

# 气相色谱-质谱/选择离子方法测定 小白菜中己酸二乙氨基乙醇酯的残留

谢柳青<sup>1,2</sup>, 江树人<sup>1</sup>, 许鹏军<sup>1</sup>, 张红艳<sup>1,\*</sup>, 赵玉珍<sup>1</sup>, 杨维华<sup>1</sup>

(1. 中国农业大学理学院, 北京 100094; 2. 青岛农业大学植物保护学院, 山东 青岛 266109)

**摘要:** 建立以气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术测定小白菜中己酸二乙氨基乙醇酯残留量的方法。目标农药经丙酮提取, 二氯甲烷液/液分配净化。目标农药采用GC/MS/SIM方式进行定性、定量分析。方法的不同添加浓度(0.01、0.05、0.1 mg/kg)的平均回收率在85%~99%之间; 相对标准偏差(RSD) < 10%。

**关键词:** 气相色谱-质谱; 己酸二乙氨基乙醇酯; 小白菜

## Determination of Hexanoic Acid 2-(diethylamino) Ethyl Ester Residue in Bok-choy with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XIE Liu-qing<sup>1,2</sup>, JIANG Shu-ren<sup>1</sup>, XU Peng-jun<sup>1</sup>, ZHANG Hong-yan<sup>1,\*</sup>, ZHAO Yu-zhen<sup>1</sup>, YANG Wei-hua<sup>1</sup>

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2. College of Plant Protection, Qingdao Agricultural College, Qingdao 266109, China)

**Abstract:** A method for determination of hexanoic acid 2-(diethylamino) ethyl ester residue in bok-choy has been developed. The pesticide was extracted with acetone from the sample, and the liquid-liquid extraction clean-up process with dichloromethane was applied. The pesticide was finally determined by gas chromatography-mass spectrometry in selective ion monitor (SIM). The average recovery rates at various fortification levels (0.01, 0.05 and 0.1 mg/kg) range between 85% and 99% and the relative standard deviations are less than 10% in all cases.

**Key words** gas chromatography-mass spectrometry; hexanoic acid 2-(diethylamino) ethyl ester; bok-choy

中图分类号: TS207.3

文献标识 A

文章编号: 1002-6630(2008)04-0338-03

己酸二乙氨基乙醇酯(hexanoic acid 2-(diethylamino) ethyl ester), 中文通用名称为胺鲜酯<sup>[1]</sup>, 简称DA-6, 是一类新型、广谱性植物生长调节剂, 我国有独立的知识产权。目前已酸二乙氨基乙醇酯在国内获得登记的有80%可溶性粉剂、8%可溶性粉剂、2%水剂和1.6%水剂等。关于己酸二乙氨基乙醇酯的常量分析方法已有报道<sup>[2]</sup>, 但有关己酸二乙氨基乙醇酯残留的分析方法尚未见报道。本实验采用气相色谱-质谱方法对小白菜中己酸二乙氨基乙醇酯的残留进行了测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N/5975B inert XL EI MSD 气相色谱-质谱联用仪[带有7683自动进样器, 分流/不分流进样口, EPC(电子自动控制)模式]、Agilent Enhanced MSD

ChemStation G1701DA D•03•00•611 化学工作站软件、熔融石英毛细管柱HP-5MS 美国; (30m × 0.25mm I, 0.50μm) 美国安捷伦公司; Sartorius BP211D型十万分之一天平 德国赛多利斯公司; JY2002 电子天平 上海精密科学仪器有限公司; EYELA 旋转蒸发仪 东京理化器械株式会社。

丙酮、二氯甲烷、氯化钠(均为分析纯, 氯化钠配制饱和水溶液备用) 北京化学试剂公司; 己酸二乙氨基乙醇酯标准品(98%, 用丙酮配制490mg/L的标准储备溶液于-20℃冰箱中备用) 广东植物龙生物技术有限公司。

### 1.2 色谱、质谱条件

#### 1.2.1 气相色谱条件

载气: 氦气; 柱流速: 1ml/min; 进样量: 1μl, 不分流进样; 进样口温度: 250℃; 程序升温: 初始

收稿日期: 2007-04-26

作者简介: 谢柳青(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为农药残留与环境毒理。E-mail: liuqingxie@yahoo.com.cn

\* 通讯作者: 张红艳(1970-), 女, 讲师, 博士, 研究方向为农药残留与环境毒理。E-mail: hongyan@cau.edu.cn

温度 70℃, 保持 1min, 以 20℃/min 的速度升温至 250℃, 保持 2min; Postrun: 300℃, 保持 5min。

### 1.2.2 质谱条件

传输线温度 280℃; 四极杆温度 150℃; 离子源温度: 230℃; 离子化方式: 电子轰击模式(EI); 质谱检测方式: 选择离子监测模式(SIM), 条件见表 1。其他

表 1 选择离子检测模式下的质谱学参数

Table 1 Parameters for selected ion monitor (SIM) acquisition

农药	采集间隔 (ms)	保留时间 (min)	定性离子 (丰度)	定量离子 (m/z)
胺鲜酯 DA-6	60	6.93	86(100) 100(8) 99(6) 143(5)	86

质谱参数为全氟三丁胺自动调谐后生成参数。

### 1.3 提取净化步骤

准确称取 10.0g 捣碎并混合均匀的小白菜于 100ml 具塞三角瓶中, 加入 20ml 丙酮于 130r/min 转速下振荡提取 1h。收集提取液于 150ml 圆底烧瓶中, 并于 30℃ 水浴条件下将提取液浓缩约一半后全部转移至 250ml 分液漏斗中, 加入 20ml 饱和氯化钠水溶液, 分别用 15、10、10ml 二氯甲烷溶剂萃取, 合并二氯甲烷萃取液加压浓缩近干, 吹干, 用丙酮定容至 1ml, 待测。

## 2 结果与分析

### 2.1 监测离子的选择

将己酸二乙氨基乙醇酯的纯溶剂标样在上述色谱、质谱条件下以全扫描方式进行测定, 扫描离子的 m/z 范围为 12~350, 扫描阈值(threshold) 50。己酸二乙氨基乙醇酯的总离子流色谱图、质谱图见图 1。为了达到较低的方法检出限, 选择基峰和较高丰度的离子作为监测离子(表 1)。

### 2.2 基质效应的评价

按照 2.3 所示的提取净化步骤处理的不含农药的空白小白菜样本基质溶液稀释农药储备液, 并与等同浓度的用纯溶剂配制的农药标准溶液比较, 基质标样与溶剂标样峰面积的比值为 1.12, 表明基质效应不明显。但本实验中发现, 己酸二乙氨基乙醇酯的基质标样峰形与纯溶剂标样峰形相比得到了明显的改善(见图 2~4)。

### 2.3 方法的线性范围、回收率、检出限

准确配制含量分别为 0.05、0.1、0.2、0.5 和 1mg/L 的小白菜基质标准溶液, 按 2.2 条件进行分析, 得出己酸二乙氨基乙醇酯的含量对峰面积的校准曲线(见表 2)。

在空白小白菜样本中添加 0.01、0.05 和 0.1mg/kg 三个浓度, 每个浓度重复 3 次, 得出该方法的回收率和相对标准偏差(表 2)。以信噪比 S/N=3 设定仪器最小检出限时, 在 2.2 所述气相色谱、质谱条件下, 仪器的最小

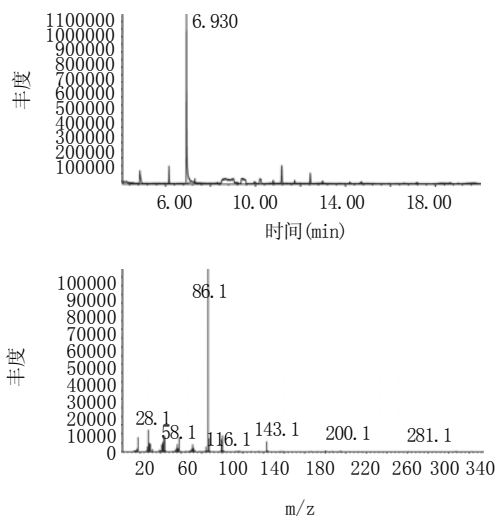


图 1 全扫描方式下己酸二乙氨基乙醇酯标样的总离子流色谱和质谱图  
Fig.1 Full-scan total ion chromatogram (TIC) and spectrum for DA-6

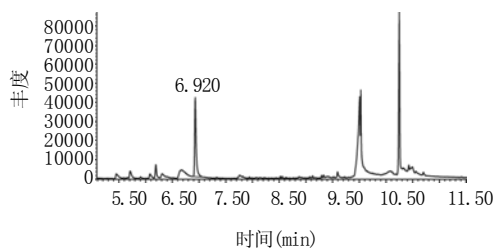


图 2 添加农药到空白小白菜样本后的色谱图  
Fig.2 Chromatogram of spiked DA-6 in bok-choy sample

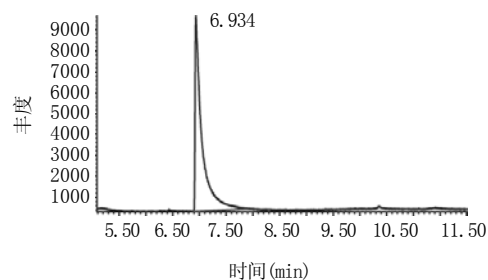


图 3 纯溶剂标准溶液色谱图  
Fig.3 Chromatogram of solvent standard solution

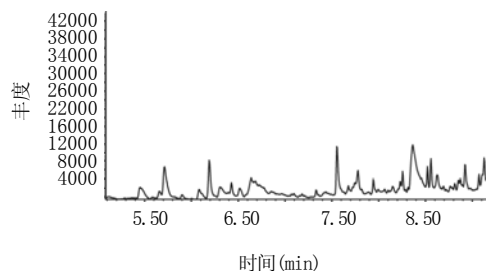


图 4 不含农药的小白菜空白样本色谱图  
Fig.4 Chromatogram of blank bok-choy sample

表2 己酸二乙氨基乙醇酯的线性方程、相关系数、线性范围、回收率、相对标准偏差和检出限  
Table 2 Linear equation, correlation coefficient, linear range, recovery, RSD and detection limit of DA-6

农药	线性方程	相关系数	线性范围 (mg/L)	回收率 (RSD, %)			检出限 (mg/kg)
				0.01mg/kg	0.05mg/kg	0.1 mg/kg	
DA-6	$Y=2 \times 10^6 X - 104611$	0.9958	0.05~1	98.3(5.89)	85.8(7.43)	89.0(9.38)	0.001

检出浓度为0.001mg/L。

### 3 结 论

由于己酸二乙氨基乙醇酯是一种新型的植物生长调节剂,对农作物生长有很好的调节作用<sup>[3-4]</sup>,且急性毒性低<sup>[5]</sup>,目前已被广泛用于农作物生产中,但国内外还没有制定其最大残留限量值。本研究建立的方法的最小检出浓度为0.01mg/kg,且前处理方法简单、快速,能完全满足农药残留分析的要求。

### 参考文献:

- [1] 新农药介绍[J]. 农药科学与管理, 2003, 24(12): 44-45.
- [2] 王彩玲, 景辉, 薛超, 等. 己酸二乙氨基乙醇酯气相色谱分析[J]. 农药科学与管理, 2002, 23(5): 10-11.
- [3] 徐秋曼, 程景胜, 高虹. DA-6 浸种对水稻幼苗的生理效应初探[J]. 天津师范大学学报, 2001(2): 57-60.
- [4] 张于龙, 梁颖. DA26 对水稻种子萌发和幼苗生长的影响[J]. 西南农业大学学报, 2001, 23(3): 219-221.
- [5] 郑先福, 孙炳剑, 刘玲, 等. 己酸二乙氨基乙醇酯急性毒性研究[J]. 河南农业大学学报, 2006, 40(1): 74-76.