

气相色谱 - 四级杆质谱分析土壤和玉米中 精异丙甲草胺和特丁津的残留

吴俊学, 关文碧, 王 晨, 张红艳 *
(中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100193)

摘 要: 建立气相色谱 - 质谱同时检测土壤和玉米中精异丙甲草胺和特丁津的残留分析方法。土壤和玉米样品各 10.0g 经 10mL 乙腈提取, 50mg PSA 净化, 以气质联用选择离子定性和定量, 操作简单, 精密度好, 准确度高。土壤、玉米中精异丙甲草胺和特丁津 0.01、0.05、0.1mg/kg 三个浓度的添加回收率均在 90.4%~108.5% 之间, 变异系数在 1.9%~5.3% 之间。

关键词: 精异丙甲草胺; 特丁津; 气相色谱 - 质谱; 残留分析; 玉米; 土壤

Determination of *S*-metolachlor and Terbutylazine Residues in Soil and Corn by Gas Chromatography-Quadrupole Mass Spectrometry

WU Jun-xue, GUAN Wen-bi, WANG Chen, ZHANG Hong-yan*
(Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: An internal standard method for the determination of *S*-metolachlor and terbutylazine residues in soil and corn by gas chromatography-quadrupole mass spectrometry was developed. *S*-metolachlor and terbutylazine were extracted with acetonitrile by vortex and cleaned-up with base sorbent (primary secondary amine exchange material- PSA). The recoveries of *S*-metolachlor and terbutylazine in soil and corn were between 90.4% and 108.5%, and the relative standard deviations (RSDs) were between 1.9% and 5.3%, respectively.

Key words: *S*-metolachlor; terbutylazine; gas chromatography-mass spectrometry; residue analysis; corn; soil
中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2011)10-0163-04

精异丙甲草胺(*S*-metolachlor), 是先正达公司研发的新一代酰胺类手性除草剂, 是一种选择性苗前除草剂, 主要用于防除玉米、大豆、菜豆、棉花、花生等农作物田中的一年生杂草及某些阔叶杂草。精异丙甲草胺和某些阔叶杂草。精异丙甲草胺属于手性化合物, 由 88% 的 *S* 体和 12% 的 *R* 体组成, 其主要生物活性成分为 *S* 体^[1], 相比于除草剂异丙甲草胺(50% 的 *S* 体和 50% 的 *R* 体), 精异丙甲草胺具有用量少, 药效高, 对环境友好的优点。近些年来, 手性农药安全使用及其相关农药残留问题成为人们日益关注的热门话题, 国外 Kabler 和 Chen 等^[2]对水体中异丙甲草胺两种异构体采用手性柱进行了液相色谱 - 串联质谱分析, 国内张大同等^[3]对异丙甲草胺立体异构体在手性固定相上进行了采用高效液相色谱法分离。吴培等^[4]对高效异丙甲草胺进行高

效液相色谱手性分离分析。目前张玉婷^[5]、宋国春^[6]、贺敏^[7-8]、曹鹏英^[9-11]等报道了精异丙甲草胺在大豆、花生、葵花籽、菜豆、棉花、玉米和土壤中的残留分析方法, 这些方法操作步骤相对繁琐, 且使用较多的提取剂。

特丁津(terbutylazine), 主要用于玉米和高粱田的除草, 以防治许多一年生植物和水生植物, 由植物的根系吸收, 抑制生物化学光合电子在光系统 II 受体的运输。目前可以检索到橄榄油中特丁津的液相色谱 / 离子阱质谱和飞行时间质谱分析方法^[12], 气相色谱分析土壤、玉米以及甘蔗中三嗪类除草剂^[13-15]以及高效液相色谱 - 质谱检测法分析西红柿中三嗪类除草剂^[16], 同时国内还没有关于特丁津在玉米中的相关残留分析方法的报道。

收稿日期: 2010-08-24

作者简介: 吴俊学(1988 —), 女, 硕士研究生, 研究方向为农药残留分析。E-mail: wuxue0728@126.com

* 通信作者: 张红艳(1970 —), 女, 副教授, 博士, 研究方向为农药残留分析与环境毒理。E-mail: hongyan@cau.edu.cn

精异丙甲草胺和特丁津皆为玉米田中特效除草剂,目前国内外均无关于此两种农药同时分析测定的相关报道,而且国内目前关于精异丙甲草胺的残留分析还未见使用气质的相关报道。本实验在 Anastassiades 等^[17]建立的 QuEChERS 方法基础上,对已报道精异丙甲草胺的提取方法和净化步骤进行改良,旨在建立气质联用同时测定土壤和玉米中的精异丙甲草胺和特丁津的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

土壤和玉米空白样品均采自北京市海淀区冷泉试验地。

乙腈(色谱纯) 美国 Fisher Chemicals 公司;氯化钠、无水硫酸镁(均为分析纯,分别在 130℃焙烤 8h 储于干燥器中备用);乙二胺-*N*-丙基硅烷(Bondesil-PSA, 40μm) 迪马科技公司;精异丙甲草胺标准品(纯度 97.2%)、特丁津标准品(纯度 97%) 上虞颖泰精细化工有限公司;磷酸三苯酯(TPP)(化学纯) 天津市化学试剂一厂。

1.2 仪器与设备

6890N-5975B inert XL EI MSD 气相色谱质谱联用仪(配 7683 自动进样器,分流/不分流进样口及电子压力自动控制(EPC)模式、化学工作站软件 Enhanced Chem Station G1701DA Revision D·03·00·611) 美国 Agilent 公司;VF-5MS 色谱柱(30m × 0.25mm, 0.25μm) 美国 Varian Scientific 公司;QL-901 型涡旋仪 江苏海门市其林贝尔仪器制造有限公司;飞鸽牌 TDL-40B 高速离心机 上海安亭科学仪器厂;LX-100 手掌型离心机 江苏海门市其林贝尔仪器制造有限公司;50mL 和 2mL 塑料离心管及各种玻璃仪器。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取适量的特丁津、精异丙甲草胺标准品,各用丙酮配制成 1000mg/L 标准储备溶液,再系列稀释成 100mg/L 和 10mg/L 的标准溶液;定量移取上述 10mg/L 精异丙甲草胺和特丁津标准溶液,用乙腈配制 2×10^{-6} mg/L 特丁津和 2×10^{-6} mg/L 精异丙甲草胺的混合标准溶液储存于 -20℃ 冰箱中备用。

准确称取 TPP,用乙腈定配制成 1000mg/L 标准储备溶液,使用时梯度稀释成 1mg/L 的标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理

将土壤样品阴干,粉碎除杂,过 40 目筛;将玉米籽粒研磨至粉面。样品混匀四分法留样,所有样品均置于 4℃ 冰箱中储存。

1.3.3 样品的提取及净化

准确称取土壤、玉米面粉 10.0g 于 50mL 塑料离心管

中,由于土壤、玉米面粉的水分含量较少,为了便于盐析,还需加入 5mL 去离子水混匀。加入 10mL 乙腈和 3.0g 氯化钠,涡旋提取 2min 后将离心管 3800r/min 离心 5min,离心后取上清液 1mL,待净化。

在 2mL 塑料离心管中加入 50mg PSA 净化剂和 100mg 无水硫酸镁,将上清液 1mL 转入离心管,在涡旋仪上涡旋 30s 进行分散固相萃取,然后使用掌上离心机离心 5min,取上清液加内标物后待测。

1.3.4 内标物的加入

用乙腈配制 1.0mg/L 磷酸三苯酯标准溶液做内标物,取样本净化后的上清液 0.45mL 装入进样瓶中,再加入 TPP 溶液 0.05mL,得到 TPP 的终质量浓度为 0.1mg/L,本实验对所有待测物统一使用 TPP 终质量浓度为 0.1mg/L 进行内标校正。

1.3.5 仪器条件

气相色谱条件:载气:氦气(99.999%);吹扫流速:60mL/min,吹扫时间:1.5min;柱流速:1.0mL/min;进样量:1.0μL,不分流进样;进样口温度:250℃;色谱柱升温程序:初始温度 80℃,保持 1min,以 20℃/min 升温至 260℃,保持 5min。

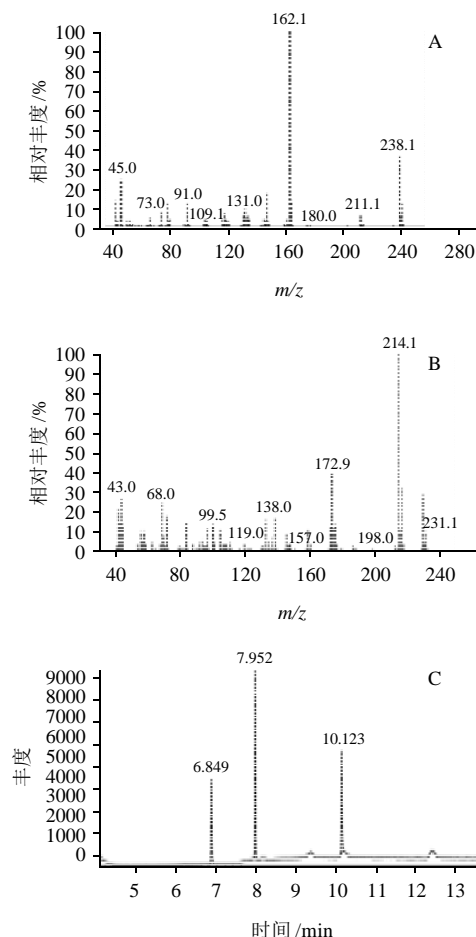
质谱条件:电子轰击离子源(EI),单四极杆质量分析器,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,传输线温度 280℃。全扫描模式(SCAN):扫描范围 m/z 50~450,确定待测化合物扫描离子、保留时间及检测有无基质干扰。溶剂延迟 4min, SIM 模式选择离子:精异丙甲草胺 m/z 162、238、146、240,特丁津选择离子 m/z 214、173、216、229,磷酸三苯酯选择离子 m/z 326、325,驻留时间:50ms,TPP 定量离子: m/z 326,精异丙甲草胺定量离子: m/z 162,特丁津定量离子: m/z 214。

2 结果与分析

2.1 特征碎片离子的选择

取精异丙甲草胺、特丁津和 TPP 的标准工作溶液(其中精异丙甲草胺、特丁津 5mg/L,TPP 为 1mg/L)进行 m/z 50~450 质量范围内的全扫描(SCAN),精异丙甲草胺和特丁津的总离子流色谱图和质谱图见图 1。TPP 的保留时间为 10.26min,精异丙甲草胺的保留时间为 8.04min,特丁津的保留时间为 6.95min。TPP 和特丁津的质谱图可以与 NIST 谱库提供的标准图谱对比得到验证, m/z 326、 m/z 325 两个离子丰度最大,可作为 TPP 的定性离子,分子离子 m/z 326 为定量离子; m/z 214、173、216、229 作为特丁津的定性离子,其中基峰 m/z 214 作为定量离子。由于标准谱库里没有精异丙甲草胺的质谱图,进行了裂解机理分析及各碎片信号指认。选

取了高质量数的 m/z 162、146 和 m/z 238, 以及 m/z 238 的同位素离子 m/z 240 进行定性, 丰度最高的 m/z 162 为定量离子。



A. 精异丙甲草胺质谱图; B. 特丁津质谱图;
C. 精异丙甲草胺、特丁津、TPP 总离子流图。

图1 精异丙甲草胺、特丁津总离子流图(TIC)和质谱图

Fig.1 Total ion current and spectra of S-metolachlor and terbutylazine

2.2 样本前处理方法的选择

Anastassiades 等^[9]在基质固相分散的基础上建立了分散固相萃取法, 并用于 GC-MS 农药残留分析, 目前采用此种技术进行农药多残留分析的报道已经很成熟, 本实验对 QuEChERS 方法进行改进, 将提取溶剂乙腈和 NaCl 同时加入装有样品的离心管中进行涡旋提取, 使样品的提取更简便; 而样品的净化则采取了 50mg PSA, PSA 具有弱的阴离子交换能力, 有利于吸附样品基质中的有机酸、糖以及色素, 能完全满足目标化合物质谱的选择离子监测。

2.3 线性关系的测定

为避免基质效应的影响, 实验中所有的标准曲线均

由相应的基质空白溶液配制。将 2mg/L 精异丙甲草胺、特丁津混合标准溶液用土壤空白提取液和玉米面粉空白提取液梯度稀释, 并加入内标物, 使内标物终质量浓度均为 0.1mg/L, 精异丙甲草胺、特丁津的土壤基质标准溶液终质量浓度为 0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2mg/L, 精异丙甲草胺、特丁津的玉米基质标准溶液终质量浓度为 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2mg/L, 在仪器条件下进行测定, 以精异丙甲草胺、特丁津标准溶液浓度对应精异丙甲草胺、特丁津峰面积与内标物峰面积的比值作图, 线性关系良好, 见图 2。

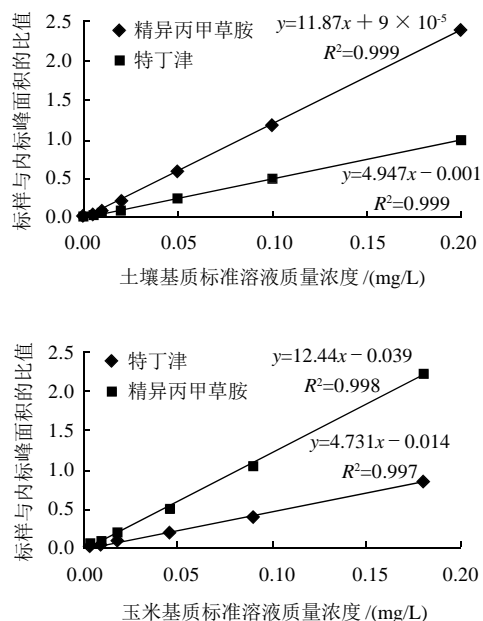


图2 精异丙甲草胺、特丁津土壤、玉米基质标准曲线图

Fig.2 Calibration curve of S-metolachlor and terbutylazine

2.4 添加回收实验

表1 精异丙甲草胺、特丁津在土壤、玉米中的添加回收率

Table 1 Recoveries of S-metolachlor and terbutylazine spiked in soil and maize

化合物	样本	添加水平/(mg/kg)	回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%
精异丙甲草胺	土壤	0.01	109.9	103.6	105.5	104.9	112.3	107.2	3.4
		0.05	96.8	100.9	97.6	98.5	93.9	97.6	2.6
		0.10	86.5	94.8	89.3	94.2	87.1	90.4	4.3
	玉米	0.01	106.8	104.1	110.1	110.9	109.8	108.3	2.6
		0.05	105.6	113.2	101.5	112.4	109.9	108.5	4.5
		0.10	106.7	110.3	107.8	101.2	102.3	105.7	3.6
特丁津	土壤	0.01	108.4	104.7	108.3	106.3	103.9	106.3	1.9
		0.05	98.7	103.3	99.0	94.7	100.0	99.1	3.1
		0.10	94.8	89.6	84.7	96.2	88.2	90.7	5.3
	玉米	0.01	111.2	106.6	100.6	100.2	103.3	104.4	4.4
		0.05	107.9	107.5	101.4	101.4	99.8	103.6	3.7
		0.10	99.7	105.4	100.5	110.4	110.6	105.3	5.0

准确称取 10.0g 空白土壤和玉米样品准确加入一定添加量的精异丙甲草胺、特丁津混合标准溶液, 进行 0.01、0.05、0.10mg/kg 三个添加量的添加回收实验, 待静置 30min 后按照 1.3.3、1.3.4 节方法处理并加入内标物, 由于质谱在电离和扫描过程中存在基质效应的影响, 故采用基质匹配的标准溶液来补偿基质效应以计算添加回收率, 回收率结果见表 1。回收率均在 90.4%~108.5% 之间, 变异系数在 1.9%~5.3% 之间。

3 结 论

GC-MS 同时检测土壤和玉米中的精异丙甲草胺和特丁津的农药残留含量, 前处理方法操作简单便捷, 回收率在 90.4%~108.5% 之间, 准确度高; 变异系数在 1.9%~5.3% 之间, 精密度好。所建立方法的最小检出限为 0.01mg/kg, 低于欧盟规定的玉米中精异丙甲草胺的最大残留限量值 0.05mg/kg(目前没有检索到特丁津在玉米中的最大残留限量值), 能够满足农药残留检测的要求。

参考文献:

- [1] DALE L S, GALEN B, DAVID B W, et al. Soil dissipation and biological activity of metolachlor and *S*-metolachlor in five soils[J]. Pest Manag Science, 2006, 62(7): 617-623.
- [2] KABLER A K, CHEN Sunmao. Determination of the 1'S and 1'R diastereomers of metolachlor and *S*-metolachlor in water by chiral liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry (LC/MS/MS)[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(17): 6153-6158.
- [3] 张大同, 徐秀珠, 蔡小军, 等. 异丙甲草胺立体异构体在高效液相色谱法手性固定相上的分离[J]. 分析化学, 2004, 32(2): 191-194.
- [4] 吴培, 林波, 刘敬民. 高效异丙甲草胺高效液相色谱手性分离分析[J]. 农药, 2008, 47(9): 655-656.
- [5] 张玉婷, 郭永泽, 刘磊, 等. 精-异丙甲草胺在大豆及土壤中的残留动态[J]. 农药, 2008, 47(2): 130-131; 139.
- [6] 宋国春, 于建垒, 李瑞娟, 等. 精异丙甲草胺在花生和土壤中的残留[J]. 农药, 2008, 47(8): 598-600.
- [7] 贺敏, 贾春虹, 余平中, 等. 土壤和葵花籽中精异丙甲草胺的残留分析[J]. 农药, 2009, 48(12): 902-903.
- [8] 贺敏, 余平中, 陈莉, 等. 精异丙甲草胺在菜豆和土壤中的残留分析[J]. 中国农学通报, 2010, 26(1): 248-251.
- [9] 曹鹏英, 薄瑞, 韩丽君, 等. 精异丙甲草胺在土壤中的吸附行为及环境影响因素研究[J]. 农药学学报, 2007, 9(2): 159-164.
- [10] CAO Pengying, WANG Xiangyun, LIU Fengmao, et al. Dissipation and residue of *S*-metolachlor in maize and soil[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2008, 80(5): 391-394.
- [11] CAO Pengying, LIU Fengmao, WANG Suli, et al. GC-ECD analysis of *S*-metolachlor (Dual Gold) in cotton plant and soil in trial field[J]. Environ Monit Assess, 2008, 143(1/3): 1-7.
- [12] FERRER I, THURMAN M, ZWEIGENBAUM J. 液相色谱/离子阱质谱和飞行时间质谱分析橄榄油中的特丁津除草剂[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 735-738.
- [13] 李卫建, 聂志强, 蔡彦明, 等. 气相色谱法同时测定土壤中的 13 种三嗪类除草剂残留的方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 211-215.
- [14] 彭金云, 韦良兴, 农克良, 等. 基质固相分散气相色谱法测定甘蔗中三嗪类除草剂[J]. 分析实验室, 2010, 29(6): 49-52.
- [15] 张敬波, 姜文凤, 董振霖, 等. 气相色谱法同时测定玉米中 3 种三嗪类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2006, 24(6): 648-651.
- [16] 张广举, 李光浩, 海华. 西红柿中三嗪类农药的残留检测[J]. 环境化学, 2007, 26(6): 862-863.
- [17] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, STAJNBAHER D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in product[J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431.