

贾春虹,朱晓丹,赵尔成,等.液相色谱质谱法测定玉米中莠去津和烟嘧磺隆的残留[J].江苏农业科学,2014,42(2):253-255.

# 液相色谱质谱法测定玉米中莠去津和烟嘧磺隆的残留

贾春虹<sup>1</sup>,朱晓丹<sup>1</sup>,赵尔成<sup>1</sup>,贺敏<sup>1</sup>,陈莉<sup>1</sup>,余革中<sup>1</sup>,王纪华<sup>2</sup>

(1.北京市农林科学院植物保护环境保护研究所,北京 100097; 2.北京农业质量标准与检测技术研究中心,北京 100097)

**摘要:**建立了玉米中莠去津和烟嘧磺隆的残留分析方法。样品经乙腈溶剂萃取,  $C_{18}$  净化,分散固相萃取,用液相色谱离子阱质谱仪分析。莠去津和烟嘧磺隆的最小检出量分别为  $2.5 \times 10^{-10}$  g 和  $3.0 \times 10^{-10}$  g,莠去津在玉米中的添加回收率为 75.2% ~ 95.1%,相对标准偏差为 4.9% ~ 7.6%;烟嘧磺隆在玉米中的添加回收率为 82.0% ~ 108.3%,相对标准偏差为 6.2% ~ 8.1%。本方法操作简单,节省有机溶剂,方法准确,各项指标满足农药残留分析的要求。

**关键词:**莠去津;烟嘧磺隆;玉米;液相色谱质谱;残留分析

**中图分类号:** S481<sup>+</sup>.8; O657.7<sup>+</sup>2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0253-02

玉米是世界上分布最广泛的粮食作物之一,种植面积仅次于小麦和水稻,中国年产量居世界第二位。随着种植技术水平的提高及农村劳动力的减少,杂草的防治主要采用化学除草的方法,莠去津和烟嘧磺隆是玉米田中常用的除草剂品种<sup>[1-3]</sup>。莠去津和烟嘧磺隆都是内吸选择性除草剂,莠去津以根吸收为主,烟嘧磺隆可被杂草茎叶和根部吸收,随后在植物体内传导,造成杂草生长停滞、茎叶褪绿、逐渐枯死。莠去津和烟嘧磺隆对玉米具有良好的选择性,二者混合使用可以扩大杀草谱,显著提高对杂草的控制效果,降低烟嘧磺隆的用量以及用药成本,延缓杂草的抗药性<sup>[3]</sup>。目前已有文献报道莠去津和烟嘧磺隆的残留分析方法,检测方法多采用气相色谱法<sup>[4-5]</sup>、液相色谱法等<sup>[6-7]</sup>,也有文献报道同时分析水体中这 2 种农药的方法<sup>[8]</sup>。传统的色谱法容易受到基质的干扰,为了去除干扰杂质,前处理方法多采用传统的液液萃取、固相萃取方法,这些前处理需要消耗大量的有机溶剂,费时费力。近年来,液相色谱质谱联用技术得到了快速的发展,利用液质联用仪器,可以提高分析方法的选择性和灵敏度,简化前处理步骤,提高实验室工作效率。本研究拟采用分散固相萃取净化,液相色谱离子阱质谱仪检测,分析玉米中莠去津和烟嘧磺隆的残留量。

## 1 材料与与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

1200 LC-MSD-Trap 系统(美国安捷伦公司生产),包括 1200 高效液相色谱以及 6310 离子阱质谱仪;QL-901 型漩涡混合器,海门市其林贝尔仪器制造有限公司生产;湘仪 TD25-WS 型离心机,湖南湘仪实验仪器开发有限公司生产;JFSD-100 型粉碎机,上海嘉定粮油仪器公司生产。

莠去津和烟嘧磺隆,100  $\mu$ g/mL 乙腈标准品溶液购自 Honeywell 公司(色谱纯), $C_{18}$  吸附剂、无水硫酸镁均为分析纯(艾杰尔科技有限公司)。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 样品前处理** 取 5 g 样品,加入 10 mL 提取液乙腈,使用漩涡混合器提取 3 min,4 000 r/min 离心 3 min,取 1 mL 提取液至小离心管,然后加入 50 mg  $C_{18}$  固体吸附剂和 150 mg 无水硫酸镁,12 000 r/min 离心 2 min 后进仪器分析。

**1.2.3 仪器条件** 色谱柱:ZORBAX SB- $C_{18}$ , 3.5  $\mu$ m, 150 mm  $\times$  3.1 mm(内径)。流动相:乙腈:水(0.1% 甲酸) = 6:4;柱流速:0.3 mL/min;柱温:30  $^{\circ}$ C;进样量:5  $\mu$ L。电离源模式:电喷雾离子化,电离源极性:正模式,雾化气:氮气,雾化气压力:276 kPa,毛细管电压:3 500 V,干燥气温度:350  $^{\circ}$ C,干燥气流速:12 L/min;质谱模式为 MS/MS,烟嘧磺隆的母离子为 433,子离子为 278,莠去津的母离子为 216,子离子为 174。在本色谱条件下烟嘧磺隆和莠去津的保留时间分别为 3.4 min 和 7.6 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线

取 100  $\mu$ g/mL 的标准品溶液,用乙腈逐级稀释,配制成质量浓度分别为 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.0  $\mu$ g/mL 系列溶液,使用“1.2.3”节所列仪器条件进行分析检测,检测各个浓度的峰面积。以质量浓度( $\mu$ g/mL)为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到莠去津和烟嘧磺隆的线性回归方程分别为: $y = 141\,113x + 1\,612.3$ ,  $r^2 = 0.997\,8$ ;  $y = 124\,124x + 1\,107.8$ ,  $r^2 = 0.998\,4$ 。

### 2.2 方法的灵敏度

在本仪器条件下,莠去津和烟嘧磺隆的最小检出量分别为  $2.5 \times 10^{-10}$  g 和  $3.0 \times 10^{-10}$  g,在玉米中烟嘧磺隆和莠去津的最小检出浓度为 0.04 mg/kg。

### 2.3 方法的准确度与精密度

用空白玉米样品进行了烟嘧磺隆和莠去津的添加回收率试验,每个添加浓度重复 5 次,按照上述样品前处理以及仪器分析方法计算回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 1。代表性 LC-MSD 总离子流色谱图见图 1 至图 3。结果表明:玉米中烟嘧磺隆的添加回收率在 75.2% ~ 95.1% 之间,莠去津的添加回收率在 82.0% ~ 108.3% 之间,RSD 在 4.9% ~ 8.1% 之间。

收稿日期:2013-11-07

基金项目:北京市农林科学院创新建设项目(KJ CX201103002)

作者简介:贾春虹(1962—),女,北京人,副研究员,主要从事植物化学保护研究。Tel:(010)51503438, E-mail:chjia55@163.com。

表 1 玉米中莠去津和烟嘧磺隆的添加回收率和变异系数

样本	添加浓度 (mg/kg)	添加回收率(%)						RSD (%)
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平均值	
烟嘧磺隆	0.05	75.2	80.4	88.4	90.8	81.7	83.3	7.6
	0.5	95.1	83.9	92.6	89.9	86.9	89.7	4.9
莠去津	0.05	87.6	106.4	108.3	98.6	101.4	100.5	8.1
	0.5	90.5	96.9	82.0	90.9	94.1	90.9	6.2

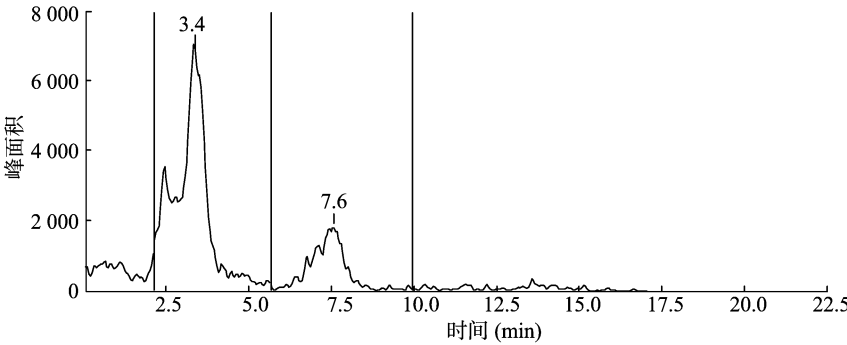


图1 莠去津和烟嘧磺隆标准溶液的LC-MSD总离子流色谱图

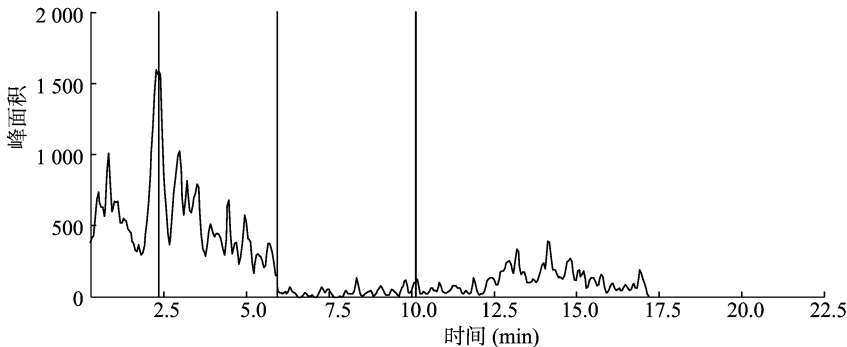


图2 玉米空白的LC-MSD总离子流色谱图

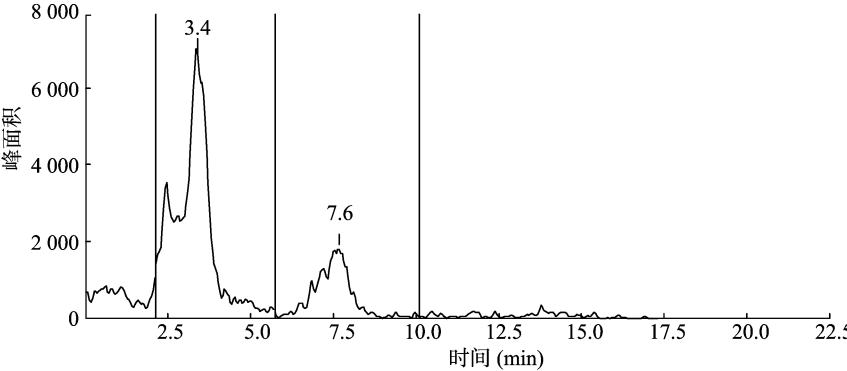


图3 玉米添加烟嘧磺隆和莠去津的LC-MSD总离子流色谱图

3 讨论

莠去津可以采用气相色谱和液相色谱的方法进行检测,烟嘧磺隆只能采用液相色谱的方法分析,可以使用紫外检测器(UVD)对这2种化合物进行分析检测;但是UVD在选择性和灵敏度上与质谱检测器相比有很大的差距,因此在本研究中采用液相色谱质谱联用的方法同时分析烟嘧磺隆和莠去津,提高了方法的灵敏度和选择性。在前处理方面,国标GB 19649—2005《粮谷中405种农药多残留测定》分析谷物中的除草剂使用的是加速溶剂萃取的方法,需要使用加速溶

剂萃取仪,一些实验室并不具备该条件。本试验中采用相对比较简单的前处理方法,采用漩涡混合器萃取后,使用分散固相萃取的方法进行净化。通过比较PSA和C<sub>18</sub>2种不同的吸附剂,使用C<sub>18</sub>取得了比较好的净化效果。我国制定的玉米中莠去津最大残留限量标准为0.05 mg/kg<sup>[4]</sup>,烟嘧磺隆最大残留限量标准为0.1 mg/kg。从方法的灵敏度、添加回收率、相对标准偏差等方面来考察,本研究建立的方法完全可以满足现有的国家农药残留限量标准要求。前处理方法更为简单,节省了有机溶剂,为玉米中这2种除草剂的残留检测提供了一种有效的方法。

于晓萍,姜业朝,拜 钰. 种子处理粉剂中吡虫啉、甲霜灵和福美双的 HPLC 法快速分析[J]. 江苏农业科学,2014,42(2):255-257.

# 种子处理粉剂中吡虫啉、甲霜灵和福美双的 HPLC 法快速分析

于晓萍,姜业朝,拜 钰

(扬州工业职业技术学院,江苏扬州 225127)

**摘要:**为了建立对种子处理粉剂中吡虫啉、甲霜灵和福美双含量的高效液相色谱快速分析方法,使用配备了瑞典 Kromasil 100-5-C<sub>18</sub> 不锈钢色谱柱的美国 Angilent 1260 高效液相色谱仪,利用高效液相色谱法测定种子处理粉剂中吡虫啉、甲霜灵和福美双的含量,以甲醇-水溶液为流动相,采用梯度洗脱;流速控制在 1.0 mL/min;柱温:室温;213 nm 的检测波长;进样体积 20  $\mu$ L。结果表明,在 10~500 mg/L 的范围内,吡虫啉、甲霜灵和福美双线性关系良好,平均回收率为 100.18%、99.97% 和 99.94%,吡虫啉的相对标准偏差为 0.0613%,甲霜灵的相对标准偏差为 0.0451%,福美双的相对标准偏差为 0.0515%。此方法可快速测定种子处理粉剂中吡虫啉、甲霜灵和福美双的含量,具有方法新颖、快速、简便、准确、精密度好等优点。

**关键词:**种子处理粉剂;吡虫啉;甲霜灵;福美双;高效液相色谱法;快速

**中图分类号:** O657.7<sup>+</sup>2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0255-03

吡虫啉(imidacloprid, CAS: 105827-78-9; 138261-41-3), 是烟碱类超高效杀虫剂, 由德国拜耳公司和日本特殊农药株式会社共同开发。甲霜灵(英文名称: metalaxyl, CAS: 57837-19-1) 是瑞士汽巴-嘉基公司 1977 年开发出的一种防治藻菌纲病害的新型、高效、低毒、内吸性酰胺类杀菌剂<sup>[1]</sup>。福美双(英文名称: thiram, CAS: 137-26-8) 是一种广谱、低毒、保护性有机硫杀菌剂<sup>[2]</sup>, 20 世纪 60 年代初天津市农药研究所开始生产、推广使用福美双, 现已成为我国杀菌剂主要品种之一<sup>[3]</sup>。含有吡虫啉、甲霜灵和福美双的种子处理粉剂是农药公司新开发的集防病治虫抗旱等功能于一体的新型种子处理粉剂。新型种子处理粉剂的推广使用, 带来对其含量分析的要求, 这关系到控制杀菌杀虫效果、质量、生产成本等方面的问题<sup>[4-5]</sup>。吡虫啉目前的测定方法是以乙腈-水(体积比 1:3) 为流动相的高效液相色谱法<sup>[6-7]</sup> 和以甲

醇-0.2% 磷酸水溶液(体积比 40:60) 为流动相的高效液相色谱法<sup>[8-9]</sup>; 甲霜灵目前的测定方法有气相色谱法和高效液相色谱法<sup>[10-11]</sup>; 福美双有高效液相色谱分析方法的报道<sup>[12-13]</sup>。由于含有吡虫啉、甲霜灵和福美双的种子处理粉剂是新型种子处理粉剂, 未有测定方法的报道。本方法以甲醇-水为流动相, 在分离过程中设计合理的梯度洗脱过程, 实现了高效液相色谱分析法同时测定种子处理粉剂中吡虫啉、甲霜灵和福美双的含量, 具有方法新颖、快速、简便、准确、精密度好等优点。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

采用配备了瑞典 AKZO NOBEL 公司 Kromasil 100-5-C<sub>18</sub> 不锈钢色谱柱, 150 mm $\times$ 4.6 mm, 具有可变波长紫外检测器的 Angilent 1260 高效液相色谱仪; 美国 Angilent 液相色谱工作站; 20  $\mu$ L 的自动进样器; 孔径为 0.45  $\mu$ m 的过滤器; 赛多利斯 cp225D 型十万分之一电子分析天平。

### 1.2 试剂

吡虫啉标准对照品(98.6%, 上海市农药研究所检测中心); 甲霜灵标准对照品(99.2%, 上海市农药研究所检测中心); 福美双标准对照品(98.3%, 上海市农药研究所检测中

收稿日期: 2013-09-25

基金项目: 2013 年江苏省高等职业院校校内高级访问学者计划(编号: FX001); 江苏省大学生创新创业训练计划(编号: 201313754002Y)。

作者简介: 于晓萍(1970—), 女, 江苏扬州人, 副教授, 研究方向为有机合成、仪器分析。E-mail: jszyxup@163.com。

## 参考文献:

- [1] 赵 维, 李 美, 高兴祥, 等. 烟嘧磺隆及其与莠去津复配制剂防除玉米田杂草试验[J]. 山东农业科学, 2008(3): 99-102.
- [2] 樊建斌, 张润祥, 高 越, 等. 烟嘧磺隆·莠去津可湿性粉剂对夏玉米田杂草的防除效果[J]. 山西农业科学, 2011, 39(1): 57-60.
- [3] 艾国民, 张玉聚, 潘同霞, 等. 4% 烟嘧磺隆悬浮剂防除玉米田杂草试验[J]. 河南农业科学, 1999(6): 18-19.
- [4] 马婧玮, 李 萌, 马 欢, 等. SPE 净化-GC(NPD)测定土壤及玉米中莠去津残留量[J]. 分析实验室, 2011, 30(7): 75-78.

- [5] 单 娟, 董 崧, 王文博. 气相色谱法测定玉米中乙草胺·莠去津·2,4-滴丁酯残留[J]. 农药, 2011, 50(8): 582-584.
- [6] 葛宝坤, 赵孔祥, 王云凤, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定粮谷中多种磺酰胺除草剂残留量[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(6): 127-129.
- [7] 杨培苏, 江树人, 赵洪波. 烟嘧磺隆在玉米和土壤中的残留分析和消解动态研究[J]. 农药, 1998, 38(1): 33-35.
- [8] Gallitzendörfer R, Timm T, Koch D, et al. Simultaneous determination of 12 sulfonylurea herbicides in drinking water after SPE by LC-DAD[J]. Chromatographia, 2011, 73(7/8): 813-816.