

李文华,王学东,陈莉,等.分散固相萃取-气相色谱质谱法快速测定二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留[J].江苏农业科学,2014,42(3):252-254.

分散固相萃取-气相色谱质谱法快速测定二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留

李文华^{1,2},王学东¹,陈莉²,贾春虹²

(1.首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048;2.北京市农林科学院植物保护环境保护研究所,北京 100097)

摘要:采用气相色谱与质谱联用法测定马铃薯块茎、植株和土壤中二甲戊灵的残留量。结果显示,二甲戊灵的最低检测量为 5.0 pg,最低检出浓度为 0.05 mg/kg,二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤中的加标回收率分别为 85.8%~89.8%、86.2%~101.4% 和 78.7%~88.1%,相对标准偏差分别为 4.88%~8.08%、6.23%~8.77% 和 5.24%~7.39%。该方法快速、准确、灵敏度高,适合马铃薯块茎、植株和土壤样品中二甲戊灵的残留量测定。

关键词:二甲戊灵;残留;马铃薯;土壤;分散固相萃取;气相色谱质谱法

中图分类号: TQ450.2⁺63;O657.7⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)03-0252-03

二甲戊灵(pendimethalin)是一种二硝基苯胺类除草剂,化学名称 *N*-(乙基丙基)-3,4-二甲基-2,6-二硝基苯胺。二甲戊灵的主要防除对象是一年生禾本科杂草、部分阔叶杂草和莎草,可以广泛应用于玉米、马铃薯、烟草、蔬菜等多种作物田除草^[1-2]。文献报道的二甲戊灵的分析方法有气相色谱法^[3]、液相色谱法^[4]、气相色谱-质谱法^[5-8]等,而马铃薯中二甲戊灵残留的分析方法报道很少^[3],主要采用传统的液液分配,样品处理效率较低,溶剂的使用量也较大。*N*-丙基-乙二胺(PSA)吸附剂具有弱的阴离子交换能力,有利于吸附基质中的有机酸、糖和色素,在蔬果农药残留检测中多有应用。本研究建立了马铃薯块茎、植株和土壤中二甲戊灵残留量的分散固相萃取-气相色谱质谱法,快速简便,样品前处理方法的效率较其他方法有较大提高,而且节省了溶剂,减少

了对环境的污染。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:Shimadzu GCMS-QP2010 气相色谱质谱仪,R-215 旋转蒸发器(瑞士步琪公司),IKA T25 高速匀浆机,TGZS-WS 型台式离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),KQ-50B 超声清洗器(江苏省昆山市超声仪器有限公司),QL-901 漩涡振荡仪(江苏省海门市其林贝尔仪器制造有限公司),KL-512 型氮吹仪(北京康林科技有限责任公司)。

试剂:二甲戊灵标准品(99.2%),乙腈(HPLC级),正己烷(HPLC级),氯化钠(分析纯);分散固相萃取盒(Agel Technologies):P₁(150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA),P₂(150 mg 无水硫酸镁、50 mg C₁₈、50 mg PSA),P₃(150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA、50 mg C₁₈、50 mg PC)。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品提取 土样:准确称取 10.0 g(精确到 0.01 g)样品置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,超声 10 min 后,加入 4 g 氯化钠,涡旋 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min,待净化。

马铃薯块茎与植株:准确称取 10.0 g(精确到 0.01 g)样品置于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,匀浆 1 min,加入 4 g 氯化钠,涡旋 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min,待净化。

收稿日期:2013-07-15

基金项目:国家自然科学基金(编号:41101482);北京市自然科学基金(编号:8122021);北京市农林科学院基金(编号:QN201104)。

作者简介:李文华(1986—),女,山西大同人,硕士研究生,主要从事农药残留检测方法与环境降解方面的研究。Tel:(010)51503435;E-mail:wenhuashx@sina.com。

通信作者:陈莉,博士,副研究员,主要从事农药等有机污染物检测技术与环境行为方面的研究。Tel:(010)51503435;E-mail:chen-li517@126.com。

[4]国际种子检验协会(ISTA).1996 国际种子检验规程[M].北京:中国农业出版社,1999.

[5]张婕,魏建和,隋春,等.柴胡种子检验规程研究[J].种子,2011,30(6):112-118.

[6]刘长江.种子的形态鉴定:I 形态鉴定方法[J].种子,1989(3):51-53,42.

[7]董青松,颜钟亚,白隆华,等.鸡骨草种子发芽试验条件的研究[J].种子,2006,25(2):81-84.

[8]孙荣进,杜婷,杨光义,等.蔓荆子种子生活力的测定及其与发芽率的相关性研究[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(17):130-133.

[9]GB/T 3543.3—1995.农作物种子检验规程 净度分析[M].北

京:中国标准出版社,1995:12-13.

[10]浙江大学种子科学中心译.国际种子检验规程[M].北京:科学技术文献出版社,1976:9-11.

[11]闫志刚,马小军,董青松,等.青蒿种子检验规程研究[J].中国种业,2011(1):37-40.

[12]何建华.种子净度分析的三个关键环节[J].种子,2013,32(2):124-126.

[13]董青松,何俊兵,蒙爱东,等.广州相思子种子检验规程研究[J].种子,2012,31(5):123-125.

[14]马玉光,曹改萍.对部分农作物《种子质量标准》修订的商榷[J].中国种业,2013(2):37-38.

1.2.2 净化 取 1.5 mL 上述离心后的上清液,加入含 P_1 (150 mg 无水硫酸镁,50 mg PSA) 的小离心管中,在旋涡振荡仪上涡旋 1 min 后静置,取 1 mL 上清液过 0.22 μm 的膜后转入试管中,40 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮吹仪上吹干,用 1 mL 正己烷定容,超声溶解 1~2 min 后,转入进样小瓶中待测;定容,过 0.22 μm 膜,待仪器分析。

1.3 测定条件

1.3.1 气相色谱质谱条件 气相色谱质谱仪为 Shimadzu GCMS-QP2010,色谱柱为石英弹性毛细管柱 DB-1701MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);柱温采用程序升温方式控制,初始温度 160 $^{\circ}\text{C}$,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 16 min;进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;色谱-质谱接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;载气为氦气,纯度 $\geq 99.999\%$;进样量 1 μL ;进样方式不分流进样;离子源为 EI;离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。数据采集方式选择离子监测方式 (SIM)。

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法的选择

本研究比较了传统的液液分配、固相萃取和以 PSA 为吸附剂的分散固相萃取 3 种净化方法,结果表明,以乙腈为提取溶剂,PSA 为吸附剂的基质分散固相萃取马铃薯块茎、植株和土壤中的二甲戊灵残留的前处理方法能实现样品的快速制备,净化效果优于其他 2 种方法,并且操作简单。

2.2 定量离子与定性离子的选择

用正己烷配制 10 mg/L 的二甲戊灵标准液,在上述气质分析条件下进行标准品全扫描,得到全扫描色谱图与质谱图 (图 1、图 2、图 3、图 4、图 5、图 6、图 7),然后与 NISIT 谱库中的化合物进行比对,确定二甲戊灵的峰及保留时间,选择丰度比较高、质量数为 252.00 的离子作为定量离子,选择质量数为 281.00 的离子作为定性离子,建立选择离子监测模式,得到主要的离子峰。

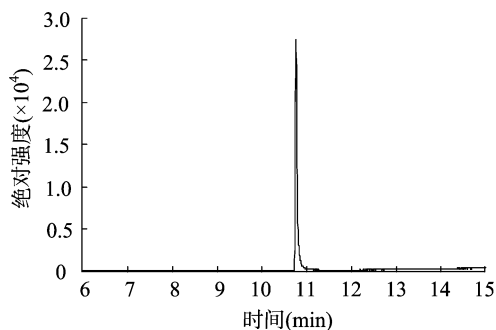


图1 二甲戊灵标准谱

2.3 标准曲线与线性范围

二甲戊灵的标准工作母液分别用正己烷稀释成 0.005、0.010、0.050、0.100、0.500、1.000、10.000 mg/L 的系列标准工作溶液,在“1.3”节的检测条件下,以进样浓度 x (mg/L) 为横坐标,峰面积 y 为纵坐标,绘制标准曲线,在 0.005 ~ 10.000 mg/L 范围内峰面积与进样浓度呈良好的线性关系,回归方程为 $y = 2\,194\,146x - 1\,299.2$, $r^2 = 0.999\,9$,表明在 0.005 ~ 10.000 mg/L 浓度范围内,二甲戊灵的线性关系良好。

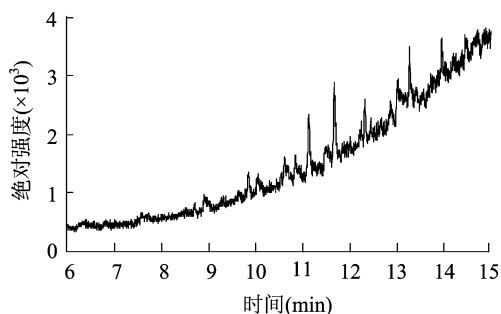


图2 土壤对照谱

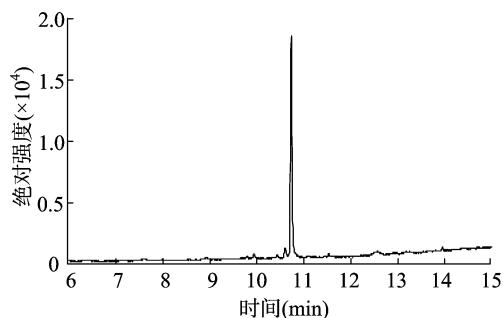


图3 土壤添加谱

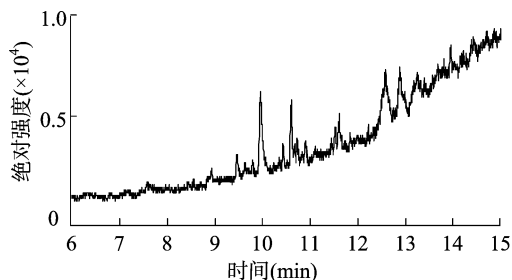


图4 马铃薯块茎对照谱

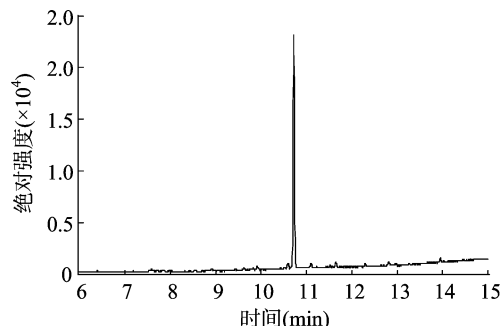


图5 马铃薯块茎添加谱

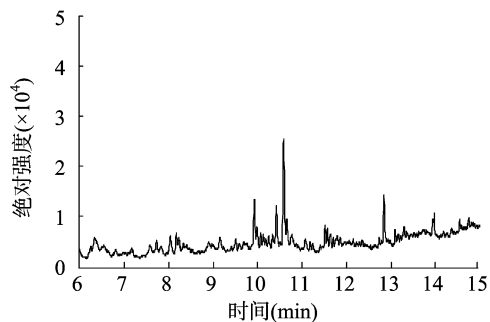


图6 马铃薯植株对照谱

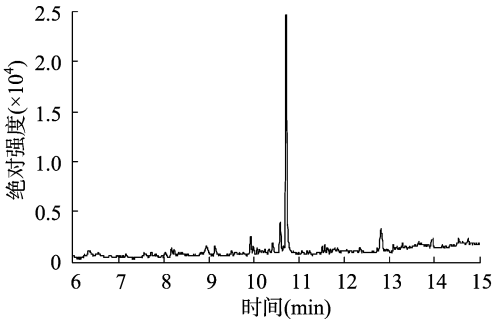


图7 马铃薯植株添加谱

2.4 回收率与检测限

在空白马铃薯块茎、植株和土壤样本中添加不同浓度的二甲戊灵,添加浓度为 0.05、0.10、1.00 mg/kg,每个浓度重复 5 次,按上述提取、净化及测定步骤进行加标回收率试验。由

表 1 可知,本试验方法平均回收率在 78.7% ~ 101.4%,相对标准偏差在 4.88% ~ 8.77%。二甲戊灵的最低检出量为 5.0 pg;马铃薯块茎、植株和土壤的最低检出浓度均为 0.05 mg/kg。

2.5 分散固相萃取填料的选择

采用 3 种分散固相萃取盒 P₁、P₂、P₃ 进行净化效果与回收率试验,结果表明,P₃ 对马铃薯块茎、植株与土壤样品的净化效果最好,而 P₁、P₂ 相差不大。在添加浓度为 0.10 mg/kg 时,土壤样品用 P₃ 净化,回收率低于 50%,而选用 P₁、P₂ 净化均可达到 70% 以上的回收率,综合考虑经济成本,最后选择 P₁ 作为土壤净化的填料。用 P₃ 净化,马铃薯块茎、植株的添加回收率均可达到 70% 以上,对色素的去除效果明显,净化效果最好,为减少对质谱检测器的污染,选用 P₃ 作为马铃薯块茎、植株的净化填料。

表 1 二甲戊灵在马铃薯块茎、植株和土壤中的添加回收率 (n=5)

样品	添加浓度 (mg/kg)	回收率(%)						RSD (%)
		重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	平均值	
块茎	1.00	82.5	95.7	86.3	90.1	88.2	88.6	4.88
	0.10	83.8	93.2	84.4	86.1	101.6	89.8	7.58
	0.05	92.6	85.5	81.6	96.1	75.4	85.8	8.08
植株	1.00	107.5	96.8	107.4	93.6	101.5	101.4	6.23
	0.10	96.8	101.8	90.7	85.5	82.8	91.5	7.85
	0.05	91.5	84.6	78.2	98.4	78.2	86.2	8.77
土壤	1.00	86.2	93.8	80.8	92.5	87.1	88.1	5.24
	0.10	90.2	77.8	72.8	74.3	78.4	78.7	6.84
	0.05	80.7	75.4	82.9	93.6	75.8	81.7	7.39

3 结论

本研究建立了测定马铃薯块茎、植株和土壤中二甲戊灵残留量的分散固相萃取-气相色谱质谱法,对目标化合物选择性强,且线性关系良好,结果重现性好,大大节省了有机溶剂的使用量,减少了对环境的污染。该方法快速、准确、灵敏度高,满足了农药残留分析的要求。

参考文献:

[1]肖学明,沈雪峰,陈 勇,等. 30%二甲戊灵悬浮剂防除甘蓝田杂草试验[J]. 农药,2012,51(11):836-839.
[2]马 丽,衡雪梅,曹雯梅,等. 33%二甲戊灵 EC 和 48%毒死蜱 EC 在大蒜田混用技术[J]. 农药,2008,47(8):617-619.
[3]杜红霞,王文博,丁蕊艳,等. 气相色谱法检测大蒜中二甲戊灵的残留量[J]. 化学分析计量,2006,15(6):82-83.
[4]吴兵兵,胡 敏,张 强,等. 二甲戊灵的 GC 和 HPLC 分析方法

研究[J]. 化工中间体,2008(7):7-9.
[5]张 宇,范志先,许允成,等. 气质联用法测定二甲戊灵在马铃薯及土壤中的残留研究[J]. 吉林农业大学学报,2005,27(3):315-318.
[6]Yang X,Zhang H,Liu Y,et al. Multiresidue method for determination of 88 pesticides in berry fruits using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry:Determination of 88 pesticides in berries using SPE and GC-MS[J]. Food Chemistry,2011,127(2):855-865.
[7]Cervera M I,Portolés T,Pitarch E,et al. Application of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for target and non-target analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. Journal of Chromatography A,2012,1244:168-177.
[8]Wang Y,Jin H Y,Ma S C,et al. Determination of 195 pesticide residues in Chinese herbs by gas chromatography-mass spectrometry using analyte protectants[J]. Journal of Chromatography A,2011,1218:334-342.