

实验技术与方法

建立一种测定溴菌腈残留量的方法

邹明晖¹,王永祥¹,刘潭孝¹,董兵¹,梁贵平¹,晏姣²,曾利红²

(1. 湖南山水检测有限公司,湖南长沙 410600;2. 湖南安全生产科学研究有限公司,湖南长沙 410014)

摘要:目的 建立一种测定农产品中溴菌腈残留量的方法。方法 采用乙腈为提取溶剂,提取液经分散固相萃取净化,样品中的溴菌腈在醋酸乙醇溶液中与金属锌发生还原反应生成2-亚甲基戊二腈,通过测定2-亚甲基戊二腈的量,得到样品中溴菌腈的残留量。以DB-608色谱柱分离,采用气相色谱-串联质谱多反应监测模式测定,外标法定量。选取菠菜、糙米和茶叶为代表基质。结果 在0.01~1 mg/L的质量浓度范围内,溴菌腈转化产物的峰面积与质量浓度之间呈现出良好的线性关系,溴菌腈在菠菜、糙米和茶叶中的最低检测浓度分别为0.01、0.02和0.05 mg/kg。结论 该方法试剂、器材易得、条件温和、操作简便,定量准确,重现性良好,可用于菠菜、糙米和茶叶等样品中溴菌腈残留量的测定。

关键词:溴菌腈;气相色谱-串联质谱;二亚甲基戊二腈;农药残留

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2024)10-1138-09

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.10.006

A method for determination of bromonitrile residue

ZOU Minghui¹, WANG Yongxiang¹, LIU Tanxiao¹, DONG Bing¹, LIANG Guiping¹,
YAN Jiao², ZENG Lihong²

(1. Hu'nan Shanshui Testing Co., Ltd., Hu'nan Changsha 410600, China; 2. Hu'nan Safety Science and Technology Co., Ltd., Hu'nan Changsha 410014, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of bromonitrile residue in crops. **Methods** Acetonitrile was used as extraction solvent, and the extraction solution was purified by dispersed solid phase extraction. The bromonitrile in the sample was reduced with metal zinc in acetic acid ethanol solution to form 2-methylene-glutaronitrile. The residual bromonitrile in the sample was obtained by measuring the content of 2-methylene-glutaronitrile. It was separated by DB-608 column, determined by gas chromatography tandem mass spectrometry multi-reaction monitoring mode, and quantified by external standard method. Spinach, brown rice and tea were selected as the representative substrates. **Results** There was a good linear relationship between the peak area of brominonitrile transformation products and the mass concentration in the range of 0.01-1 mg/L. The lowest detected concentrations of brominonitrile in spinach, brown rice and tea were 0.01, 0.02 and 0.05 mg/kg, respectively. **Conclusion** The method has the advantages of easy availability of raw materials, mild conditions, simple operation, accurate quantification and good reproducibility, and can be used for the determination of bromonitrile residue in spinach, brown rice and tea.

Key words: Brominonitrile; GC-MS/MS; 2-methylene-glutaronitrile; pesticide residue

溴菌腈(Bromothalonil)是一种多功能有机卤素化合物,具有较高的杀菌和除草作用,可以有效杀灭害虫和有害植物,对农作物病害有较好的防治效果。溴菌腈有一定的毒性,在误食或接触的情况下,10~60 min出现轻、中毒反应,1~3 h出现严重反应甚至可能危及生命。随着溴菌腈适用范围的扩

大,动植物中溴菌腈农药的富集对人体的危害逐渐受到关注。目前溴菌腈的测定方法主要有气相色谱法、液相色谱法和气质联用色谱法^[2-8]。其中,液相色谱法灵敏度低、专一性差,很难达到溴菌腈农药残留检测的精度要求,仅适用于溴菌腈的常量分析。而由于溴菌腈分子结构的特殊性,使得溴菌腈在LC-MS或LC-MS/MS上很难离子化,因此无法采用LC-MS或LC-MS/MS对样品中残留的溴菌腈进行测定^[9]。而气相色谱法和气质联用色谱法均需要在高温条件下进行样品分离和检测,笔者经过多次实验发现在进入气相和气质色谱系统之后,样品中

收稿日期:2024-07-18

作者简介:邹明晖 男 工程师 研究方向为食品及农产品中农药、兽药残留 E-mail:65282752@qq.com

通信作者:曾利红 女 高级工程师 研究方向为农药残留

E-mail:645470004@qq.com

残留的溴菌腈部分在高温作用下发生分解,其分解程度与色谱系统的状态有着密切的关系,当更换新的衬管和对色谱柱进行老化后进样分析,样品中的溴菌腈分解得少,随着基质样品进入仪器,溴菌腈的分解程度加大,且随进样次数、样品基质的复杂程度不同而不同,进样次数越多,衬管玻璃棉上吸附的未气化的基质残余物越多,分解程度越大,因此气相色谱法或气质联用色谱法采用直接进样分析均无法对样品中溴菌腈的残留量进行准确定量。

基于此,本文建立了一种测定农产品中溴菌腈残留的方法,即在醋酸乙醇溶液中,用金属锌将样品中的溴菌腈全部柱前衍生为稳定的化合物 2-亚甲基戊二腈^[10],用气相色谱-串联质谱法进行测定,为溴菌腈膳食摄入风险评估、最大残留限量制定、合理使用准则的制定以及农产品质量安全监测提供了有力的技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Agilent 8890/7000D 三重四级杆气-质/质联用仪(美国安捷伦科技有限公司);AL204 型分析天平(瑞士梅特勒·托利多仪器有限公司);NV212B 型百分之一电子天平(奥赛斯仪器有限公司);MIKRO 220R 离心机(德国海蒂诗公司);XH-C 型旋涡混合器(江苏金怡仪器科技有限公司);氮吹仪(瑞莱博仪器有限公司);LC-20AT 型高效液相色谱仪配二极管阵列检测器(日本岛津公司);ZD-85 型气浴恒温振荡器(江苏金坛金城国胜实验仪器厂)。

1.2 试剂与材料

乙腈、无水乙醇(色谱纯,SK 化工株式会社);乙酸乙酯,分析纯(天津市富宇精细化工有限公司);锌粉(325 目)、氯化钠、无水硫酸镁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙二胺-*N*-丙基硅烷化硅胶(PSA, 40~60 μm)、十八烷基硅烷键合硅胶(C_{18} , 40~60 μm)、石墨化碳黑(GCB, 40~120 μm)(上海安谱实验科技股份有限公司);水为二次去离子水,由实验室 Elix 3 Synergy UV-R 超纯水仪(默克化工技术(上海)有限公司)制备;陶瓷均质子(长 2 cm×外径 1 cm 上海昕沪实验设备有限公司);有机相微孔滤膜(13 mm×0.22 μm 上海安谱实验科技股份有限公司);溴菌腈标准品(纯度 99.4%,沈阳化工研究院有限公司)、2-亚甲基戊二腈(纯度 98.0%,北京百灵威科技有限公司)。

菠菜、糙米、茶叶样品为市场购买。

1.3 方法

1.3.1 样品的提取与净化

称取试样(其中菠菜称取 10 g、糙米称取 5 g、茶叶称取 2 g,精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中(其中糙米、茶叶中加入 10 mL 水涡旋混匀,静置 30 min)。加入 15 mL 乙腈、7 g 氯化钠及 1 颗陶瓷均质子,盖上离心管盖,剧烈振荡 1 min 后 4 200 r/min 离心 5 min。吸取 8 mL 上清液加到内含 1 200 mg 无水硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C_{18} 及 200 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中,涡旋混匀 1 min 后 4 200 r/min 离心 5 min,准确吸取 4 mL 上清液于 10 mL 试管中,于 40 °C 水浴中氮气吹至近干,残余物用 4 mL 5% 醋酸乙醇溶液溶解,摇匀,待衍生。

1.3.2 衍生

称取 0.1 g 锌粉于上述溶液中,常温下振荡反应 20 min 后 4 200 r/min 离心 5 min,准确吸取 2 mL 上清液于 10 mL 试管中,40 °C 水浴中氮气吹至近干,用 1 mL 乙酸乙酯复溶,过有机相微孔滤膜,用于测定。

1.3.3 分析条件

1.3.3.1 色谱条件

色谱柱:DB-608, 30 m×0.25 mm×0.25 μm ;进样口温度:250 °C;柱温:采用程序升温,70 °C 保持 1 min,以 50 °C/min 升温至 210 °C,保持 2.5 min;进样量 2 μL ;进样方式:脉冲不分流进样;载气流量:氦气 1.5 mL/min;吹扫气流量:3 mL/min。

1.3.3.2 质谱条件

检测方式:多反应监测(Multiple reaction monitoring, MRM);离子源:电子轰击离子源;离子源温度:230 °C;电子能量为 70 eV;溶剂延迟时间 5.5 min;碰撞气:高纯氮气,流速 1.5 mL/min;淬灭气:氦气,流速 2.25 mL/min。其他质谱条件及保留时间见表 1。

表 1 2-亚甲基戊二腈的质谱参数

Table 1 The GC-MS/MS parameters of 2-methyleneglutaronitrile

化合物名称	保留时间 /min	定量离子/m/z	定性离子/m/z	碰撞能 量/V
2-亚甲基戊二腈	6.0	106.0/66.0	106.0/66.0	15
			106.0/79.0	4

2 结果

2.1 提取溶剂和净化方法的选择

比较了分别用甲醇、丙酮、乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷作为提取溶剂时溴菌腈的提取效率,发现采用甲醇、丙酮提取时菠菜样品中的水分难以去除,需要用其他试剂进行萃取,同时甲醇、丙酮对菠菜、糙米、茶叶样品中杂质的提取效率也相对较高,难

以净化。采用乙酸乙酯和二氯甲烷作为提取溶剂时,溴菌腈的回收率偏低。而采用乙腈作为提取溶剂,提取出来的杂质较少,溶于水的大部分杂质可以经氯化钠盐析净化去除,再用 QuEChERS 方法净化去除有机酸、色素、油脂等杂质,操作简便且溴菌腈的回收率能满足残留检测技术要求。

2.2 色谱及质谱条件的建立

2-亚甲基戊二腈属于极性化合物,其在非极性(HP-1)和弱极性(HP-5)色谱柱上保留指数小且峰拖尾严重,在中等极性(DB-1701)色谱柱上峰形有所改善但与样品中的杂质分离不完全。而在 DB-608 色谱柱上,采用 70 °C 保持 1 min,以 50 °C/min 升温至 210 °C,保持 2.5 min 的升温程序,载气氦气流量为 1.5 mL/min 时,2-亚甲基戊二腈峰形对称且与杂质可以达到基线分离。

取 1 mg/L 的 2-亚甲基戊二腈标准溶液,采用脉冲不分流方式进样 2 μ L,首先进行全扫描(MS1 Scan),得到的质谱图如图 2 所示,选择质量数大响应高的离子为 2-亚甲基戊二腈的母离子,其次通过使用 Product Ion 功能找出子离子并确定碰撞电压(CE),最后用 MRM 扫描的方式优化各质谱参数,优化得到的质谱条件如表 1 所示。

2.3 溴菌腈在色谱系统中分解情况研究

用乙酸乙酯分别将溴菌腈和 2-亚甲基戊二腈标准母液稀释配制成 5 mg/L 的标准工作溶液。再按照溴菌腈标准工作溶液、2-亚甲基戊二腈标准工作溶液、样品空白溶液、未衍生样品溶液、衍生后样品溶液的顺序依次注入色谱仪,在全扫描模式下进行测定。谱图见图 1~7。继续进溴菌腈标准工作溶液,谱图见图 8。

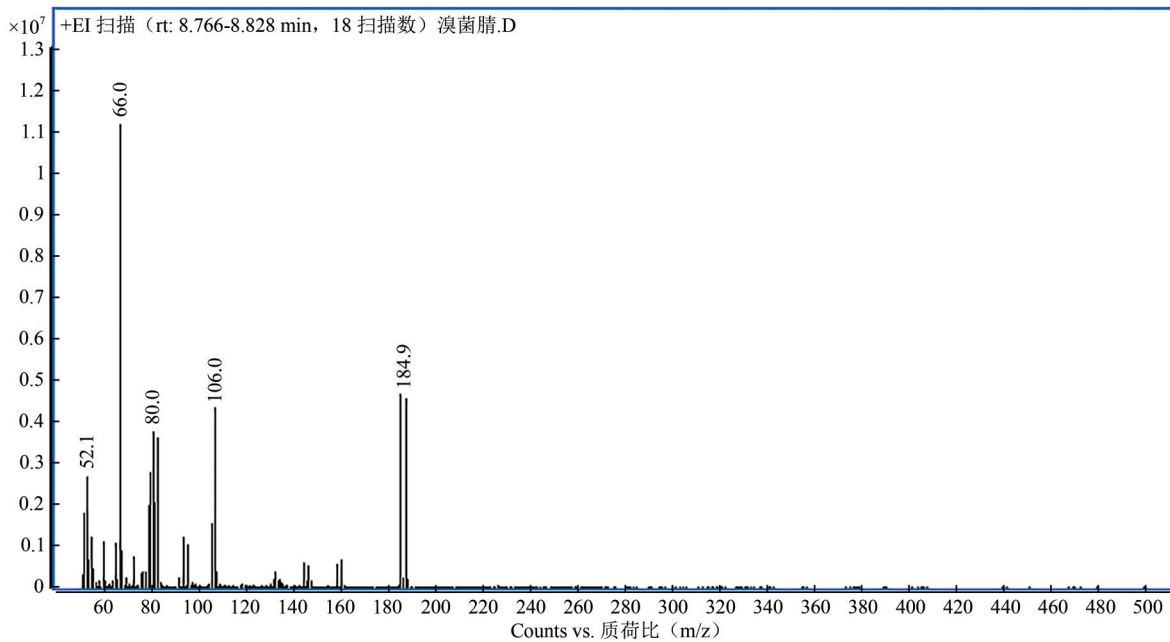


图1 溴菌腈质谱图

Figure 1 Mass spectrum of bromothalonil

图 1 为溴菌腈的高分辨质谱图,由图 1 可知,溴菌腈的特征离子为 186.9(Br81)、184.9(Br79)、106.0、66.0;图 2 为 2-亚甲基戊二腈的高分辨质谱图,其特征离子为 106.0、79.0、66.0;图 3 为更换完衬管和玻璃棉、对色谱柱进行老化且系统未进基质样品,只进标准工作溶液时得到的溴菌腈的色谱图,图 4 为 2-亚甲基戊二腈标准工作溶液的色谱图,由图 3、图 4 可知,溴菌腈的保留时间约为 8.8 min,2-亚甲基戊二腈的保留时间约为 6.0 min,此时在溴菌腈的色谱图上未发现分解出来的 2-亚甲基戊二腈的峰,说明此时溴菌腈进入色谱系统后分解程度小;图 5 为样品空白的色谱图,在 8.8 min 和 6.0 min 处均没有峰,说明空白样品中不含有溴菌腈和 2-亚甲

基戊二腈;图 6 为未衍生样品的色谱图,在 8.8 min 和 6.0 min 处均有峰,说明在进入色谱系统后样品中的部分溴菌腈分解成了 2-亚甲基戊二腈;图 7 为衍生后的样品色谱图,此时只有 6.0 min 处有峰,8.8 min 处没有峰,说明此时样品中的溴菌腈已经完全转化为 2-亚甲基戊二腈;图 8 为进了基质样品后未换衬管和老化色谱柱时继续进溴菌腈的标准工作溶液得到的色谱图,与图 3 相比较,此时在 6.0 min 处的 2-亚甲基戊二腈已经非常明显,说明当基质样品进入仪器后,基质中某些物质对衬管和玻璃棉造成污染,从而加速溶液中的溴菌腈在高温下分解成 2-亚甲基戊二腈。

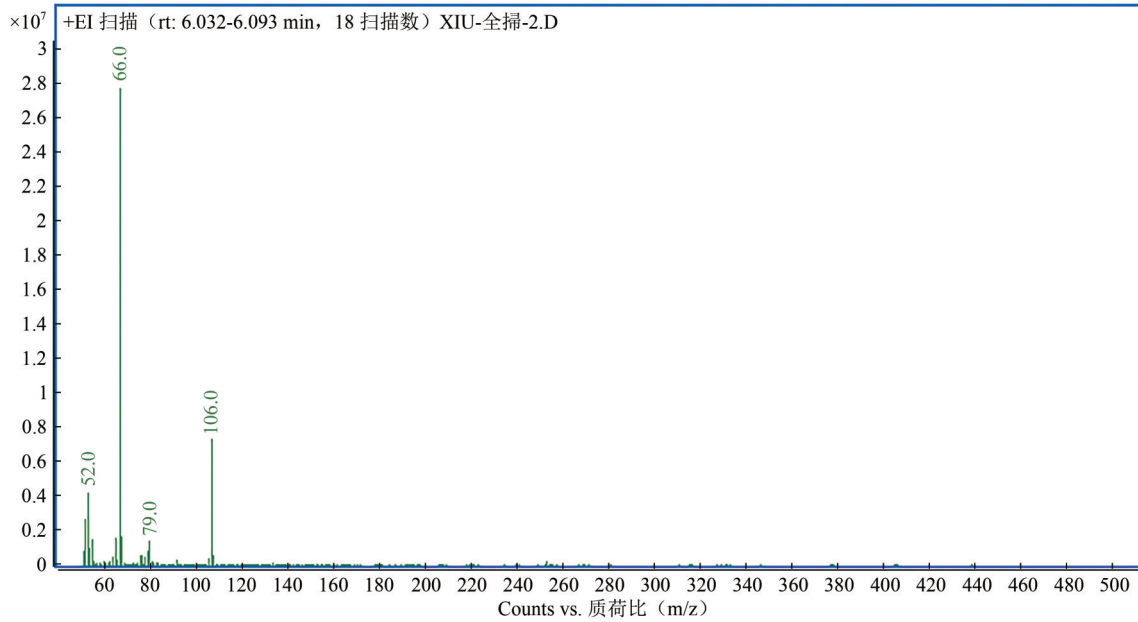


图2 2-亚甲基戊二腈质谱图

Figure 2 Mass spectrum of 2-methyleneglutaronitrile

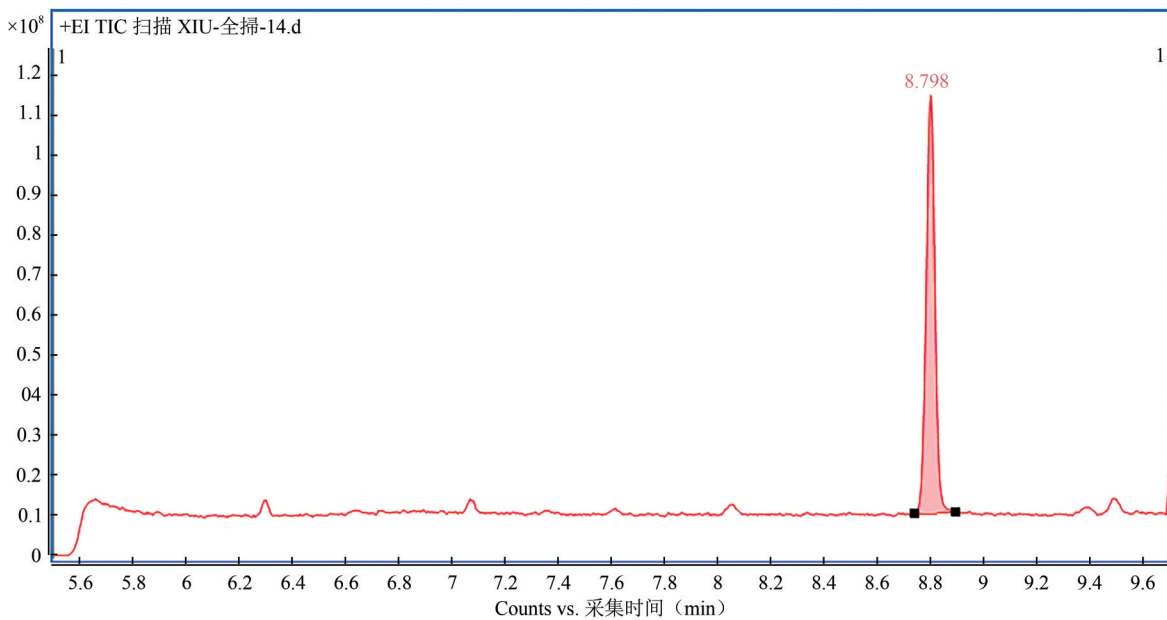


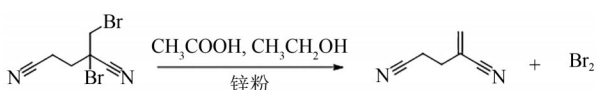
图3 色谱系统比较干净时溴菌腈的总离子流图

Figure 3 Total ion chromatogram of bromothalonil with a relatively clean chromatographic system

2.4 标准曲线

2.4.1 溴菌腈转化成2-亚甲基戊二腈进行测定的原理

将标准溶液和试样溶液分别按照相同的方法进行衍生和测定,用标准品的峰面积或其峰高与对应的浓度绘制标准曲线,测出试样的峰面积或峰高,在标准曲线上查出其对应的浓度,从而求得试样中2-亚甲基戊二腈的量。1 mol的溴菌腈衍生成1 mol的2-亚甲基戊二腈,反应方程式如下:



2.4.2 溴菌腈衍生为2-亚甲基戊二腈的标准曲线

用5%醋酸乙醇溶液将溴菌腈标准品配制成500 mg/L的母液,再用稀释法配制成浓度为10、50、100、500和1 000 ng/mL的系列标准溶液,准确吸取4 mL该系列标准溶液分别置于5根10 mL试管中,各加入0.1 g锌粉,常温下振荡反应20 min后4 200 r/min离心5 min,准确吸取2 mL上清液于10 mL试管中,40 °C水浴中氮气吹至近干,用1 mL乙酸乙酯复溶,过有机相微孔滤膜,按照1.3.3中的色谱条件进行测定,以进样质量浓度(x , ng/mL)为横坐标,其相应峰面积(y)为纵坐标作标准曲线,测得溴菌腈标准曲线方程为 $y=2\,992.6x+50\,311.6$

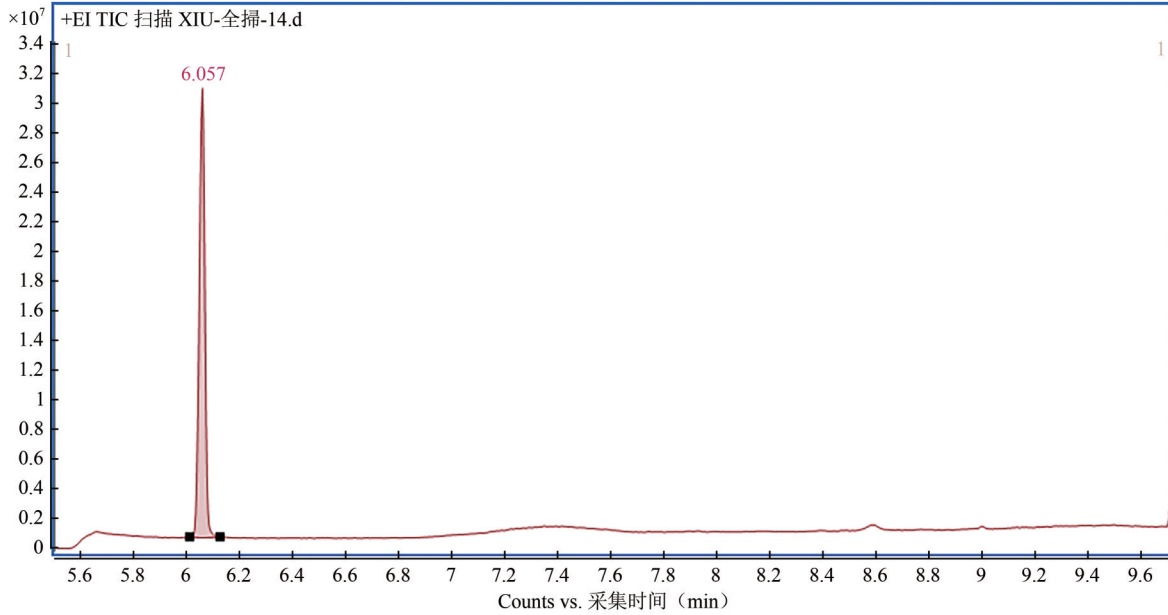


图4 2-亚甲基戊二腈的总离子流图

Figure 4 Total ion chromatogram of 2-methyleneglutaronitrile

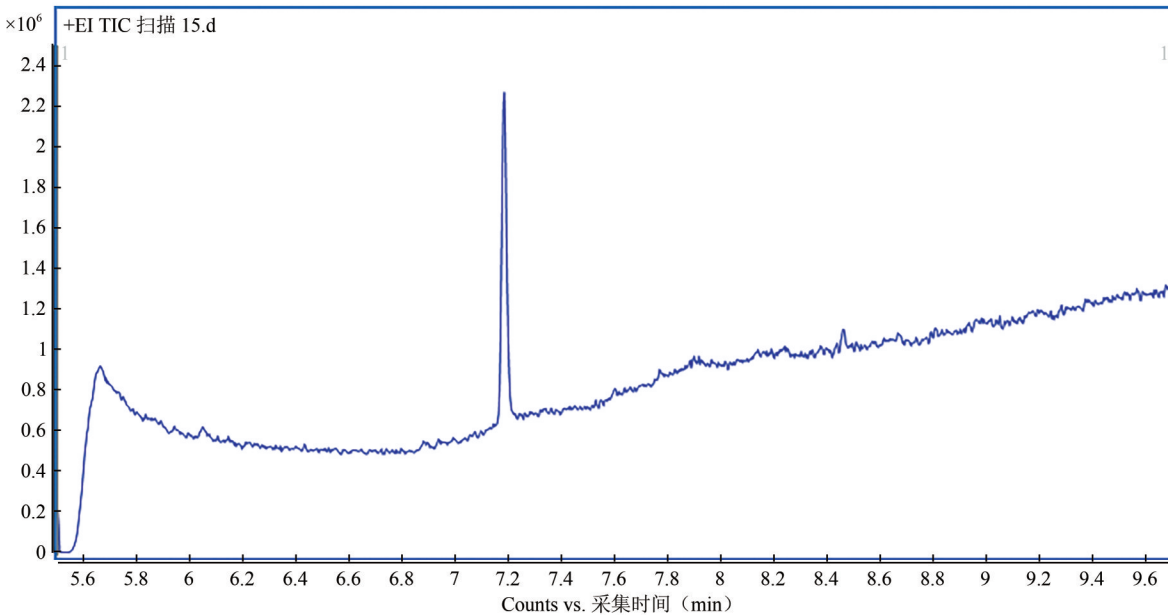


图5 样品空白的总离子流图

Figure 5 Total ion chromatogram of the blank sample

($R^2=0.998$)。其中 y 为溴菌腈衍生为 2-亚甲基戊二腈的峰面积, x 为标准溶液浓度。

2.5 溴菌腈转化率的测定

2.5.1 2-亚甲基戊二腈标准曲线

用乙酸乙酯将 2-亚甲基戊二腈标准品配制成以溴菌腈计为 500 mg/L 的母液(溴菌腈的相对分子量为 265.9, 2-亚甲基戊二腈相对分子量为 106.1, 换算系数为 2.506), 再用稀释法配制成以溴菌腈计浓度为 10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、500 ng/mL 和 1 000 ng/mL 的系列标准溶液, 取该系列标准溶液按照 1.3.3 中的色谱条件进行测定, 以进样质量浓度(x , ng/mL)为横坐标, 其相应峰面积(y)为纵坐

标作标准曲线, 测得 2-亚甲基戊二腈标准曲线方程为 $y=2\ 912.9x+48\ 776.4$ ($R^2=0.9991$)。其中 y 为 2-亚甲基戊二腈的峰面积, x 为 2-亚甲基戊二腈(以溴菌腈计)的标准溶液浓度。

2.5.2 溴菌腈的转化率评价

不同浓度的 2-亚甲基戊二腈(以溴菌腈计)标准溶液和溴菌腈标准溶液衍生为 2-亚甲基戊二腈的峰面积如表 2 所示。

表 2 说明在本方法条件下, 0.01~1 mg/L 浓度范围内, 由溴菌腈衍生得到的 2-亚甲基戊二腈与相同浓度 2-亚甲基戊二腈(以溴菌腈计)的响应值基本一致, 符合理论上的换算关系, 且各浓度与其响

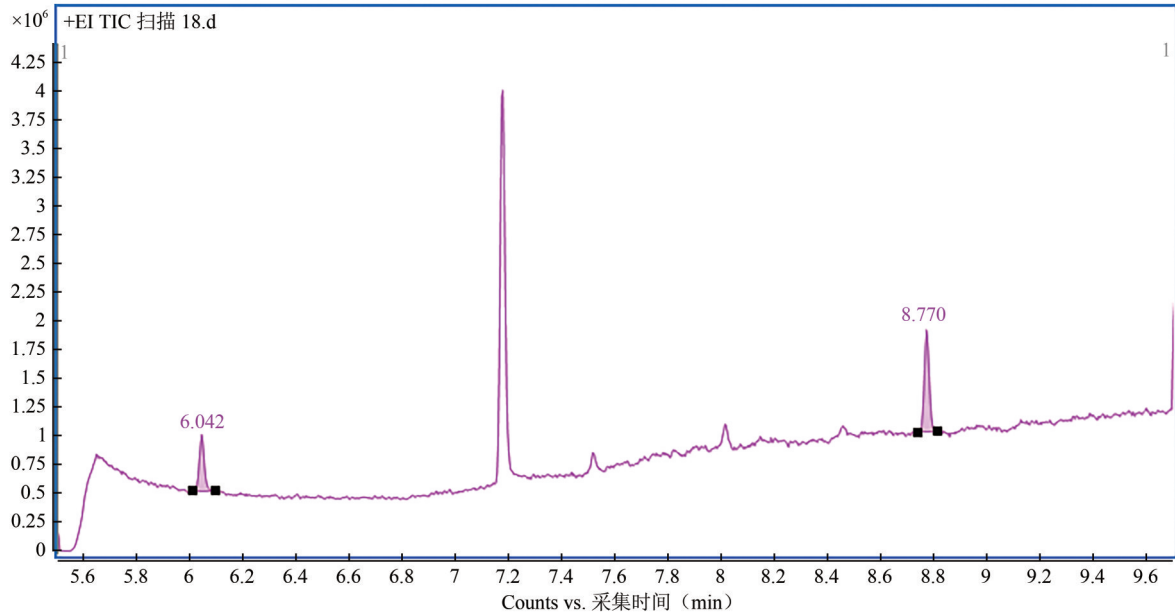


图6 未衍生样品总离子流图

Figure 6 Total ion chromatogram of the underivatized sample

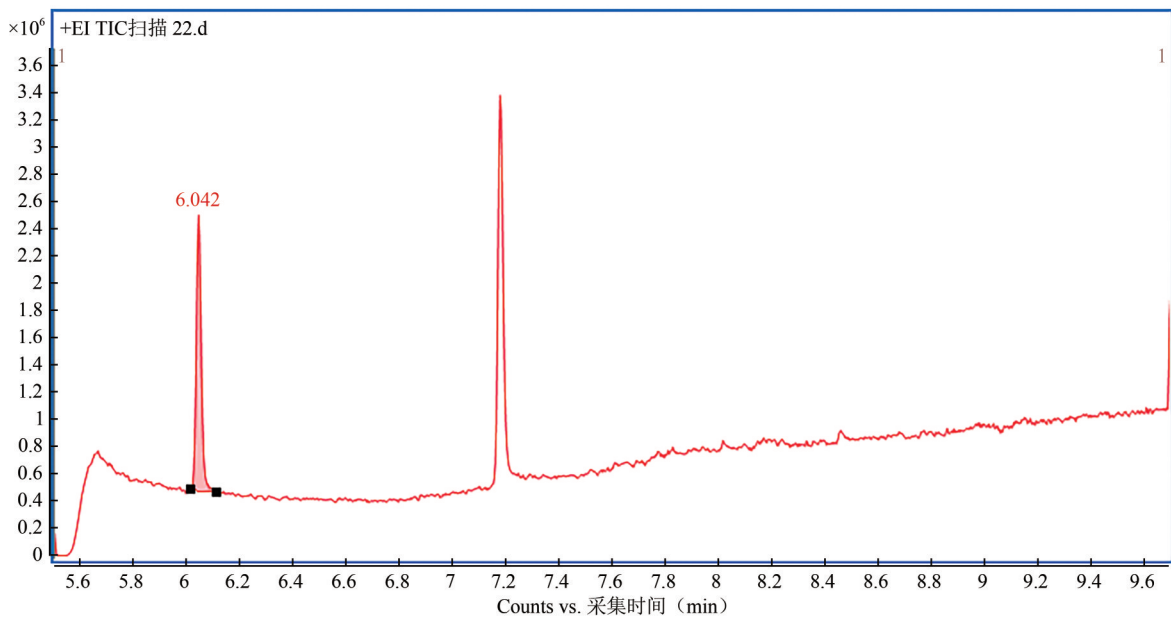


图7 衍生后样品总离子流图

Figure 7 Total ion chromatogram of the derivatized sample

应值之间线性关系良好(决定系数 R^2 为 0.999 1), 其转化率在 94.5%~98.6% 之间, 可以认为在本方法条件下, 样品中的溴菌腈能完全转化为 2-亚甲基戊二腈。

2.6 衍生条件的优化

采用液相色谱测定样品中溴菌腈和 2-亚甲基戊二腈峰面积的方法对溴菌腈的衍生条件进行了优化。用乙腈将溴菌腈标准母液用稀释法配制成 10 mg/L 的标准工作溶液。取该标准工作溶液各 1 mL 于 9 根 10 mL 试管中, 40 °C 水浴中氮气吹至近干, 各加入 4 mL 5% 醋酸乙醇溶液溶解, 摇匀, 分别加入 0.00、0.05、0.08、0.1、0.12、0.14、0.16、0.2 g

锌粉, 常温下振荡反应 20 min 后 4 200 r/min 离心 5 min, 准确吸取 2 mL 上清液于 10 mL 试管中, 40 °C 水浴中氮气吹至近干, 用 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过有机相微孔滤膜, 过滤后注入仪器测定。结果表明, 在不加锌粉时, 溴菌腈基本无转化, 随着加入锌粉量的增加, 溴菌腈的峰面积逐渐降低, 2-亚甲基戊二腈的峰面积逐渐增大, 当加入 0.08 g 锌粉时, 基本检测不到溴菌腈, 2-亚甲基戊二腈的峰面积达到最大, 继续增加锌粉, 2-亚甲基戊二腈的峰面积基本无变化。因此, 为了确保转化完全, 本文选择加入 0.1 g 锌粉。同时对乙醇溶液中醋酸的浓度和衍生的时间进行了比较, 取溴菌腈标准工作溶液各 1 mL

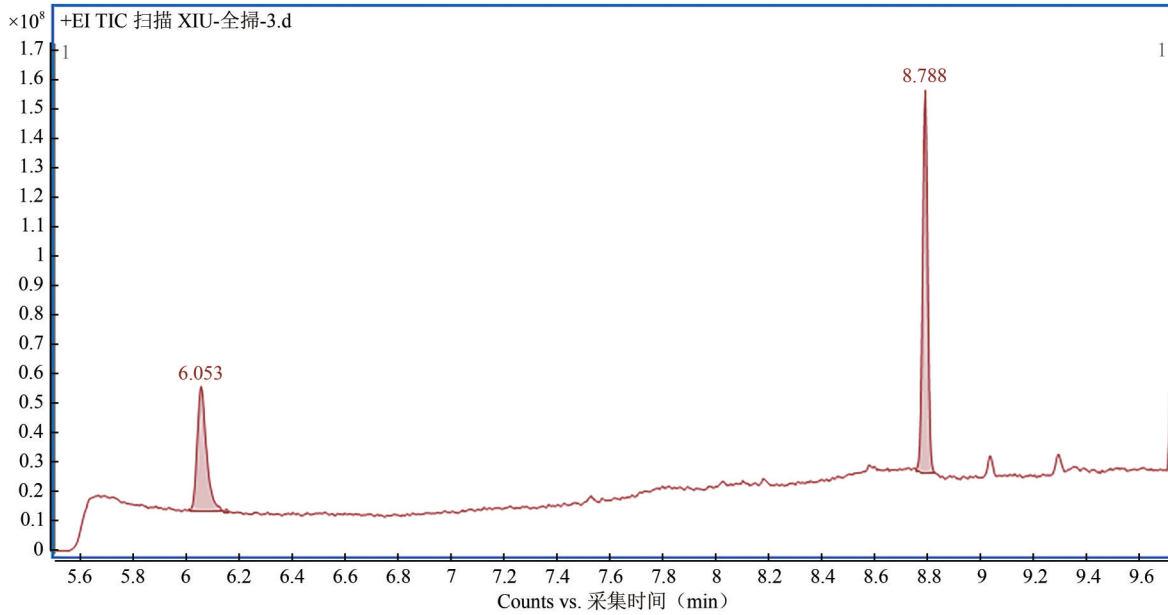


图8 带基质样品的溴菌腈总离子流图

Figure 8 Total ion chromatogram of bromothalonil after the chromatographic system was injected with the sample containing matrix

表2 2-亚甲基戊二腈的峰面积

Table 2 Peak areas of 2-methyleneglutaronitrile

名称	标准溶液浓度/(ng/mL) (以2-亚甲基戊二腈计)	标准溶液浓度/(ng/mL) (以溴菌腈计)	峰面积1	峰面积2	峰面积平均值	转化率/%
溴菌腈衍生为2-亚甲基戊二腈	—	10	43 072	42 153	42 612	—
	—	50	200 079	197 724	198 902	—
	—	100	424 989	410 785	417 887	—
	—	500	1 499 215	1 500 984	1 500 100	—
	—	1 000	3 063 447	3 056 024	3 059 736	—
2-亚甲基戊二腈(以溴菌腈计)	3.99	10	40 247	41 897	41 072	96.4
	19.95	50	193 542	198 603	196 072	98.6
	39.9	100	390 322	399 656	394 989	94.5
	199.5	500	1 473 010	1 479 250	1 476 130	98.4
	399	1 000	2 966 770	2 975 875	2 970 972	97.1

于9根10 mL试管中,氮气吹干后分别加入4 mL 0.0%、0.5%、1%、2%、4%、5%、6%、8%、10%浓度的醋酸乙醇溶液溶解,摇匀后各加入0.1 g锌粉进行衍生和测定,发现加入4 mL 5%的醋酸乙醇溶液时溴菌腈基本转化完全。另取溴菌腈该标准工作溶液各1 mL于另外6根10 mL试管中,40 °C水浴中氮气吹至近干,各加入4 mL 5%醋酸乙醇溶液溶解,摇匀,各加入0.1 g锌粉,常温下振荡反应5、10、15、18、20、25 min,离心后按上述方法进行浓缩、定容和仪器测定,发现在18 min时,溴菌腈的转化率接近100%。因此,为了确保反应能完全进行,本方法采用加入4 mL 5%的醋酸乙醇溶液溶解样品后加入0.1 g锌粉,振荡反应20 min。液相色谱测定条件:色谱柱为Agilent EC-C₁₈ 250 mm×4.6 mm, 5 μm;流动相为乙腈+水=40+60;流速为1.0 mL/min;柱温为35 °C;进样量为20 μL;检测波长210 nm。典型谱图见图9~11。

2.7 方法的正确度和精密度

准确称取菠菜、糙米和茶叶空白样品,添加溴菌腈标准溶液,按1.3中的分析方法经提取、净化、衍生和检测,计算添加回收率,添加水平及结果见表2。从表2可知,当添加浓度为0.01~1 mg/kg时,溴菌腈在菠菜中的添加回收率在83%~105%之间,相对标准偏差在5.1%~10.3%之间;当添加浓度为0.02~2 mg/kg时,溴菌腈在糙米中的添加回收率在81%~107%之间,相对标准偏差在6.5%~10.9%之间;当添加浓度为0.05~5 mg/kg时,溴菌腈在茶叶中的添加回收率在83%~109%之间,相对标准偏差在6.4%~11.2%之间。说明该方法的正确度和精密度均符合农药残留分析的基本要求^[11-12]。

2.8 方法的检出限和定量限

准确称取菠菜、糙米、茶叶空白样品,添加溴菌腈标准溶液,按照1.3的方法进行提取、衍生、净化和检测,计算信噪比,以信噪比为3的添加浓度作

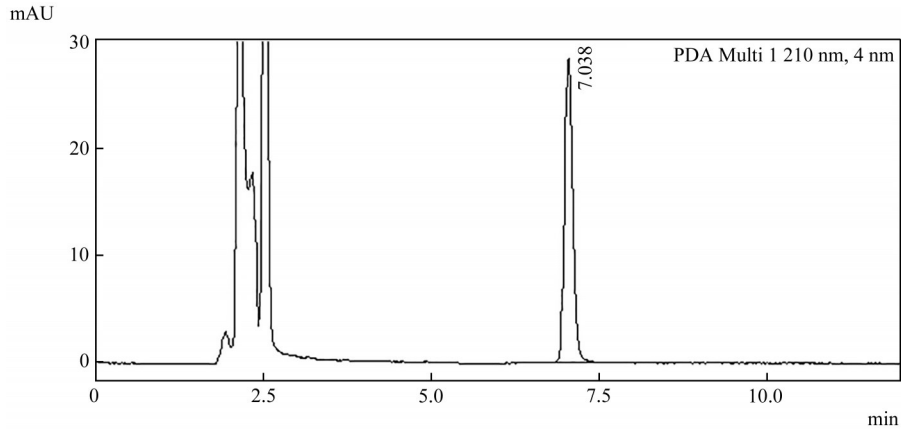


图9 未衍生样品中溴菌腈的色谱图

Figure 9 Chromatogram of bromothalonil in the underivatized sample

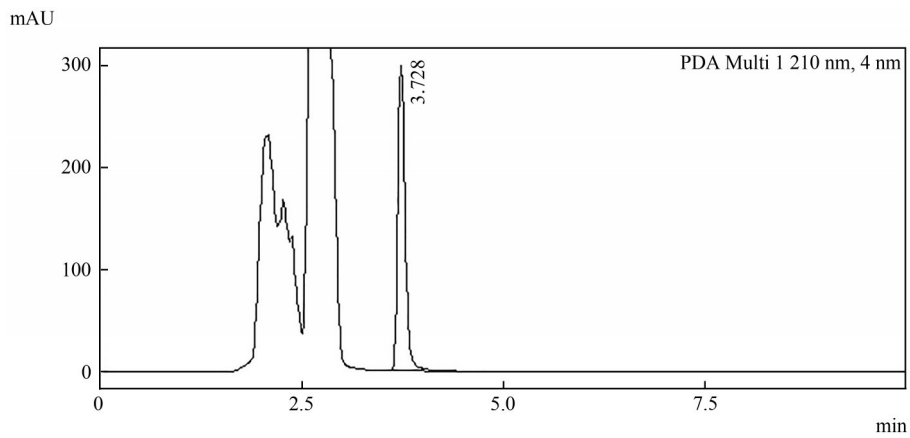
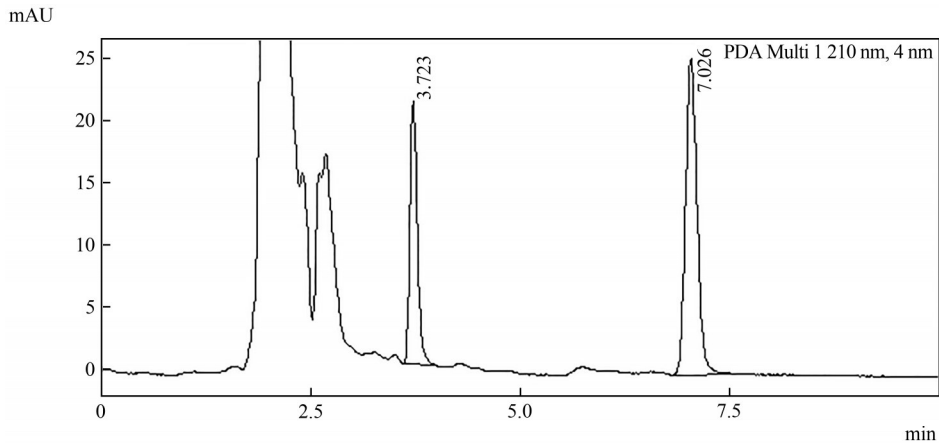


图10 本方法衍生完全时样品中2-亚甲基戊二腈的色谱图

Figure 10 Chromatogram of 2-methyleneglutarodinitrile in the sample when the derivatization is complete



注:2-亚甲基戊二腈保留时间为3.723 min,溴菌腈保留时间为7.026 min

图11 常温下振荡反应10 min时样品中溴菌腈及2-亚甲基戊二腈的色谱图

Figure 11 Chromatogram of bromothalonil and 2-methyleneglutarodinitrile in the sample when the oscillation reaction is carried out at room temperature for 10 minute

为本方法的检出限,以信噪比为10的添加浓度作为本方法的定量限。得到溴菌腈在菠菜、糙米和茶叶中的检出限分别为0.003、0.006、0.016 mg/kg,定量限分别为0.01、0.02和0.05 mg/kg。

2.9 样品测定

按照上述方法分别对菠菜、稻花香米、珍珠米、

五常大米、茉莉花茶、绿茶、红茶样品进行提取、衍生、检测和计算,每个试样平行测定2次,取平均值,结果见表3。

结果发现所检测的试样中溴菌腈的残留量在<0.006 mg/kg~0.58 mg/kg之间。

表2 溴菌腈的添加回收率
Table 2 The recovery rates of bromothalonil

样品名称	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%					平均回收率/%	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
菠菜	0.01	98	83	102	105	86	95	10.3
	0.1	97	92	103	87	85	93	7.9
	1(<i>f</i> =10)	89	93	102	96	97	95	5.1
糙米	0.02	101	88	107	97	81	95	10.9
	0.2	87	105	103	102	99	99	7.2
	2(<i>f</i> =10)	100	91	97	104	89	96	6.5
茶叶	0.05	98	83	102	109	87	96	11.2
	0.5	102	92	89	87	85	91	7.3
	5(<i>f</i> =10)	94	105	103	90	97	98	6.4

注:表中“*f*=10”表示样品在进行仪器测定前稀释了10倍

表3 样品中溴菌腈的残留量
Table 3 Residual amount of bromothalonil in sample

样品名称	回收率/(mg/kg)		平均值/(mg/kg)
	1	2	
菠菜	0.048	0.040	0.044
稻花香米	0.024	0.027	0.026
珍珠米	0.035	0.031	0.033
五常大米	<0.006	<0.006	<0.006
茉莉花茶	0.13	0.15	0.14
绿茶	0.58	0.54	0.56
红茶	0.29	0.24	0.26

3 结论

通过色谱条件和质谱条件的确定,建立了样品经乙腈提取,提取液经分散固相萃取净化,在锌粉存在下,于醋酸乙醇溶液中,将样品中的溴菌腈衍生为2-亚甲基戊二腈,DB-608色谱柱分离,采用GC-MS/MS测定溴菌腈在菠菜、糙米和茶叶中的残留量检测方法。该方法原料易得、条件温和、操作简便、重现性好、灵敏度和准确度高,可用于菠菜、糙米和茶叶等农作物中溴菌腈残留量的测定。

参考文献

- [1] 岳永德. 农药残留分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2004: 361.
YUE Y D. Analysis of Pesticide Residues [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2004: 361.
- [2] 许文耀, 林成辉. 溴菌腈·多菌灵混剂对柑橘炭疽病的防治效果[J]. 福建农林大学学报, 2002, 31(4): 459-462.
XU W Y, LIN C H. The effect of bromoxynil-dichloran mixture on the prevention and control of citrus anthracnose [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University, 2002, 31(4): 459-462.
- [3] 胥璋. 溴菌腈中间体2-亚甲戊二腈的合成最佳条件探讨[J]. 农药科学与管理, 2008, (3): 38-39+35.
XU Z. Study on the Optimal Conditions for the Synthesis of 2-Methylpentanenitrile Intermediate [J]. Pesticide Science and Management, 2008, (3): 38-39+35.
- [4] 罗正刚, 陈歆, 彭黎旭. 溴菌腈在香蕉和土壤中的残留及消解动态[J]. 热带农业科学, 2011, 31(5): 69-72.
LUO Z G, CHEN X, PENG L X. Residue and Decomposition Dynamics of Bromoxynil in Banana and Soil [J]. Tropical Agricultural Science, 2011, 31(5): 69-72.

- [5] 刘伟, 于福利, 雷琪. 苹果和土壤中溴菌腈残留分析方法[J]. 农药, 2008, (1): 46-47.
LIU W, YU F L, LEI Q. Analysis method of bromfenvinphos residues in apples and soil [J]. Pesticide, 2008, (1): 46-47.
- [6] 刘伟, 秦曙, 吴文君, 等. 溴菌腈在苹果和土壤中的残留消解动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 792-794.
LIU W, QIN S, WU W J, et al. Study on the Residual Decomposition Dynamics of Bromoxynil in Apple and Soil [J]. Journal of Agricultural Environment Science, 2008, 27(2): 792-794.
- [7] 周杨全, 徐光军, 徐金丽, 等. 烟草中溴菌腈农药残留检测方法及消解动态[J]. 中国烟草科学, 2016, 37(1): 67-71.
ZHOU Y Q, XU G J, XU J L, et al. Detection method and digestion dynamics of bromfenvinphos pesticide residues in tobacco [J]. China Tobacco Science, 2016, 37(1): 67-71.
- [8] 陈敏, 尹全, 刘茜, 等. 气相色谱-串联质谱法测定水果中的溴菌腈农药残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(15): 1801-1803, 1810.
CHEN M, YIN Q, LIU Q, et al. Determination of bromfenvinphos pesticide residues in fruits by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2021, 31(15): 1801-1803, 1810.
- [9] 胡宏纹. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 397.
HU H W. Organic Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 397.
- [10] 张勇耀, 刘毓林, 徐卫国, 等. 金属作用下邻二卤化合物的脱卤反应[J]. 浙江化工, 2014, 45(6): 5-8.
ZHANG Y Y, LIU Y L, XU W G, et al. Dehalogenation of halogenated compounds in the presence of metal [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2014, 45(6): 5-8.
- [11] NY/T 788—2018. 农作物中农药残留试验准则[S]. 中华人民共和国农业行业标准.
NY/T 788—2018. Guidelines for pesticide residue trials in agricultural crops [S]. Agricultural Industry Standards of the People's Republic of China.
- [12] GB 23200.113—2018. 食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
GB 23200.113—2018. National Food Safety Standard—Determination of residues of 208 pesticides and their metabolites in plant-derived foods by gas chromatography-mass spectrometry [S]. Beijing: China Agriculture Press, 2018.