

气相色谱-电子轰击电离/正化学电离质谱法测定 白菜和苹果中 3 种有机锡类农药残留

蔡理胜^{1,2}, 沈伟健^{2*}, 王正萍¹, 张睿², 丁涛²,
余可垚², 王红², 张文俊², 龚玉霞²

(1. 南京理工大学, 江苏 南京 210094; 2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001)

摘要:分别采用电子轰击电离(EI)源和正化学电离(PCI)源两种离子源技术建立了气相色谱-质谱(GC-MS)同时测定白菜和苹果中苯丁锡、三苯锡和三环锡含量的方法,并对这两种方法进行了比较。样品经氢溴酸消解、丙酮-正己烷(1:2, v/v)提取,四乙基硼化钠衍生后用 Florisil 固相萃取柱净化,分别在 EI 源和 PCI 源下以选择离子监测模式进行测定。结果表明,方法的检出限($S/N=3$)分别为 0.01~0.05 mg/kg(EI 源)和 0.01~0.02 mg/kg(PCI 源),定量限($S/N=10$)分别为 0.03~0.16 mg/kg(EI 源)和 0.02~0.06 mg/kg(PCI 源)。三苯锡、三环锡和苯丁锡分别在各自的线性范围内线性关系良好,相关系数(r^2) ≥ 0.997 。在 50、100、200 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平下,采用 GC-EI/MS 和 GC-PCI/MS 时,阴性样品中 3 种有机锡的平均回收率分别为 59.24%~97.36%(苹果)、50.54%~94.54%(白菜)和 65.38%~95.86%(苹果)、62.56%~90.44%(白菜),相对标准偏差(RSD)均不超过 6.9%($n=6$)。该方法简单、灵敏,PCI 源的选择性优于 EI 源,两种方法可以相互结合提高检测结果的可靠性。

关键词:气相色谱-质谱;电子轰击电离源;正化学电离源;苯丁锡;三苯锡;三环锡

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2017)11-1177-07

Determination of three organotin pesticide residues in apples and cabbages by gas chromatography-electron impact/positive chemical ionization mass spectrometry

CAI Lisheng^{1,2}, SHEN Weijian^{2*}, WANG Zhengping¹, ZHANG Rui²,
DING Tao², YU Keyao², WANG Hong², ZHANG Wenjun², GONG Yuxia²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of fenbutatin oxide, triphenyltin and cyhexatin in apples and cabbages was developed by gas chromatography-mass spectrometry coupled with two different ionization techniques, electron impact (EI) ionization and positive chemical ionization (PCI). At first, the samples were digested by hydrobromic acid, and extracted by acetone-hexane (1:2, v/v). The extracts were derivatized by sodium tetraethylborate as the derivatization reagent, and cleaned up by the Florisil SPE columns. Finally, the samples were analyzed by GC-EI/MS and GC-PCI/MS in selected ion monitoring (SIM) mode. The results showed that good linearities were obtained with correlation coefficients (r^2) greater than 0.997 for fenbutatin oxide in the range of 75–500 $\mu\text{g/L}$ in both foods, triphenyltin in the range of 50–1 000 $\mu\text{g/L}$ in cabbages and 50–500 $\mu\text{g/L}$ in apples and cyhexatin in the range of 50–1 000 $\mu\text{g/L}$ in the two foods. The accuracy was checked at three spiked levels (50, 100 and 200 $\mu\text{g/kg}$) in cabbages and apples. The limits of detection (LODs, $S/N=3$) were 0.01–0.05 mg/kg (EI) and 0.01–0.02 mg/kg (PCI), and the limits of quantifications (LOQs, $S/N=10$)

收稿日期:2017-07-13

* 通讯联系人.E-mail:shenwj18@jsciq.gov.cn.

基金项目:上海市长三角科技合作项目(15395810100).

Foundation item: Shanghai Yangtze River Delta Science and Technology Cooperation Project (No. 15395810100).

were 0.03–0.16 mg/kg (EI) and 0.02–0.06 mg/kg (PCI). The average recoveries ranged from 59.24%–97.36% (apples) and 50.54%–94.54% (cabbages) in the mode of EI, and the corresponding values were 65.38%–95.86% and 62.56%–90.44% in the mode of PCI. The relative standard deviations (RSDs) were all less than 6.9% ($n=6$). The PCI method can be used to improve the accuracy in comparing with the EI, in terms of good selectivity and high sensitivity.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); electron impact ionization (EI); positive chemical ionization (PCI); fentutatin oxide; triphenyltin; cyhexatin

有机锡化合物被广泛应用于杀虫剂、杀菌剂、木材防腐剂、防污涂料和防霉剂,其具有脂溶性,易通过食物链进入生物体产生生物富集,对人和动物有一定的毒性^[1]。苯丁锡(fenbutatin oxide)、三环锡(cyhexatin)和三苯锡(triphenyltin)是一类活性较高、起触杀作用的有机锡类杀螨剂和杀菌剂,能有效地减少害螨带来的经济损失,并提高作物的产量和品质^[2]。该类杀螨剂属于中等毒性农药,降解半衰期较长^[3]。日本^[4]和欧盟(EU)^[5]对水果和蔬菜中这3种物质的限量做出了明确要求,其中欧盟规定其限量值为0.02~0.05 mg/kg,而我国食品安全国家标准《食品中农药最大残留限量》^[6]中规定白菜和苹果中该3种物质的残留限量为0.1~2 mg/kg。

目前国内外有机锡类农药残留的检测方法主要包括气相色谱-火焰光度法^[7]、气相色谱-电子捕获检测法^[8]、气相色谱-质谱法^[9–11]、液相色谱-质谱法^[12–15]和液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[16]。单一色谱法灵敏度较低,易受干扰,若检测出阳性结果还需要进一步确证,而液相色谱法暂时没有同时测定以上3种有机锡化合物的报道。气相色谱-质谱法具有简单、快速,选择性好等优点,能够提供可靠的检测结果,已被应用于日常检测中^[17]。GC-MS的离子源有电子轰击电离(EI)源和化学电离(CI)源,现有检测苯丁锡、三苯锡和三环锡的报道均采用电子轰击电离源^[9–11,18],尚未有化学电离源应用的研究。EI源能够提供丰富的碎片离子信息,已被广泛应用,但由于其通用性导致分析复杂基质时容易产生干扰现象^[19];CI源有正化学电离(PCI)源和负化学电离(NCI)源两种,但NCI源对无电负性基团的化合物没有响应,PCI源作为一种软电离技术,对柱流失物和基质基本没有响应,只提供高强度的分子离子峰以及相应的加合离子峰^[20]。与EI源相比较而言,PCI源具有更好的选择性。本文建立了气相色谱-质谱分别采用两种不同的离子源(EI源和PCI源)同时检测白菜和苹果中苯丁锡、三苯锡和三环锡含量的方法,并对这两种方法进行了比较。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪(配有EI源)、6890N/5973 气相色谱-质谱联用仪(配有CI源)(美国Agilent公司);XW-80A 微型旋涡混合仪(上海沪西分析仪器厂有限公司);Hei-VAP 旋转蒸发仪(德国Heidolph公司);LDZ5-2 离心机(美国Sigma公司);Milli-Q 去离子发生器(美国Millipore公司);NH 03079 氮吹浓缩仪(美国Horizon XcelVap公司)。

标准品:苯丁锡(纯度98%)、氢氧化三苯锡(纯度99%)和三环锡(纯度98%)均购自德国Dr. Ehrenstorfer公司。

正己烷、丙酮(色谱纯,美国Burik & Jackson公司);Florisil 固相萃取柱(1 000 mg/6 mL)、四乙基硼酸钠(sodium tetraethylborate, NaBEt₄, 纯度98%)(上海安谱实验科技股份有限公司);乙基溴化镁(ethyl magnesium bromide, 美国Sigma-Aldrich公司);无水硫酸钠(使用前于650 °C灼烧4 h以上)、冰醋酸、乙酸钠、乙醚、氯化钠、氢溴酸(分析纯,南京化学试剂股份有限公司)。白菜和苹果样品由江苏出入境检验检疫局提供。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液:准确称取3种有机锡标准品各5 mg,分别用丙酮溶解并定容至50 mL,配制质量浓度均为100 mg/L的3种有机锡标准储备液,于4 °C冷藏保存。

标准工作液:分别移取1 mL上述标准储备液于10 mL容量瓶中,并用丙酮稀释至刻度,配制10.0 mg/L的混合标准工作液;用丙酮逐级稀释,配制质量浓度为1 000、500、200、100和50 µg/L的系列标准工作液。

1.3 样品前处理

提取:称取样品10 g(精确至0.01 g),置于50 mL离心管中,加入10 mL水、1 mL氢溴酸,浸泡1 h,加入2 g氯化钠和20 mL丙酮-正己烷(1:2,

v/v)溶液,振摇萃取 10 min,以 8 000 r/min 离心 3 min,然后移取上清液,加入 20 mL 丙酮-正己烷(1:2, v/v)溶液,重复萃取、离心 2 次,合并提取液,于 40 ℃水浴中旋转蒸发至约 3 mL,转移至具塞试管中,待衍生。

衍生:于上述提取液中加入 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=5.0)和 1 mL NaBEt₄(20 g/L)溶液,振摇反应 20 min,加入 3 mL 正己烷,振荡萃取 10 min,以 8 000 r/min 离心 3 min,然后移取上清液,待净化。

净化:用 6 mL 正己烷预先淋洗 Florisil 固相萃取柱(柱内填好约 1 cm 的无水硫酸钠),将上述衍生之后的溶液转移至 Florisil 柱,上样,待上样液上层液面降至无水硫酸钠层时,再加入 2 mL 正己烷淋洗,再用 20 mL 正己烷-丙酮(99:1, v/v)溶液进行洗脱,收集洗脱液,减压浓缩至近干,于 40 ℃氮气吹干,用丙酮溶解并定容至 1 mL,供气相色谱-质谱测定。

1.4 分析条件

1.4.1 GC-EL/MS 条件

色谱柱:J&W DB-5MS (30 m×250 μm×0.25

μm);进样口温度:230 ℃;程序升温条件:初始温度为 100 ℃,以 40 ℃/min 的速率升温至 300 ℃,保持 6 min;载气:高纯 He (纯度≥99.999%);流速:1 mL/min;进样量:1 μL;进样方式:脉冲不分流进样,2 min 后开分流阀。

离子源:EI 源;离子源温度:230 ℃;电离能量:70 eV;接口温度:280 ℃;四极杆温度:150 ℃;溶剂延迟:4 min;扫描方式:选择离子监测(SIM)。3 种有机锡衍生化产物的质谱分析参数见表 1。

1.4.2 GC-PCI/MS 条件

色谱柱:J&W DB-17MS (30 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度:320 ℃;程序升温条件:初始温度为 70 ℃,以 40 ℃/min 的速率升温至 310 ℃,保持 7 min;载气:高纯 He (纯度≥99.999%);流速:1 mL/min;进样量:1 μL;进样方式:脉冲不分流进样,1.5 min 后开分流阀。

离子源:PCI 源;离子源温度:250 ℃;反应气:甲烷(纯度≥99.999%);电离能量:105.2 eV;接口温度:320 ℃;四极杆温度:150 ℃;溶剂延迟:5 min;扫描方式:SIM。3 种有机锡衍生化产物的质谱分析参数见表 1。

表 1 3 种衍生化产物的相对分子质量(*M_r*)及其在 GC-EL/MS 和 GC-PCI/MS 下的保留时间和监测离子

Derivatization product	<i>M_r</i>	GC-EL/MS		GC-PCI/MS	
		Retention time/min	Monitored ions (<i>m/z</i>)	Retention time/min	Monitored ions (<i>m/z</i>)
Tricyclohexyl ethyl tin	398	5.988	313, 315 [*] , 369	6.346	313, 315 [*] , 369
Triphenyl ethyl tin	380	5.941	347, 349 [*] , 351	6.905	301, 303 [*] , 351
Tris (2-methyl-2-phenylpropyl) ethyl tin	548	10.266	413, 415 [*] , 519	10.551	413, 415 [*] , 519

EI: electron impact; PCI: positive chemical ionization; ^{*} quantitative ion, Sn¹²⁰.

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的建立

由于锡元素有 14 种同位素,其中 10 种同位素是稳定的,分别是 Sn¹¹²、Sn¹¹⁴、Sn¹¹⁵、Sn¹¹⁶、Sn¹¹⁷、Sn¹¹⁸、Sn¹¹⁹、Sn¹²⁰、Sn¹²²和 Sn¹²⁴,所以含有锡元素的化合物的质谱图以团簇离子的形式出现^[14]。在上述实验条件下,分别采用 GC-EL/MS 和 GC-PCI/MS 对 3 种有机锡的混合标准溶液进行衍生,然后进行全扫描(full scan, *m/z* 50~600),得到总离子流色谱图(TIC)及其质谱图,再根据相对丰度较高、*m/z* 较大和锡元素特有的团簇离子选择监测离子。

在 GC-EL/MS 模式下,衍生后的有机锡化合物被高能电子轰击而裂解产生大量碎片离子。Devos 等^[11]报道了苯丁锡的衍生化产物三(2-甲基-2 苯基

丙基)乙基锡的裂解机理,*m/z* 为 548 的分子离子丢失一个乙基,得到 *m/z* 为 519 的分子离子峰;另外一种情况是丢失一个 2-甲基-2-苯基丙基,得到 *m/z* 为 415 的分子离子峰。本文根据得到的总离子流色谱图以及对应的质谱图,得到相同的苯丁锡衍生化产物的裂解机理,根据锡元素特有的同位素族群从总离子流色谱图中找到另外两种有机锡衍生化产物的质谱图,推测其裂解机理。三苯锡的衍生化产物三苯乙基锡及三环锡的衍生化产物三环乙基锡都具有三(2-甲基-2 苯基丙基)乙基锡相同的化学结构,实验获得的质谱图与推测裂解机理一致。

在 GC-PCI/MS 模式下,以甲烷为反应气,在高能电子束(>70 eV)的作用下,反应气首先电离生成 CH₃⁺、C₂H₃⁺ 和 C₃H₃⁺ 反应气离子^[20]。推测三(2-甲基-2 苯基丙基)乙基锡与反应气离子发生酸碱质子

转移反应生成准分子离子 $[M+H]^+$, 形成的 $[C_{32}H_{44}Sn+H]^+$ 准分子离子不稳定, 易丢失乙基 $(-C_2H_5)$ 形成结构较为稳定的 M^+ (m/z 519) 和丢失一个 2-甲基-2-苯基丙基 $(-CHC(CH_3)_2C_6H_5)$ 形成结构较为稳定的 M^+ (m/z 415), 并且实验测得的质谱图中只出现两簇丰度较高的离子峰, 与推测结果一致, 因而最终选择 m/z 519 (Sn^{120})、 m/z 415 (Sn^{120}) 和 m/z 413 (Sn^{118}) 作为监测离子。另外两种有机锡衍生化产物的化学结构与三(2-甲基-2-苯基丙基)乙基锡相似, 其裂解机理相同, 并且与实验测得获得的质谱图一致。质谱裂解机理见图 1, 获得的质谱图见图 2。

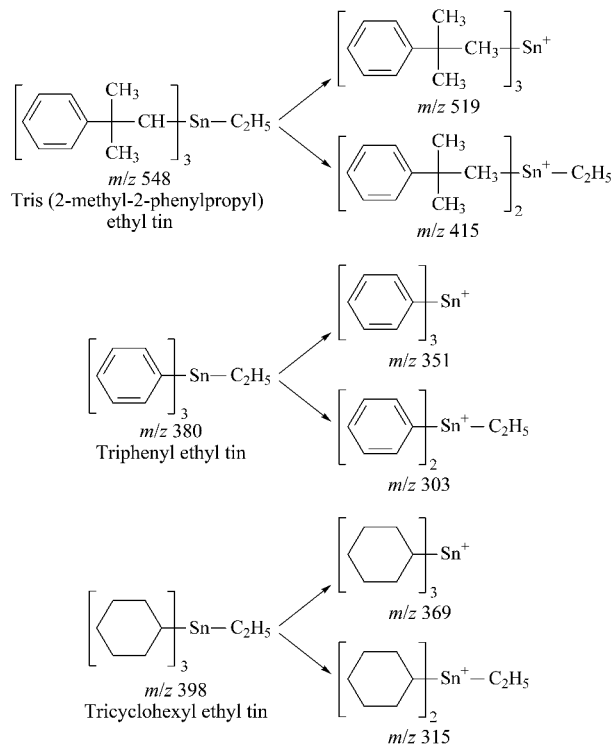


图 1 3 种有机锡衍生化产物的质谱裂解图 (PCI)
 Fig. 1 MS fragmentation diagrams of the three organotin derivatization products (PCI)

2.2 衍生化试剂的选择

三环锡、三苯锡和苯丁锡的相对分子质量较高, 极性较大, 因而在进行气相色谱分析时难以直接气化, 一般需要衍生化成全有机基团取代的形式。目前相关文献报道常用的衍生化试剂有四乙基硼化钠^[10]和乙基溴化镁乙醚^[20], 本实验分别对两种衍生化试剂进行试验, 考察其对衍生化产物峰面积的影响, 结果见图 3。结果表明, 在两种离子源下 3 种有机锡以四乙基硼化钠作为衍生化试剂时衍生化产物的峰面积更大。因此本文选用四乙基硼化钠作为衍生化试剂。

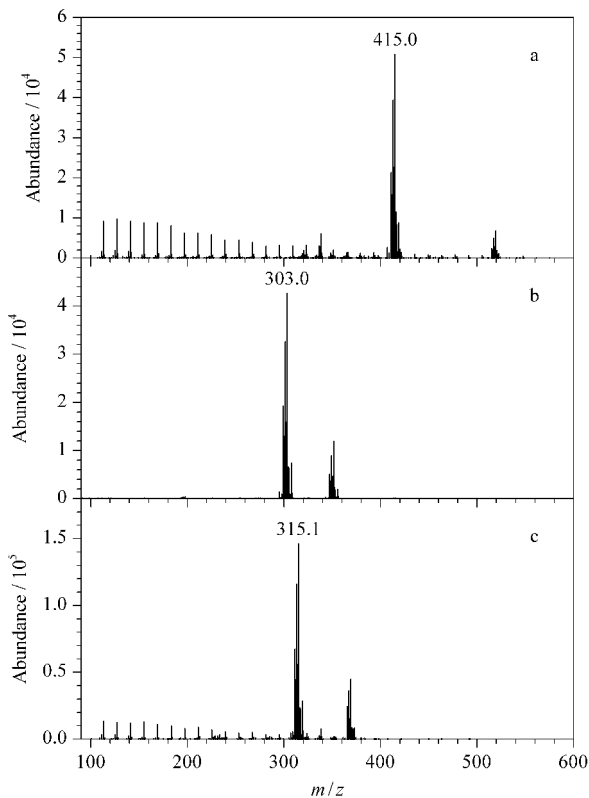


图 2 3 种有机锡衍生化产物的质谱图 (PCI)
 Fig. 2 Mass spectra of the three organotin derivatization products (PCI)
 a. tris (2-methyl-2-phenylpropyl) ethyl tin; b. triphenyl ethyl tin; c. tricyclohexyl ethyl tin.

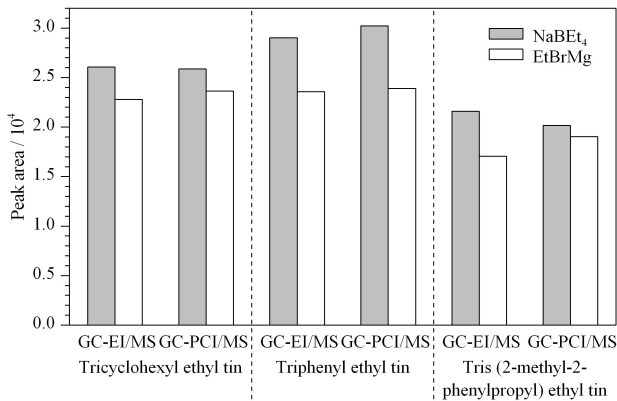


图 3 两种离子源下不同衍生化试剂对衍生化产物峰面积的影响
 Fig. 3 Effects of different derivatization reagents on the peak areas of derivatization products under the two ion sources
 NaBEt₄: sodium tetraethylborate; EtBrMg: ethyl magnesium bromide.

2.3 方法的选择性

按照上述建立的方法分别对阴性白菜样品和加标白菜样品进行 GC-EI/MS 和 GC-PCI/MS 测定, 得到的选择离子监测色谱图见图 4。结果表明, 两种方法的基线响应都较低, 但采用 GC-EI/MS 时目

标峰附近出现了较多的杂峰,易对目标物的检测产生干扰,而采用 GC-PCI/MS 时目标峰附近几乎没有杂峰出现且基线更平稳,因此检测这 3 种有机锡时,GC-PCI/MS 同样能够达到 GC-EI/MS 的检测要求。该方法简单、灵敏,PCI 源的选择性优于 EI 源,两种方法可以相互结合提高检测结果的可靠性。

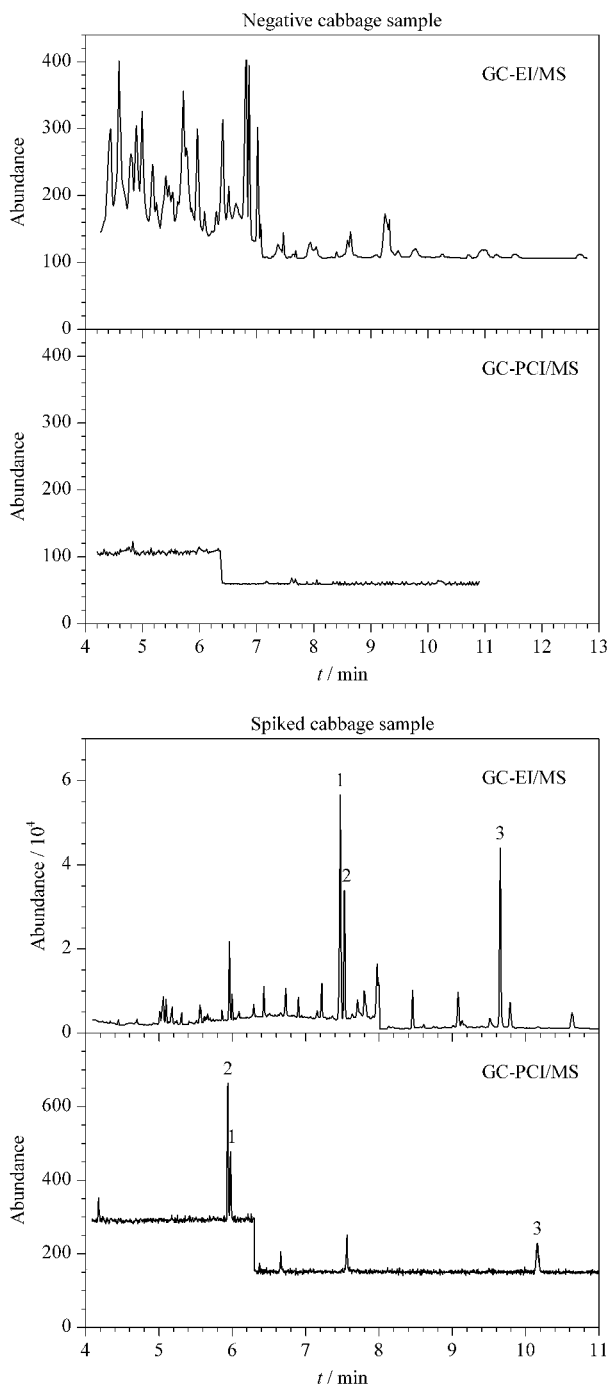


图 4 采用 GC-EI/MS 和 GC-PCI/MS 时阴性白菜样品和加标白菜样品中 3 种有机锡衍生化产物的选择离子监测色谱图

Fig. 4 Selected ion monitoring (SIM) chromatograms of the three derivatization products in a negative cabbage sample and a spiked cabbage sample by GC-EI/MS and GC-PCI/MS

2.4 方法学评价

2.4.1 线性范围、检出限和定量限

对 1.2 节配制的系列混合标准工作液进行分析,3 种有机锡混合标准溶液经衍生化后的选择离子色谱图见图 5。对各组分定量离子的峰面积 (Y)、对应的质量浓度 (X , $\mu\text{g/L}$) 进行线性回归,得到 3 种衍生化产物的线性方程,3 种衍生化产物的线性相关系数 (r^2) 均大于 0.998,说明 3 种衍生化产物在对应的质量浓度范围内线性关系良好。

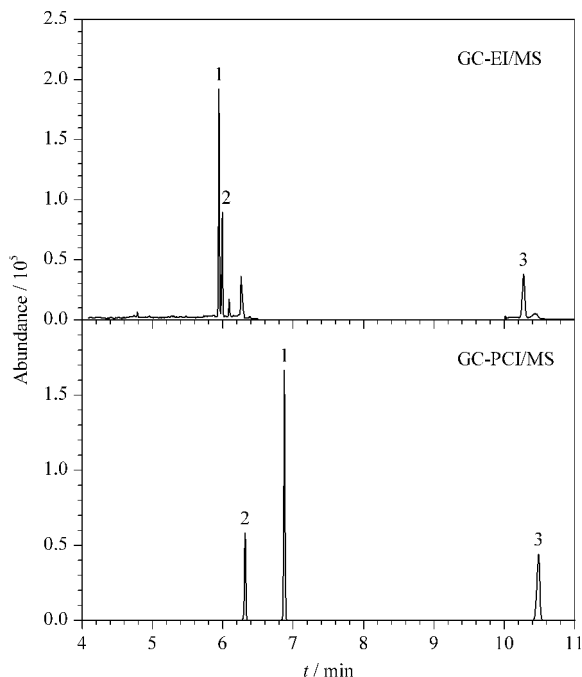


图 5 混合标准溶液 (1 mg/L) 的选择离子色谱图

Fig. 5 SIM chromatograms of a mixed standard solution (1 mg/L)

1. triphenyl ethyl tin; 2. tricyclohexyl ethyl tin; 3. tris (2-methyl-2-phenylpropyl) ethyl tin.

在阴性白菜和苹果样品中分别添加不同水平的目标组分,根据 3 倍和 10 倍信噪比分别确定 3 种有机锡的检出限和定量限,结果分别见表 2 (白菜) 和表 3 (苹果)。结果表明,在 GC-EI/MS 和 GC-PCI/MS 两种模式下,三环锡和三苯锡在阴性白菜样品中的线性范围为 $50 \sim 1\,000 \mu\text{g/L}$,阴性苹果样品中分别为 $50 \sim 1\,000 \mu\text{g/L}$ 和 $50 \sim 500 \mu\text{g/L}$;而苯丁锡在两种样品中的线性范围均为 $75 \sim 500 \mu\text{g/L}$ 。两种离子化模式下 3 种有机锡衍生化产物的相关系数均 ≥ 0.997 。在 GC-EI/MS 和 GC-PCI/MS 两种模式下,阴性白菜和苹果中三苯锡和三环锡的检出限为 0.01 mg/kg ,均小于国外的 0.02 mg/kg ,而苯丁锡在采用 GC-PCI/MS 测定时的检出限为 0.02 mg/kg ,优于 GC-EI/MS,且两种离子源均能够达到国外 0.05 mg/kg 的检出限量要求^[4,5]。

表 2 阴性白菜样品中 3 种衍生化产物的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (r^2), limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of the three derivatization products in negative cabbage samples

Derivatization product	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	GC-EL/MS				GC-PCI/MS			
		Regression equation	r^2	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)	Regression equation	r^2	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)
Tricyclohexyl ethyl tin	50–1000	$Y=31.5X-32.9$	0.998	0.01	0.03	$Y=21.9X+10.1$	0.998	0.01	0.03
Triphenyl ethyl tin	50–1000	$Y=36.9X-40.4$	0.998	0.01	0.03	$Y=25.4X+10.9$	0.999	0.01	0.03
Tris (2-methyl-2-phenylpropyl) ethyl tin	75–500	$Y=23.6X-11.1$	0.997	0.05	0.16	$Y=62.2X-23.5$	0.998	0.02	0.06

Y: peak area of quantitative ion; X: mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

表 3 阴性苹果样品中 3 种衍生化产物的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Linear ranges, regression equations, r^2 , LODs and LOQs of the three derivatization products in negative apple samples

Derivatization product	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	GC-EL/MS				GC-PCI/MS			
		Regression equation	r^2	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)	Regression equation	r^2	LOD/ (mg/kg)	LOQ/ (mg/kg)
Tricyclohexyl ethyl tin	50–1000	$Y=29.7X-31.8$	0.998	0.01	0.04	$Y=20.4X+12.6$	0.998	0.01	0.02
Triphenyl ethyl tin	50–500	$Y=33.4X-20.7$	0.997	0.01	0.03	$Y=22.9X+13.1$	0.997	0.01	0.03
Tris (2-methyl-2-phenylpropyl) ethyl tin	75–500	$Y=26.4X-41.7$	0.997	0.05	0.16	$Y=51.2X-20.3$	0.998	0.02	0.06

Y: peak area of quantitative ion; X: mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

2.4.2 回收率与精密度

在阴性苹果(10.0 g)和白菜(10.0 g)样品中分别加入 50、100 和 200 μL 10 mg/L 的混合标准工作液(添加水平分别相当于 50、100 和 200 $\mu\text{g/kg}$),按 1.3 节进行提取、衍生和净化,分别在 GC-EL/MS 和 GC-PCI/MS 的实验条件下测定,每个添加水平平行做 6 个样品,重复测定两次,计算 3 种有机锡的平均回收率和相对标准偏差(RSD),结果分别见表 4

(GC-EL/MS) 和表 5 (GC-PCI/MS)。结果表明,在 GC-EL/MS 实验条件下,3 种有机锡在苹果和白菜中的平均回收率分别为 59.24%~97.36% 和 50.54%~94.54%,相对标准偏差为 2.1%~6.4% 和 3.9%~8.5%;在 GC-PCI/MS 中,3 种有机锡在苹果和白菜中的平均回收率分别为 65.83%~95.86% 和 62.56%~90.44%,相对标准偏差为 2.2%~5.8% 和 2.7%~5.4%。

表 4 采用 GC-EL/MS 测定时苹果和白菜中 3 种有机锡的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 4 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the three organotins spiked in apple and cabbage samples by GC-EL/MS ($n=6$)

Organotin	Added/ ($\mu\text{g/kg}$)	Apple			Cabbage		
		Found/($\mu\text{g/kg}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/($\mu\text{g/kg}$)	Recovery/%	RSD/%
Cyhexatin	50	48.68	97.36	4.1	45.46	90.92	4.3
	100	92.28	92.28	4.6	81.68	81.68	6.1
	200	186.65	93.33	2.2	175.50	87.75	5.0
Triphenyltin	50	38.66	77.32	6.1	36.35	72.70	6.9
	100	80.60	80.60	5.8	87.32	87.32	4.9
	200	179.04	89.52	6.4	189.08	94.54	4.7
Fenbutatin oxide	50	29.62	59.24	5.3	25.27	50.54	3.9
	100	65.57	65.57	3.6	61.33	61.33	8.5
	200	134.55	67.28	2.1	131.81	65.91	5.8

表 5 采用 GC-PCI/MS 测定时苹果和白菜中 3 种有机锡的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 5 Recoveries and RSDs of the three organotins spiked in apple and cabbage samples by GC-PCI/MS ($n=6$)

Organotin	Added/ ($\mu\text{g/kg}$)	Apple			Cabbage		
		Found/($\mu\text{g/kg}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/($\mu\text{g/kg}$)	Recovery/%	RSD/%
Cyhexatin	50	43.47	86.94	3.3	41.46	82.92	5.4
	100	83.42	83.42	2.4	75.82	75.81	3.6
	200	191.71	95.86	3.9	180.88	90.44	2.7
Triphenyltin	50	41.73	83.46	4.1	40.27	80.54	5.0
	100	85.27	85.27	2.7	83.62	83.62	2.8
	200	170.54	85.27	5.8	180.07	90.04	5.4
Fenbutatin oxide	50	34.19	68.38	2.2	31.28	62.56	5.2
	100	65.83	65.83	3.8	68.46	68.46	5.3
	200	142.15	71.08	2.6	131.24	65.62	3.7

由表 4 和表 5 可知,虽然采用 GC-EL/MS 和 GC-PCI/MS 时苯丁锡的回收率均偏低,分别为 50.54%~67.28% 和 62.56%~71.08%,但其相对标准偏差分别为 2.1%~8.5% 和 2.2%~5.3%,说明两种离子化方式得到的结果均较稳定,而且采用 GC-PCI/MS 时的回收率均高于 GC-EL/MS。另外两种有机锡化合物在不同基质中的回收率均在 65%~95%之间,相对标准偏差均≤6.9%,说明建立的两种方法均准确、可靠。

2.5 实际样品分析

应用本文所建立的两种方法检测白菜和苹果样品中的三环锡、三苯锡和苯丁锡农药残留,两种方法均未检出 3 种有机锡化合物。

3 结论

本文采用 EI 源和 PCI 源分别建立了气相色谱-质谱联用同时测定白菜和苹果中苯丁锡、三苯锡和三环锡含量的方法,并对这两种方法进行了比较。结果表明,两种方法均简单易操作,线性相关性好,准确度和灵敏度高,均能满足国内外对 3 种有机锡残留限量的要求。两种方法的检出限和测定结果相当,重复性均较好,但 GC-PCI/MS 的选择性优于 GC-EL/MS。在实际样品检测中,两种方法可以相互结合以提高测定结果的可靠性。

参考文献:

[1] European Food Safety Authority (EFSA). EFSA Journal, 2010, 8(11): 1900

[2] Zachariadis G A. J Chromatogr A, 2013, 1296(12): 47

[3] Gallegos M G, Garrido M L, Olivas R M, et al. J Chromatogr A, 2017(20): 3400

[4] Table of MRLs for Agricultural Chemicals. The Japan Food Chemical Research Foundation. (2006-05-29) [2017-07-11]. http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/agrdtl.php?a_inq=24500

[5] Official Journal of the European Union. Commission Imple-

menting Regulation (EU) No 1185/2009 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2009 Concerning Statistics on Pesticides. (2009-10-12) [2017-07-11]. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1185&id=1>

[6] GB/T 2763-2014

[7] Liu Z X, Guo P, Wang Y X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2009, 27(6): 760
刘志杏,郭平,王远兴,等. 色谱, 2009, 27(6): 760

[8] Wu M, Lu J, Zhu Y H, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2011, 13(5): 503
吴珉,卢军,朱亚红,等. 农药学报, 2011, 13(5): 503

[9] Li X Y, Gao Y S, Yu J, et al. Food Research and Development, 2013, 34(22): 17
李晓玉,高玉生,于杰,等. 食品研究与开发, 2013, 34(22): 17

[10] Wang J P, Zhang H L. Food Science, 2016, 37(6): 178
王建平,张慧丽. 食品科学, 2016, 37(6): 178

[11] Devos C, Moens L, Sandra P. J Sep Sci, 2005, 28(7): 665

[12] Ji R Q, Zhu Z M. Modern Agrochemicals, 2005, 4(3): 312
季汝泉,朱传明. 现代农药, 2005, 4(3): 312

[13] He X, Tang M R, He G Y. China Measurement & Test, 2011, 37(4): 32
何欣,唐敏然,何光耀. 中国测试, 2011, 37(4): 32

[14] Gui W J, Tian C X, Sun Q Q, et al. Water Res, 2016, 95: 185

[15] Pico Y, Font G, Molto J C, et al. J Chromatogr A, 2014, 88(2): 153

[16] Smaele T D, Moens L, Dams R, et al. J Chromatogr A, 2012, 582(2): 370

[17] Wei X Y, Shen W J, Yu K Y, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(4): 429
魏雪缘,沈伟健,余可垚,等. 色谱, 2016, 34(4): 429

[18] Cui Z Y, Sun Y, Ge N, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(8): 855
崔宗岩,孙杨,葛娜,等. 色谱, 2014, 32(8): 855

[19] Shen W J, Cao X W, Liu Y J, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 30(11): 1172
沈伟健,曹孝文,刘一军,等. 分析化学, 2012, 30(11): 1172

[20] Shen W J, Mao Y M, Wu B, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(7): 941
沈伟健,毛应民,吴斌,等. 分析化学, 2010, 38(7): 941