

◆ 环境与残留 ◆

LC-MS/MS 法测定玉米植株和土壤中 磺酰磺隆残留量

高宗军, 李瑞娟, 戴 争, 李如美*

(山东省农业科学院 植物保护研究所 山东省植物病毒学重点实验室 济南 250100)

摘要: 建立了玉米植株和土壤中磺酰磺隆残留量的LC-MS/MS检测方法。以乙腈为提取剂, 经Bond Elut Carbon固相萃取柱净化, 通过Agilent 1260-6460 LC-MS/MS液质联用仪进行定量检测。结果表明, 在5~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 磺酰磺隆色谱丰度与进样质量浓度之间线性关系良好, 其线性回归方程为 $y=2\,746.8x+2\,519.8$ ($R^2=0.994\,4$), 磺酰磺隆在玉米植株和土壤中的平均回收率为93.96%~96.92%, 相对标准偏差为1.42%~3.60%, 满足试验质量控制要求。该方法准确度、精密度和灵敏度较高, 线性关系良好, 具有简便、快速、准确及分离效果好的优点。

关键词: LC-MS/MS; 磺酰磺隆; 玉米植株; 土壤

中图分类号: TQ 450.7 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1671-5284.2019.06.012

Determination of Sulfosulfuron Residues in Corn and Soil by LC-MS/MS

Gao Zong-jun, Li Rui-juan, Dai Zheng, Li Ru-mei*

(Institute of Plant Protection, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Shandong Key Laboratory of Plant Virology, Jinan 250100, China)

Abstract: A method for determination of sulfosulfuron residues in corn and soil was developed by LC-MS/MS. Acetonitrile was used as extractant, and the separation of chromatographic column was purified by the Bond Elut Carbon extraction column, and the determination was carried out by Agilent 1260-6460 LC-MS/MS. The results showed that there was a good linear relationship between the concentration of sulfosulfuron and its chromatographic abundance in the range of 5-200 $\mu\text{g/L}$, the linear regression equation was $y=2\,746.8x+2\,519.8$ ($R^2=0.994\,4$), its average recovery rate in corn and soil was 93.96%-96.92%, and the relative standard deviation was 1.42%-3.60%. This method is easy to operate and has high sensitivity in determination of sulfosulfuron in corn and soil.

Key words: LC-MS/MS; sulfosulfuron; corn; soil

磺酰磺隆(sulfosulfuron)是美国孟山都公司和日本武田公司共同开发的磺酰脲类除草剂, 于1997年上市, 2002年在欧盟获得登记^[1-2]。其作用靶标是乙酰乳酸合成酶(ALS), 可用于小麦田防除野燕麦、早熟禾等一年生和多年生禾本科和部分阔叶杂草, 对小麦安全, 但对后茬敏感作物玉米、水稻有生长抑制作用^[3-4]。因此, 磺酰磺隆在农田环境中的持久性和安全性备受关注。

目前, 有关磺酰磺隆的研究主要集中在室内生物活性测定、田间药效和持效期、高效液相色谱法定量检测、酶联免疫吸附分析等方面^[3-6]。利用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)对玉米植株和土壤中磺酰磺隆残留量的定量检测分析未见报道。本文采用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)检测玉米植株和土壤中磺酰磺隆的残留量, 为磺酰磺隆在农田环境中的使用提供试验依据。

收稿日期: 2019-08-15

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2015YL057); 山东省农业科学院创新工程项目(CXGC2018E04)

作者简介: 高宗军(1979—), 男, 山东省滨州市人, 硕士, 副研究员, 主要从事农药毒理及环境行为研究。E-mail: gaozongjun@163.com

通信作者: 李如美(1981—), 女, 山东省泰安市人, 博士, 助理研究员, 主要从事农药毒理及环境行为研究。E-mail: rumeili0815@163.com

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

高效液相色谱-质谱仪:Agilent1260-6460 Eclipse plus C₁₈色谱柱(50 mm×3.0 mm, 2.7 μm),安捷伦科技有限公司;Z326K高速冷冻离心机,德国哈默公司;SQP百分之一电子天平,BSA224S-CW万分之一电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司。

95%磺酰磺隆标准品,德国Dr. Ehrenstorfer公司;乙腈(色谱纯),山东禹王和天下新材料有限公司;甲苯(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司;甲醇(色谱纯),赛默飞世尔科技有限公司;纯水,屈臣氏有限公司。

1.2 磺酰磺隆标准溶液的制备

用电子天平称取95%磺酰磺隆标准品0.010 5 g于100 mL烧杯中,用2 mL二氯甲烷溶解后,加入甲醇稀释定容至100 mL,即得100 mg/L标准储备液,用甲醇梯度稀释配制5、10、50、100、200 μg/L的标准工作溶液,待用。

1.3 试验样品的前处理

玉米植株样品:称取待测玉米植株匀浆液5.00 g,置于50 mL塑料离心管中,加入10 mL乙腈和2.00 g NaCl,涡旋超声10 min后加入5.00 g无水Na₂SO₄,涡旋振荡30 s,5 000 r/min离心3 min;上清液置于鸡心瓶中,旋蒸,用5 mL甲苯-乙腈(体积比1:3)定容,同时用5 mL甲苯-乙腈(体积比1:3)对Bond Elut Carbon固相萃取柱进行2次活化处理;将Bond Elut Carbon固相萃取柱置于鸡心瓶内,待净化样品经涡旋振荡器涡旋后转移至Bond Elut Carbon固相萃取柱,静置过滤5 min后,用5 mL甲苯-乙腈(体积比1:3)洗脱2次,旋蒸浓缩近干,用甲醇定容至5 mL容量瓶,过0.22 μm滤膜,待测。

土壤样品:称取30.00 g土壤于250 mL锥形瓶中,依次加入40、40、20 mL乙腈,各超声1次,每次超声15 min;取上清液经漏斗转移至100 mL的具塞量筒,重复3次,过滤合并3次离心所得上清液,向具塞量筒内加入7.00 g无水NaCl,振荡2 min,静置1 min,再振荡1 min,静置40 min。取20 mL提取液于鸡心瓶中,旋蒸浓缩近干,用甲醇定容至5 mL容量瓶,过0.22 μm滤膜,待测。

1.4 色谱检测条件

离子源为电喷雾离子源ESI,扫描方式为正离子源;毛细管电压4 kV(-);脱溶剂温度300℃;脱溶剂气流量8 L/min;雾化器压力0.24 MPa。磺酰磺隆检

测方式为多重反应监测(MRM),具体参数见表1。

表1 MRM扫描参数

农药名称	离子类型	质核比	碰撞能量/eV	碰撞电压/V	驻留时间/ms	加速电压/V
磺酰磺隆	母离子	471				
	定性离子	261	13	120	250	5
	定量离子	211	9	120	250	5

进样体积5 μL;流速0.3 mL/min;柱温35℃;采用1 mmol/L乙酸铵+0.1%甲酸(A)和1 mmol/L乙酸铵+0.1%甲酸甲醇(B)组成的流动相进行梯度洗脱。洗脱程序:0~1 min,90%→60%(A)、10%→40%(B);1~3 min,60%→10%(A)、40%→90%(B);3~6 min,10%(A)、90%(B);6~6.01 min,10%→90%(A)、90%→10%(B);6.01~10 min,90%(A)、10%(B)。

1.5 添加回收率的测定

称取玉米植株样品5.00 g,分别添加磺酰磺隆标准溶液,使磺酰磺隆添加浓度为5、10、100 μg/kg,每个处理设5次重复。按照上述提取、净化步骤和仪器条件测定样品中磺酰磺隆的含量,计算添加回收率。

称取土壤样品30.00 g,分别添加磺酰磺隆标准溶液,使磺酰磺隆添加浓度为5、10、100 μg/kg,每个处理设5次重复。按照上述提取、净化步骤和仪器条件测定样品中磺酰磺隆的含量,计算添加回收率。

2 结果与分析

2.1 方法的线性关系、灵敏度

按照上述仪器条件,对5、10、50、100、200 μg/L的磺酰磺隆系列标准工作溶液进行丰度测定,以磺酰磺隆质量浓度为横坐标,磺酰磺隆色谱丰度为纵坐标,绘制标准曲线(图1)。其线性回归方程为 $y=2\,746.8x+2\,519.8$ ($R^2=0.994\,4$)。结果表明,在5~200 μg/L范围内,磺酰磺隆色谱丰度与进样质量浓度之间线性关系良好。仪器对磺酰磺隆的最小检出量(LOD)为0.3 μg/L,本试验中磺酰磺隆在玉米植株和土壤中的最低检测浓度(LOQ)均为5 μg/kg,保留时间为5.01 min。

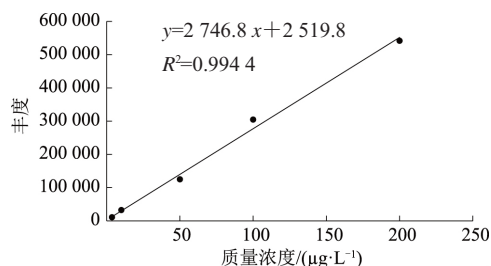


图1 磺酰磺隆标准曲线

2.2 方法的准确度、精密度

添加回收率测定结果见表2。在5、10、100 μg/kg 添加水平下 ,磺酰磺隆在玉米植株中的平均回收率为94.48%~96.92% ,相对标准偏差为1.42%~

3.60%。

磺酰磺隆在土壤中的平均回收率为93.96%~95.73% 相对标准偏差为1.99%~3.28%。方法的准确度和精密度满足试验质量控制要求。

表 2 玉米植株和土壤中磺酰磺隆的添加回收率

基质	添加水平/(μg·kg ⁻¹)	回收率/%					平均值	相对标准偏差/%
		1	2	3	4	5		
玉米植株	5	92.80	95.40	96.10	93.50	94.60	94.48	1.42
	10	92.22	98.66	98.03	98.17	97.53	96.92	2.73
	100	100.25	91.89	95.29	92.25	93.90	94.72	3.60
土壤	5	89.22	94.18	95.82	97.28	93.28	93.96	3.28
	10	93.37	93.35	95.24	97.01	91.74	94.14	2.21
	100	94.56	97.18	96.03	93.05	97.85	95.73	1.99

3 结论

利用LC-MS/MS法测定玉米植株和土壤中磺酰磺隆残留量 ,准确度和精密度和灵敏度较高 ,线性关系良好 ,具有简便、快速、准确及分离效果好的优点 ,符合磺酰磺隆定量分析要求。

参考文献

[1] 冯坚. 2002年世界除草剂时常新品种掠影 [J]. 杂草科学, 2003 (2): 11-14.

[2] 刘长令. 世界农药大全: 除草剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 64-65.

[3] 高兴祥, 高宗军, 房锋, 等. 磺酰磺隆的室内除草活性及对小麦田杂草田间防除效果 [J]. 农药, 2013, 52 (3): 219-221.

[4] 李美, 高兴祥, 高宗军, 等. 75%磺酰磺隆WDG对麦田杂草防除效果及后茬作物的安全性 [J]. 麦类作物学报, 2013, 33 (4): 795-799.

[5] 万宏剑, 王俊, 王金菊, 等. 磺酰磺隆高效液相色谱法定量检测和研究 [J]. 现代农药 ,2017, 16 (6): 34-35; 40.

[6] 于伟. 磺酰磺隆免疫分析化学研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2007.

(责任编辑:徐娟)

(上接第 14 页)

5 结论

采用冷凝→三级水吸收→气液分离→压缩冷凝方式处理氯化氢及氯乙烷废气 ,解决废气处理过程中氯化氢及VOCs污染问题 ,有效地将氯化氢及氯乙烷进行回收分离并用于生产 ,实现了变废为宝的目的。

对气液分离后的水进行循环利用 ,有效降低水的使用量 ,减少废水外排量。

整个流程通过DCS进行有效控制 ,多处设置连锁 ,实现生产自动化并有效节能降耗。

装置运行后 ,可回收30%盐酸2.5万t/a ,回收氯乙烷0.6万t/a。排气筒非甲烷总烃在线监测值可连续稳定小于80 mg/m³。此工艺对含氯化氢及氯乙烷的废气处理效果好 ,自动化操作 ,有效解决了现有处理技术对含氯乙烷废气处理运行成本高且无经济

效益的问题。同时 ,实现回收副产物的目的 ,使经济效益与环保效益相统一。

参考文献

[1] 王洋, 张迎宾. 气相色谱法测定环境空气中的一氯乙烷 [J]. 广州化工, 2014, 42 (16): 95-96.

[2] 李莉波. 氯乙烷泄漏事故应急预案演练探究 [J]. 中国化工贸易, 2014, 34: 244.

[3] 李朝波, 卓江涛, 梁化萍. 乙磷铝工艺技术改造的应用 [J]. 山东化工, 2012, 41 (12): 89-91.

[4] 尹惟清. 乙磷铝生产过程优化的可行性分析 [J]. 精细化工化纤信息通讯, 2001 (3): 10-12.

[5] 胡南英. 氯油尾气的处理与综合利用 [J]. 氯碱工业, 2000 (6): 31-32.

[6] 刘国定. 溶剂低温吸收法回收氯油生产尾气中氯乙烷的工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.

[7] 刘克斌, 曹卓. 氯油尾气中氯乙烷的回收新工艺研究 [J]. 化工科技市场, 2008, 31 (8): 21-23; 34.

(责任编辑:石凌波)