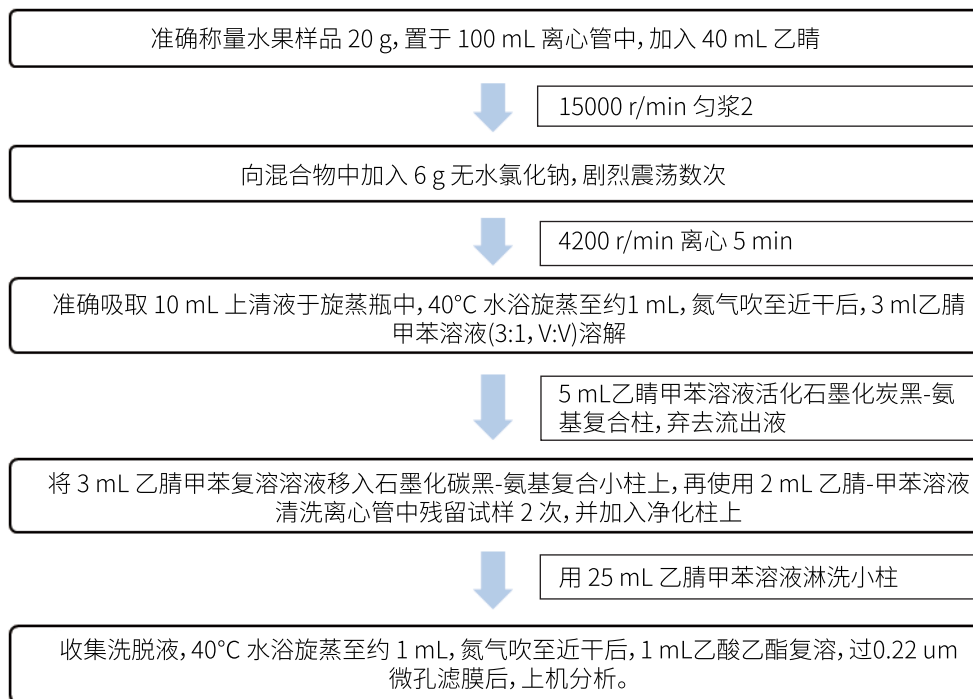


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品色谱图

苯醚甲环唑标准溶液色谱图见图 2，详细信息见表 1。

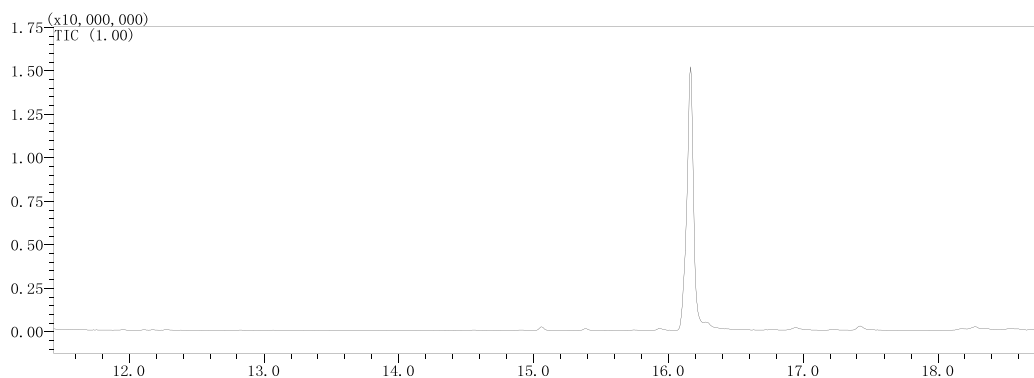


图 2 苯醚甲环唑标准溶液色谱图 (10 mg/L)

表 1 苯醚甲环唑特征离子

化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
苯醚甲环唑	Difenoconazole	119446-68-3	16.163	348	312, 350

### 3.2 标准曲线及质量色谱图

以空白水果(柑橘)提取液为溶剂, 配制苯醚甲环唑标准溶液, 浓度梯度分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、0.75、1.0 mg/L, 取 1  $\mu$ L 进样, 以浓度值为横坐标, 化合物定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线。水果基质中苯醚甲环唑标准曲线如图 3 所示, 目标物质量色谱图如图 4 所示。

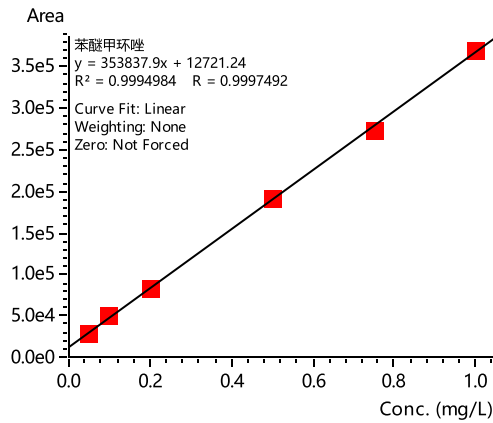


图 2 苯醚甲环唑标准曲线

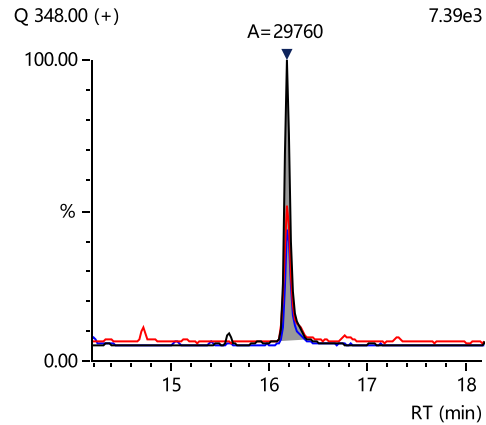


图 3 苯醚甲环唑质量色谱图 (0.05 mg/L)

表 2 水果基质中苯醚甲环唑标准曲线浓度范围、线性相关系数 r、检出限

化合物名称	浓度范围 (mg/L)	相关系数 (r)	检出限 (μg/L)
苯醚甲环唑	0.05-1.0	0.9994	1.37

### 3.3 检出限及重复性

取浓度为 0.05 mg/L 的苯醚甲环唑水果基质标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 3。根据该标准溶液数据计算化合物检出限（3 倍噪声），苯醚甲环唑检出限见表 2。

表 3 苯醚甲环唑峰面积重复性

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 (%) (n=6)
苯醚甲环唑	29760	30012	29438	29527	28755	28820	1.7

### 3.4 加标回收率实验

加标回收率实验中，选取空白水果（柑橘）添加苯醚甲环唑标准溶液，低、中、高三个加标水平为 0.05、0.1 和 0.25 mg/kg，每个浓度加标样品按前述样品处理流程平行处理 3 份，上机分析。苯醚甲环唑回收率结果分布在 69.5%~80.6% 之间，三个浓度加标回收率 RSD% (n=3) 小于 4%，加标回收率详细结果见表 4，水果加标苯醚甲环唑样品谱图如图 5。

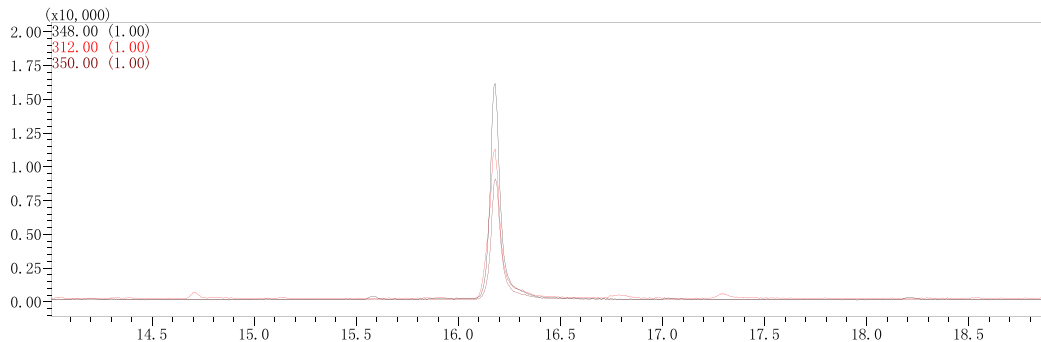


图 5 柑橘样品加标苯醚甲环唑质量色谱图 (加标浓度 0.1 mg/kg)

表 4 苯醚甲环唑加标回收率结果 (n=3)

化合物名称	加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
苯醚甲环唑	0.05	76.2	72.8	2.7
		69.5		
		72.8		
	0.1	78.8	78.1	3.9
		80.6		
		74.8		
	0.25	71.3	72.9	2.9
		75.2		
		72.1		

### 3.5 实际样品分析结果

选取 4 种水果样品, 按前述样品处理流程进行样品制备, 并采用上述仪器条件测定, 苯醚甲环唑检测结果如表 5 所示。

表 5 水果样品测定结果

No.	样品名称	苯醚甲环唑含量 (mg/kg)
1	柑橘	0.0026
2	苹果	N.D.
3	芒果	N.D.
4	春见	N.D.

注: N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文使用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合负化学离子源 (NCI) 建立了水果中苯醚甲环唑残留量的检测方法。苯醚甲环唑标准曲线在 0.05~1.0 mg/L 浓度范围内, 线性相关系数大于 0.999。取浓度为 0.05 mg/L 苯醚甲环唑的标准溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD% 为 1.7%。在低、中、高三种加标浓度下, 苯醚甲环唑加标回收率分布在 69.5%~80.6% 之间。对 4 种市售水果样品进行测定, 柑橘样品中检测出苯醚甲环唑, 含量为 0.0026mg/kg, 香蕉、芒果及春见等其他三种水果样品中均未检出苯醚甲环唑。实验结果证明: 该方法抗基质干扰能力强, 灵敏度高, 结果准确, 为水果中苯醚甲环唑含量测定提供了参考。

岛津应用云

