

超高效液相色谱—串联质谱法同时测定 水稻中丙草胺和西草净残留

曲丽萍,李雪茹²,陈国峰²,刘 峰²,董见南²,

尤红梅²,吕 洋²,陈宏远²,李玉琼²

(1. 黑龙江广播电视大学,黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 农业部农产品质量安全风险评估实验站(哈尔滨),黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:建立了超高效液相色谱—串联质谱仪测定稻田环境中的丙草胺和西草净的残留分析检测方法。糙米、稻壳、植株、土壤以及田水样品中的丙草胺和西草净以乙腈为提取剂,N-丙基乙二胺(PSA)净化,采用超高效液相色谱—串联质谱测定。丙草胺在0.01~5.0 mg/L范围内线性良好,相关系数为0.997 4,丙草胺在糙米、稻壳、植株、土壤以及田水中的平均加标回收率为71.8%~103.6%,相对标准偏差为1.7%~9.2%;西草净在0.005~2.5 mg/L范围内线性良好,相关系数为0.997 9,西草净在不同样品中的平均加标回收率为75.0%~107.3%,相对标准偏差在1.7%~11.9%之间。该方法重复性好,准确度、精密度均能满足农药残留量分析与检测的技术要求。

关键词:丙草胺;西草净;超高效液相色谱—串联质谱;水稻

中图分类号:TS 207.3 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2017)04-0060-04

Simultaneous determination of residue of pretilachlor and simetryn in paddy by UPLC-MS/MS

QU Li-ping¹, LI Xue-ru², CHEN Guo-feng², LIU Feng², DONG Jian-nan²,

YOU Hong-mei², LV Yang², CHEN Hong-yuan², LI Yu-qiong²

(1. Heilongjiang Radio and TV University, Harbin Heilongjiang 150080; 2. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-Products (Harbin) of Ministry of Agriculture, Harbin Heilongjiang 150086)

Abstract: A method for the simultaneous determination of residue of pretilachlor and simetryn in rice field environment by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established. The residues in unpolished rice, rice husk, plant, soil and field water were extracted by acetonitrile, purified by N-propyl ethylenediamine. The residues of pretilachlor and simetryn in samples were determined by UPLC-MS/MS. Pretilachlor showed a good linear relationship in the range of 0.01~5.0 mg/L with the correlation coefficient of 0.997 4 and the average recovery rates in unpolished rice, rice shell, plant, soil and field water were 71.8%~103.6%; Simetryn showed a good linear relationship in the range of 0.005~2.5 mg/L with the correlation coefficient of 0.997 9, and the average recovery rates in different samples were 75.0%~107.3% with their relative standard deviations of 1.7%~9.2%. The method has good repeatability, accuracy and precision, and can meet the technical requirements.

Key words: pretilachlor; simetryn; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); paddy

丙草胺(pretilachlor),化学名称为2-氯-2', 6'-二乙基-N-(2-丙氧基乙基)乙酰苯胺,是芽前除草剂,主要用于防除禾本科杂草,属于2-氯化乙酰替苯胺类除草剂,是细胞分裂抑制剂,用于土壤

收稿日期:2017-01-18

作者简介:曲丽萍,1972年生,女,硕士研究生。

处理时,可防除稗草、异型莎草、牛毛毡、鸭舌草、窄叶泽泻等稻田杂草^[1-2]。西草净(simetryn),化学名称为2,4-双乙胺基-6-甲硫基-1,3,5-三氮苯,属于选择内吸传导型均三氮苯类除草剂,抑制光合作用,影响糖类的合成和淀粉的积累,从而达到除草效果。对稻田恶性杂草眼子菜有特效,对早期稗草、牛毛草均有显著效果^[3]。丙草胺和西草净复配剂防除水稻移栽田稗草和杂草的综合效果均显著优于人工除草和对照药剂25%西草净(WP);防除眼子菜、鸭舌草和杂草的综合效果显著优于人工除草和对照药剂30%丙草胺(EC)^[4]。

目前,关于丙草胺和西草净残留的检测方法已有报道:如康庆贺等^[5]用气相色谱对糙米中的丙草胺残留进行了测定;陆梅等^[6]采用高效液相色谱法测定了水中的丙草胺残留;王磊等^[7]建立了丙草胺在小麦粉和植株中残留的分析方法;侯红敏等^[8]研究了稻田生态系统中丙草胺分析方法。韩镌竹等^[9]研究了西草净等农药在生鲜乳中的残留,彭金云等^[10]用气相色谱研究了甘蔗中西草净等农药的残留。但利用超高效液相色谱—串联质谱法同时测定稻田环境中丙草胺和西草净的快速检测鲜有报道。本研究建立了一套快速、准确超高效液相色谱—串联质谱法测定丙草胺和西草净含量的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

超高效液相色谱质谱联用仪:WATERS TQD公司;电子天平:Sartorius公司;精密移液枪:ependorf公司。

1.2 试剂

丙草胺标准品(98.9%):由上海市农药研究所有限公司提供;西草净标准品(99.0%):Dr. Ehrenstorfer公司;乙腈(AR);乙腈(色谱纯);NaCl(AR);甲酸(AR);去离子水(过0.22 μm滤膜);N-丙基乙二胺(PSA):Agela公司。

1.3 分析方法

1.3.1 前处理

糙米、稻壳、植株、土壤样品:称取糙米、植株、土壤样品10.0 g,稻壳5.0 g于150 mL三角瓶中,加入乙腈/水(2:1, v/v)溶液30 mL,震荡60 min,过滤。滤液全部转移至含5 g NaCl的50 mL离心管

中,振摇5 min后,在3 500 r/min下离心5 min,取上清液1 mL到2 mL离心管内,加入50 mg PSA悬混1 min,在3 500 r/min下离心3 min,经0.22 μm微膜过滤,待测。

田水样品:称取田水样品10.0 g于50 mL离心管中,加入乙腈/水(2:1, v/v)溶液30 mL,震荡60 min,加入5 g NaCl,振摇5 min后在3 500 r/min下离心5 min,取上清液1 mL到2 mL离心管内,加入50 mg PSA悬混1 min,在3 500 r/min下离心3 min,经0.22 μm微膜过滤,待测。

1.3.2 仪器分析条件

色谱条件 色谱柱:Acquity UPLC © BEH C18(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);柱温:35 °C;样品室温度:10 °C;进样体积:10 μL;流速:0.3 mL/min;流动相:0.1%甲酸水(A)和乙腈(B);梯度洗脱程序:0 min时,90% A至0.1 min,0.1~0.5 min降低至10% A,0.5~2.5 min保持10% A,2.5~2.6 min增至90% A,2.6~4.0 min保持90% A,之后进行系统平衡。

质谱条件 离子源:电喷雾离子源ESI;扫描方式:正离子源;毛细管电压:3.5 kV;离子源温度:120 °C;脱溶剂气温度350 °C;脱溶剂气流量:800 L/h;锥孔气流量:50 L/h;采用多反应检测模式(MRM),丙草胺的锥孔电压为20 V,定性离子对为312/176,对应碰撞能量为22 eV,定量离子对为312/252,对应碰撞能量为15 eV;西草净的锥孔电压为34 V,定性离子对为214/96,对应碰撞能量为15 eV,定量离子对为214/124,对应碰撞能量为10 eV。丙草胺在此色谱条件下的保留时间为1.50 min,西草净在此色谱条件下的保留时间为1.16 min。丙草胺和西草净质谱图见图1。糙米空白样品质谱图如图2所示。丙草胺和西草净糙米添加质谱图如图3所示。

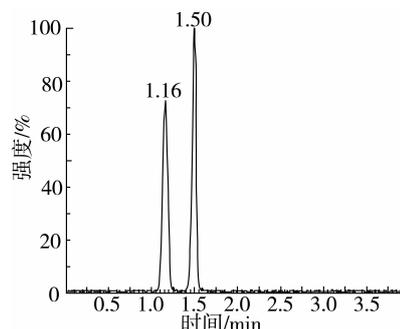


图1 丙草胺和西草净标准品质谱图(0.1 mg/L)

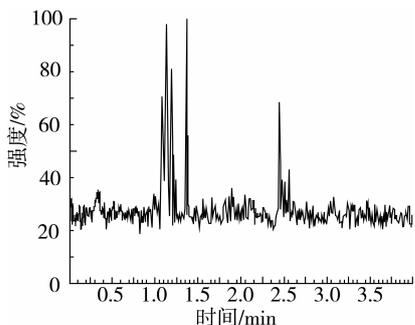


图2 糙米空白样品质谱图

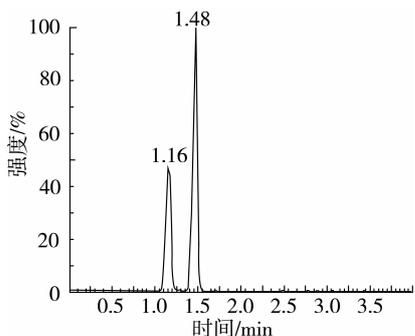


图3 丙草胺和西草净糙米添加质谱图(0.05 mg/L)

上述色谱操作条件系典型操作参数,可根据仪器特点,对给定操作参数作适当调整,以获得最佳效果。

1.3.3 标准工作曲线配制

分别称取丙草胺标准品 0.010 1 g(精确至 0.000 1 g),西草净标准品 0.010 1 g,用乙腈溶解并配制成 1 000 mg/L 的标准贮备液,实验时再用乙腈逐级稀释成丙草胺和西草净质量浓度分别为 0.01、0.05、0.5、2.5、5.0 mg/L 和 0.005、0.025、0.25、1.25、2.5 mg/L 的混合标准溶液。在选定的仪器条件下测定,以标准工作溶液浓度为横坐标(x)、峰面积为纵坐标(y)绘制标准工作曲线。

1.3.4 回收率和精密度

向空白糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中添加丙草胺和西草净标准混合溶液,使糙米、植株、土壤和田水样品中丙草胺和西草净的添加浓度分别为 0.02、0.05、0.1 mg/L 和 0.01、0.025、0.05 mg/L,稻壳样品中丙草胺和西草净的添加浓度分别为 0.02、0.05、0.1 mg/L 和 0.01、0.025、0.05 mg/L,每个浓度进行 5 次重复实验,然后按照上述方法测定,计算回收率和相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

分别用乙腈配制不同浓度的丙草胺和西草净混合标准溶液 0.01、0.05、0.5、2.5、5.0 mg/L 和 0.005、0.025、0.25、1.25、2.5 mg/L。在上述检测条件下上机检测,丙草胺线性回归方程为: $y = 1819x + 3484$,相关系数: $r = 0.9974$;西草净线性回归方程为: $y = 2191x - 1254$,相关系数: $r = 0.9979$ 。丙草胺和西草净的标准曲线见图 4、图 5。

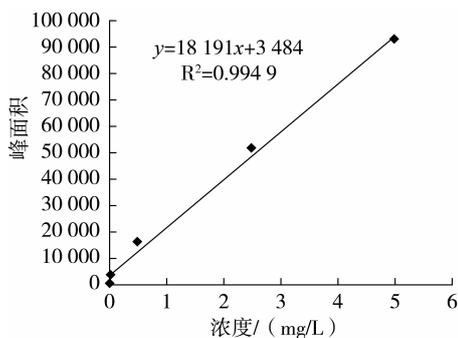


图4 丙草胺标准曲线

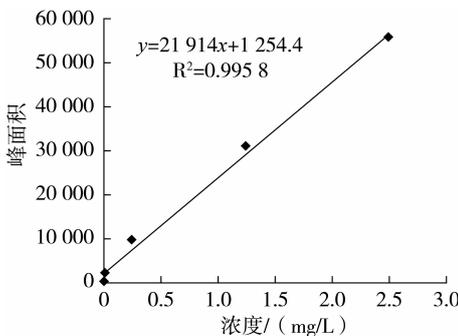


图5 西草净标准曲线

2.2 检测方法评价

表 1 和 2 为丙草胺和西草净在水稻糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中的添加回收率。对于 5 种实验样品的 3 个浓度添加 5 个平行样本,丙草胺在糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中的添加平均回收率和相对标准偏差(RSD, $n = 5$)见表 1;丙草胺在糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中的添加平均回收率为 71.8% ~ 103.6%;相对标准偏差为 2.6% ~ 9.2%。西草净在糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中的添加平均回收率和相对标准偏差(RSD, $n = 5$)见表 2;西草净在糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中的添加平均回收率为 75.0% ~ 107.3%;相对标准偏差为 2.7% ~ 10.8%。该方法在糙米、植株、土

壤以及田水中的丙草胺和西草净最低检出浓度分别为0.02 mg/L和0.01 mg/L,在稻壳的丙草胺和西草净最低检出浓度分别为0.04 mg/L和0.02 mg/L,糙米空白样品和糙米样品添加质谱图见图2和图3。

表1 丙草胺在糙米、稻壳、植株、土壤和田水中的添加回收率

基质	添加水平 (mg/kg)	丙草胺	
		平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
糙米	0.02	76.1	6.3
	0.05	92.7	8.7
	0.1	103.6	3.8
	0.04	77.5	5.3
稻壳	0.1	91.4	7.1
	0.2	92.7	2.9
	0.02	71.8	3.6
植株	0.05	86.9	2.6
	0.1	91.0	6.9
	0.02	86.2	7.7
土壤	0.05	98.5	8.0
	0.1	98.1	5.5
	0.02	73.0	3.8
田水	0.05	97.8	9.2
	0.1	102.2	3.9

表2 西草净在糙米、稻壳、植株、土壤和田水中的添加回收率

基质	添加水平 (mg/kg)	西草净	
		平均回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
糙米	0.01	78.2	9.1
	0.025	94.3	11.9
	0.05	91.1	5.2
	0.04	91.3	10.8
稻壳	0.1	94.0	5.1
	0.2	100.5	5.9
	0.01	90.2	5.3
植株	0.025	102.4	8.9
	0.05	95.2	4.8
	0.01	103.3	2.7
土壤	0.025	107.3	2.9
	0.05	104.1	4.3
	0.01	75.0	10.4
田水	0.025	94.9	6.7
	0.05	93.7	7.0

3 结论

研究建立了采用超高效液相色谱—质谱联用仪同时测定糙米、稻壳、植株、土壤和田水样品中丙草胺和西草净残留量的方法,该方法前处理步骤较为简单,杂质干扰少,重复性好,准确度、精密度均能满足农药残留量检测的技术要求。为不同环境介质中除草剂丙草胺和西草净的残留检测提供了有效的前处理和检测方法。与侯红敏等^[8]研究的稻田生态系统中丙草胺分析方法。韩鏊竹等^[9]研究的西草净等农药在生鲜乳中残留的检测方法,彭金云等^[10]用气相色谱检测甘蔗中西草净等农药的残留相比,该方法样品前处理步骤简单,测定结果重复性好,精密度、准确度更好。

参考文献:

[1] 蒋小军. 丙草胺的新合成工艺[J]. 农药通讯, 2000, 245(5): 10-12.

[2] 卢贵平, 杨建平, 郑舟. 丙草胺及中间体的合成述评[J]. 浙江化工, 1996, 27(4): 10-12.

[3] 侯志广, 密东林, 赵晓峰, 等. 25%西草净 WP 在水稻、田水和土壤中的残留动态分析[J]. 农药, 2014, 53(7): 506-508.

[4] 朱文达, 吴志凤, 王晶, 等. 16.5%丙草胺·西草净 EC 对水稻移栽田杂草的防除效果[J]. 湖北农业科学, 2011(19): 3971-3974.

[5] 王磊, 单娟, 董焜, 等. 气相色谱法测定小麦中的丙草胺残留[J]. 山东农业科学, 2011(9): 105-107.

[6] 康庆贺, 杨长志. 气相色谱法同时测定糙米中6种取代苯类及酰胺类农药残留[J]. 色谱, 2003, 21(4): 421-423.

[7] 陆梅, 丁长春. 高效液相色谱法测定水4种酰胺类除草剂[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(3): 35-36.

[8] 侯红敏, 刘惠敏, 吴萍. 丙草胺在稻田生态系统中的残留分析方法[J]. 现代农药, 2011, 10(3): 36-38.

[9] 韩鏊竹, 田晓玲, 李香珍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定生鲜乳中6种农药的残留[J]. 中国畜牧兽医, 2013, 40(增刊): 62-67.

[10] 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, 2011, 30(7): 98-102.