

# QuEChERS-气相色谱串联质谱法测定莲花白中氟环唑残留量

高庆龄, 汪丽, 董榕贵\*, 范秀章

贵州省检测技术研究应用中心, 贵州 贵阳

收稿日期: 2022年8月10日; 录用日期: 2022年9月9日; 发布日期: 2022年9月16日

## 摘要

创建一种QuEChERS结合气相色谱串联质谱法测定莲花白中氟环唑残留量, 样品采用QuEChERS前处理, DB-5MS色谱柱分离, 动态多反映监测(DMRM)扫描, 内标法定量, 在线性10~200 ng/mL范围内, 相关系数 $R^2$ 为0.9993, 添加水平在10、20、50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 回收率在89.2%~109.4%之间, 相对标准偏差(RSD)在0.5%~2.4%之间。该方法操作快捷, 回收率高, 精密度好, 适用于莲花白中氟环唑残留量的测定。

## 关键词

氟环唑, QuEChERS, 高效气相色谱串联质谱法, 杀菌剂, 莲花白

# Determination of Flucyclozole Residues in Lotus White by QuEChERS-GC-MS

Qingling Gao, Li Wang, Ronggui Dong\*, Xiuzhang Fan

Guizhou Testing Technology Research and Application Center, Guiyang Guizhou

Received: Aug. 10<sup>th</sup>, 2022; accepted: Sep. 9<sup>th</sup>, 2022; published: Sep. 16<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

A method for the determination of fluconazole residue in Lotus white by QuEChERS combined with gas chromatography tandem mass spectrometry was established. Samples were pretreated by QuEChERS, separated by DB-5MS chromatographic column, scanned by dynamic multi reflection monitoring (DMRM), and quantified by internal standard method. In the linear range of 10~200 ng/ml, the correlation coefficient  $R^2$  is 0.9993, and the addition levels are 10, 20, 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The re-

\*通讯作者。

covery was 89.2%~109.4% and the relative standard deviation (RSD) was 0.5%~2.4% when the concentration was 0.5%~2.4%. The method is rapid, with high recovery and precision, and is suitable for the determination of fluconazole residues in Lotus white.

## Keywords

Epoxiconazole, QuEChERS, GC-MS, Fungicide, Lotus White

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氟环唑是一种三唑类杀菌剂。它的作用机理是甾醇生物合成中碳 14 脱甲基化酶抑制剂, 兼具保护和治疗农作物的作用[1]。在农作物安全性推荐剂量下使用安全且无药害。对一系列禾谷类作物如立枯病、白粉病、眼纹病等十多种病害具有良好的防治作用, 并能防治水稻、大麦、小麦、甜菜、花生、油菜、咖啡及果树等等病害。不仅具有很好的保护、治疗和铲除活性, 而且具有内吸和较佳的残留活性[2]。

目前氟环唑对于蔬菜水果的检测方法有国家标准 GB 23200.8-2016 [3]、GB/T 20769-2008 [4], 以上标准中前处理过程过于繁琐且试剂耗材消耗过大, 在投入实际生产中, 当样品数量较多时实验可操作性不强[5], 本研究对莲花白中农药氟环唑的检测前处理方法进行了优化, 通过 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe)提取和净化, 结合气相色谱质谱联用仪, 建立一种莲花白中氟环唑残留量的快速检测方法。此方法操作简洁、快速, 净化效果好、科学可靠, 适用于莲花白中氟环唑残留量的测定[6]。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 仪器与设备

Agilent 8890/7000D 气相色谱 - 三重四级杆质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司); 漩涡混合器(上海米青科实业有限公司); 垂直振荡器(睿科集团股份有限公司); 全自动平行浓缩仪(睿科集团股份有限公司); 多管漩涡混合仪(山东青云实验耗材有限公司); 电子天平(上海卓精电子科技有限公司); 台式低速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); Milli-Q 超纯水发生器(美国密里博公司); 均质仪(德国 IKA 公司)。

### 2.2. 材料与试剂

样品: 市售莲花白, 切碎后放入捣碎机中捣碎成匀浆备用。

试剂: 乙腈、丙酮、乙酸乙酯(天津科密欧化学试剂有限公司) (均为色谱纯); 陶瓷均质子(安捷伦科技有限公司); 净化用盐包、净化管(赛默飞世尔科技有限公司)。

标准物质: 氟环唑(1000.2  $\mu\text{g/mL}$ , 天津阿尔塔公司), 环氧七氯(100  $\mu\text{g/mL}$ , 农业部环境保护科研监测所)。

### 2.3. 方法

#### 2.3.1. 标准溶液配制

准确量取氟环唑标准溶液 0.10 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用丙酮定容, 混匀, 得到浓度是 10  $\mu\text{g/mL}$  的

标准储备溶液，置于 4℃ 冰箱避光保存备用；后续使用时用基质溶液稀释成梯度为 10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、80 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL 的标准工作溶液，氮吹近干并用基质定容至 1 mL，同时加入 20 μL 的内标溶液，现用现配。

### 2.3.2. 内标溶液配制

准确量取环氧七氯标准溶液 0.20 mL 于 10 mL 容量瓶中，用丙酮定容混匀，得到浓度为 2 μg/mL 的标准储备溶液，置于 4℃ 冰箱避光保存备用。

### 2.3.3. 样品前处理

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈和净化用盐包(4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠、0.5 g 柠檬酸氢二钠)及 1 颗陶瓷均质子，盖上离心管盖，用垂直振荡器剧烈振荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。吸取 6 mL 上清液加到内含 900 mg 硫酸镁、150 mg PSA 的净化管中，涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 8 分钟，准确量取 2 mL 上清液氮气吹浓缩近干。加入 20 μL 的内标溶液，加入 1 mL 乙酸乙酯复溶，过微孔滤膜，用于测定。

### 2.3.4. 色谱条件

色谱条件：色谱柱：DB-5 ms (30 m × 250 μm × 0.25 μm)；载气：高纯氦气，流速 1.2 mL/min；升温程序：90℃ 保持 1 min，然后以 20℃/min 程序升温至 200℃ 保持 8.5 min，再以 15℃/min 升温至 250℃ 保持 10 min；进样量：1 μL；进样口温度：250℃，不分流进样。

质谱条件：离子源：EI (电子轰击源)；扫描模式：DMRM (动态多反应检测)；离子源温度：280℃；传输线温度 280℃，四级杆温度 150℃，氟环唑质谱参数如表 1 所示。

**Table 1.** Epoxiconazole mass spectrometry parameters

**表 1.** 氟环唑质谱参数

名称	保留时间(min)	离子对(M/Z)	碰撞能量(eV)
氟环唑-1	14.03	192/138.1	10
		192/111	25
氟环唑-2	15.09	192/138.1	10
		192/111	25

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 讨论

#### 3.1.1. 提取溶剂的选择

农药残留通常使用的提取液有乙腈、丙酮、乙酸乙酯等，由于蔬菜的含水量高，丙酮与水难以分离，并且丙酮更易溶解色素等杂质。乙酸乙酯极性小，萃取范围相对乙腈偏小，乙腈对大部分农药溶解度较大，且对蛋白质、盐溶解度较小，与水易分离，故使用乙腈作为提取试剂。

#### 3.1.2. QuEChERS 萃取盐包以及净化管的选择

由于莲花白样品含水量较高，故选用含无水硫酸镁，及柠檬酸钠，柠檬酸氢二钠酸碱缓冲体系的盐包，能在去除水分的同时，保护对碱不稳定的农药[7]；莲花白中水分高，色素较少，故选取含有无水硫酸镁和 PSA 的净化管，样品净化后噪音低，样品峰无干扰，空白样品和加标样品色谱图如图 1、图 2 所示。

### 3.1.3. 实验关键步骤

在振摇过程中加入陶瓷均质子避免样品遇硫酸镁结块，为了保证回收率由于样品中水遇萃取盐包中的硫酸镁放热，应及时用冰块冷却并且氮吹过程中要控制时间和时间吹至近干，避免吹干。

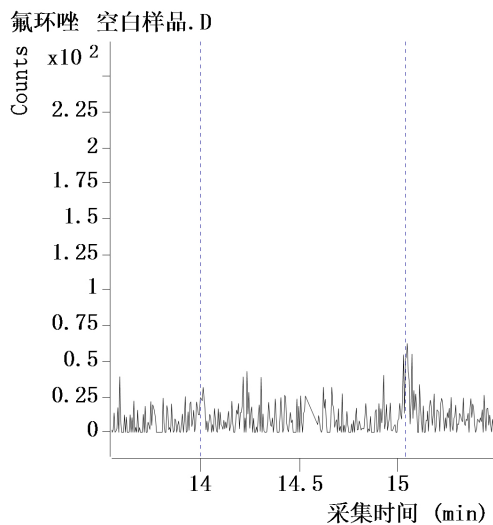


Figure 1. Chromatogram of lotus white blank sample

图 1. 莲花白空白样品色谱图

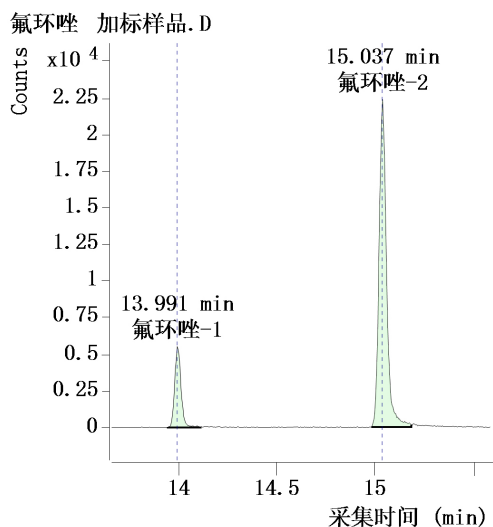


Figure 2. Chromatogram of lotus white spiked sample

图 2. 莲花白加标样品色谱图

### 3.1.4. 基质效应

基质效应指的是样品中除分析物外，对分析物的分析过程有显著的干扰并影响分析结果准确性的组分[8]。莲花白的基质中含有影响农药残留检测结果的组分，并且在前处理方法以及仪器分析检测方法中均会影响到检测方法的基质效应，进而影响到检测结果的准确度。因此，本实验通过用莲花白基质来配制标准曲线，进而削弱基质效应对被测农药氟环唑的影响，采取此基质效应补偿措施，对实验结果的准确度来说至关重要。

### 3.2. 结果

本实验称取 18 份空白莲花白样品做三水平六平行加标实验, 以及 1 份空白样品和 1 份空白平行样品, 添加水平在 10、20、50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时, 回收率在 89.2%~109.4%之间, 检出限( $S/N = 3$ )为 0.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限( $S/N = 10$ )为 1.11  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , RSD ( $n = 6$ )在 0.5%~2.4%之间, 详见表 2。

**Table 2.** Linear equation, recovery, RSD, limit of detection, and limit of quantification for epoxiconazole  
**表 2.** 氟环唑的线性方程、回收率、RSD、检出限和定量限

名称	线性方程	检出限 $\mu\text{g}/\text{kg}$	定量限 $\mu\text{g}/\text{kg}$	添加水平 $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率%	RSD ( $n = 6$ )%
氟环唑	$Y = 7.598x + 0.370$	0.32	1.11	10	89.2	1.9
				20	109.4	0.5
				50	106.5	2.4

### 3.3. 莲花白实际样品检测

本研究使用上述优化的检测方法, 挑选了 3 个不同农贸市场的 10 份莲花白样品进行了分析检测, 在对其氟环唑残留量测定中, 均未发现目标农药残留。

## 4. 结论

本研究建立了一种莲花白中氟环唑的快速测定方法, 通过 QuEChERS 前处理方法, 气相色谱 - 质谱法同时测定莲花白样品中氟环唑的残留量。该方法操作简便、快捷, 科学可靠, 净化效果明显, 适用于蔬菜中氟环唑残留量的高通量、快速测定。为莲花白种植生产及出口贸易中农药残留的监测提供了可靠的技术优化方式。

## 基金项目

贵州科学院青年基金(黔科院 J 合字[2021] 33 号), 贵州科学院青年基金(黔科院 J 合字[2021] 48 号)。

## 参考文献

- [1] 闫立单, 顾松山, 余强. 氟环唑的合成新工艺[J]. 中国农药, 2012, 8(12): 3.
- [2] 韩小茜, 魏燕, 刘艳华, 等. 氟环唑外消旋体在纤维素-三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)手性固定相上的高效液相色谱法拆分[J]. 色谱, 2008, 26(5): 3.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB23200.8-2016 食品安全国家标准水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T20769-2008 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S]. 北京: 中国质量标准出版社, 2008.
- [5] 朱勇, 付岩. 浅析农产品中测定 400 种以上农药残留常用的 6 个液质标准[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(1): 125-128+132.
- [6] 王铁良, 等. 气相色谱法测定谷物中氟环唑的研究[J]. 现代农业科技, 2009(9): 167-168.
- [7] 邢光耀. 农药喷雾过程中应注意的一些问题[J]. 中国植保导刊, 2022, 42(6): 92-94+62.
- [8] 吴文静. 基质效应在生物样品质谱分析中的优化措施研究[J]. 信阳农业高等专科学校学报, 2017, 27(4): 115-118+122.