

超高效液相色谱—串联质谱法同时检测水中五氟磺草胺和噁唑酰草胺

刘雁雨, 魏京华, 张 燕, 袁善奎*

(农业部农药检定所, 北京 100125)

Determination of Penoxsulam and Metamifop in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry

Liu Yanyu, Wei Jinghua, Zhang Yan, Yuan Shankui (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100125)

Abstract: A method was developed for determination of penoxsulam and metamifop in water using ultra – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry. The sample was extracted with acidified dichloromethane, cleaned up with C₁₈ and then analyzed using UPLC – MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode with electrospray ionization. The separation of the target pesticides was performed on an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ liquid chromatography column using a mobile phase of acetonitrile and aqueous solution in gradient elution and the standard calibration was used for quantitation. This method made a good linearity in the 0.001 ~ 1mg/L with correlation coefficients more than 0.993 4 (R^2), and limits of detection of the established method was 0.002mg/L. The average recoveries of penoxsulam and metamifop in water sample at two spiked concentration levels were ranged from 89.7% to 109.0%, with relative standard deviations (RSDs) of 7.1% to 7.8%. This method is simple, quick, accurate and sensitive, in which was suitable for the quick confirmation and quantitative determination of trace two pesticides in water sample.

Key words: UPLC; water sample; penoxsulam; metamifop; analysis method

摘 要: 建立了同时检测水中五氟磺草胺和噁唑酰草胺残留量的超高效液相色谱 – 串联质谱 (UPLC – MS/MS) 分析方法。待测水样经酸化的二氯甲烷提取, ACQUITY UPLC BEH C₁₈液相色谱柱分离, 水和乙腈作为流动相梯度洗脱, 在电喷雾离子源电离、多反应监测 (MRM) 模式下进行测定, 外标法定量。该方法在 0.001 ~ 1.00mg/L 浓度范围内线性关系

收稿日期: 2018 – 2 – 2

作者简介: 刘雁雨, 女, 硕士, 主要从事仪器分析工作。联系电话: 15313535850; E – mail: liuyanyu229@163.com。

通讯作者: 袁善奎, 男, 博士, 研究员, 主要从事药效评价和生物农药登记管理工作。E – mail: skyuan76@sina.com。

良好, 相关系数 (R^2) > 0.993 4, 检出限均为 0.002mg/L。2 个不同加标水平的平均回收率为 89.7% ~ 109.0%, 相对标准偏差为 7.1% ~ 7.8%。实验结果表明, 该方法快速、准确、灵敏, 适用于水中五氟磺草胺和噁唑酰草胺 2 种农药残留的同时快速确证检测。

关键词: 超高效液相色谱 - 串联质谱 (UPLC - MS/MS); 水; 五氟磺草胺; 噁唑酰草胺; 分析方法

中图分类号: S482.4; S481+.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002 - 5480 (2018) 5 - 51 - 5

1 前言

噁唑酰草胺是韩国化工技术研究院开发的芳氧苯氧丙酸酯类除草剂, 其作用机理是通过抑制乙酰辅酶 A 羧化酶而发挥杀草作用。噁唑酰草胺对大多数一年生禾本科杂草均有较好的防除效果, 但对水稻安全^[1]。五氟磺草胺是美国陶农科公司开发三唑并嘧啶磺酰胺类除草剂^[2], 其作用机理是通过抑制乙酰乳酸合成酶达到除草效果。五氟磺草胺是目前稻田用除草剂中杀草谱最广的品种, 对水稻田常见的多种杂草, 包括稗草、一年生莎草以及多种阔叶草均有良好的防效^[3]。随着噁唑酰草胺和五氟磺草胺的广泛推广使用, 其强劲的市场表现日益显现。

目前, 有关噁唑酰草胺的分析方法主要是液相色谱法, 该方法普遍存在耗时、灵敏度低等缺点^[4-6]; 现有的五氟磺草胺的分析方法主要是高效液相色谱 - 串联质谱法, 但在分析中通常需要繁琐的前处理过程^[7-9]。有关同时检测噁唑酰草胺和五氟磺草胺的方法尚未见报道。由于近年来有企业利用上述两种有效成分各自优势开发混配制剂, 试验检测及将来的环境残留风险监测中需要建立一种同时测定水中两种有效成分的分析方法。本实验以水为供试物, 通过优化色谱条件、质谱条件和提取溶剂, 建立了超高效液相色谱 - 电喷雾串联质谱 (UPLC - ESI - MS/MS) 同时测定水中的五氟磺草胺和噁唑酰草胺, 该方法快速、准确、灵敏, 能够满足水中噁唑酰草胺和五氟磺草胺残留的同时快速准确检测的要求。

2 材料与方法

2.1 试验材料 五氟磺草胺标准品 (99.5%) 陶氏益农农业科技 (中国) 有限公司; 噁唑酰草胺标准品 (98%) 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; 乙腈、二氯甲烷和乙酸乙酯 (色谱纯) 赛默飞世尔科技有限公司; 乙酸 (优级纯) 汕头市西陇化工有限公司; 氯化钠 (分析纯) 北京化工厂; 流动相用水屈臣氏纯净水。

Waters Quattro - premier XE 超高效液相色谱 - 串联四级杆液质联用仪 (配 ESI 离子源和 BEH C₁₈ 色谱柱) 美国 Waters 公司; QL - 901 Vortex 涡旋混合器海门市其林贝尔仪器制造有限公司; 0.22 μ m 有机相针式过滤器天津市津腾实验设备有限公司; 20mL 棕色玻璃瓶四川蜀玻有限责任公司。

2.2 试验方法

2.2.1 标准溶液的配制 准确称取五氟磺草胺标准品约 0.02g (精确至 0.000 2 g) 于 10mL 容量瓶中, 加入乙腈溶解定容, 摇匀后静置备用; 准确称取噁唑酰草胺标准品约 0.02g (精确至 0.000 2 g) 于 10mL 容量瓶中, 加入乙腈溶解定容, 摇匀后静置备用。将上述标准储备液用乙腈梯度稀释得到 1、0.8、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005、0.001mg/L 的五氟磺草胺和噁唑酰草胺的混合标准溶液。

2.2.2 前处理方法 取 5mL 自来水水样于棕色玻璃瓶中, 加入 5mL 含 0.2% 乙酸的二氯甲烷溶液, 手动振摇 1min, 全速涡旋 1min, 取下层有机相 1mL 氮吹至干, 加入 1mL 乙腈涡旋混匀后

过 0.22 μ m 滤膜后上机检测。

2.2.3 色谱条件 色谱柱为: Acquity UPLC BEH C₁₈柱 (50 mm \times 2.1 mm, 1.7 μ m); 流动相 A 为水, 流动相 B 为乙腈; 采用二元梯度洗脱分离, 梯度洗脱程序: 0 min ~ 1.0 min, 80% B; 1.0 min ~ 1.1 min, 80% ~ 70% B; 1.1 min ~ 2.5 min, 70% B; 2.5 min ~ 2.6 min, 70% ~ 80% B; 2.6 min ~ 4.0 min, 80% B。柱温 30 $^{\circ}$ C; 样品室温度 20 $^{\circ}$ C; 流速为 0.2 mL/min; 进样量: 5 μ L。

2.2.4 质谱条件 采用电喷雾离子源, 正离子 (ESI+) 采集模式, 多反应监测模式下检测。毛细管电压 3.0 kV, 离子源温度 120 $^{\circ}$ C, 脱溶剂气温度为 350 $^{\circ}$ C, 脱溶剂气流量 600 L/h, 锥孔反吹气流量 50 L/h。2 种农药的监测离子、锥孔电压和碰撞电压等质谱参数 (表 1)。

表 1 2 种农药的串联质谱测定参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	锥孔电压 (v)	碰撞能量 (v)
噁唑酰草胺	441.21	76.85	0.100	33	60
		102.74*	0.100	33	55
		122.84	0.100	33	50
五氟磺草胺	484.17	138.64	0.100	33	55
		163.75	0.100	33	55
		195.09*	0.100	33	40

* 为定量离子

3 结果与讨论

3.1 色谱条件优化 本实验选常用的 C₁₈液相色谱柱, 经流动相种类选择配比实验, 当选用甲醇和水作流动相时, 目标物质的峰形较差。通过查阅相关资料, 建立了以乙腈和水作为流动相, 梯度洗脱的色谱条件。在该色谱条件下, 可以对五氟磺草胺和噁唑酰草胺进行很好的分离,

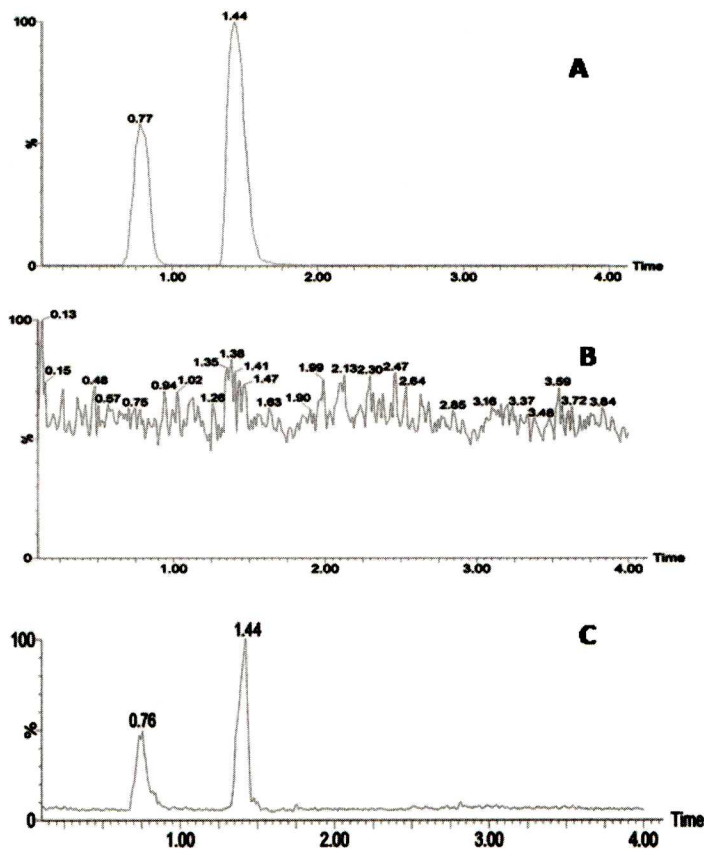


图 1 五氟磺草胺和噁唑酰草胺的混合标样总离子流图 (A); 空白样品总离子流图 (B); 添加样品总离子流图 (0.005mg/L) (C)

且峰形良好。2种农药在4min内达到基线分离,保留时间分别为0.77min和1.44min。优化后的混合标样总离子流图(A)、空白样品总离子流图(B)及添加样品总离子流图(C),图1所示。

3.2 提取方法优化 从水中提取五氟磺草胺和噁唑酰草胺,选择了不同的萃取溶剂进行比较,包括乙腈、二氯甲烷和乙酸乙酯。结果发现,用乙酸乙酯和二氯甲烷提取,能保证噁唑酰草胺的定量回收,效果令人满意。但3种提取剂对五氟磺草胺的提取效率均太低。由于五氟磺草胺在水中的溶解度与pH值有关,数据显示,当pH值介于5~9时,五氟磺草胺在水中的溶解度为5.7~1460mg/L。因此,调节提取溶剂

的酸度可能有助于改善提取效果。为此,试验分别采用含0.2%乙酸的乙腈、二氯甲烷及乙酸乙酯做提取剂,按照2.2.2前处理方法进行添加回收试验。结果表明,酸化的乙腈对提取效果未明显改善,2种目标物质的回收率仍然偏低,其中,五氟磺草胺的回收率最高仅为50.2%;而采用酸化的乙酸乙酯或酸化的二氯甲烷作提取剂时,不仅能够保证噁唑酰草胺的定量回收,而且可以改善五氟磺草胺的提取效果。但是相比酸化的二氯甲烷作提取剂,酸化的乙酸乙酯对2种目标物质的回收率偏高,因此,试验最终选择含0.2%乙酸的二氯甲烷作提取剂。不同提取剂对目标物的回收率结果(图2)。

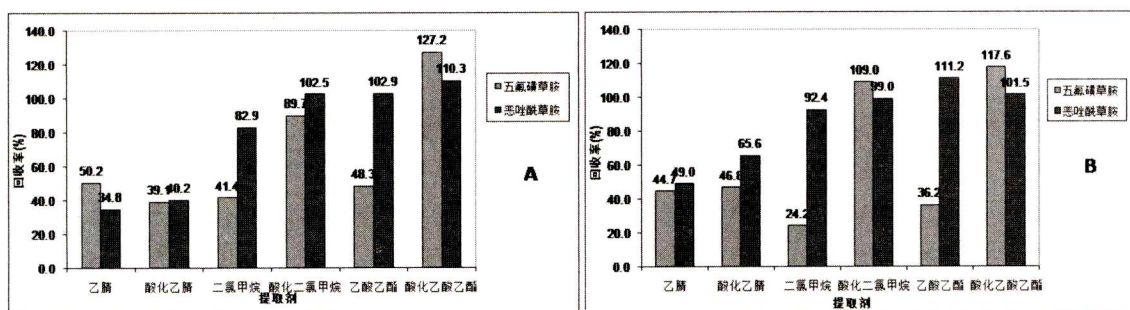


图2 不同提取剂对目标物质回收率 (A 0.005mg/L 加标, B 0.8mg/L 加标)

3.3 方法评价

3.3.1 线性关系和检出限 在优化的试验条件下,对系列浓度标准溶液进行检测,结果(表2),噁唑酰草胺和五氟磺草胺在0.001~1mg/L范围内具有良好的线性关系, $R^2 > 0.9934$ 。以

3倍信噪比($R_{SN} = 3$)计,噁唑酰草胺和五氟磺草胺的检出限均低于0.002mg/L;以10倍信噪比($R_{SN} = 10$)计,噁唑酰草胺和五氟磺草胺的定量限为0.005mg/L。

表2 2种农药的线性范围、线性方程、相关系数(R^2)和检出限(LOD)

化合物	线性范围 (mg/L)	线性方程	R^2	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
噁唑酰草胺	0.001 ~ 0.1	$y = 130\ 858.168\ 8x + 51.361\ 0$	0.999 5	0.002	0.005
	0.1 ~ 1.0	$y = 63\ 763.965\ 9x + 8\ 892.047\ 4$	0.993 4		
五氟磺草胺	0.001 ~ 0.1	$y = 91\ 714.413\ 0x - 60.114\ 9$	0.999 7	0.002	0.005
	0.1 ~ 1	$y = 63\ 414.480\ 7x + 2\ 295.008\ 2$	0.999 4		

3.3.2 加标回收率和精密度 取5mL自来水水样于棕色玻璃瓶中,分别添加五氟磺草胺和噁

唑啉草胺混合标准溶液，添加水平分别为 0.005 和 0.8 mg/L，每个添加水平重复测定 5 次，按照优化的试验方法进行添加回收率的测定。试验结果（表 3），2 种农药的添加回收率为 89.7% ~ 109.0%，RSD 为 7.1% ~ 7.8%。

表 3 五氟磺草胺和噁唑啉草胺在自来水中的添加回收率及相对标准偏差

化合物	加标水平 (mg/L)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
五氟磺草胺	0.005	89.7	7.1
	0.8	109.0	7.3
噁唑啉草胺	0.005	102.5	7.2
	0.8	99.0	7.8

4 结论

本实验建立了水中噁唑啉草胺和五氟磺草胺农药的 UPLC - ESI - MS/MS 检测方法，平均回收率为 89.7% ~ 109.0%。相对标准偏差为 7.1% ~ 7.8%，该方法快速、灵敏、准确、重现性好，能够在 4 min 内完成检测。符合农药残留检测的要求，适用于水样的检测。

参考文献

[1] 王雪, 侯志广, 郭刚, 等. 噁唑啉草胺的光解动力学研究 [J]. 中国农学通报, 2014 (1):

312 - 315.

[2] 王宏志, 侯志广, 赵晓峰, 等. 五氟磺草胺的光解特性研究 [J]. 环境科学与管理, 2013, 38 (7): 23 - 25.

[3] 五氟磺草胺的具体使用方法和应用前景, 中国农药网 <http://www.agrichem.cn/news/2014/9/15/20149158431545534.shtml>.

[4] 孔德洋, 石利利, 单正军, 等. 噁唑啉草胺及其代谢物残留的加速溶剂萃取 - 凝胶渗透色谱净化 - 液相色谱测定 [J]. 环境化学, 2010, 29 (4): 734 - 738.

[5] 罗婧, 彭文涛, 金雅慧, 等. 噁唑啉草胺的高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2009, 48 (3): 191 - 192.

[6] 罗婧, 施海燕, 彭文涛, 等. 噁唑啉草胺及其代谢物的残留分析方法 [J]. 江苏农业学报, 2010, 26 (1): 187 - 191.

[7] 遇璐, 孙克, 张敏恒. 五氟磺草胺分析方法述评 [J]. 农药, 2013 (9): 698 - 700.

[8] 姜宜飞, 李友顺, 王胜翔. 五氟磺草胺 22% 悬浮剂高效液相色谱分析方法研究 [J]. 农药科学与管理, 2013, 34 (7): 40 - 42.

[9] 韩娟, 杨向黎, 周道煌, 等. 五氟磺草胺的高效液相色谱分析 [J]. 农药, 2013 (9): 664 - 665.