

# GC-MS/MS 法测定胡萝卜中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂含量

GCMSMS-050

**摘要：**本文采用三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 建立了一种测定胡萝卜中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂含量的方法。参照出入境检验检疫标准《SN/T 1737.4-2010 气相色谱-质谱/质谱法测定进出口食品中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量》，该方法在 1~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性关系良好，仪器检出限为 0.07~0.34  $\mu\text{g/L}$ （3 倍信噪比计算），10  $\mu\text{g/L}$  除草剂标样平行进样 6 次，峰面积的 RSD 为 0.81 %~2.58 %，加标回收率为 73.94%~110.37 %。

**关键词：**GC-MS/MS 胡萝卜 芳氧苯氧基丙酸酯除草剂

芳氧苯氧基丙酸酯（简称 APP）类除草剂是近二十年中活性很好的新型除草剂，是在研究苯氧乙酸类除草剂的基础上发展起来的。它是选择性强的一种植物激素的拮抗剂，用于防除一年或多年生禾本科杂草。

目前，我国仅在大豆、甜菜及食用植物油等中规定了部分芳氧苯氧丙酸酯类除草剂限量（棉籽中精喹禾灵

限量为 0.05 mg/kg）。而欧盟、美、日等国家均已制定了食品中各种芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的最高残留限量（日本规定家禽蛋中吡氟氯禾灵限量为 0.01 mg/kg）。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 实现了对胡萝卜中的微量芳氧苯氧丙酸酯类除草剂的测定，方法灵敏度高、准确性好。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)-30 $^{\circ}\text{C}$  /min-180 $^{\circ}\text{C}$  -5 $^{\circ}\text{C}$  /min-280 $^{\circ}\text{C}$  (10 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流（1.2 min）

载气控制方式：恒线速度（36.3 cm/sec）

载气：氦气

碰撞气：氩气

溶剂切割时间：13.5min

检测器电压：调谐电压 +0.2kv

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 试样制备

称取 5g 试样（精确至 0.01 g）于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 15 g 无水硫酸镁，6 g 无水乙酸钠和 50 mL 提取溶剂（含 1 % 冰乙酸的经正己烷饱和过的乙腈溶液），于振荡器上震荡 30 min，静置 10 min，过滤于 150 mL 浓缩瓶中，残渣再加入 20 mL 提取溶剂提取一次，合并两次滤液，40 $^{\circ}\text{C}$  下旋转浓缩至干，用 2 mL 乙腈溶解残渣，待净化。

#### 1.3.2 净化

将样品提取液转移到事先装有 200 mg PSA 填料和 250 mg 石墨碳黑填料的小试管中，充分涡旋 1 min，待色素完全消除后，过滤膜，备用。

## 样品制备

### 2.1 标准谱图

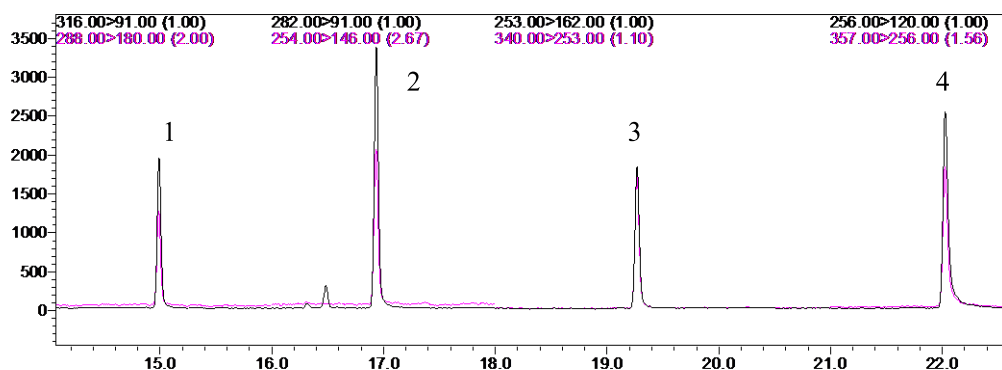


图 1 除草剂混标 MRM 图 (10.00  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 除草剂 MRM 参数

No.	组分	英文名称	CAS号	定量离子	CE	定性离子	CE
1	吡氟氯禾灵	Haloxypop	69806-34-4	316>91	18	288>180	23
2	吡氟禾草灵	Fluazifop-butyl	79241-46-6	282>91	18	254>146	22
3	禾草灵	Diclofop	51338-27-3	253>162	18	340>253	13
4	氰氟草酯	Cyhalofop-butyl	122008-85-9	256>120	12	357>256	12

### 2.2 标准曲线

丙酮为溶剂，分别配制浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/L}$  混标溶液。以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合。以 1.0  $\mu\text{g/L}$  标准溶液数据计算仪器检出限（3 倍信噪比），结果如下：

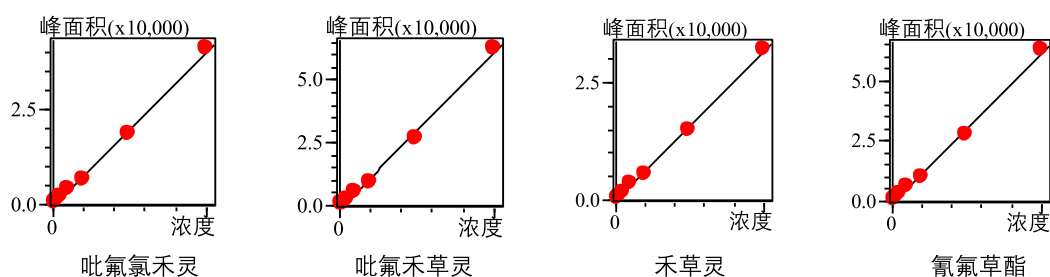


表 2 各组分相关系数及检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )

No.	组分	相关系数	检出限
1	吡氟氯禾灵	0.9988	0.08
2	吡氟禾草灵	0.9978	0.22
3	禾草灵	0.9983	0.07
4	氰氟草酯	0.9970	0.34

### 2.3 重复性

选取 10  $\mu\text{g/L}$  除草剂标准溶液平行 6 针进样数据，6 次测定峰面积及保留时间的 RSD % 结果见表 3。

表 3 重复性试验结果 (n=6)

No.	组分名称	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%
1	吡氟氯禾灵	0.81	0.02
2	吡氟禾草灵	1.42	0.02
3	禾草灵	1.81	0.02
4	氰氟草酯	2.58	0.01

#### 2.4 回收率试验

选取超市售胡萝卜进行回收率试验。依照标准，加标浓度分别为 5.0、10.0 和 20.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标浓度回收率结果见表 4。

表 4 加标回收率结果 (%)

No.	组分	胡萝卜		
		添加浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		
		5.0	10.0	20.0
1	吡氟氯禾灵	99.70	88.04	91.60
2	吡氟禾草灵	108.43	97.58	110.37
3	禾草灵	79.48	73.94	84.17
4	氰氟草酯	92.55	89.36	103.67

#### 2.5 样品测定结果

选取超市售胡萝卜，依照前处理方法处理并进样分析，定量结果如表 5 所示。

表 5 样品定量结果

No.	组分	测定结果 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
1	吡氟氯禾灵	N.D
2	吡氟禾草灵	N.D
3	禾草灵	N.D
4	氰氟草酯	N.D

## 结论

参照出入境检验检疫标准 SN/T 1737.4-2010 《除草剂残留量检验方法 第四部分：气相色谱 - 质谱 / 质谱法测定进出口食品中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量》方法，采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8030) 建立了测定胡萝卜中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量的方法。该方法操作简单，在 1.0~100.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.07~0.34  $\mu\text{g}/\text{L}$  (3 倍信噪比计算)，加标回收率为 73.94 %~110.37 %。本方法适合胡萝卜中芳氧苯氧丙酸酯类除草剂残留量的定量。