

GCMS 法测定大米中 9 种二苯醚类除草剂残留量

GCMS-498

摘要： 本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了大米中 9 种二苯醚类除草剂残留量的检测方法。在 0.02~1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，9 种二苯醚类除草剂标准曲线线性关系良好，相关系数均大于 0.999。0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 均小于 5%。加标回收实验中，低、中、高三个加标浓度分别为 0.01、0.05 和 0.10 mg/kg ，回收率分布在 72.0%~113.6% 之间。实验结果表明：该方法前处理操作简单，灵敏度高，结果可靠，可为大米中 9 种二苯醚类除草剂残留量测定提供参考。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 大米 二苯醚类除草剂

技术特点：

- ❖ 采用 QuEChERS 样品前处理方法，操作简单。
- ❖ 方法对 GCMS 特征离子进行了优化，有效降低了基质干扰。

二苯醚类除草剂 (Diphenyl ether herbicides) 作为一种原卟啉原氧化酶抑制剂，广泛用于防除水稻、大豆等作物的阔叶杂草。作为一种二苯醚类除草剂，除草醚对哺乳动物具有致癌、致畸、致突变作用，且经皮吸收后的致畸和致癌作用尤为突出。

鉴于此，2002 年农业部发布公告第 199 号，将除草醚列为禁用农药，不得使用。我国农药残留限量标准 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》也规定了其他二苯醚类除草剂的限量值，例如甲羧除草醚在糙米中的最大残留限量为 0.05 mg/kg 。

本文参考 GB 23200.2-2016《食品安全国家标准 除草剂残留量检测方法 第 2 部分：气相色谱 - 质谱法测定粮谷及油籽中二苯醚类除草剂残留量》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 QuEChERS 样品前处理方法，建立了 9 种二苯醚类除草剂的检测方法，测定大米中二苯醚类除草剂残留量。本方法简化了标准中样品前处理操作步骤，灵敏度高、结果准确，完全满足 GB 23200.2-2016 的检测要求，可为大米中 9 种二苯醚类除草剂残留量测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

色 谱 柱：	SH-I-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)	离子化方式：	EI
柱 温 程 序：	70°C (2 min)_30°C /min_220°C _5°C /min_280°C (5 min)	离子源温度：	230°C
进 样 口 温 度：	270°C	色谱质谱接口温度：	280°C
流速控制方式：	恒流量	检测器电压：	调谐电压 +0.3 kV
柱 流 量：	1.0 mL/min	采集模式：	SIM, 离子信息见表
进 样 方 式：	不分流进样		
进 样 量：	1 μL		

■ 样品前处理

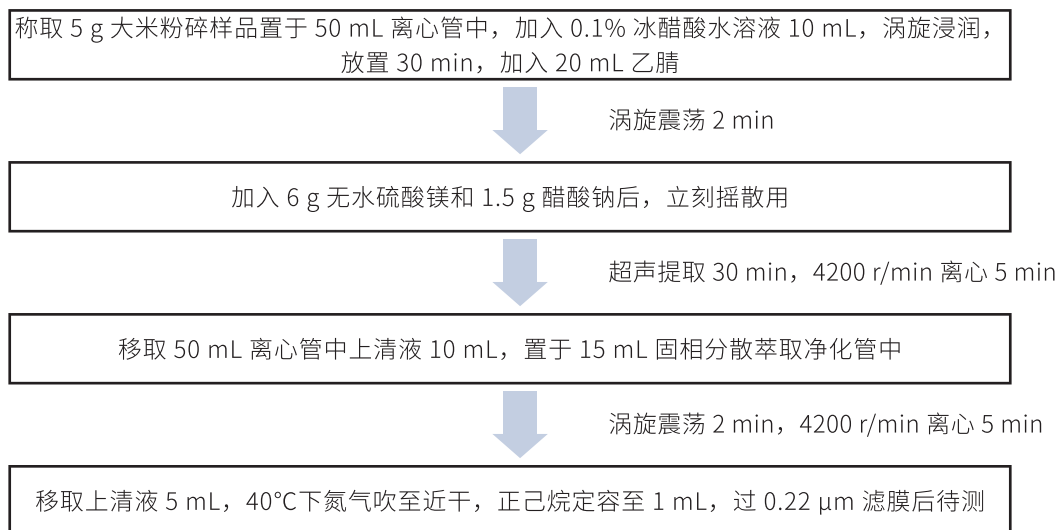


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 二苯醚类除草剂标准溶液谱图

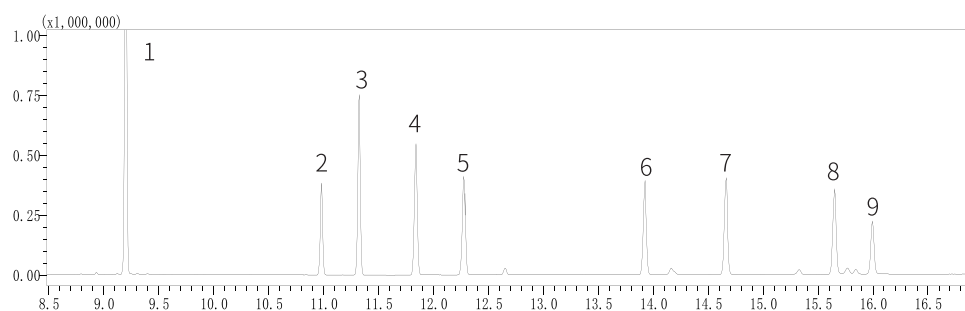


图 2 9 种二苯醚类除草剂标准溶液色谱图 (2.0 μg/mL)

表 1 9 种二苯醚类除草剂信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	环庚草醚	Cinmethylin	87818-31-3	9.196	105	123、107
2	三氟硝草醚	Fluorodifen	15457-05-3	10.980	190	328、309
3	乙氧氟草醚	Oxyfluorfen	42874-03-3	11.325	361	300、252
4	除草醚	Nitrofen	1836-75-5	11.838	285	283、255
5	苯草醚	Aclonifen	74070-46-5	12.276	264	194、234
6	甲氧除草醚	Chlomethoxyfen	32861-85-1	13.924	266	313、268
7	甲羧除草醚	Bifenox	42576-02-3	14.665	341	343、310
8	乳氟禾草灵	Lactofen	77501-63-4	15.652	344	223、313
9	乙羧氟草醚	Fluoroglycofen-ethyl	77501-90-7	15.995	223	417、447

3.2 标准曲线和质量色谱图

以空白大米提取液为溶剂，配制 9 种二苯醚类除草剂标准溶液，浓度梯度为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，取 1 μL 进样，以浓度值为横坐标，化合物定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线。二苯醚类除草剂标准曲线见图 3，线性相关系数见表 2，目标物质质量色谱图见图 4。

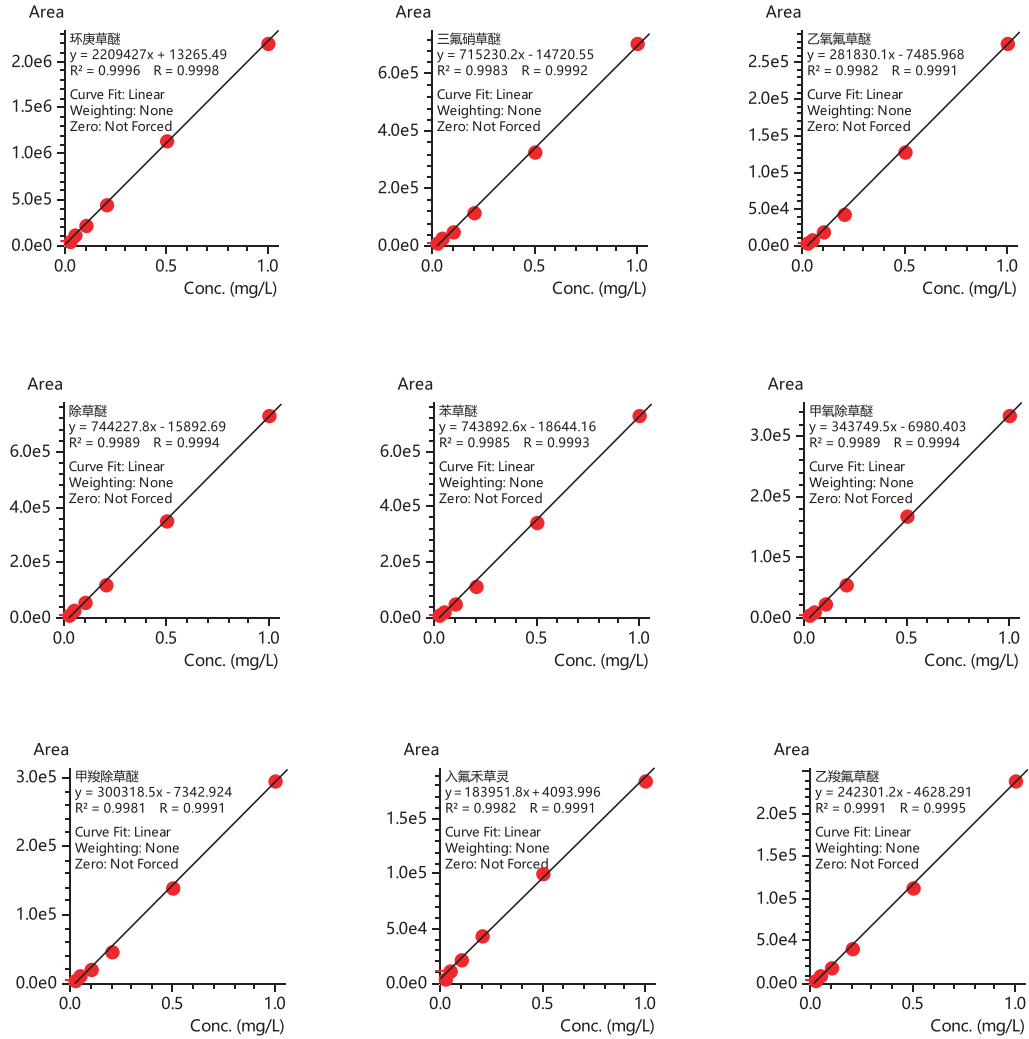
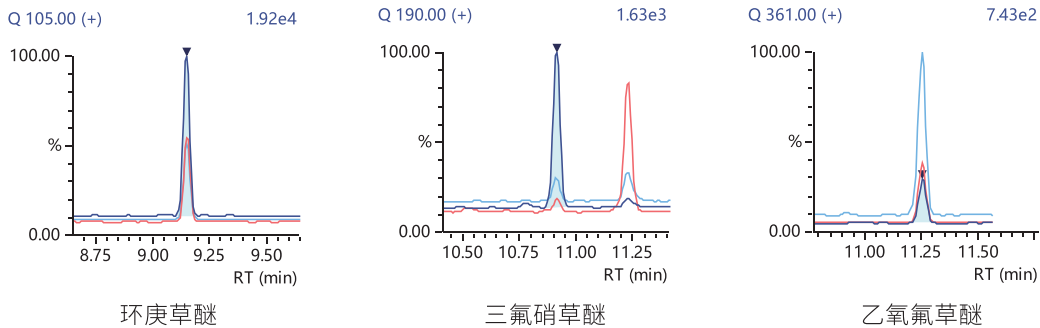


图 3 9 种二苯醚类除草剂标准曲线



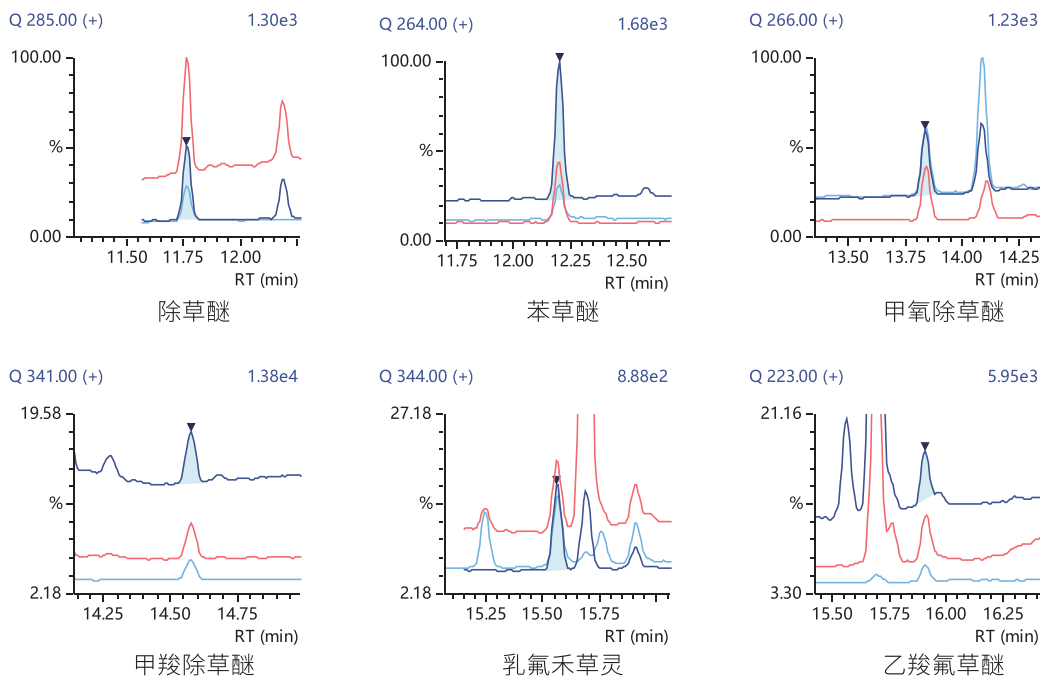


图 4 9 种二苯醚类除草剂标准溶液质量色谱图 (0.02 $\mu\text{g/mL}$)

表 2 9 种二苯醚类除草剂曲线相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	环庚草醚	0.9998	0.30
2	三氟硝草醚	0.9992	0.58
3	乙氧氟草醚	0.9991	0.71
4	除草醚	0.9994	0.29
5	苯草醚	0.9993	0.22
6	甲氧除草醚	0.9994	3.90
7	甲羧除草醚	0.9991	0.25
8	乳氟禾草灵	0.9991	1.31
9	乙羧氟草醚	0.9995	1.10

3.3 重复性实验及检出限

取浓度为 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 二苯醚类除草剂标准溶液, 连续进样 6 次, 考察目标物峰面积重复性, 测定结果见表 3。根据 0.02 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据计算化合物检出限 (3 倍信噪比, 峰至峰), 仪器检出限见表 2。

表 3 9 种二苯醚类除草剂峰面积重复性结果

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD (%)
1	环庚草醚	54040	54565	51375	53339	50897	51852	2.87
2	三氟硝草醚	12573	12146	11578	12088	12342	12336	2.79
3	乙氧氟草醚	3449	2513	3540	3624	3658	3753	3.07
4	除草醚	10826	10685	10725	11041	11088	10650	1.73
5	苯草醚	9896	9822	9663	10018	10121	10271	2.19

6	甲氧除草醚	4524	4369	4430	4514	4493	4725	2.68
7	甲羧除草醚	3545	3673	3626	3712	3973	3647	3.97
8	乳氟禾草灵	4594	4984	4671	4644	4907	4915	3.51
9	乙羧氟草醚	3166	3131	3231	3011	3391	3279	4.08

3.4 加标回收率

加标回收率实验中, 选取空白大米样品添加 9 种二苯醚类除草剂标准溶液, 加标水平见表 4, 不同加标浓度样品按前述样品处理流程平行处理 3 份, 上机分析。二苯醚类除草剂回收率结果分布在 72.0%~113.6% 之间, 低、中、高三个加标浓度的回收率 RSD% (n=3) 均不超过 11.97%, 加标样品谱图见图 5, 加标回收率详细结果见表 4。

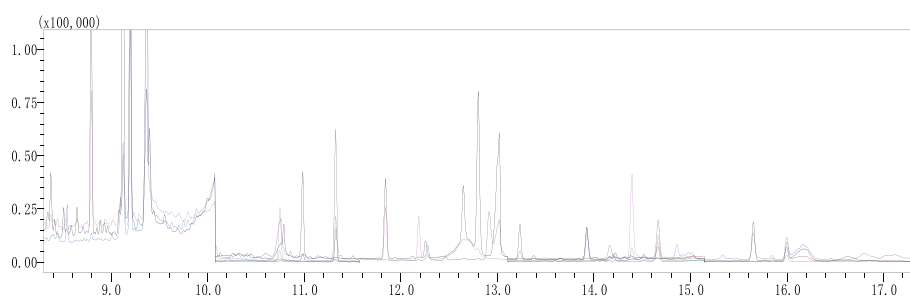


图 5 大米加标样品质量色谱图 (加标浓度 0.10 mg/kg)

表 4 9 种二苯醚类除草剂加标回收率结果

No.	化合物名称	加标 1 (0.01 mg/kg)		加标 2 (0.05 mg/kg)		加标 3 (0.10 mg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)	平均回收率 (%)	RSD(%)
1	环庚草醚	72.0	8.32	86.0	7.34	96.5	0.68
2	三氟硝草醚	76.1	9.02	93.1	5.04	107.8	4.46
3	乙氧氟草醚	100.8	3.42	98.9	3.10	106.6	0.58
4	除草醚	94.5	4.11	94.0	2.72	104.1	1.93
5	苯草醚	86.2	3.31	93.5	2.41	99.0	1.18
6	甲氧除草醚	96.0	1.80	97.1	2.47	105.0	2.05
7	甲羧除草醚	99.6	11.97	80.2	7.40	107.6	4.99
8	乳氟禾草灵	113.6	5.84	101.2	4.14	113.1	3.45
9	乙羧氟草醚	97.2	11.22	92.1	3.61	105.7	3.06

3.5 实际样品分析结果

选取 2 种市售大米作为考察样品, 按前述样品处理流程进行样品制备, 并采用上述仪器条件测定, 两个样品中均未检出 9 种二苯醚类除草剂残留量。

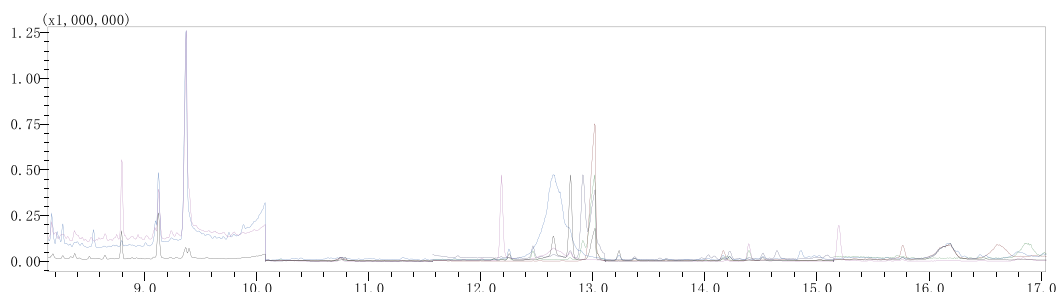


图 6 某市售大米样品谱图

■ 结论

本方法采用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合 QuEChERS 样品前处理方法建立了大米中 9 种二苯醚类除草剂残留量检测方法。在 0.02~1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内, 9 种二苯醚类除草剂标准曲线线性相关系数均大于 0.999。取浓度为 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液连续进样 6 针, 9 种二苯醚类除草剂峰面积 RSD% 均不超过 4.08%。在加标回收率实验中, 低、中、高三个加标浓度 9 种二苯醚类除草剂的加标回收率分布在 72.0%~113.6% 之间。实验结果证明: 该方法样品前处理简单, 灵敏度高, 结果准确, 为大米中二苯醚类除草剂残留量测定提供了参考。

岛津应用云

