

GC-MS/MS 检测土壤中 11 种三嗪类除草剂

GCMSMS-115

摘要：本文采用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪，建立了土壤中 11 种三嗪类除草剂的测定方法。结果表明，在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的 11 种三嗪类除草剂标准混合溶液，连续进样 5 次，考察重复性，各组分峰面积重现性良好，RSD 均小于 5%。对土壤样品进行了样品加标回收率测试，添加浓度为 1 $\mu\text{g/kg}$ ，加标回收率在 89.2~112.7% 之间。均能满足日常检测的要求。

关键词：GC-MS/MS 三嗪类除草剂 土壤

三嗪类除草剂是目前全世界范围内广泛使用的一类除草剂。该类农药常见的有莠去津、西玛津、仲丁通、扑草通等。这类除草剂性质稳定、持效期长，大量使用会在环境中严重残留。研究表明，该类农药能引起人类癌症及先天性缺陷，同时能干扰激素的正常功能，世界多国现已将其列入内分泌干扰剂化合物名单，并制定

了严格的限量标准。

本文采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 建立了一种快速检测土壤中 11 种三嗪类除草剂含量的方法。该方法操作简单，MRM 采集方式可以有效降低土壤中基质成分的干扰，定量检测灵敏度高。

■ 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}_125^{\circ}\text{C}_10^{\circ}\text{C}/\text{min}_300^{\circ}\text{C}$ (15 min)

恒线速度方式：47.2 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

高压进样：250 kpa (1.5 min)

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.4 kv

溶剂延迟时间：10 min

采集方式：MRM，组分详细采集条件见表 1

表1 11种三嗪类除草剂组分名称、保留时间及MRM参数

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	莠去通	Atraton	1610-17-9	10.810	211.0>169.2	6	211.0>154.1	15	211.0>139.1	18
2	扑草通	Prometon	1610-18-0	10.925	210.0>168.1	6	225.0>183.1	4	225.0>58.1	18
3	西玛津	Simazine	122-34-9	10.945	201.>173.1	6	201.1>186.1	6	201.1>138.1	12
4	莠去津	Atrazine	1912-24-9	11.030	215.1>58.0	14	215.1>200.1	6	215.1>173.1	6
5	扑灭津	Propazine	139-40-2	11.095	229.1>187.1	6	229.1>58.0	14	229.1>214.1	8
6	草净津	Terbuthylazine	5915-41-3	11.300	214.0>71.1	18	229.0>173.1	6	214.0>104.0	18
7	仲丁通	Secbumeton	26259-45-0	11.700	225.0>169.2	8	196.0>85.1	12	196.0>57.1	24
8	西草净	Simetryn	1014-70-6	12.590	213.1>170.1	12	213.1>185.1	8	213.1>198.1	12
9	莠灭净	Ametryn	834-12-8	12.665	227.1>170.1	14	227.1>185.1	6	227.1>58.0	14
10	扑草净	Prometryne	7287-19-6	12.720	241.2>199.1	6	241.2>58.0	14	241.2>184.1	12
11	去草净	terbutryn	886-50-0	12.970	241.2>185.1	6	241.2>170.1	14	241.2>111.0	24

1.3 样品前处理

土壤样品风干，过 20 目筛，按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

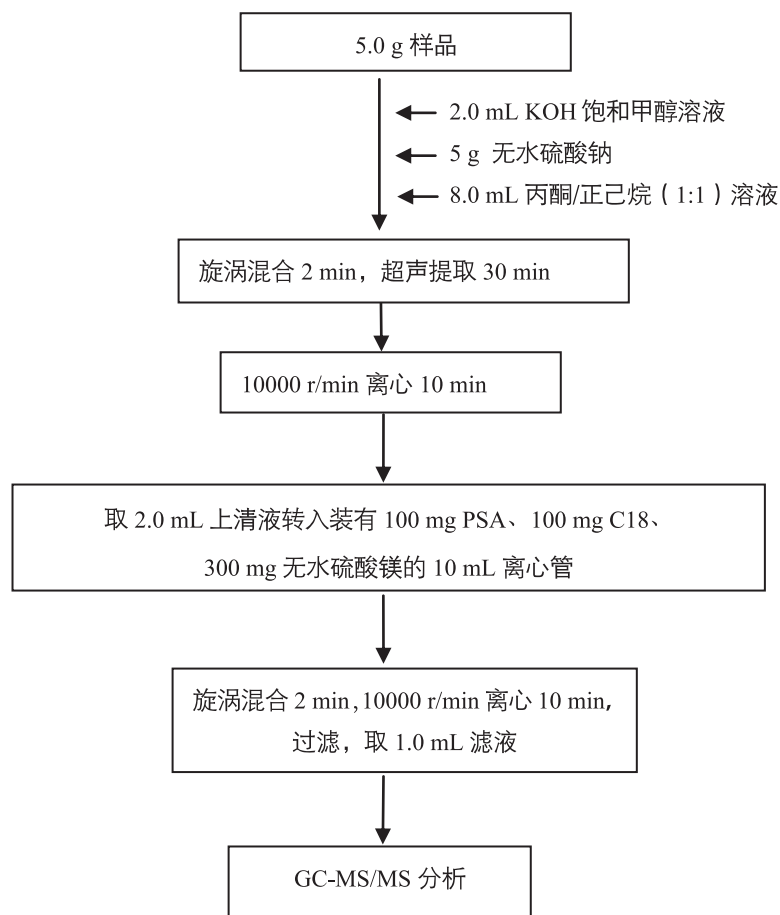


图1 样品前处理流程图

■ 结果讨论

2.1 标准样品色谱图

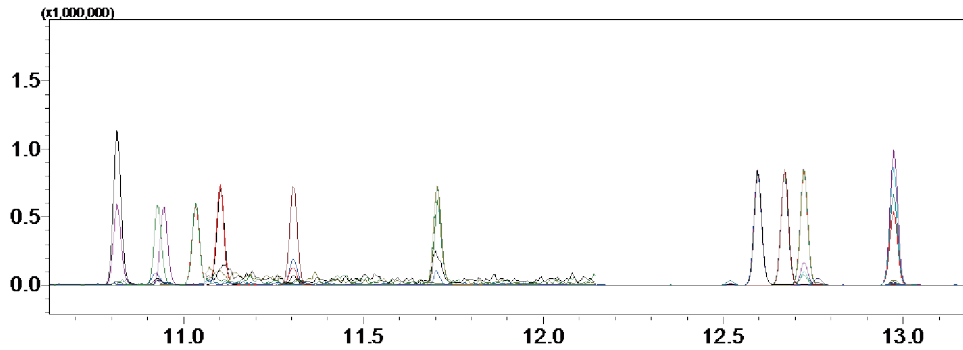
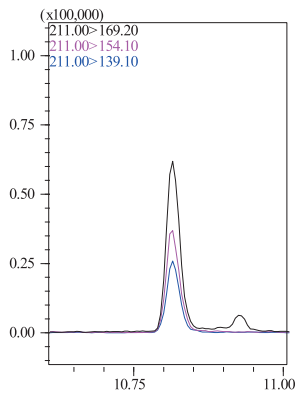
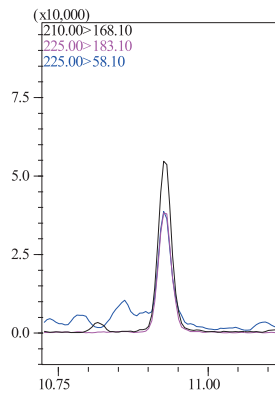


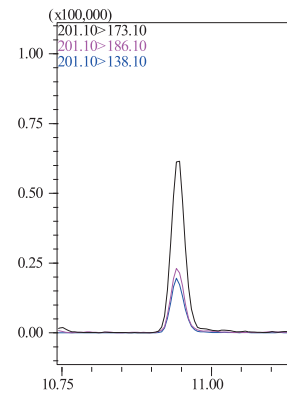
图2 11种三嗪类除草剂组分的MRM色谱图 (100 µg/L)



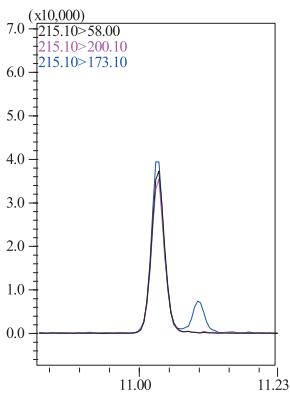
莠去通



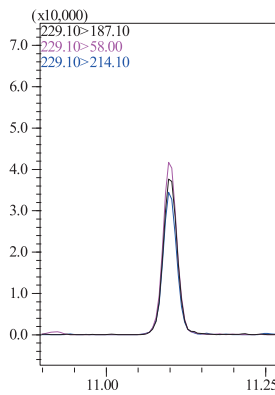
扑草通



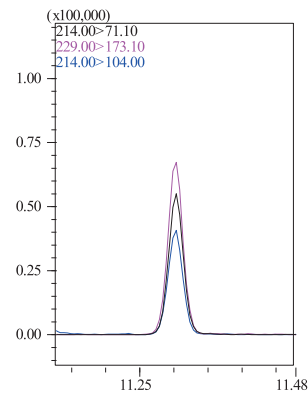
西玛津



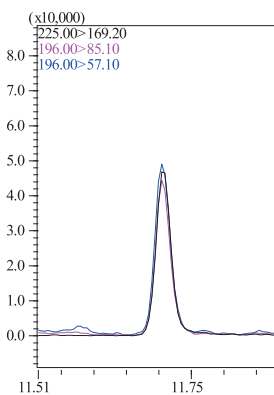
莠去津



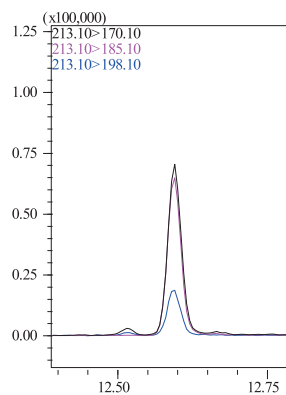
扑灭津



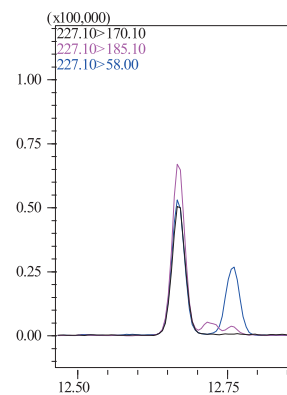
草净津



仲丁通



西草净



莠灭净

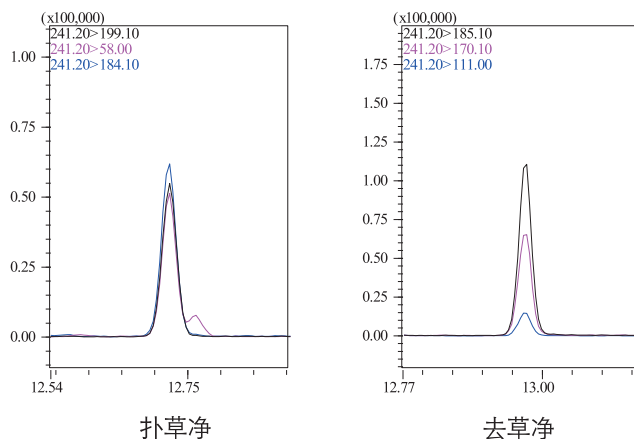
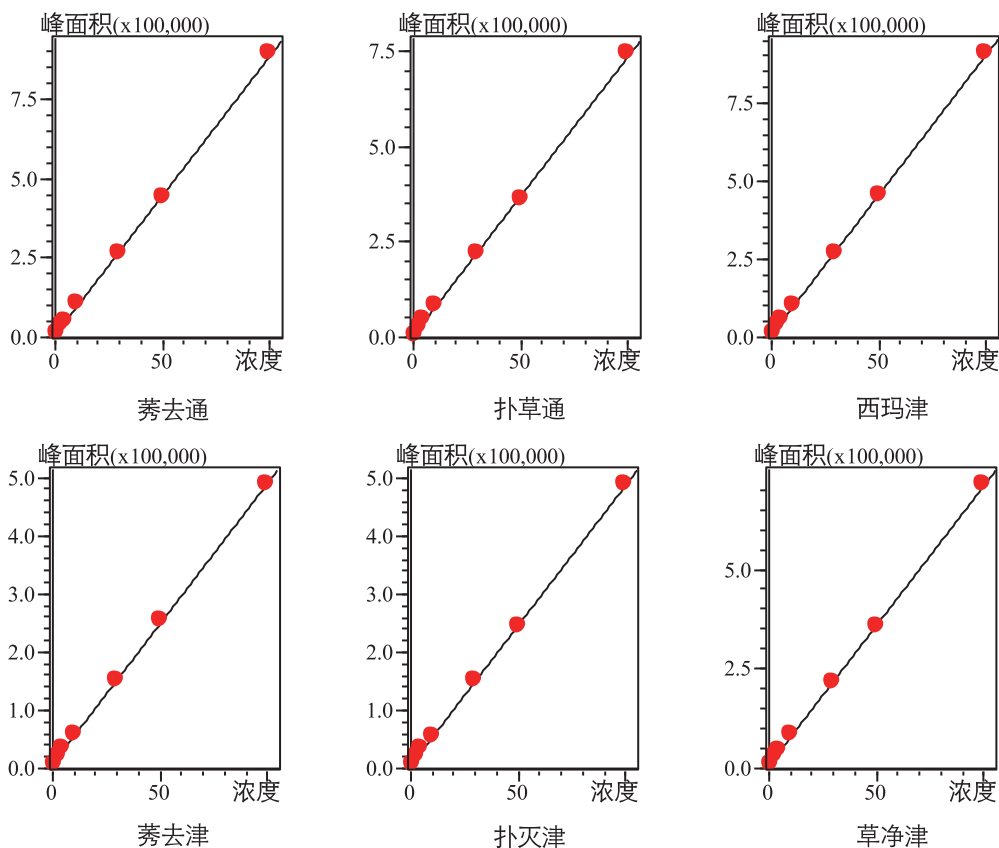


图3 11种三嗪类除草剂的质量色谱图(10 µg/L)

2.2 标准曲线

使用基质空白配制 11 种三嗪类除草剂混合标准系列，浓度分别为 1、3、5、10、30、50、100 µg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。各组分的标准曲线如图 4 所示，标准曲线的相关系数见表 2。



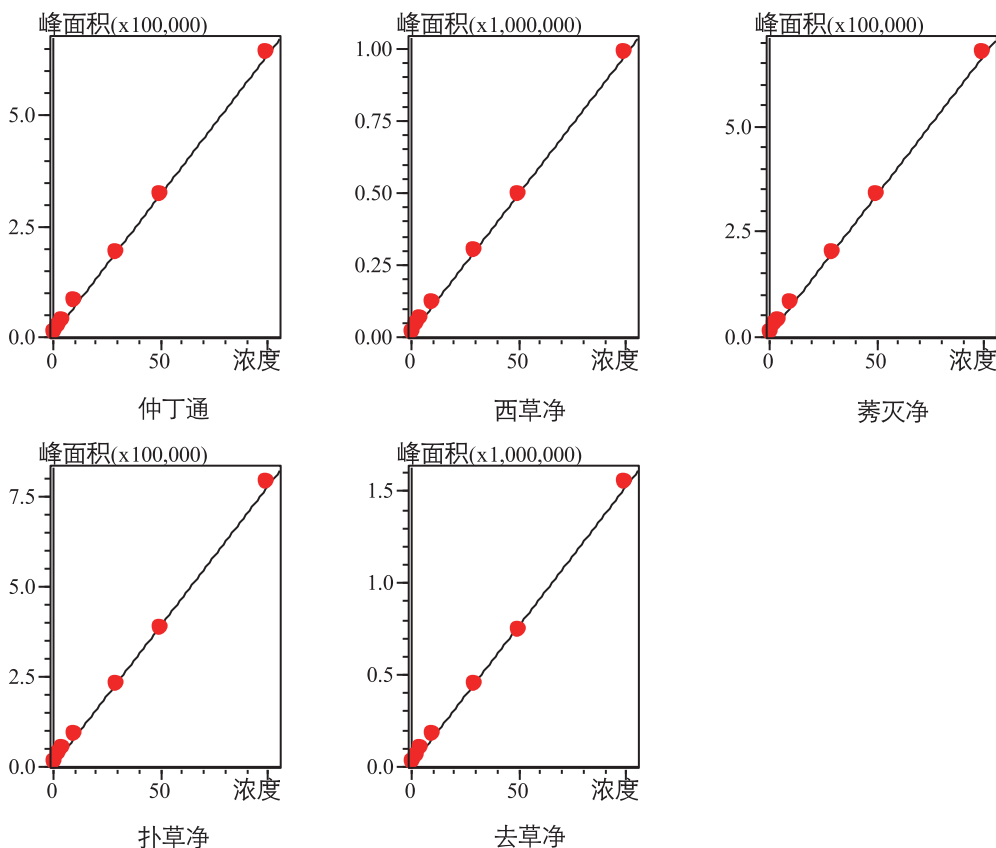


图4 11种三嗪类除草剂的标准曲线

2.3 重复性测试及检出限

对浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的 11 种三嗪类除草剂标准混合溶液，连续进样 5 次，考察重复性，测定结果见表 2。以浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的标样数据，按照 3 倍信噪比计算检出限，结果见表 2。

表2 各组分相关系数、检出限及峰面积重复性(n=5)

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD%(n=5)
1	莠去通	0.9997	0.67	4.07
2	扑草通	0.9996	0.32	2.25
3	西玛津	0.9999	0.39	2.49
4	莠去津	0.9997	0.17	3.35
5	扑灭津	0.9998	0.10	4.61
6	草净津	0.9999	0.38	2.77
7	仲丁通	0.9997	0.20	3.11
8	西草净	0.9998	0.11	2.98
9	莠灭净	0.9998	0.10	3.87
10	扑草净	0.9996	0.08	4.55
11	去草净	0.9996	0.05	3.16

2.4 加标回收率及样品测试

在土壤样品中分别加入 11 种三嗪类除草剂混合标准溶液，添加浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平行测试 3 次。按上述前处理进行加标回收率试验。样品加标回收率结果见表 3。对土壤样品进行分析，未检测出上述 11 种三嗪类除草剂。该样品检测结果见表 3。

表3 土壤样品测试结果及加标回收率 (%)

No.	化合物名称	检测结果($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率	RSD%(n=3)
1	莠去通	N.D.	103.3	6.31
2	扑草通	N.D.	112.7	7.27
3	西玛津	N.D.	99.0	5.92
4	莠去津	N.D.	89.2	4.04
5	扑灭津	N.D.	95.3	1.54
6	草净津	N.D.	96.7	2.35
7	仲丁通	N.D.	95.5	2.03
8	西草净	N.D.	96.4	2.94
9	莠灭净	N.D.	96.7	8.65
10	扑草净	N.D.	110.5	2.64
11	去草净	N.D.	102.5	2.90

N.D.表示未检出。

结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪分析土壤中 11 种三嗪类除草剂，方法操作简单，在 1-100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标样数据，按照 3 倍信噪比计算检出限，各组分方法检出限在 0.05~0.67 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围。对土壤样品进行了样品加标回收率测试，添加浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标回收率在 89.2~112.7% 之间。结果表明，该方法适用于土壤中 11 种三嗪类除草剂的测定。