

GCMS 法测定水果中 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量

GCMS-299

摘要：本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪建立了测定水果中 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量的测定方法。样品前处理参照 GB 23200.54-2016 前处理方式，水果样品简单提取，经离线 GPC 净化后上 GCMS 分析。在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂线性关系良好，相关系数均达到 0.995 以上。50.0 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 小于 5%。实际样品加标回收率为 87.3~113.0%。该方法简单、方便，灵敏度高，完全满足国标中对甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的检测要求。

关键词：气相色谱质谱联用仪 水果 甲氧基丙烯酸酯类 杀菌剂

杀菌剂是近年来发展最快，使用最多的一类农药，自 2007 年以来已超越杀虫剂位居农药市场第二位，而甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂则在使用中占据主导地位，常用于蔬菜水果的病害防治，其对环境和食品的污染问题在世界范围内也越来越突出，已给人类的生存和发展造成了危害。为了防止该类药物的滥用，中国、美国和欧盟等多个国家和组织机构都制定了农产品中该类药物的残留限量。

目前，对甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的多残留检测方

法主要由气相色谱质谱法、气相色谱串联质谱法和液相色谱串联质谱法等。杀菌剂前处理技术主要包括固相萃取、固相微萃取、凝胶色谱及 QuEChERS 法等。

本文采用 GB 23200.54-2016 的前处理方式，采用气相色谱质谱法 (GCMS) 分析甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的残留量，该方法简单、方便，灵敏度高，完全满足国标中对甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的检测要求。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱 1: SH-Rxi-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序: 70 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _15 $^{\circ}\text{C}$ /min _280 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) _30 $^{\circ}\text{C}$ /min _300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 40.2 mL/min

进样方式: 不分流进样

高压进样: 250 kPa (1 min)

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压 +0.25 kV

采集模式: SIM, 离子信息见表 1

1.3 样品前处理

参照国标 GB 23200.54-2016 前处理方式。

表1 化合物名称、保留时间、CAS号及选择离子

No.	化合物名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	啉氧菌酯	248593-16-0	13.580	335	303、175、145
2	E-苯氧菌酯	133408-50-1	13.785	238	191、196、167
3	醚菌酯	143390-89-0	13.995	206	131、116
4	啉螨酯	229977-93-9	14.475	189	204、352、426
5	肟菌酯	141517-21-7	14.750	131	116、172、222
6	醚菌胺	149961-52-4	15.470	295	116、238
7	肟醚菌酯	248593-16-0	15.695	205	132、221
8	氟啉菌酯	361377-29-9	17.935	363	313、306
9	吡唑醚菌酯	175013-18-0	19.120	325	132、164
10	啉菌酯	131860-33-8	20.125	344	388、345

结果与讨论

2.1 标样色谱图

标准溶液色谱图见图 1，各物质出峰时间详见表 1。

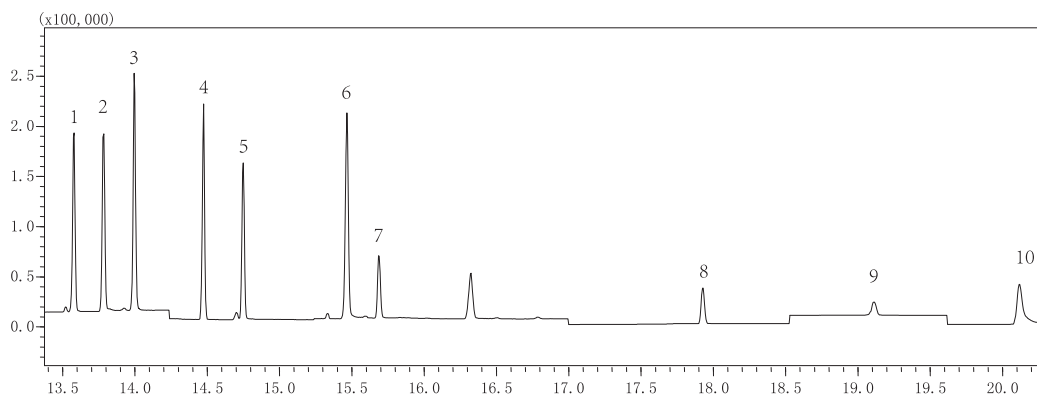
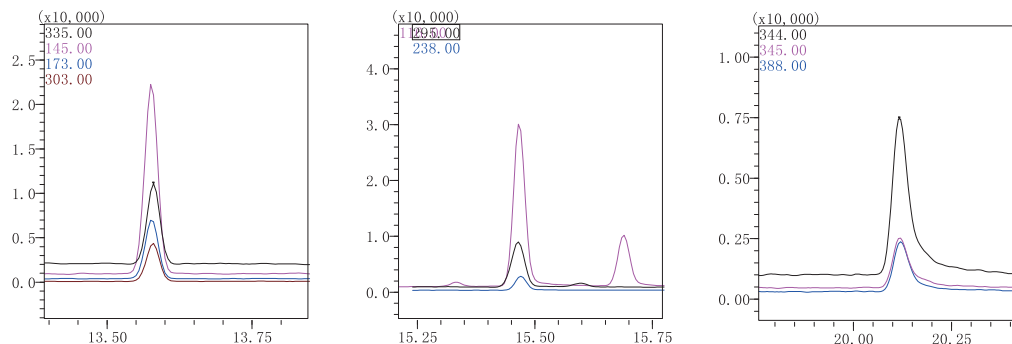


图1 10种杀菌剂标准溶液色谱图 (50 μg/L)

2.2 标准曲线及检出限

分别配制浓度为 10、20、50、100、200、500、1000 μg/L 的混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积比为纵坐标绘制标准曲线，部分化合物标准曲线及 SIM 图如图 2 所示。使用 10 μg/L 标样，对仪器灵敏度进行测试，信噪比结果、线性相关系数见表 2。



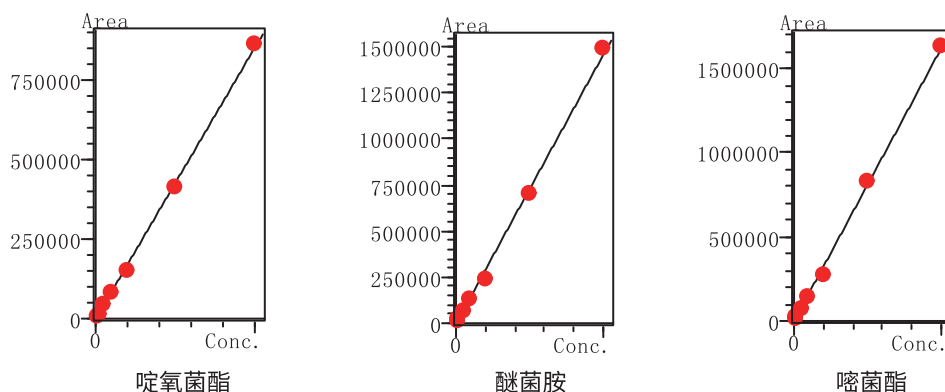
图2 部分化合物的SIM图 (20 $\mu\text{g/L}$) 及标准曲线

表2 相关系数及灵敏度测试结果

No.	组分名称	相关系数 (R)	10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液信噪比	50 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液RSD% (n=6)
1	啉氧菌酯	0.9996	53	1.18
2	E-苯氧菌酯	0.999	104	0.49
3	醚菌酯	0.999	204	0.68
4	啞螨酯	0.9992	113	1.60
5	肟菌酯	0.9992	54	0.75
6	醚菌胺	0.9990	91	1.42
7	肟醚菌酯	0.9989	33	4.79
8	氟啞菌酯	0.9996	188	2.05
9	吡唑醚菌酯	0.997	14	4.89
10	啞菌酯	0.9993	74	1.01

2.3 重复性实验

取 50 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 2。10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂重复性结果的 RSD 均小于 5%, 说明仪器的重现性很好。

2.4 加标回收率

取梨样品, 加入一定量的混标, 加标浓度为 3 $\mu\text{g/kg}$, 按照 GB 23200.54-2016 的前处理方式处理完成后上机分析, 平行做样 3 次, 其加标回收率见表 3 所示。从结果中可以看出, 该方法的回收率在 87.3%~113.0% 之间, 其精密度很好。

表3 样品加标回收率

No.	组分名称	空白样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标样品测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标回收率% (n=3)
1	啉氧菌酯	N.D	2.92	97.4
2	E-苯氧菌酯	N.D	3.01	100.3
3	醚菌酯	N.D	2.92	97.5
4	啞螨酯	N.D	2.91	97.1
5	肟菌酯	0.32	3.59	109.0
6	醚菌胺	N.D	3.09	103.2
7	肟醚菌酯	1.20	3.82	87.3
8	氟啞菌酯	0.17	3.56	113.0
9	吡唑醚菌酯	N.D	2.70	90.1
10	啞菌酯	N.D	2.07	102.5

注: N.D为未检出

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 测定水果里 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量，在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。50 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 小于 5%，精密度良好。对样品进行加标，加标量为 3 $\mu\text{g/kg}$ ，平行处理 3 份，其加标样品的平均回收率为 87.3~113.0% 之间。该方法参照 GB 23200.54-2016 的前处理方式，简单方便，灵敏度好，完全满足标准中对甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量的测定要求。