

# LC-MS/MS 测定蔬菜中四种吡啶类除草剂残留

LCMSMS-876

**摘要：** 本文使用三重四极杆液质联用仪建立了蔬菜中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸四种吡啶类除草剂测定的方法。实验结果表明，在 2-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数均大于 0.999，曲线各浓度点准确度在 91.0-108.1% 之间。5 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 7 次，四种吡啶类除草剂的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.18% 和 3.65% 以内。5 µg/kg、10 µg/kg、40 µg/kg 三个不同浓度加标回收率在 84.2-112.9% 之间，平行三份样品的 RSD% 在 0.92-7.46% 之间。该方法简单，稳定，准确，可供相关人员参考。

**关键词：** 三重四极杆液质联用仪 蔬菜 吡啶类除草剂

## 技术特点：

- ❖ 本方法灵敏度高，定量限为 0.03-1.83 µg/kg，优于 GB 23200.36-2016 等国家标准。
- ❖ 仪器精密度高，方法稳定性好，适用于蔬菜中吡啶类除草剂的检测。

吡啶类除草剂是非选择性除草剂，具有杀草谱广、作用迅速的特点。氯氟吡氧乙酸和氟硫草定均是吡啶羧酸类化合物，表现出典型激素类除草剂的特点；噻唑烟酸是一种吡啶羧酸酯化合物，属于细胞分裂抑制剂；氟吡草胺是一种氨基脲类化合物，其作用机理是抑制极性生长素传输。吡啶类除草剂对人体具有毒害作用，包括致癌、生殖及发育毒性，神经毒性和急性毒性等，发达国家已对几种吡啶类除草剂制定了严格

的最大残留限量。

目前吡啶类除草剂的检测方法主要有气相色谱法、液相色谱法、液相色谱质谱联用法。本文参考 GB 23200.36-2016 食品安全国家标准，采用岛津三重四极杆液质联用仪，建立了蔬菜中氯氟吡氧乙酸、氟吡草胺、氟硫草定和噻唑烟酸测定的方法，该方法简单，稳定，灵敏度高，抗假阳性能力强，供相关检测人员参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用临床质谱 LCMS-8045 CL 联用系统。具体配置为：

系统控制器	: CBM-40lite	脱气机	: DGU-405
输液泵	: LC-40B XR	自动进样器	: SIL-40C XR
柱温箱	: CTO-40S	色谱工作站	: LabSolutions Ver.5.99 SP2
质谱检测器	: LCMS-8045		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 µm), P/N:227-31012-05, 岛津(上海)实验器材有限公司

流动相：A相 -0.1% 甲酸水溶液；B相 - 甲醇

流速：0.3 mL/min

进样体积：5 µL

柱温：40°C

进样器温度：15°C

洗脱方式：梯度洗脱，B相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
5.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.10	Pumps	Pump B Conc.	20
9.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源 : ESI(+)  
 雾化气流速 : 3.0 L/min  
 加热气流速 : 10.0 L/min  
 干燥气流速 : 10.0 L/min

D L 温度 : 250°C  
 加热模块温度 : 400°C  
 接口温度 : 300°C  
 扫描模式 : 多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

序号	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	氯氟吡氧乙酸	69377-81-7	255.0	209.0*	-14.0	-14.0	-20.0
				181.0	-14.0	-25.0	-20.0
2	氟吡草胺	109293-97-2	335.1	206.1*	-12.0	-12.0	-21.0
				162.1	-12.0	-16.0	-16.0
3	氟硫草定	97886-45-8	402.0	354.0*	-22.0	-18.0	-24.0
				296.2	-22.0	-29.0	-20.0
4	噻唑烟酸	117718-60-2	397.1	377.0*	-13.0	-24.0	-26.0
				335.2	-14.0	-31.0	-22.0

注: \* 表示定量离子

1.3 标准品及样品制备

标准品: 氟硫草定、噻唑烟酸标准品溶液 (100 µg/mL), 购自天津阿尔塔科技有限公司; 氯氟吡氧乙酸标准品溶液 (100 µg/mL), 购自 Dr. Ehrenstorfer 公司; 氟吡草胺标准品粉末 (100 mg), 购自 Dr. Ehrenstorfer 公司, 纯度 93.03%。

氟吡草胺标准品储备溶液: 准确称取适量氟吡草胺标准品 (精确至 0.0001 g) 于棕色容量瓶中, 用甲醇溶解并定容至刻度, 配制成浓度为 100 µg/mL 的标准品储备溶液, -18°C 冷冻避光保存。

混合标准中间工作液: 精密量取 100 µg/mL 的氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、噻唑烟酸和氟吡草胺标准储备液 100 µL 于 10 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇稀释并定容至刻度, 配制成浓度为 1 µg/mL 的混合标准中间工作液。0-4°C 避光保存, 有效期 1 个月。

混合标准工作溶液: 分别精密量取混合标准中间液, 用空白样品基质稀释制成浓度为 2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、40 ng/mL、100 ng/mL 的系列标准工作液。

样品制备: 取大白菜样品约 500 g, (不可用水洗) 切碎后, 用捣碎机将样品加工成浆状, 混匀, 装入洁净容器, 密封并标明标记。

样品提取: 称取 5 g (精确至 0.01 g) 样品于 50 mL 的离心管中, 加入适量去离子水浸润片刻。加入 10 mL 乙腈,

在涡旋混合器上混匀 3 min，于 5000 r/min 离心 5 min，将上层清液转移至另一支离心管。分别用 10 mL，5 mL 乙腈重复以上提取过程，合并提取液。加入适量氯化钠，充分振荡，于 5000 r/min 离心 3 min。取上层 5 mL 乙腈提取液至 15 mL 离心管，于 40°C 吹氮浓缩至约 2 mL，充分混匀。

样品净化：将样品提取液转入 C18 固相萃取柱。用 4 mL 乙腈洗脱，从上样开始收集全部流出液（约 6 mL），整个固相萃取净化过程控制流速不超过 1 d/s。流出液于 40°C 氮气吹至近干，用 0.1% 甲酸水 - 甲醇（50/50，V/V）定容至 1.0 mL，旋涡混匀后，过 0.22 μm 微孔滤膜，供三重四极杆液质联用仪测定。

## ■ 结果讨论

### 2.1 4 种吡啶类除草剂色谱图

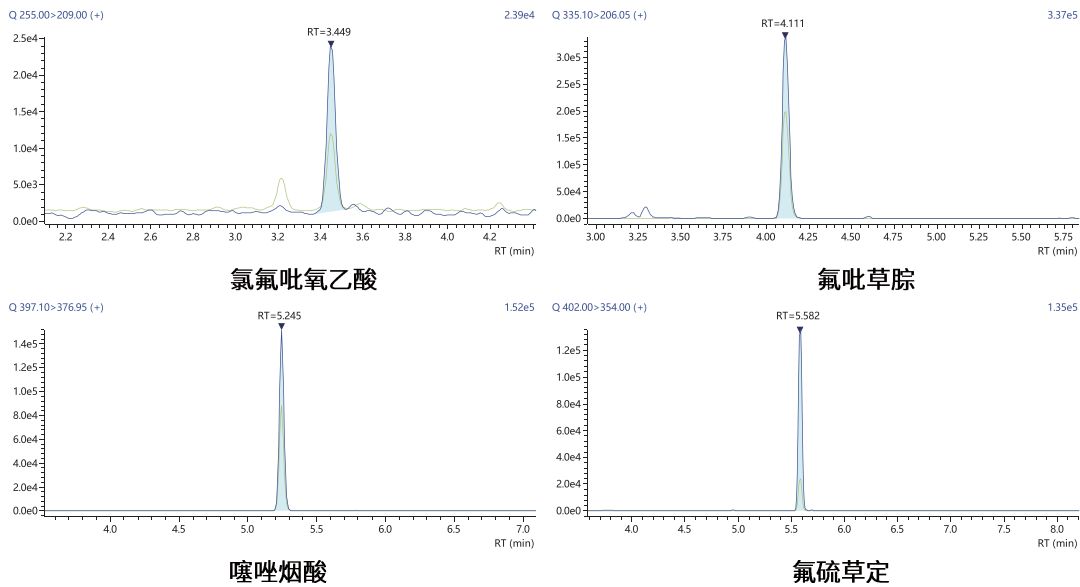
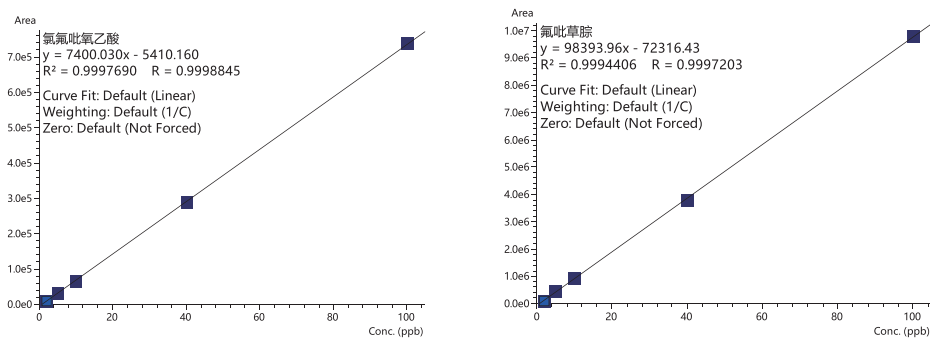


图 1 4 种吡啶类除草剂 MRM 色谱图 (40.0 ng/mL)

### 2.2 线性范围

按照 1.3 项下配制方法，配制 2、5、10、40、100 ng/mL 标准系列工作溶液，使用外标法拟合工作曲线，校准曲线见图 2，相关系数均大于 0.999。以 2 ng/mL 浓度点使用 3 倍信噪比的方式计算检出限，4 种吡啶类除草剂的检出限为 0.01-0.60 ng/mL。



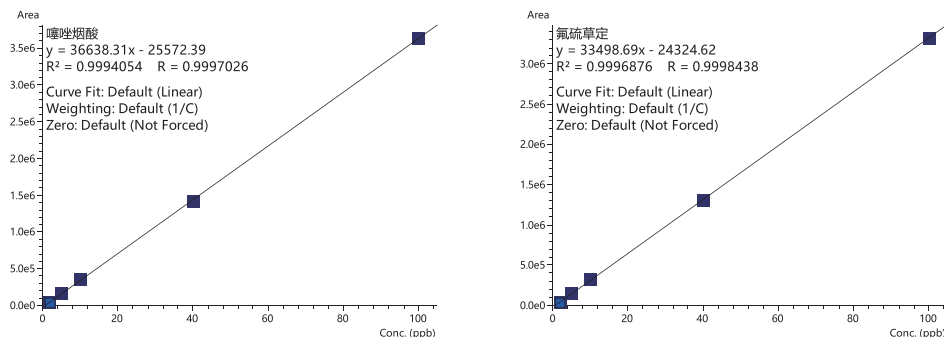


图 2 吡啶类除草剂校准曲线

表 3 4 种吡啶类除草剂的校准曲线参数

序号	名称	线性范围 (ng/mL)	相关系数 r	准确度 (%)	检出限 (ng/mL)
1	氯氟吡氧乙酸	2-100	0.9999	95.5-104.3	0.60
2	氟吡草腓	2-100	0.9997	91.0-108.1	0.07
3	氟硫草定	2-100	0.9998	92.2-105.0	0.07
4	噻唑烟酸	2-100	0.9997	91.8-106.9	0.01

### 2.3 重复性考察

5 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 7 次，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.18% 和 3.65% 以内，方法精密度良好。

表 4 5 ng/mL 吡啶类除草剂标准溶液连续 7 针重复性结果

序号	名称	峰面积 RSD (%)	保留时间 RSD (%)
1	氯氟吡氧乙酸	3.65	0.12
2	氟吡草腓	1.30	0.16
3	氟硫草定	1.71	0.16
4	噻唑烟酸	3.40	0.18

### 2.4 加标回收率考察

取大白菜空白基质，按照 1.3 前处理方法，对样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。按照国标要求在 5-40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  添加浓度范围，选择 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  三个水平的添加量。三水平加标回收率及重复性结果见表 5。

表 5 回收率结果 (n=3)

序号	名称	样品浓度	添加浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
1	氯氟吡氧乙酸	N.D.	5	84.2	0.92
			10	99.2	5.10
			40	112.9	4.09
2	氟吡草腓	N.D.	5	96.4	1.63
			10	105.2	2.48
			40	91.8	1.73

3	氟硫草定	N.D.	5	101.3	7.46
			10	107.0	5.03
			40	90.2	5.37
4	噻唑烟酸	N.D.	5	109.8	3.53
			10	112.8	5.19
			40	94.8	5.16

注：N.D. 代表未检出。

## ■ 结论

本文使用岛津 LCMS-8045 测定蔬菜中四种吡啶类除草剂。样品经捣碎后，用乙腈提取，经 Supelclean C18 固相萃取柱净化，三重四极杆液质联用仪检测。四种吡啶类除草剂采用外标法定量，线性范围在 2-100 ng/mL，相关系数 R 均大于 0.999，曲线各浓度点准确度在 91.0-108.1% 之间。加标回收和精密度实验测试表明，该方法准确度高、重复性好，可用于蔬菜中吡啶类除草剂的检测。

岛津应用云

