

气相色谱-负化学离子源质谱法检测胡萝卜中残留的环氟菌胺

杨雯奎, 沈伟健, 赵增运, 徐锦忠, 沈崇钰, 吴 斌

(江苏出入境检验检疫局食品实验室, 江苏 南京 210001)

摘要 建立了胡萝卜中环氟菌胺残留量的气相色谱-负化学离子源质谱(GC-NCI/MS)检测方法。用乙酸乙酯对胡萝卜中的环氟菌胺进行提取,并经固相萃取(SPE)净化后,由 GC-NCI/MS 在选择离子监测模式(SIM)下测定。该方法的准确度和精密度较高,在 0.005,0.01,0.02,0.04 mg/kg 4 个加标水平下,环氟菌胺的平均回收率均处于 74.9%~96.4% 之间,相对标准偏差(RSD)小于 9.7%。在 10~1 000 ng/mL 范围内线性关系良好,检出限为 0.001 mg/kg,定量限为 0.005 mg/kg。该方法选择性好,抗干扰能力强,可作为胡萝卜中环氟菌胺残留检测的确证方法。

关键词 固相萃取;气相色谱-质谱联用;负化学离子源;环氟菌胺;胡萝卜

中图分类号 O658 **文献标识码** A **文章编号** 1000-8713(2008)04-0526-03 **栏目类别** 技术与应用

Determination of cyflufenamid residue in carrots by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry

YANG Wenquan, SHEN Weijian, ZHAO Zengyun, XU Jinzhong, SHEN Chongyu, WU Bin

(Laboratory of Food, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract : A method was developed for the determination of cyflufenamid residue in carrots by solid phase extraction-gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry (SPE-GC-NCI/MS). Cyflufenamid residue was extracted with ethyl acetate from carrots. The extract was cleaned-up by an active carbon SPE column connected to a neutral alumina SPE column. The analysis was carried out by the GC-NCI/MS with selected ion monitoring mode. The recoveries of cyflufenamid in carrot samples were in the range from 74.9% to 94.6% at four spiked levels, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04 mg/kg, and the relative standard deviations (RSD) were less than 9.7% for inter-days. The linearity of the method was good in the range from 10 to 1 000 ng/mL, and the limit of detection (LOD) was 0.001 mg/kg, and the limit of quantitation (LOQ) was 0.005 mg/kg. The method is selective without interference and is suitable for the determination and confirmation of cyflufenamid residue in carrots.

Key words : solid phase extraction (SPE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); negative chemical ionization (NCI); cyflufenamid; carrot

环氟菌胺是日本曹达公司开发的、用于防治各种作物白粉病的酰胺类杀菌剂,具有优异的保护、治疗、持效和耐雨水冲刷活性^[1]。目前国内外对胡萝卜中环氟菌胺残留量的检测方法报道较少^[2-5],且报道的文献方法抗干扰能力差,灵敏度较低,无法满足日本肯定列表中有关胡萝卜中的环氟菌胺残留量不得超过 0.01 mg/kg 的要求。因此建立一个快速有效的可用于胡萝卜中环氟菌胺残留量的日常检测的方法很有必要。

负化学离子源(NCI)被称为“软电离”,对含电

负性基团的物质具有高选择性和高灵敏度,目前已成为农药残留检测较为热门的检测技术^[6-10]。环氟菌胺在分子结构上带有强电负性原子或基团(如 F 和 CF₃ 等),并具有较好的挥发和半挥发性,非常适宜用气相色谱-NCI 质谱法(GC-NCI/MS)检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱仪:Agilent 6890N GC-5793Inert MS(配有 NCI 源)(美国安捷伦公司) 漩涡混匀器;

收稿日期 2007-10-11

第一作者 杨雯奎,助理工程师。E-mail: xiaoquan025@163.com.

通讯联系人 沈伟健,硕士,工程师。Tel: (025) 52345187, E-mail: swj9722418@yahoo.com.cn.

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAK02A08-8)。

旋转蒸发器(BUCHI R-200 瑞士 BUCHI 公司);N-EVAP™ 111 型氮气吹干仪(美国 Organomation Associates 公司);KH-500 B 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司);离心机。

正己烷(色谱纯,Merck 公司);乙酸乙酯(分析纯,南京化学试剂有限公司);丙酮(色谱纯,Tedia 公司);无水硫酸钠(分析纯,南京化学试剂有限公司),在 650 °C 下烘烤 4 h。

活性炭固相萃取柱(3 mL×0.25 g,美国 Supelco 公司);中性氧化铝固相萃取柱(3 mL×0.5 g,美国 Supelco 公司)。

1.2 标准工作液的配制

准确移取 5.0 mL 环氟菌胺标准品至 50 mL 容量瓶中,用丙酮配成 1 000 ng/mL 的标准储备溶液,再将其用丙酮逐级稀释并配成质量浓度分别为 10, 20, 50, 100, 200, 500 和 1 000 ng/mL 系列标准工作溶液,置于 4 °C 冰箱中保存。

1.3 样品处理

1.3.1 制备

将新鲜胡萝卜切块,放入组织捣碎机搅碎后,放入 -18 °C 的冰箱中冷冻保存,备用;将脱水胡萝卜放入研磨机内打碎,磨成粉状,室温保存。

1.3.2 提取

准确称取 5.00 g (± 0.05 g) 胡萝卜样品于 50 mL 具塞离心管中,加入 6 g 无水 Na_2SO_4 ,再加入 20 mL 乙酸乙酯,涡旋 30 s,超声提取 10 min,离心后将上清液过滤于 150 mL 平底烧瓶中,残渣再加入 10 mL 乙酸乙酯重复提取一次。合并滤液于 150 mL 平底烧瓶中,于 40 °C 水浴中旋转蒸发浓缩至干,加入 3 mL 正己烷溶解备用(进行加标回收试验的样品在加标后,需将样品静置 0.5 h 左右后再进行此步骤操作)。

1.3.3 净化

通过连接头把活性炭柱和中性氧化铝柱自上而下串联起来,安装在固相萃取仪上,依次用 3 mL 丙酮(抽干)、3 mL 正己烷(不抽干)对其进行活化,上样(用“1.3.2”节 3 mL 正己烷溶解的样品溶液),继而用 3 mL 正己烷清洗烧瓶,将该溶液上样。上样结束后,抽干,用 5.0 mL 丙酮-正己烷(体积比为 20:80)混合溶剂洗脱,接收洗脱液于小试管中,于 40 °C 水浴中用氮吹仪吹干,再用丙酮溶解定容至 1.0 mL,过 0.45 μm 有机相滤膜,上机分析。

1.4 测定条件

1.4.1 气相色谱条件

DB-17 ms 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者);柱温采用程序升温,初

始温度 150 °C,以 15 °C/min 升至 300 °C,保持 2.0 min;进样口温度为 270 °C;传输线温度为 250 °C;进样模式为不分流进样,进样量 1 μL ,载气流速 1.0 mL/min。

1.4.2 质谱条件

离子源温度:150 °C;四极杆温度:150 °C;电离电压 217 eV;溶剂延迟时间 4 min;反应气:甲烷气,纯度 $\geq 99.99\%$;数据采集模式:选择离子监测模式(SIM),监测离子分别为 m/z 322, 340, 341(定量离子为 m/z 340)。在上述条件下,环氟菌胺标准溶液的图谱见图 1。

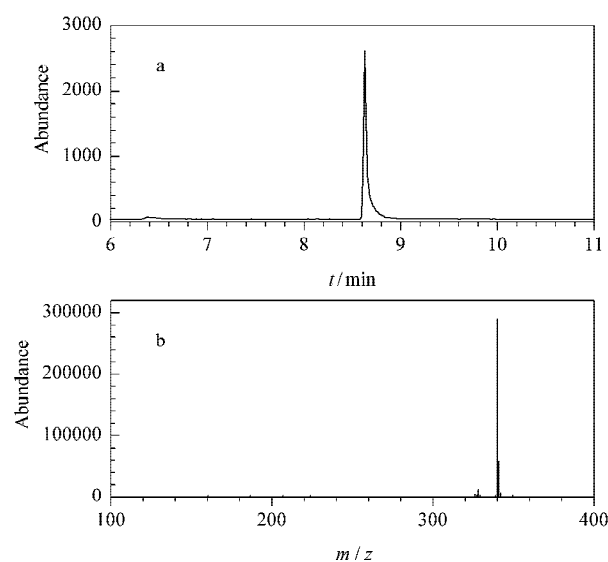


图1 环氟菌胺标准溶液的(a)总离子流色谱图及(b)全扫描质谱图

2 结果与讨论

2.1 固相萃取柱及其洗脱溶剂的选择

比较了实验室中经常使用的 3 种固相萃取小柱(中性氧化铝柱、佛罗里硅土柱及氨基柱)的净化效果。在对净化方案进行效果比对时,采用了选择性相对较差的其他检测方法,这样可以清楚地辨别净化效果的优异。本文采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)进行分析,发现中性氧化铝柱优于氨基柱,佛罗里硅土柱的净化效果相对较差,且每一批次之间差别较大,换用新一批柱时需对其重新进行方法摸索。3 种固定相萃取小柱对于同样基质样品的净化效果如图 2 所示。

由于活性炭柱能很好地吸附色素,中性氧化铝柱能与含电负性的杂原子或富电子结构的化合物发生作用,同时据上述实验所得,本方法选用活性炭柱与中性氧化铝柱串联的方法除去样品中的色素和部分杂质,达到净化的目的。胡萝卜阴性样品及其加标回收的总离子流色谱图见图 3。

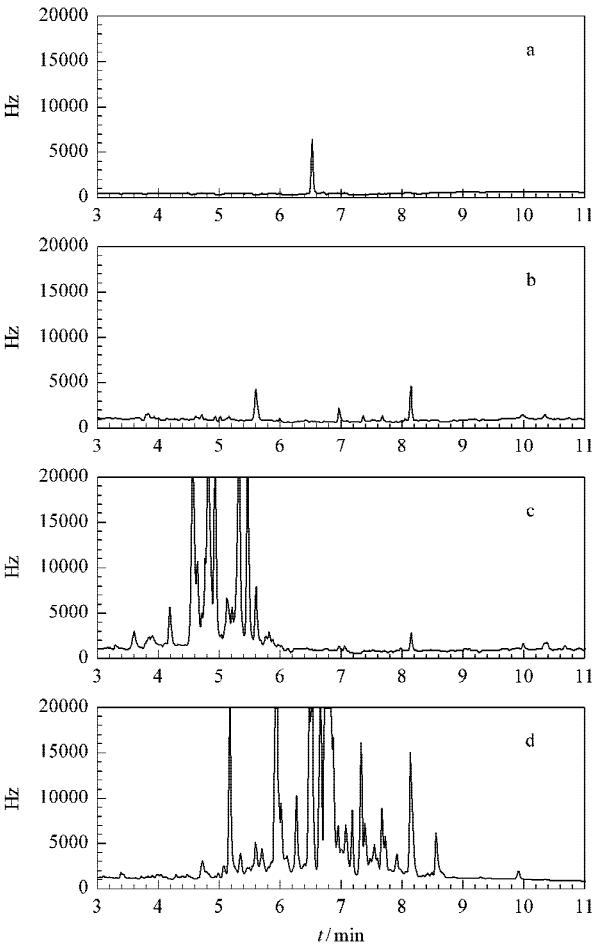


图 2 3 种 SPE 柱得到的净化效果对比图

a. 环氟菌胺标准溶液(0.05 mg/L); b. 中性氧化铝柱; c. 氨基柱; d. 弗罗里硅土柱.

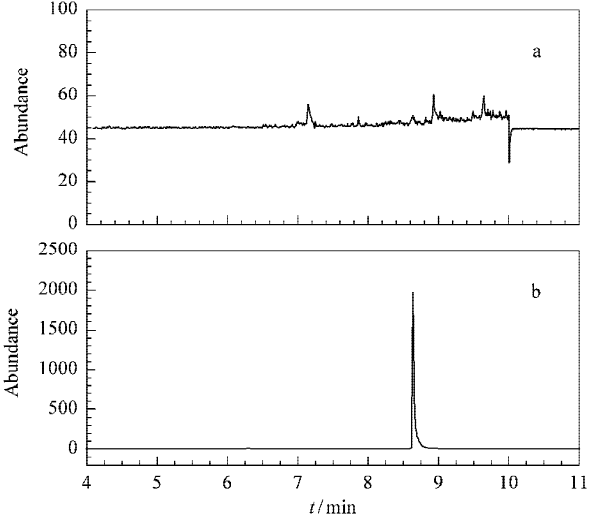


图 3 (a) 阴性胡萝卜样品及(b) 加标(添加浓度为 0.005 mg/kg)样品的总离子流色谱图

采用 5 mL 不同配比的丙酮-正己烷(体积比分别为 1:99,2:98,5:95,10:90,15:85,20:80,25:75,30:70,40:60)进行洗脱溶剂的选择。结果发现:随着丙酮含量的提高,回收率呈上升趋势,但当丙酮含量高于 20% 时,回收率基本保持不变;同时,随着丙

酮含量的增加,样品液中的杂质也增多。综合净化效果及回收率的试验结果,最终选择丙酮-正己烷(体积比为 20:80)的混合溶液为洗脱溶剂。

2.2 线性关系

用 10 ~ 1 000 ng/mL 系列标准工作液按上述优化条件分别进样,以定量离子的峰面积(Y)对质量浓度(X,ng/mL)作标准曲线,得线性回归方程为 $Y = 51.8X - 95.3$,相关系数 $r^2 = 0.9996$,说明在 10 ~ 1 000 ng/mL 范围内线性关系良好。

2.3 方法的回收率和精密度

通过对阴性样品进行加标回收试验来考察方法的准确度和精密度。按照前面的提取净化步骤,在阴性胡萝卜样品中分别添加相当于 0.005,0.01,0.02,0.04 mg/kg 水平的环氟菌胺标准溶液进行加标回收试验,每个添加水平做 7 个平行样,重复 3 d。其平均回收率及其日内、日间精密度见表 1。

表 1 胡萝卜中环氟菌胺在 4 个添加水平下的平均回收率及其日内精密度和日间精密度 %

添加水平/ (mg/kg)	回收率 (n = 7)	相对标准偏差	
		日内(n = 7)	日间(n = 3)
0.005	74.9	4.3	6.6
0.01	80.1	5.1	8.4
0.02	84.9	1.1	9.7
0.04	96.4	4.7	7.0

以加标最低浓度时信噪比(S/N)为 3 计算方法的检出限(LOD)为 0.001 mg/kg,由加标回收试验结果可得其定量限(LOQ)为 0.005 mg/kg。

3 结论

本方法简单,灵敏度高,选择性好,抗干扰能力强。在 0.005,0.01,0.02,0.04 mg/kg 水平下胡萝卜中环氟菌胺的回收率为 74.9% ~ 96.4%,日间精密度小于 9.7%,LOQ 为 0.005 mg/kg,可作为胡萝卜中环氟菌胺残留的确证方法。

参考文献:

[1] 刘长令. 世界农药大全: 杀菌剂卷. 北京: 化学工业出版社, 2006 :98
[2] GB/T 19648
[3] Hirahara Y, Kimura M, Inoue T, et al. J Health Sci, 2005, 51(5) :617
[4] Hirahara Y, Kimura M, Inoue T, et al. Shokuhin Eiseigaku Zasshi, 2006, 47(5) :213
[5] Nishina T, Murakawa H, Fukushima K, et al. Kumamoto-ken Hoken Kankyo Kagaku Kenkyushoho, 2005, 35 :78
[6] 林竹光, 金珍, 刘勇, 等. 高等学校化学学报, 2005, 26(12) : 2 218
[7] 沈崇钰, 沈伟健, 蒋原, 等. 分析化学, 2006, 34(增刊) :36
[8] 林竹光, 范玉兰, 马玉, 等. 色谱, 2006, 24(3) :221
[9] 沈伟健, 杨雯莹, 沈崇钰, 等. 色谱, 2007, 25(3) :418
[10] 沈伟健, 徐锦忠, 杨雯莹, 等. 色谱, 2007, 25(5) :753