

GCMS 法测定水产品中三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂残留量

GCMS-451

摘要： 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了水产品中 16 种三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂的检测方法。实验结果表明：在 5~100 ng/mL 浓度范围内，16 种除草剂组分线性良好，线性相关系数均在 0.998 以上；取浓度为 5 ng/mL 标准混合溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别小于 0.2% 和 4.0%，精密度良好。在空白样品中进行 0.5、2 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度加标实验，回收率在 82.8%-108.9% 之间。该方法简单，稳定，准确，适用于鱼、虾、蟹、贝、海参、龟鳖类、藻类等水产品可食部分中三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂残留量的测定。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 除草剂 水产品

水产品是人类日常饮食的重要组成部分，可以为人类提供蛋白质，多不饱和脂肪酸等必需营养物质，是一种优质的，健康的食物来源。由于受到生长环境污染的影响，水产品存在一定的质量安全隐患，其质量安全控制越来越得到国家的重视。

近些年，国家陆续发布了涉及水产品质量控制的多项国家标准，检测项目主要包括兽药残留，农药残留，毒素和有机污染物等。其中涉及的农药残留标准主要包括 GB 31656.8-2021《水产品中有机磷类药物残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》，GB 23200.88-2016《水产品中多种有机氯农药残留量的检测方法》，

GB 29705-2013《水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯多残留的测定 气相色谱法》等。三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂作为市场上常见的农药，目前还没有水产品中此类农药检测的相关国家标准。

本文参考山东省地方标准 DB37/T 3406—2018《水产品中三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂残留量的测定 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了水产品中 16 种三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂的检测方法。该方法简单，稳定，准确，可供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-17Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ _30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

流量控制方式：线速度

离子化方式：EI

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

采集方式：SIM，化合物信息见表 1

1.3 样品前处理

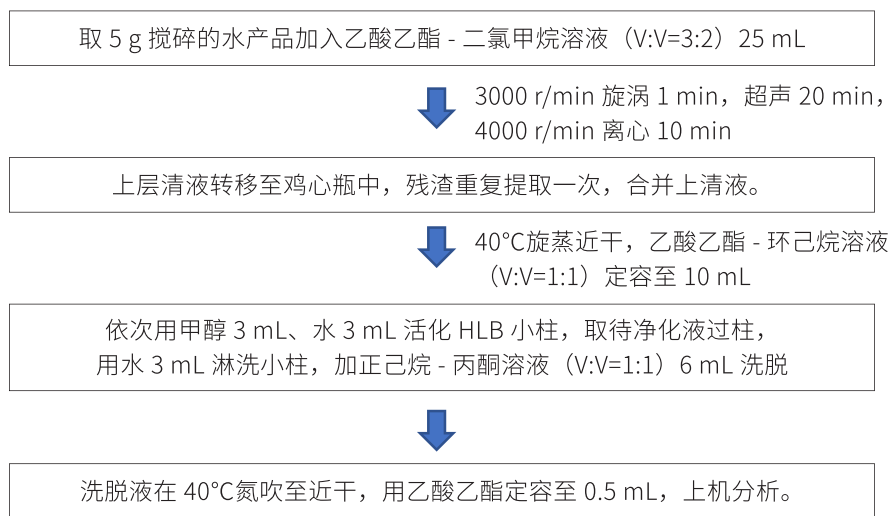


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

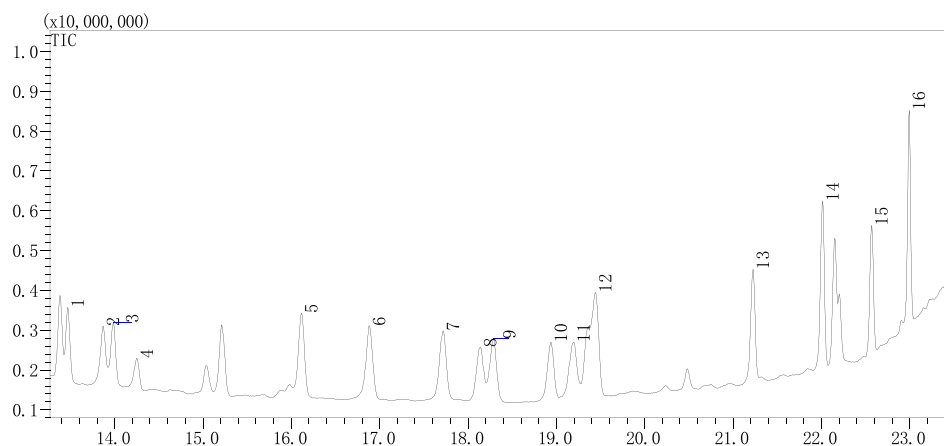


图 2 16 种除草剂标准品溶液色谱图 (1.0 μg/mL)

表 1 16 种除草剂组分信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	扑灭津	Propazine	139-40-2	13.465	214	172, 229
2	阿特拉津	Atrazine	1912-24-9	13.875	200	215, 173
3	特丁津	Terbuthylazine	5915-41-3	13.985	214	173, 229
4	西玛津	Simazine	122-34-9	14.245	201	186, 173
5	乙草胺	Acetochlor	34256-82-1	16.125	162	223, 174
6	甲草胺	Alachlor	15972-60-8	16.885	160	188, 237
7	环草津	Cyprazine	22936-86-3	17.690	212	227, 170
8	敌草净	Desmetryn	1014-69-3	18.140	213	198, 171
9	扑草净	Prometryn	7287-19-6	18.285	241	184, 226
10	莠灭净	Ametryn	834-12-8	18.940	227	170, 185

11	异丙甲草胺	Metolachlor	87392-12-9	19.185	162	238, 146
12	西草净	Simetryn	1014-70-6	19.455	213	170, 185
13	二甲戊乐灵	Pendimethalin	40487-42-1	21.220	252	281, 162
14	丁草胺	Butachlor	23184-66-9	22.015	176	160, 188
15	草净津	Cyanazine	21725-46-2	22.565	225	198, 240
16	丙草胺	Pretilachlor	51218-49-6	22.985	162	176, 238

2.2 标准曲线

用乙酸乙酯当溶剂，制备 5、10、20、50、100 ng/mL 标准系列工作溶液，使用外标法拟合工作曲线，部分化合物标准曲线及质量色谱图如下图所示。根据 5 ng/mL 标样数据，以 3 倍信噪比计算出各化合物仪器检出限，检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

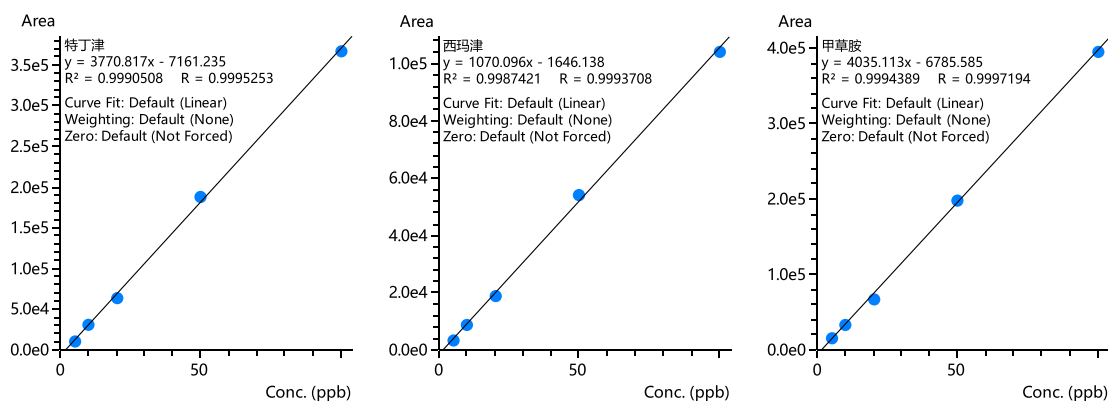


图 3 部分化合物标准曲线

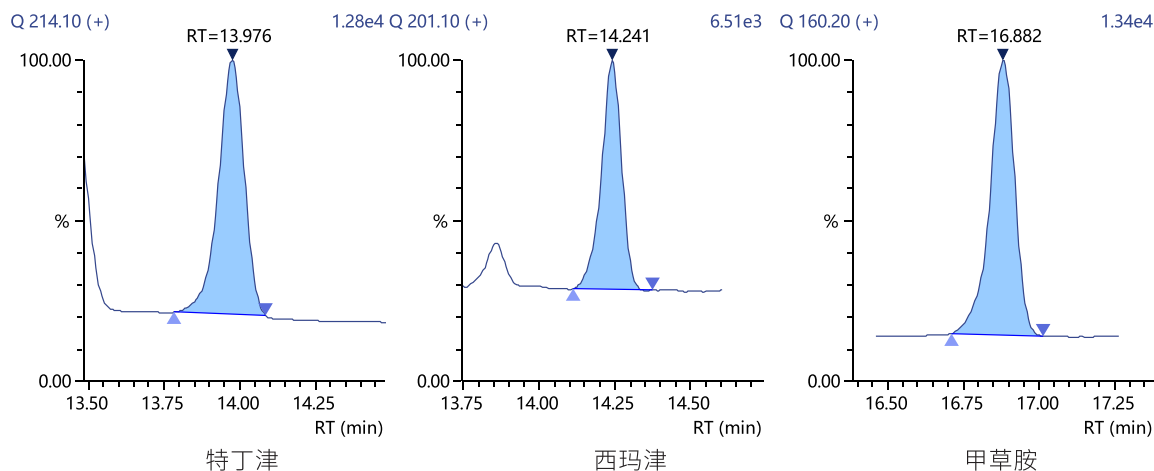


图 4 部分化合物标准品溶液质量色谱图 (20 ng/mL)

表 2 16 种除草剂标准曲线及仪器检出限结果

No.	化合物名称	浓度范围 (ng/mL)	相关系数 R	检出限 (ng/mL)
1	扑灭津	5-100	0.9987	0.45
2	阿特拉津	5-100	0.9984	0.13
3	特丁津	5-100	0.9995	0.58
4	西玛津	5-100	0.9994	0.05
5	乙草胺	5-100	0.9993	0.11
6	甲草胺	5-100	0.9997	0.08
7	环草津	5-100	0.9998	0.07

8	敌草净	5-100	0.9990	0.53
9	扑草净	5-100	0.9989	0.58
10	莠灭净	5-100	0.9983	0.36
11	异丙甲草胺	5-100	0.9994	0.03
12	西草净	5-100	0.9989	0.21
13	二甲戊乐灵	5-100	0.9995	0.03
14	丁草胺	5-100	0.9985	0.25
15	草净津	5-100	0.9996	0.75
16	丙草胺	5-100	0.9992	0.29

2.3 重复性测试

取浓度为 5 ng/mL 混合标准溶液，连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如下表 3 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别小于 0.2% 和 4.0%，精密度良好。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	RSD (%) (5 ng/mL)	
		R.T.	Area
1	扑灭津	0.11	2.9
2	阿特拉津	0.08	1.8
3	特丁津	0.14	3.3
4	西玛津	0.07	2.5
5	乙草胺	0.09	2.7
6	甲草胺	0.11	3.0
7	环草津	0.08	3.8
8	敌草净	0.16	2.6
9	扑草净	0.13	1.4
10	莠灭净	0.08	3.5
11	异丙甲草胺	0.12	2.1
12	西草净	0.09	2.7
13	二甲戊乐灵	0.08	3.6
14	丁草胺	0.11	2.0
15	草净津	0.15	3.2
16	丙草胺	0.07	2.9

2.4 回收率测试

按照 1.3 前处理方法，利用空白样品进行低、中、高三个浓度水平加标，考察回收率。每个浓度平行制备三份样品。低、中、高三个加标浓度分别为 0.5、2 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。回收率结果见表 4。

表 4 三浓度水平加标回收率及重复性计算结果 (n=3)

No.	化合物名称	0.5 µg/kg		2 µg/kg		10 µg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	扑灭津	86.3	3.6	94.1	4.2	91.4	2.5
2	阿特拉津	92.2	3.4	91.3	4.1	94.3	3.7
3	特丁津	91.5	3.3	106.5	2.5	103.0	3.9
4	西玛津	102.8	2.9	86.1	2.3	96.4	3.2
5	乙草胺	106.9	2.7	97.0	3.6	87.2	2.7
6	甲草胺	93.5	4.0	108.9	2.4	96.0	4.6
7	环草津	89.4	4.2	83.4	3.9	93.3	4.2
8	敌草净	106.4	3.7	87.8	2.2	85.2	2.6
9	扑草净	103.6	2.6	95.2	4.0	92.9	3.9
10	莠灭净	91.2	1.7	90.6	4.5	89.1	3.0
11	异丙甲草胺	82.8	4.5	86.0	3.6	104.6	2.3
12	西草净	90.1	3.3	93.7	2.9	88.4	4.5
13	二甲戊乐灵	104.7	2.4	95.5	1.7	94.0	3.7
14	丁草胺	92.0	3.6	102.4	3.9	105.3	4.2
15	草净津	85.3	2.5	106.3	4.6	88.5	2.6
16	丙草胺	97.5	1.8	92.6	3.8	103.1	3.3

2.5 样品测试

按照 1.3 中样品前处理方法, 对鱼、虾、蟹、贝等样品进行检测, 均未检测出相关化合物。其中鱼、虾两样品的色谱图如下所示。

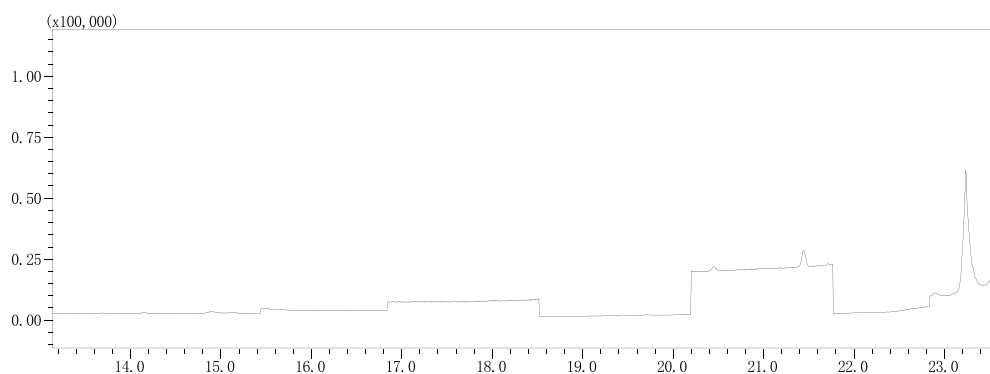


图 5 虾样品检测色谱图

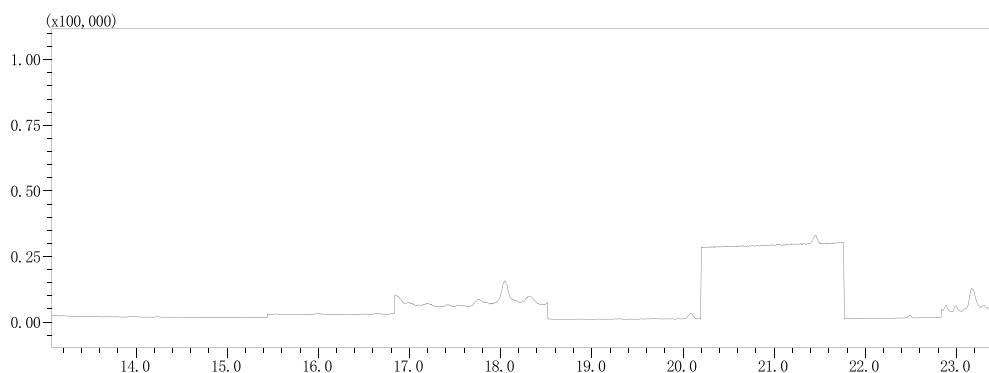


图 6 鱼样品检测色谱图

■ 结论

本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了水产品中 16 种三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂的检测方法。实验结果表明：在 5-100 ng/mL 浓度范围内，16 种除草剂组分线性良好，线性相关系数均在 0.998 以上；取浓度为 5 ng/mL 标准混合溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别小于 0.2% 和 4.0%，精密度良好。在空白样品中进行 0.5、2 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 三个不同浓度加标实验，回收率在 82.8%-108.9% 之间。该方法灵敏，准确，稳定性好，回收率高，适用于水产品中 16 种三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类除草剂的检测。

岛津应用云

