

GCMS-TQ8050 测定蔬菜中二硝基苯胺类除草剂含量

GCMSMS-117

摘要：本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 同时测定蔬菜中 11 种二硝基苯胺类除草剂含量的外标定量方法。结果表明：在 1~200 $\mu\text{g/L}$ 的范围内，各组分线性相关系数 r 均在 0.999 以上。对 1 $\mu\text{g/L}$ 二硝基苯胺类除草剂标准溶液 (乙丁烯氟灵, 磺乐灵; 5 $\mu\text{g/L}$) 进行重复性实验, 各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 在 6.89% ($n=5$) 以下, 11 种二硝基苯胺类除草剂的最低检出限 (LOD) 均小于 0.784 $\mu\text{g/L}$ 。在 5、10、20 $\mu\text{g/kg}$ 三种加标浓度下, 各组分的加标回收率在 72.3~94.0% 之间, 此方法可为蔬菜中二硝基苯胺类除草剂的准确测定提供参考。

关键词：GC-MS/MS 二硝基苯胺类除草剂 蔬菜

二硝基苯胺类除草剂是国内外广泛使用的一类芽前土壤处理剂, 主要是通过抑制分生组织细胞分裂来控制杂草的生长, 广泛用于蔬菜以及棉花、大豆等作物的田间除草。随着此类除草剂用量的扩大, 已在食品、环境中产生残留, 有研究证明, 这类农药对鱼类具有高毒性从而间接影响到人类的健康。

目前二硝基苯胺类除草剂检测方法有气相色谱法 (GC)、液相色谱法 (LC)、气相色谱质谱联用法 (GCMS) 以及三重四极杆气相色谱质谱法 (GC-MS/MS)。其中, GC-MS/MS 方法灵敏度更高, 结果更可靠。我国于

2014 年已开始执行 SN/T 3628-2013 《出口植物源食品中二硝基苯胺类除草剂残留量测定气相色谱 - 质谱 / 质谱法》用于出口食品中二硝基苯胺类除草剂多残留的检测。

本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 建立了测定蔬菜中 11 种二硝基苯胺类除草剂含量的外标方法。此方法的优点是简单的样品前处理结合 GCMS-TQ8050 的多反应监测模式 (MRM) 使样品的化学干扰更小, 灵敏度更高, 并且结果准确可靠, 可为蔬菜中 11 种二硝基苯胺类除草剂的测定提供参考。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8050)

1.2 分析条件

色谱柱:

InertCap-17 MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度:

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}$ /min_220 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}$ /min
_250 $^{\circ}\text{C}$ _20/min_290(5 min)

恒线速度方式: 36.5 cm/sec

进样方式: 不分流进样, 进样时间: 1 min

高压进样: 250 kPa(1 min)

柱流量: 1.0 mL/min

溶剂切割时间: 3 min

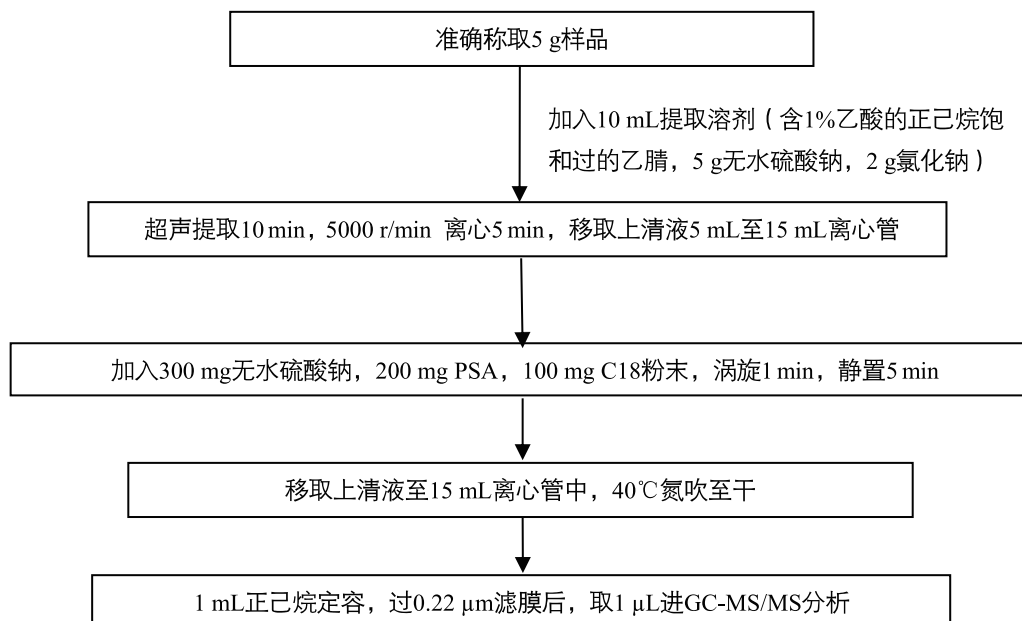
检测器电压: 调谐电压 +0.6 kV

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM, 见表 1

1.3 样品前处理



结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 图

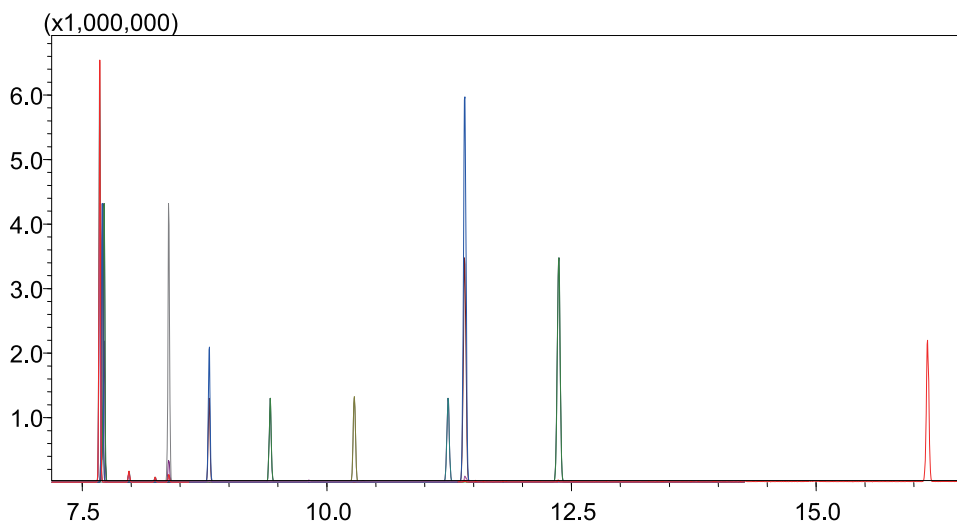


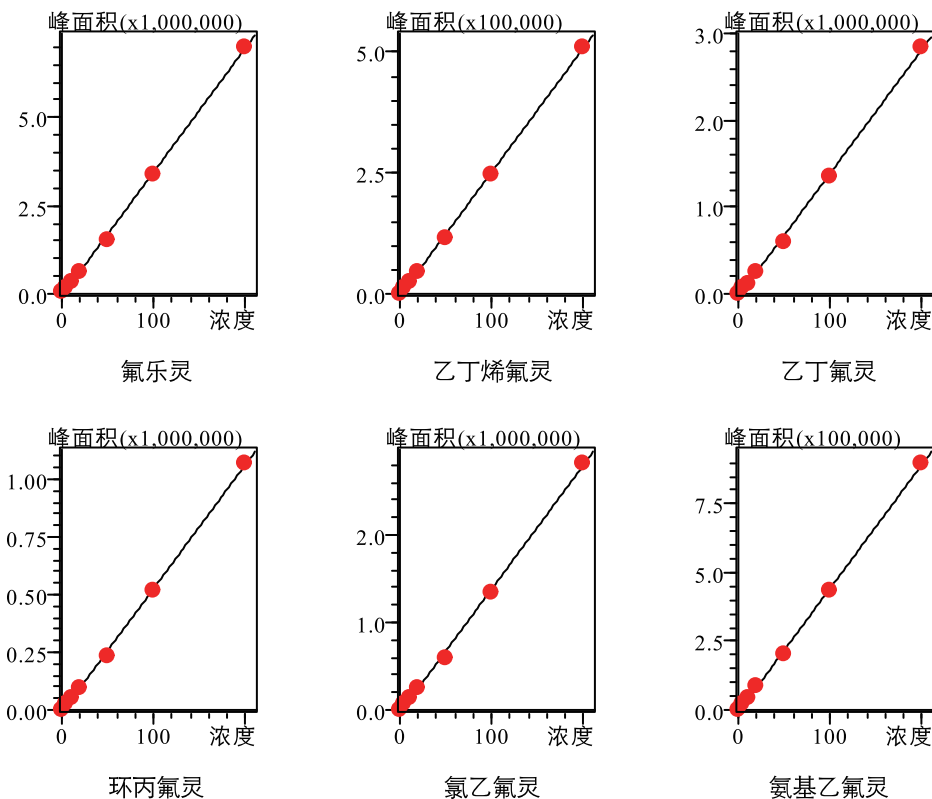
图1 11种二硝基苯胺类除草剂标准溶液MRM图(200 μg/L)

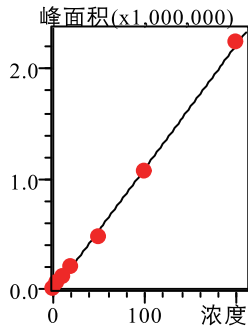
表1 11种二硝基苯胺类除草剂保留时间及MRM参数

No	化合物名称	CAS 号	英文缩写	保留时间 (min)	定量 离子对	CE	定性 离子对	CE
1	氟乐灵	1582-09-8	trifluralin	7.680	306.00>264.10	8	306.00>160.10	24
2	乙丁烯氟灵	55283-68-6	ethalfluralin	7.706	333.00>316.20	6	333.00>276.20	16
3	乙丁氟灵	1861-40-1	benfluralin	7.725	292.00>160.10	22	292.00>206.10	14
4	环丙氟灵	26399-36-0	profluralin	8.387	318.00>199.10	12	347.00>330.20	6
5	氯乙氟灵	33245-39-5	fluchloralin	8.800	306.00>264.10	8	264.00>160.10	16
6	氨基乙氟灵	29091-05-2	dinitramin	9.424	261.00>241.10	6	261.00>195.10	24
7	氨基丙氟灵	29091-21-2	prodiamine	10.282	321.00>279.10	8	321.00>205.10	16
8	双丁氟灵	33629-47-9	butralin	11.242	266.00>174.20	24	266.00>190.20r	12
9	异丙乐灵	33820-53-0	isopropalin	11.411	280.00>238.20	8	238.00>180.105	6
10	二甲戊乐灵	40487-42-1	pendimethalin	12.369	252.00>162.20	10	252.00>191.20	8
11	磺乐灵	4726-14-1	nitralin	16.139	316.00>274.10	10	274.00>216.10	22

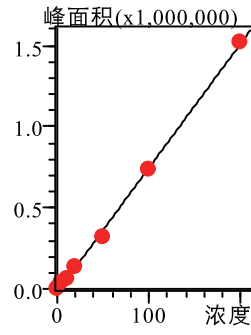
2.2 标准曲线与质量色谱图

用白菜基质提取液配置浓度为 1、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液，取 1 μL 标准溶液进样，以 11 种目标组分的浓度为横坐标，目标组分峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，11 种二硝基苯胺类化合物标准曲线及质量色谱图如图 2 和图 3 所示；11 种目标组分的标准曲线方程、线性相关系数、检出限见表 2。

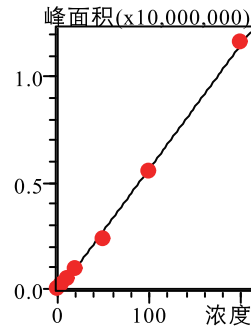




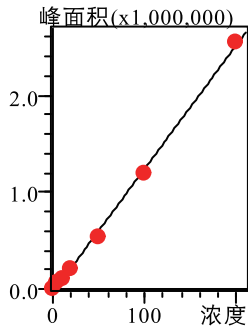
氨基丙氟灵



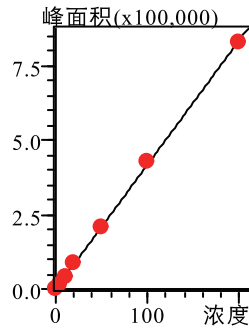
双丁氟灵



异丙乐灵

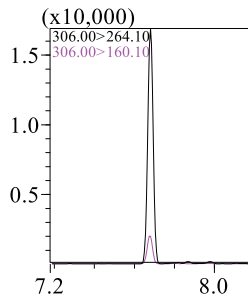


二甲戊乐灵

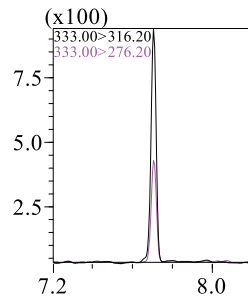


磺乐灵

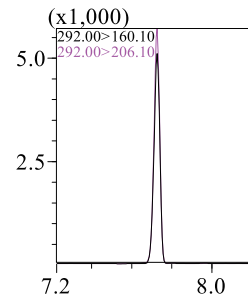
图2 11种二硝基苯胺类除草剂标准曲线



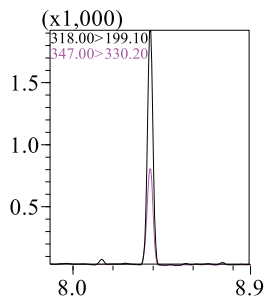
氟乐灵



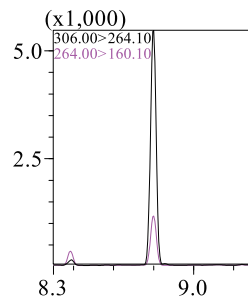
乙丁烯氟灵



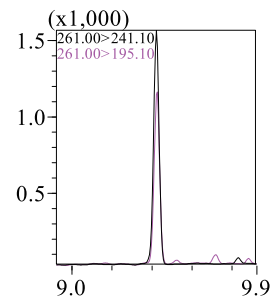
乙丁氟灵



环丙氟灵



氨乙氟灵



氨基乙氟灵

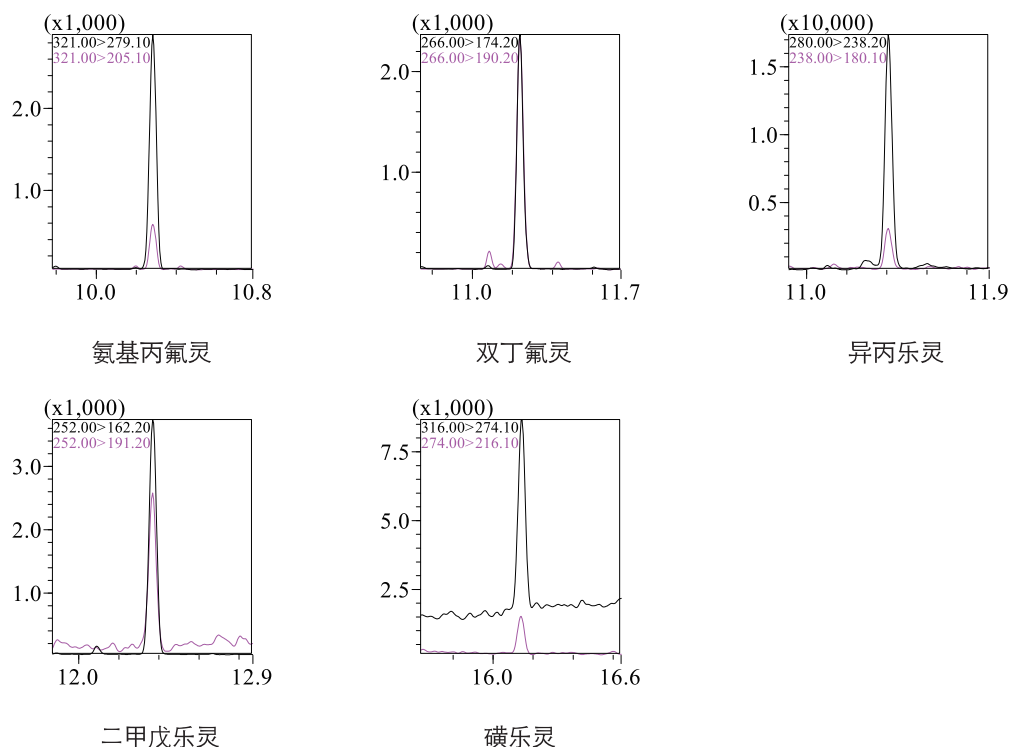


图3 11种二硝基苯胺类除草剂质量色谱图(1 μg/L, 磺乐灵: 5 μg/L)

表2 11种二硝基苯胺类除草剂标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性

编号	化合物名称	标准曲线方程	相关系数 r	LOD (μg/L)	峰面积 RSD (%, n=5)
1	氟乐灵	Y=35119.25X - 63530.15	0.9995	0.029	4.47
2	乙丁烯氟灵	Y=2561.440X - 4669.450	0.9996	0.044	6.89
3	乙丁氟灵	Y=14258.07X - 37702.77	0.9990	0.007	5.89
4	环丙氟灵	Y=5363.310X - 10993.00	0.9994	0.048	5.53
5	氯乙氟灵	Y=14143.93X - 34931.78	0.9992	0.038	5.09
6	氨基乙氟灵	Y=4496.974X - 7966.924	0.9995	0.030	5.87
7	氨基丙氟灵	Y=11253.18X - 29013.04	0.9991	0.040	4.64
8	双丁氟灵	Y=7655.131X - 19369.67	0.9993	0.040	2.98
9	异丙乐灵	Y=58591.27X - 187600.4	0.9990	0.047	3.36
10	二甲戊乐灵	Y=12762.35X - 36166.36	0.9990	0.083	4.30
11	磺乐灵	Y=4172.266X+109.4442	0.9998	0.784	3.25

2.3 重复性实验

11 种二硝基苯胺类除草剂标准混合溶液 (浓度为 1 μg/L, 乙丁烯氟灵, 磺乐灵: 5 μg/L) 连续进样 5 次, 考察目标组分的峰面积重复性, 测定结果见表 2 中峰面积 RSD%。

2.4 回收率

在不含二硝基苯胺类除草剂的白菜样品中添加 11 种目标化合物标准混合溶液, 添加水平分别为 5、10、20 μg/kg, 每个添加浓度的加标样品按 1.3 样品前处理流程平行处理 3 份, 加标样品的 MRM 图见图 4, 样品的加标回收率结果见表 3。

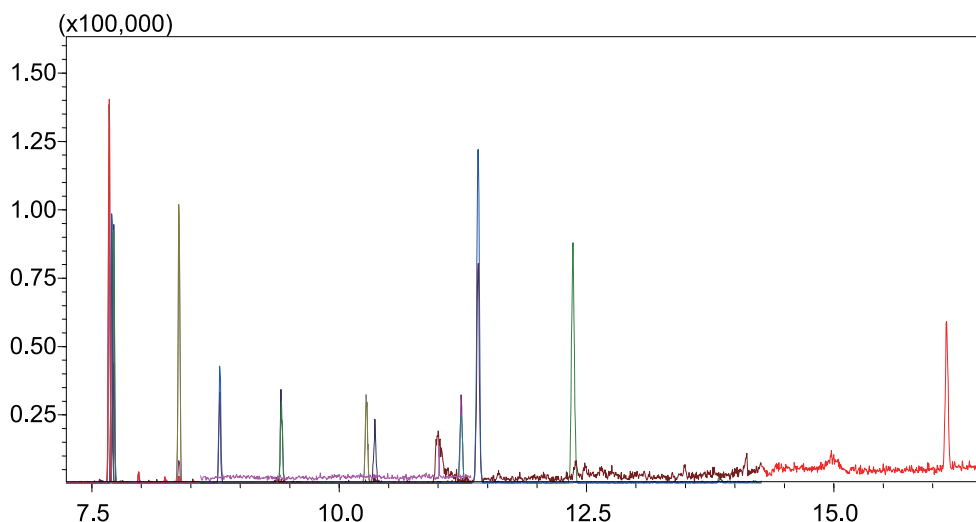


图4 加标样品MRM图(加标浓度5 µg/kg)

表3 白菜样品加标回收率结果

编号	化合物名称	加标浓度 5 µg/kg		加标浓度 10 µg/kg		加标浓度 20 µg/kg	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	氟乐灵	72.3	9.05	78.6	4.68	81.2	4.65
2	乙丁烯氟灵	94.0	11.63	82.7	8.97	84.5	8.28
3	乙丁氟灵	86.5	8.55	74.7	5.51	77.9	3.61
4	环丙氟灵	88.9	9.14	78.7	4.50	81.5	3.51
5	氯乙氟灵	89.2	7.91	80.2	1.66	86.2	6.10
6	氨基乙氟灵	86.8	6.20	77.1	3.00	80.6	6.13
7	氨基丙氟灵	89.2	4.20	78.2	3.05	83.7	6.44
8	双丁氟灵	87.0	10.55	79.6	2.02	86.3	5.49
9	异丙乐灵	87.1	8.71	81.1	3.00	88.4	5.42
10	二甲戊乐灵	87.0	8.97	76.3	3.64	82.4	4.38
11	磺乐灵	87.2	11.1	67.8	8.34	88.4	10.16

2.5 样品测试结果

取白菜待测样品 5 g, 按 1.3 样品前处理流程进行样品前处理, GCMS-TQ8050 测定, 样品定量结果如图 5 和表 4 所示。

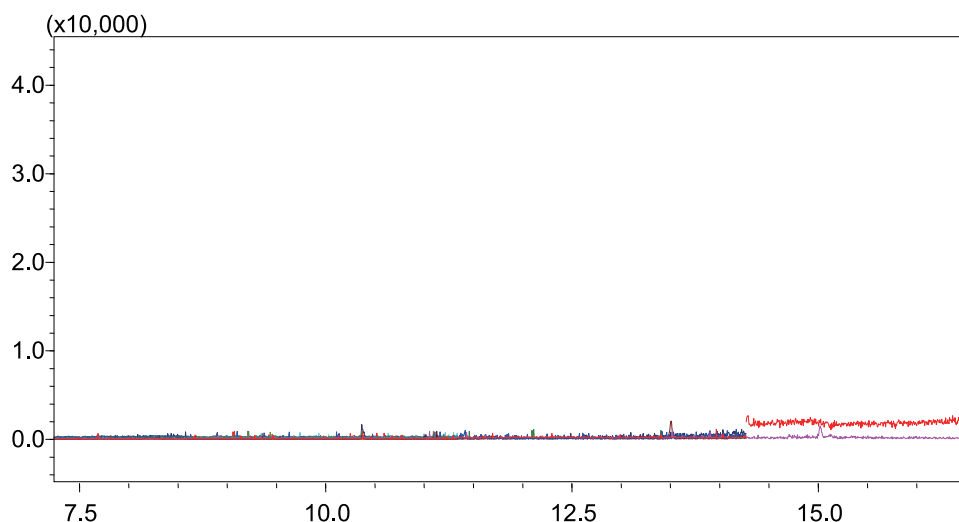


图5 白菜样品MRM图

表4 11种二硝基苯胺类除草剂在白菜样品中定量结果

编号	化合物名称	浓度 mg/kg
1	氟乐灵	N.D.
2	乙丁烯氟灵	N.D.
3	乙丁氟灵	N.D.
4	环丙氟灵	N.D.
5	氯乙氟灵	N.D.
6	氨基乙氟灵	N.D.
7	氨基丙氟灵	N.D.
8	双丁氟灵	N.D.
9	异丙乐灵	N.D.
10	二甲戊乐灵	N.D.
11	磺乐灵	N.D.

N.D.表示未检出

结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 对白菜样品中 11 种二硝基苯胺类除草剂进行定量分析。在浓度 1~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 11 种二硝基苯胺类除草剂标准曲线线性相关系数均大于 0.999, 目标化合物的检测限分布在 0.784 $\mu\text{g/L}$ 及以下, 在三种浓度 5、10 和 20 $\mu\text{g/kg}$ 的加标水平下, 各组分加标回收率分布在 72.3~94.0% 之间。实验结果说明: 此方法灵敏度高、定量准确, 可为蔬菜中 11 种二硝基苯胺类除草剂的准确测定提供一种参考。