

# GCMS 负化学电离法测定食品中多种醚类 除草剂残留量

GCMS-448

**摘要：** 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合负化学离子源（NCI）建立了食品中 11 种醚类除草剂残留量的检测方法。样品均质处理后经溶剂提取、浓缩、固相分散萃取净化后上机测试，分析结果表明：该方法在 25~1000 ng/mL 浓度范围内，11 种测定组分线性相关系数均大于 0.998，标准曲线线性良好。各组分检出限在 0.15~6.81 ng/mL 之间，满足标准中定量限 0.01 mg/kg 要求。样品加标平均回收率在 67~125% 之间。该方法灵敏度高，线性良好，重复性好，可适用于动物性及植物性食品中 11 种除草剂组分的检测。

**关键词：** 气质联用仪 NCI 除草剂 QuEChERS 净化

苯醚类除草剂是一类触杀型的除草剂，一般为含有一个或多个苯环结构的醚类化合物，适用于禾谷类作物、大豆，花生等田间除草，具有一定的生物毒性。在世界卫生组织国际癌症研究机构列出的致癌物清单中，除草醚被列为 2B 类致癌物。

本文参考国家农业部、卫健委等发布的食品安全国家标准 GB 23200.28-2016《食品中多种醚类除草剂残留量的测定 气相色谱 - 质谱法》，利用配置了 NCI

负化学电离源的岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，分别以豌豆和猪肉为代表性基质，建立了植物性及动物性食品中醚类除草剂残留量测定方法。样品均质处理后经溶剂提取、浓缩、固相分散萃取净化后上机测试，该方法灵敏度高，准确度、精密度可达标准要求，重复性好，定量准确，适合于多种动物性及植物性食品中醚类除草剂残留量的测试。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪（配 NCI 源）

### 1.2 分析条件

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

柱温程序：90°C\_15°C/min\_270°C\_2°C/min\_276°C\_48°C/min\_300°C (2.5 min)

进样口温度：300°C

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样

反应气压力：250 kPa

离子化方式：NCI

灯丝发射电流：60 μA

离子化电压：184 eV

接口温度：300°C

离子源温度：150°C

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

采集方式：SIM，化合物信息见表 1。



注①：称样量参考 GB 23200.28-2016，豌豆取 10 g，猪肉取 5 g。

注②：使用岛津实验器材有限公司 SHIMSEN QuEChERS 产品，净化材料类型与用量参考 GB 23200.28-2016。

图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

11 种除草剂成分混合标准溶液色谱图如图 2 所示，化合物相关信息见表 1。

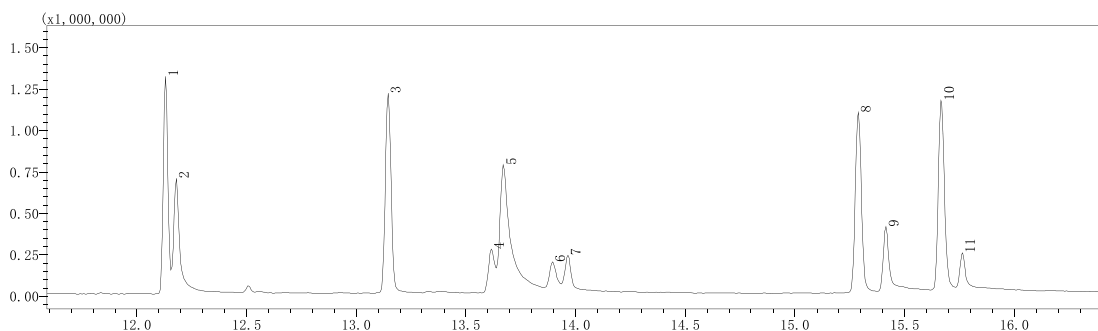


图 2 11 种除草剂 5 µg/mL 混合标准溶液 TIC 色谱图

表 1 11 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	乙氧氟草醚	Oxyfluorfen	42874-03-3	12.018	361	296,363
2	三氟硝草醚	Fluorodifen	15457-05-3	12.060	138	190,298
3	除草醚	Nitrofen	1836-75-5	13.000	283	285,284
4	吡草醚	Pyraflufen-ethyl	129630-19-9	13.469	412	376,349
5	氟乳醚	Ethoxyfen-ethyl	131086-42-5	13.524	378	415,450
6	喹氧灵	Quinoxifen	124495-18-7	13.736	271	273,272
7	苯草醚	Aclonifen	74070-46-5	13.791	211	228,264

8	甲氧除草醚	Chlomethoxyfen	32861-85-1	15.119	313	262,315
9	乳氟禾草灵	Lactofen	77501-63-4	15.272	461	463,462
10	甲羧除草醚	Bifenox	42576-02-3	15.525	341	343,342
11	乙羧氟草醚	Fluoroglycofen-ethyl	77501-90-7	15.629	447	449,294

## 2.2 标准曲线

使用经前处理步骤制得的豌豆空白基质溶液和猪肉空白基质溶液分别配制基质标准曲线溶液，浓度为 25、50、100、500、1000 ng/mL，按优化后的仪器条件进行分析。以各目标物的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制外标法标准曲线，部分化合物质量色谱图及标准曲线如图 3~ 图 6 所示。使用校准曲线最低点数据，以 3 倍 S/N 计算各目标物的仪器检出限，见表 2、表 3 所示。

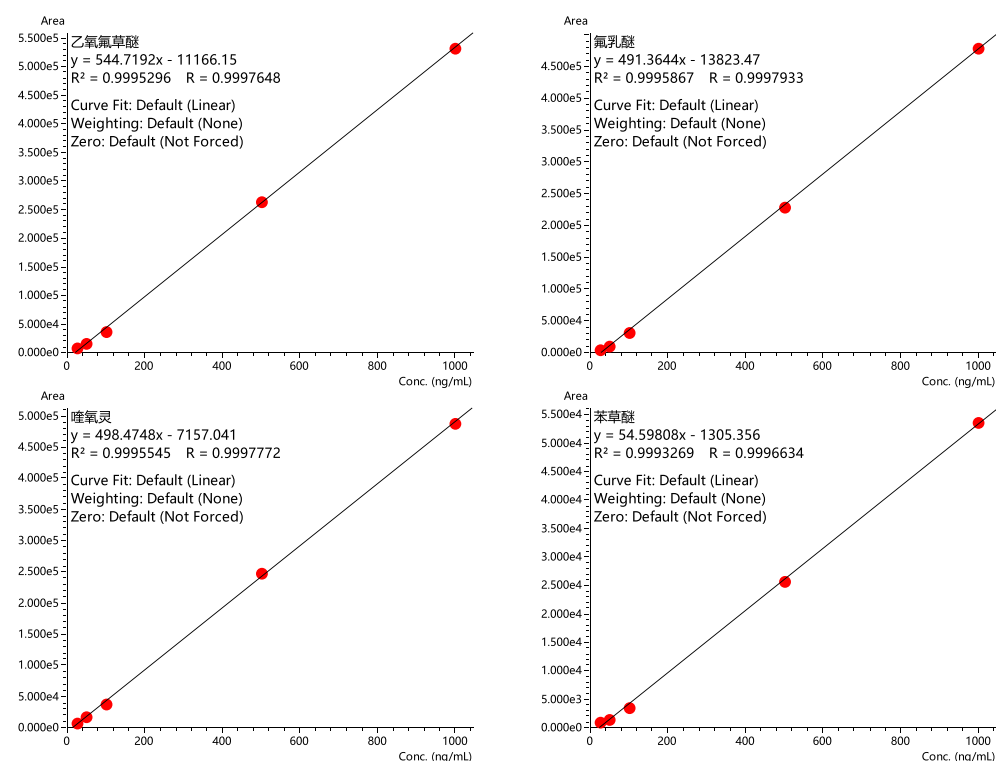
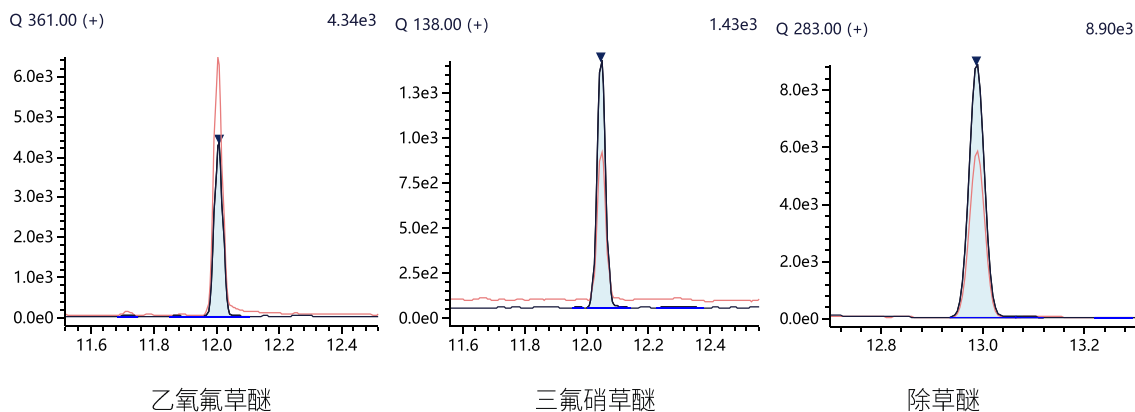


图 3 豌豆基质标液中部分除草剂标准曲线



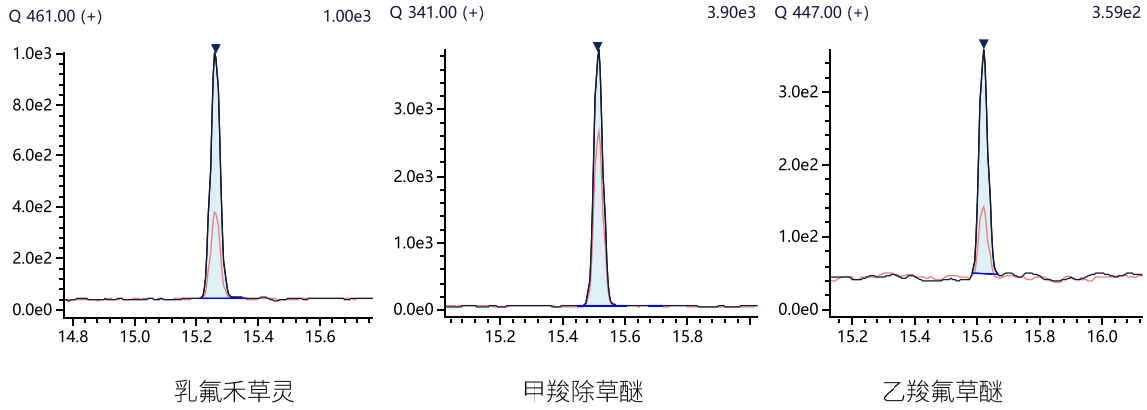


图 4 豌豆基质标液中部分除草剂质量色谱图 (25 ng/mL)

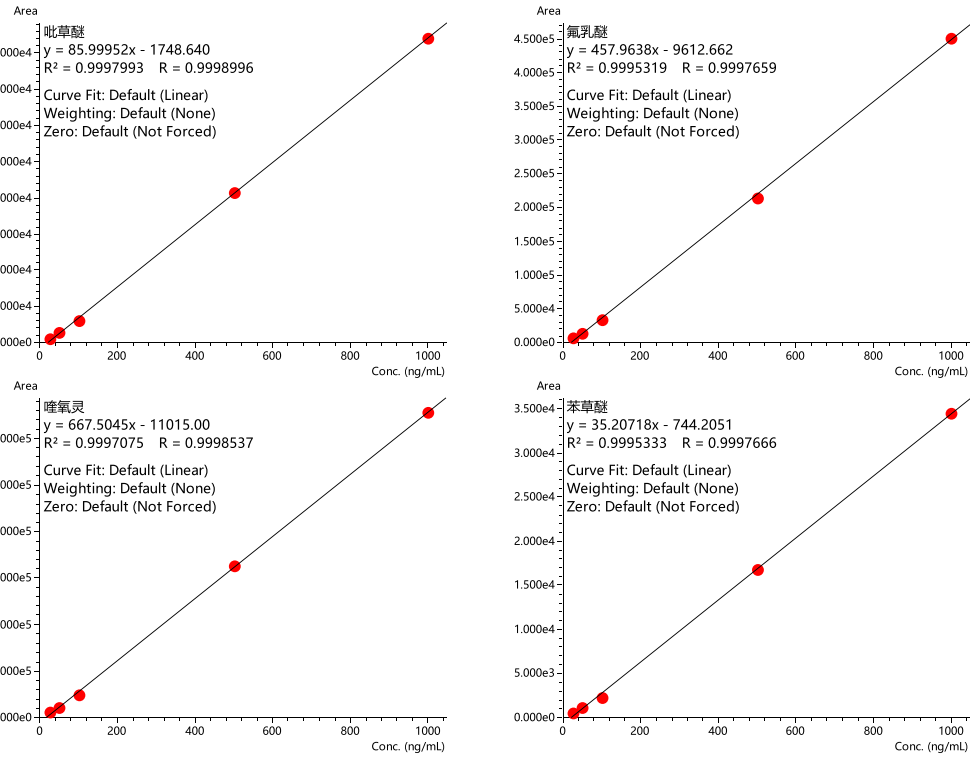
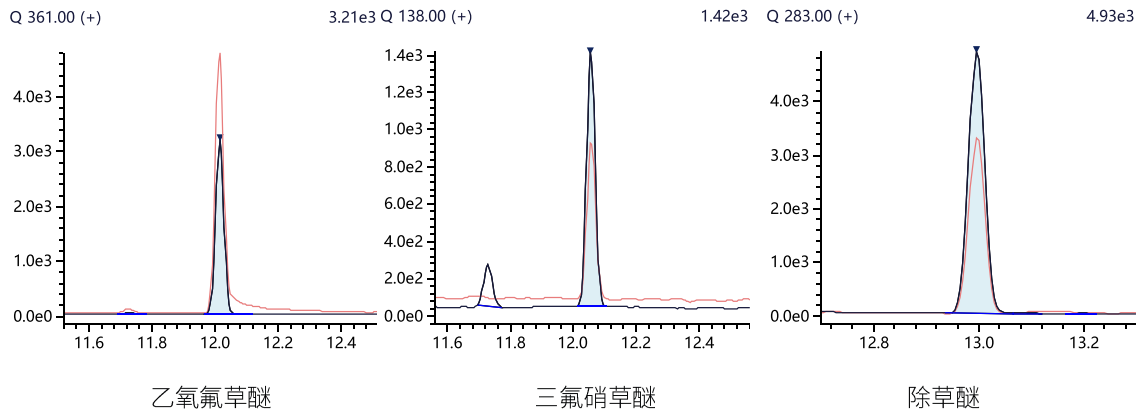


图 5 猪肉基质标液中部分除草剂标准曲线



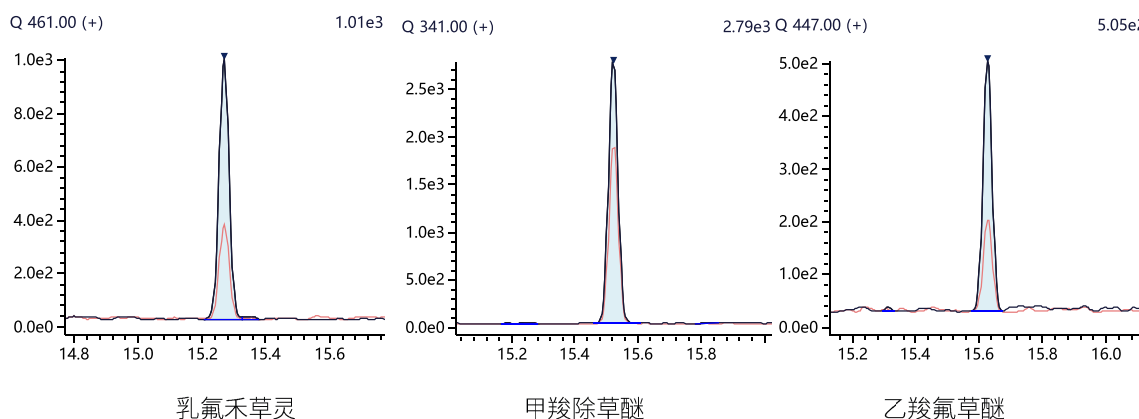


图 6 猪肉基质标液中部分除草剂质量色谱谱图 (25 ng/mL)

表 2 豌豆基质中 11 种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 (ng/mL)
1	乙氧氟草醚	0.9997	0.15
2	三氟硝草醚	0.998	0.47
3	除草醚	0.9996	0.17
4	吡草醚	0.9998	4.57
5	氟乳醚	0.9997	1.04
6	喹氧灵	0.9997	1.25
7	苯草醚	0.9996	2.83
8	甲氧除草醚	0.9996	0.43
9	乳氟禾草灵	0.998	1.07
10	甲羧除草醚	0.998	0.22
11	乙羧氟草醚	0.998	2.67

表 3 猪肉基质中 11 种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 (ng/mL)
1	乙氧氟草醚	0.9994	0.25
2	三氟硝草醚	0.9993	0.59
3	除草醚	0.9990	0.18
4	吡草醚	0.9998	6.81
5	氟乳醚	0.9997	0.97
6	喹氧灵	0.9998	0.93
7	苯草醚	0.9997	2.28
8	甲氧除草醚	0.9992	0.82
9	乳氟禾草灵	0.9990	0.85
10	甲羧除草醚	0.9993	0.23
11	乙羧氟草醚	0.998	2.05

### 2.3 重复性测试

取浓度为 25 ng/mL 的标准溶液重复进样 6 次，考察重复性，结果见表 4。

表 4 11 种除草剂成分重复性测试结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	乙氧氟草醚	9679	9797	9691	9651	9825	9603	0.9
2	三氟硝草醚	3301	3301	3338	3302	3297	3175	1.7
3	除草醚	18456	18173	18314	18392	18656	18069	1.1
4	吡草醚	1601	1523	1709	1701	1657	1638	4.2
5	氟乳醚	9594	11004	10988	9997	10988	10218	5.9
6	唑氧灵	9208	10208	10735	10295	11106	10622	6.3
7	苯草醚	977	849	907	918	923	858	5.2
8	甲氧除草醚	4593	4654	4631	4479	4669	4410	2.3
9	乳氟禾草灵	2901	2773	2815	2588	2687	2595	4.6
10	甲羧除草醚	9829	9863	9832	9821	9853	9360	2.0
11	乙羧氟草醚	966	987	923	859	942	850	6.1

### 2.4 样品加标回收率测试

在豌豆空白基质和猪肉空白基质中加入标准溶液，加标浓度分别为 0.01 和 0.02 mg/kg，各平行测试 2 份，按 1.3 所述前处理方式进行加标回收率实验，加标回收率结果如表 5 所示。

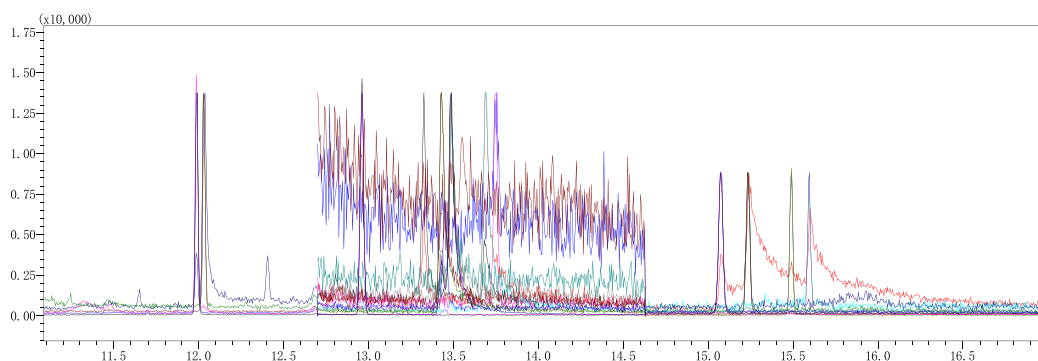


图 7 豌豆基质加标样品色谱图

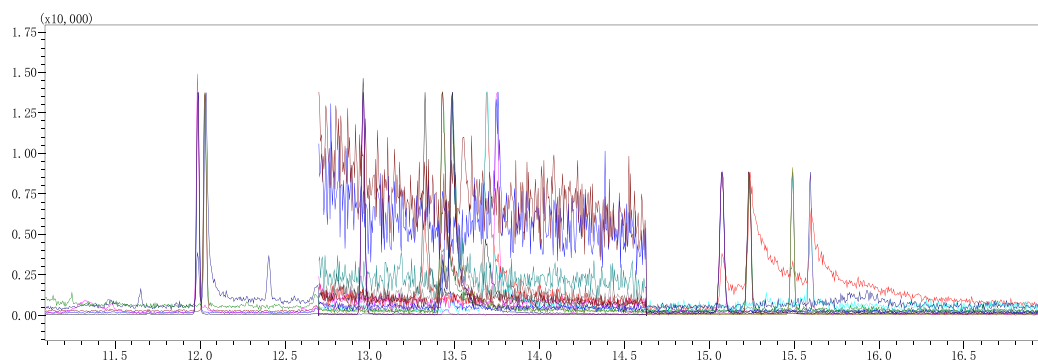


图 8 猪肉基质加标样品色谱图

表 5 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	豌豆加标样品测试结果 (加标浓度: 0.01 mg/kg)			猪肉加标样品测试结果 (加标浓度: 0.02 mg/kg)		
		平行 1	平行 2	平均回收率 (%)	平行 1	平行 2	平均回收率 (%)
1	乙氧氟草醚	0.009	0.008	86%	0.022	0.021	107%
2	三氟硝草醚	0.012	0.011	112%	0.023	0.022	111%
3	除草醚	0.010	0.008	89%	0.022	0.020	105%
4	吡草醚	0.008	0.008	83%	0.020	0.019	97%
5	氟乳醚	0.008	0.008	79%	0.020	0.019	96%
6	喹氧灵	0.007	0.006	67%	0.017	0.017	85%
7	苯草醚	0.010	0.009	95%	0.022	0.020	105%
8	甲氧除草醚	0.010	0.009	94%	0.022	0.021	107%
9	乳氟禾草灵	0.012	0.011	115%	0.024	0.023	118%
10	甲羧除草醚	0.011	0.011	109%	0.024	0.022	114%
11	乙羧氟草醚	0.013	0.012	124%	0.025	0.025	125%

## ■ 结论

本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合负化学离子源 (NCI) 建立了食品中 11 种除草剂组分的检测方法。该方法在 25~1000 ng/mL 浓度范围内, 11 种除草剂组分线性相关系数均大于 0.998, 标准曲线线性良好。各组分检出限在 0.15~6.81 ng/mL 之间, 满足标准中定量限 0.01 mg/kg 要求。样品加标平均回收率在 67~125% 之间。该方法灵敏度高, 线性良好, 重复性好, 可适用于动物性及植物性食品中 11 种除草剂组分的检测。

岛津应用云

