

# GCMS 法检测土壤和沉积物中 8 种酰胺类农药

## GCMS-348

**摘要：**本研究参照 HJ 1053-2019《土壤和沉积物 8 种酰胺类农药的测定 气相色谱 - 质谱法》，使用超声提取土壤中的酰胺类农药，采用菲 -D10 作为同位素内标，建立了一套快速、准确分析土壤中 8 种酰胺类农药的 GCMS 检测方法。8 种农药在 0.5-25 mg/L 浓度范围内，组分相对响应因子的相对标准偏差均小于 10%；0.5 mg/L 浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积相对标准偏差均小于 3.0%；0.05 mg/kg 添加水平下，目标组分平均回收率在 58.87~67.56% 之间。结果表明，该方法简单方法、灵敏度高，能够完全满足 HJ1053-2019 标准要求，可用于环境检测实验室日常检测工作。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 土壤 沉积物 酰胺类农药

酰胺类农药是一类高效、高选择性的触杀性农药，在大豆、玉米、稻米和油菜等作物生产过程中用于防除一年生禾本科杂草和部分阔叶杂草，其中使用最广泛的主要有甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺、异丙甲草胺、异丙草胺、敌稗、杀草丹等。因其具有广谱性、高效性、成本低和施用方便的特定而广泛使用。酰胺类农药具有较强的水溶性，在施药后易通过渗透转移到地表水和浅层地下水中，进而被土壤和沉积物吸附。

农作物种植土壤中酰胺类农药的含量超过限量值，可造成污染物的累积，进而通过食物链富集危害人体，

因此开发针对土壤和沉积物中酰胺类农药的分析检测方法显得尤为重要。

为规范土壤和沉积物中酰胺类农药分析检测方法，生态环境部于 2019 年 10 月颁布 HJ 1053-2019《土壤和沉积物 8 种酰胺类农药的测定 气相色谱 - 质谱法》，并于 2020 年 4 月 24 日起生效实施，其中规定了土壤和沉积物中 8 种典型酰胺类农药的检测方法。本研究以此为参考，建立了一套快速分析土壤和沉积物中 8 种酰胺类农药的检测方法，可以在环境检测实验室中广泛推广。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-35Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：80°C (1 min)\_30°C/min\_190°C\_5°C/min\_220°C (3 min)\_20°C/min\_280°C (2 min)

进样口温度：270°C

离子源温度：230°C

载气控制方式：恒流

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：分流进样（分流比 20:1）

进样量：1 μL

离子化方式：EI

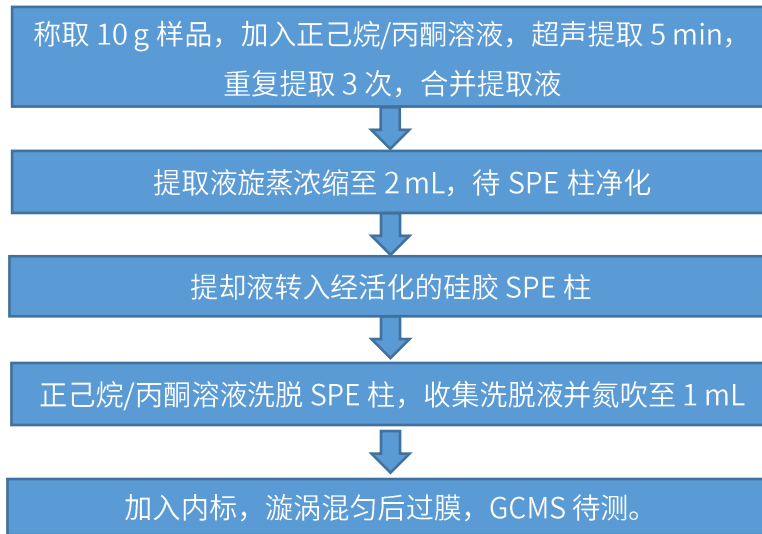
调谐模式：高浓度调谐

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

色谱质谱接口温度：280°C

采集模式：SIM，离子信息见表 1。

## ■ 样品前处理



## ■ 结果与讨论

### 3.1 酰胺类标准溶液谱图

8 种酰胺类农药及内标物菲 -D10 混合标准溶液总离子流图见图 1 所示，各组分信息见表 1，各组分质量色谱图见图 2。

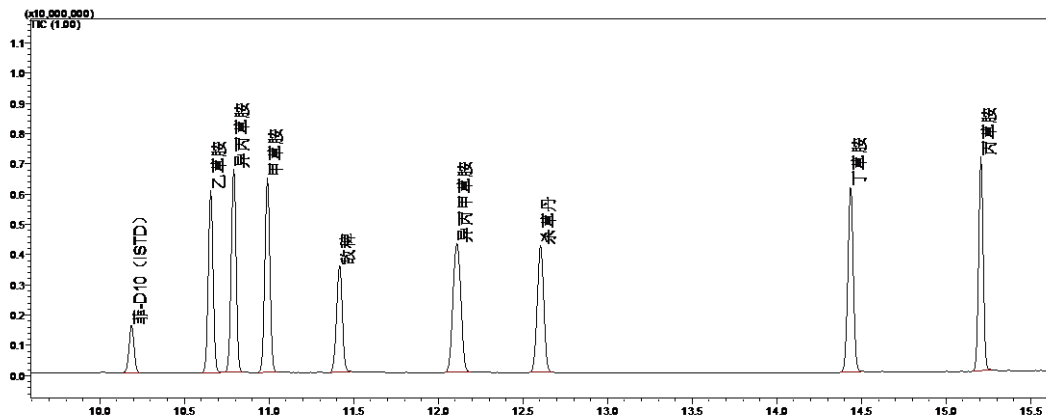


图 1 8 种酰胺类农药 TIC 图 (10.0 mg/L)

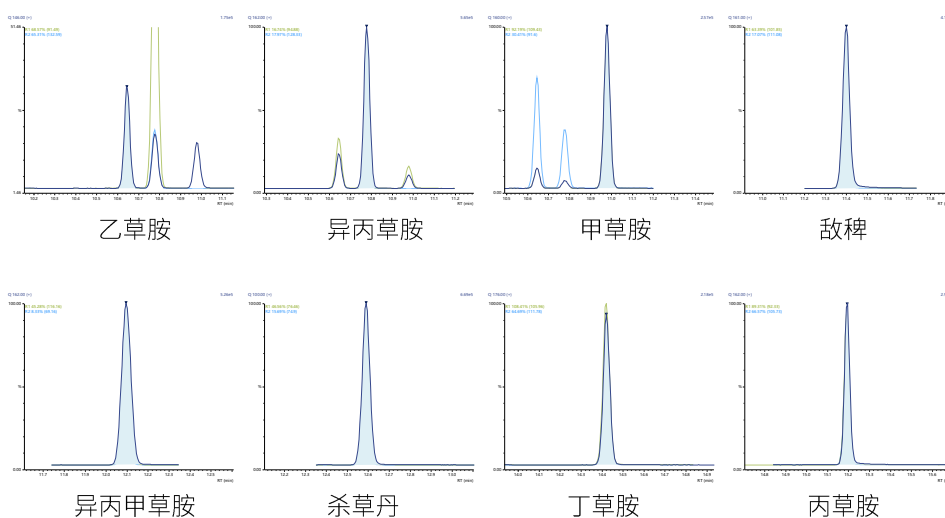


图 2 8 种酰胺类农药质量色谱图 (1.0 mg/L)

表 1 酰胺类农药各组分信息

| No. | 中文名称  | 英文名称             | CAS 号      | 保留时间 (min) | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z) |
|-----|-------|------------------|------------|------------|------------|------------|
| 1   | 菲-D10 | Phenanthrene-D10 | 1517-22-2  | 10.190     | 188        | 160,187    |
| 2   | 乙草胺   | Acetochlor       | 34256-82-1 | 10.655     | 173        | 223,162    |
| 3   | 异丙草胺  | Propisochlor     | 86763-47-5 | 10.790     | 146        | 223,162    |
| 4   | 甲草胺   | Alachlor         | 15972-60-8 | 10.990     | 160        | 188,146    |
| 5   | 敌稗    | Propanil         | 709-98-8   | 11.415     | 161        | 163,217    |
| 6   | 异丙甲草胺 | Metolachlor      | 51218-45-2 | 12.110     | 162        | 238,146    |
| 7   | 杀草丹   | Thiobencarb      | 28249-77-6 | 12.605     | 100        | 72,125     |
| 8   | 丁草胺   | Butachlor        | 23184-66-9 | 14.435     | 176        | 160,188    |
| 9   | 丙草胺   | Propisochlor     | 51218-49-6 | 15.205     | 162        | 176,238    |

### 3.2 校准系列和检出限

分别配制 0.5、1.0、5.0、10 和 25 mg/L 的 8 种酰胺类农药混合标准溶液，加入 50 mg/L 的同位素内标菲-D10 溶液 20  $\mu$ L，旋涡混匀后取 1  $\mu$ L 进样，以目标组分与内标物的相对响应因子 (RRF) 校正。根据 0.5 mg/L 标准溶液以 3 倍信噪比计算方法检出限 (LOD)，各化合物 RRF 的相对标准偏差及方法检出限 (LOD) 如表 2 所示。

表 2 各组分 RRF 相对标准偏差及方法检出限 (mg/kg)

| No. | 组分名称 | RRF 相对标准偏差 /% | LOD   | No. | 组分名称  | RRF 相对标准偏差 /% | LOD   |
|-----|------|---------------|-------|-----|-------|---------------|-------|
| 1   | 乙草胺  | 8.12          | 0.005 | 5   | 异丙甲草胺 | 6.72          | 0.001 |
| 2   | 异丙草胺 | 6.27          | 0.005 | 6   | 杀草丹   | 6.50          | 0.001 |
| 3   | 甲草胺  | 6.57          | 0.01  | 7   | 丁草胺   | 8.14          | 0.002 |
| 4   | 敌稗   | 8.26          | 0.01  | 8   | 丙草胺   | 9.40          | 0.002 |

### 3.3 重复性实验

取 0.5 mg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。各组分峰面积相对标准偏差（RSD）在 1.29%~1.93% 之间。

表 3 8 种酰胺类农药重复性结果

| No. | 组分名称 | RSD (%) | No. | 组分名称  | RSD(%) |
|-----|------|---------|-----|-------|--------|
| 1   | 乙草胺  | 1.52    | 5   | 异丙甲草胺 | 1.79   |
| 2   | 异丙草胺 | 1.81    | 6   | 杀草丹   | 1.71   |
| 3   | 甲草胺  | 1.29    | 7   | 丁草胺   | 1.73   |
| 4   | 敌稗   | 2.31    | 8   | 丙草胺   | 1.93   |

### 3.4 加标回收率

设计 0.05 mg/kg 和 2.0 mg/kg 两个添加浓度，每添加浓度平行处理 3 份空白样品，按照文中所述前处理方式计算添加回收率，平均回收率和相对标准偏差（RSD）结果见表 4 所示：0.05 mg/kg 加标浓度的平均回收率在 58.87~67.56% 之间，RSD 均小于 10%；2.0 mg/kg 加标浓度的平均回收率在 58.51~70.06% 之间，RSD 均小于 4%。

表 4 各组分添加回收率结果

| No. | 组分名称  | 添加水平 (0.05 mg/kg) |         | 添加水平 (2.0 mg/kg) |           |
|-----|-------|-------------------|---------|------------------|-----------|
|     |       | 平均回收率 (%)         | RSD (%) | 平均回收率 (%)        | 平均回收率 (%) |
| 1   | 乙草胺   | 67.56             | 7.97    | 65.19            | 2.58      |
| 2   | 异丙草胺  | 65.46             | 8.18    | 65.92            | 2.42      |
| 3   | 甲草胺   | 65.78             | 6.50    | 65.04            | 2.58      |
| 4   | 敌稗    | 58.87             | 8.89    | 58.51            | 3.71      |
| 5   | 异丙甲草胺 | 66.28             | 5.99    | 65.54            | 2.04      |
| 6   | 杀草丹   | 65.69             | 9.74    | 64.47            | 2.24      |
| 7   | 丁草胺   | 67.09             | 9.49    | 70.06            | 1.73      |
| 8   | 丙草胺   | 67.03             | 6.70    | 65.87            | 1.74      |

### 3.5 样品测试结果

采用上文所述的前处理方法，分析了 5 份土壤和沉积物样品，结果如表 5 所示：

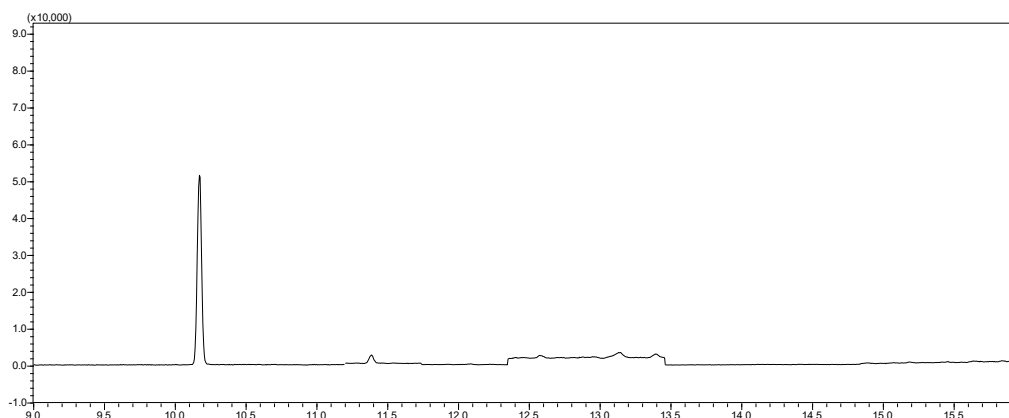


图 3 某土壤样品分析谱图

表 5 土壤和沉积物样品中 8 种酰胺类含量汇总 (mg/kg)

| No. | 组分名称  | #1    | #2  | #3  | #4  | #5  |
|-----|-------|-------|-----|-----|-----|-----|
| 1   | 乙草胺   | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 2   | 异丙草胺  | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 3   | 甲草胺   | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 4   | 敌稗    | 0.007 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 5   | 异丙甲草胺 | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 6   | 杀草丹   | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 7   | 丁草胺   | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 8   | 丙草胺   | N.D   | N.D | N.D | N.D | N.D |

注 :N.D 表示未检出

## ■ 结论

本方法采用同位素内标结合岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪检测土壤中 8 种酰胺类农药，使用 SH-Rxi-35Sil MS 色谱柱可使 8 种目标组分得到良好分类；0.5~25.0 mg/L 浓度范围内各目标组分平均相对响应因子的相对标准偏差均小于 10%；0.5 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，各组分峰面积相对标准偏差均小于 3%，重复性良好。本方法简单快速，满足环境标准 HJ1053-2019《土壤和沉积物 8 种酰胺类农药的测定 气相色谱-质谱法》要求，可用于环境检测实验室日常检测工作。

岛津应用云

