

GC-MS/MS 结合 QuEChERS 方法测定葡萄酒中 13 种防霉剂

GCMSMS-047

摘要：利用程序升温进样 - 气相色谱串联二级质谱 (PTV-GC-MS/MS) 结合 QuEChERS 方法建立了快速分析葡萄酒中 13 种防霉剂的检测方法。在 2.0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 13 种防霉剂相关系数均在 0.998 以上。在葡萄酒样品中加入防霉剂混合标液, 进行加标试验, 加标浓度为 7.0 $\mu\text{g/kg}$, 13 种防霉剂的加标回收率在 82~116% 之间, 完全满足葡萄酒中防霉剂检测的要求。

关键词：PTV GC-MS/MS QuEChERS 方法 葡萄酒 防霉剂

防霉剂能够抑制霉菌的生长繁殖, 防止葡萄在生长、存储、运输过程中腐烂变质。防霉剂具有一定的毒性, 主要是侵害人体的肝脏、神经系统和骨髓。防霉剂大多以杀菌剂为主, 极易造成在葡萄酒中残留。因此, 开展葡萄酒中防霉剂的检测, 保证其品质就显得尤为重要。

QuEChERS 以快速、简便、价格低廉的分析方法已成为常用的前处理方法之一。

本文采用 QuEChERS 前处理方法, 结合岛津程序

升温进样 - 三重四极杆气相色谱质谱仪 (PTV-GC-MS/MS) 建立了同时分析葡萄酒中 13 种防霉剂的检测方法。该方法利用程序升温进样, 在低温进样时去除乙腈, 提高了色谱柱的耐用性。同时三重四极杆串联质谱具有抗干扰能力强、灵敏度高等特点, 这使其在复杂基质背景下仍能完成目标化合物的准确鉴定。该方法具有简单、快速、灵敏、可靠等特点, 完全满足对葡萄酒中防霉剂检测的要求。

实验部分

1.1 仪器

岛津三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8030
(配 PTV 程序升温进样口)

1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5sil MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm
进样口温度: 65 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ (200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
_250 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)
分流阀程序:

0~0.9 min	Split: 20:1
0.9~3.5 min	Splitless
3.5 min	Split: 20:1

柱温程序: 40 $^{\circ}\text{C}$ (4min) _ (25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_125 $^{\circ}\text{C}$ _
(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)

恒线速度方式: 36.2 cm/sec

进样量: 2 μL

离子源: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM, 采集条件见表 1。

样品制备

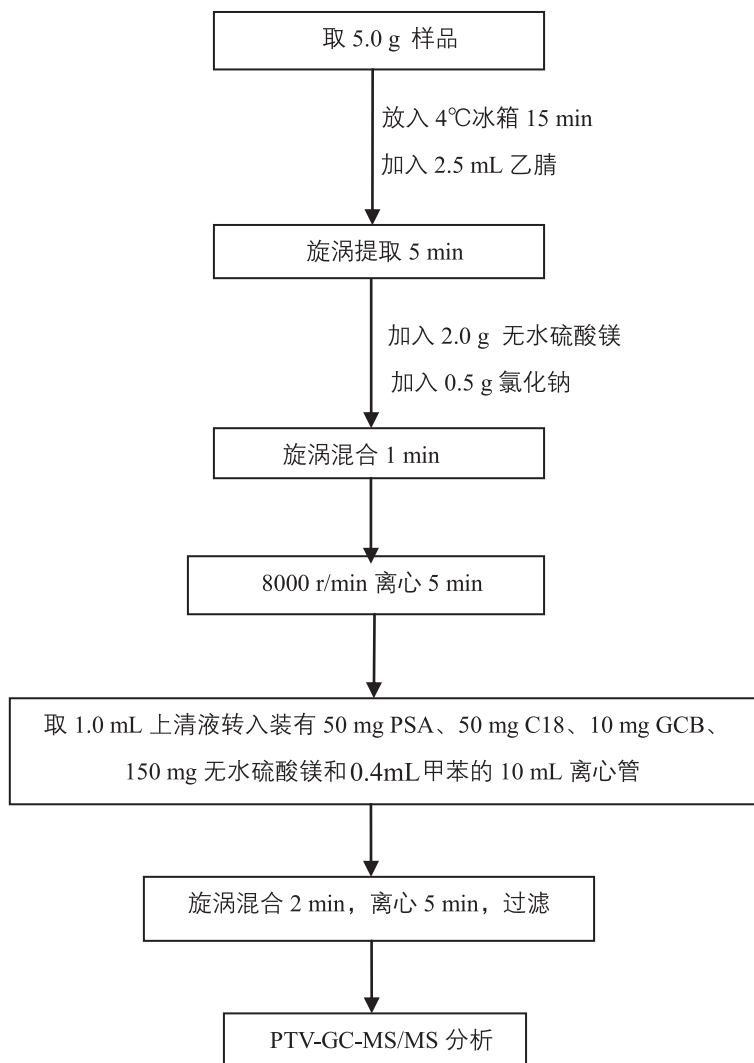


图 1 样品前处理流程图

表 1 农药组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS号	英文名称	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	邻-苯基苯酚	90-43-7	2-Phenylphenol	13.090	171>141	24	170>115	28
2	二苯胺	122-39-4	Diphenylamine	14.261	169>66	24	169>77	28
3	嘧霉胺	53112-28-0	Pyrimethanil	16.076	198>158	18	198>158	28
4	百菌清	1897-45-6	chlorothalonil	16.123	266>231	14	266>168	22
5	甲霜灵	57837-19-1	Metalaxyl	17.240	249>190	8	249>146	22
6	三唑酮	43121-43-3	Triadimefon	18.100	208>181	10	208>127	14
7	噻菌灵	148-79-8	Thiabendazole	18.900	201>174	16	201>130	26
8	腐霉利	32809-16-8	Procymidone	18.939	283>96	10	283>255	12
9	抑霉唑	35554-44-0	Imazalil	19.720	215>173	6	215>159	6
10	丙环唑-1	60207-90-1	Propiconazole-1	21.215	259>69	14	259>191	8
11	丙环唑-2	60207-90-1	Propiconazole-2	21.335	259>69	14	259>191	8
12	戊唑醇	107534-96-3	Tebuconazole	21.640	250>125	22	250>153	12
13	异菌脲	36734-19-7	Iprodione	22.055	314>245	12	314>56	22
14	咪鲜胺	67747-09-5	Prochloraz	24.250	180>138	12	308>85	10

结果讨论

3.1 防霉剂混合标准溶液色谱图

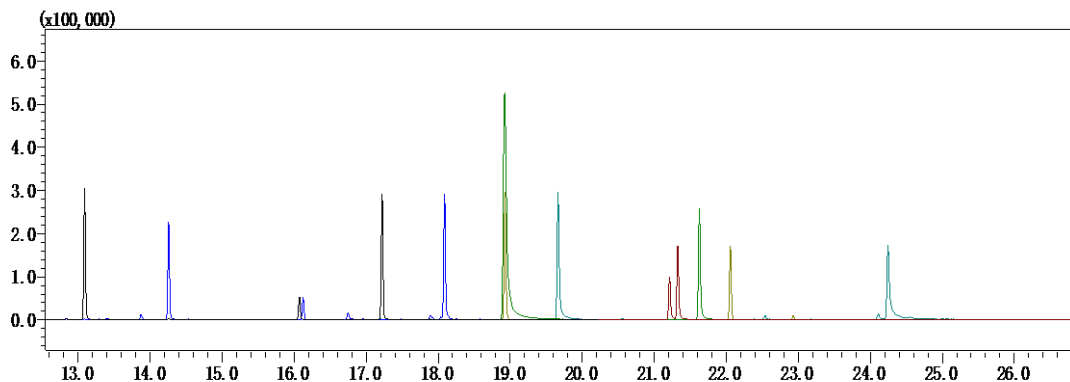


图2防霉剂混合标样的MRM图(50 µg/L)

3.2 标准曲线

用葡萄酒空白基质溶液分别配制浓度为2.0、5.0、10、20、50、100 µg/L的防霉剂混合标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分组分标准曲线和MRM质量色谱图如图3所示。检出限按照3倍的峰峰比计算。标准曲线的相关系数、最低检出限（LOD）见表2。

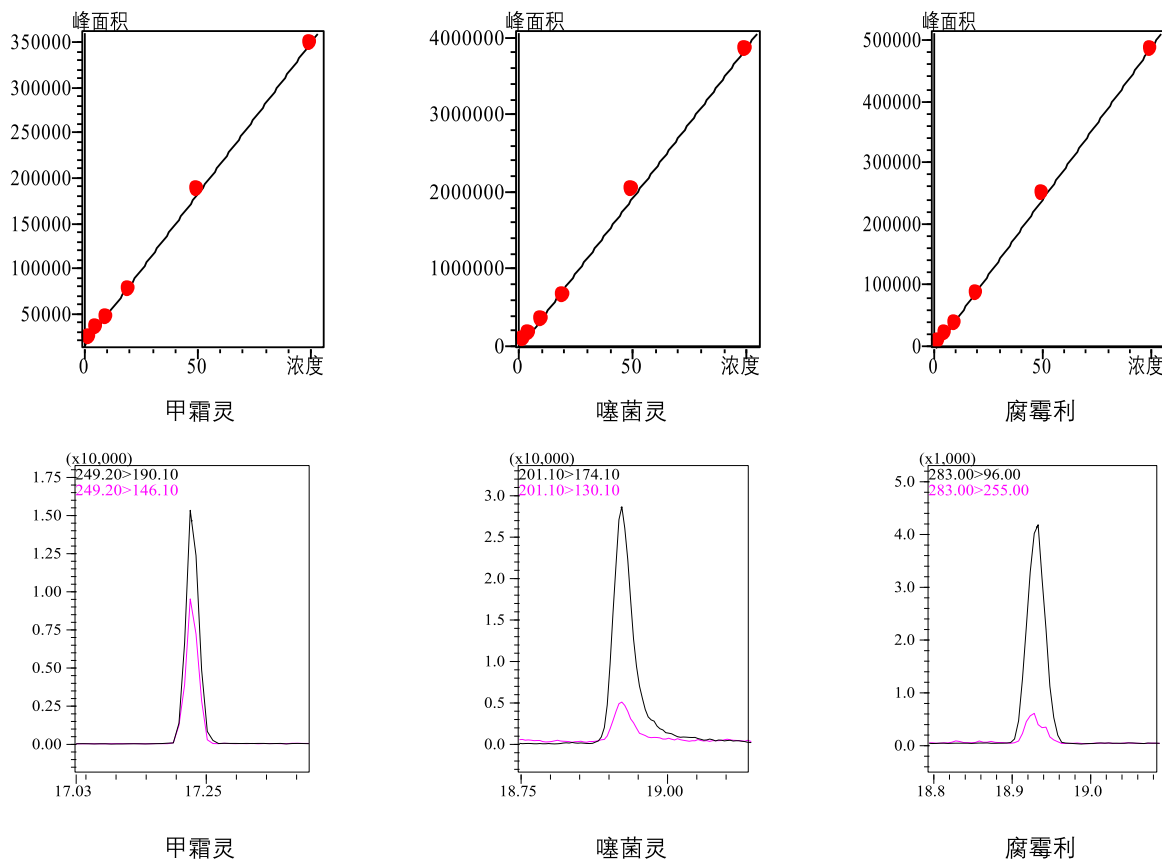


图3部分防霉剂组分标准曲线及质量色谱图(2.0µg/L)

表 2 各防霉剂组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD) 及加标回收率结果

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	加标浓度 $7.0 \mu\text{g/kg}$	
				平均回收率 (%)	RSD (%)
1	邻苯基苯酚	0.9991	0.09	107.5	4.3
2	二苯胺	0.9991	0.18	108.6	4.7
3	嘧霉胺	0.9996	0.04	104.2	2.3
4	百菌清	0.9982	0.11	82.4	6.8
5	甲霜灵	0.9996	0.01	115.1	2.7
6	三唑酮	0.9993	0.05	105.5	4.2
7	噻菌灵	0.9991	0.02	93.0	3.6
8	腐霉利	0.9994	0.01	104.0	4.7
9	抑霉唑	0.9993	0.10	99.8	2.0
10	丙环唑	0.9994	0.17	96.5	2.1
11	戊唑醇	0.9992	0.06	98.4	1.5
12	异菌脲	0.9994	0.09	93.6	2.5
13	咪鲜胺	0.9986	0.60	91.2	5.6

3.3 回收率测试

在葡萄酒空白基质样品中加入防霉剂混合标准溶液，加标浓度为 $7.0 \mu\text{g/kg}$ ，按照前述前处理，平行处理 5 份，样品加标回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

对市售的葡萄酒样品进行检测，其中某品牌葡萄酒检测出邻 - 苯基苯酚含量为 $0.7 \mu\text{g/kg}$ 、二苯胺含量为 $1.7 \mu\text{g/kg}$ 、甲霜灵含量为 $2.7 \mu\text{g/kg}$ 。该样品色谱图见图 4。

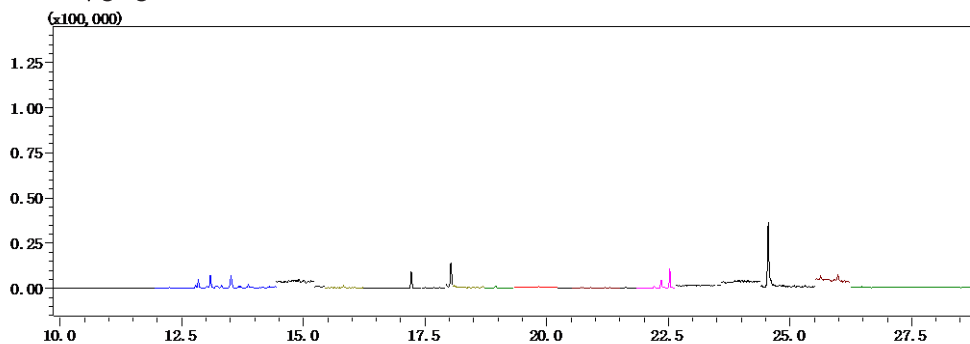


图 4 葡萄酒样品 MRM 色谱图

结论

采用 QuEChERS 前处理方法，结合岛津程序升温进样 - 三重四极杆气相色谱质谱仪，对葡萄酒中 13 种防霉剂进行分析。该方法重复性好，灵敏度高，13 种防霉剂组分加标回收率在 82~116% 之间，完全满足日常检测的要求。