

液质联用定量分析农药水 分散性粒剂中残留杂质

No.LCMS-011

摘要： 本文建立了使用岛津液质联用系统测定了农药样品中残留的三种杂质：噻吩磺隆（Thifensulfuron methyl）、甲磺隆（Metsulfuron methyl）和苯磺隆（Tribenuron methyl）。结果表明三个化合物的校准曲线线性良好，相关系数均在0.999以上。噻吩磺隆、甲磺隆和苯磺隆的定量限分别为4.06 $\mu\text{g/L}$ ，2.25 $\mu\text{g/L}$ 和3.15 $\mu\text{g/L}$ 。与液相色谱方法相比可以消除杂质对定量结果的干扰，选择性好，灵敏度高，可以得到可靠的定量结果。

关键词： LC-MS 液质联用 农药水分散性粒剂 噻吩磺隆 甲磺隆 苯磺隆

农药水分散性粒剂因其安全性好，对环境污染小，具有传统农药剂型的优点，被认为是农药剂型发展的一个重要方向。为了控制农药的质量标准，需要检测最终产品中杂质的含量。对于某型农药水分散粒剂，需要检测噻吩磺隆（Thifensulfuron methyl）、甲磺隆（Metsulfuron methyl）和苯磺隆（Tribenuron methyl）的含量。如果使用液相色谱方法的话，由于杂质种类较多，很难在液相中达到基线分离，因此无法准确定量。且这三种化合物由于沸点较高，无法用GCMS来检测。因此液质联用就成了这三种化合物定量检测的最佳选择。本文建立了这三种杂质的液质联用定量检测的方法，成功地检测出了水分散性粒剂农药中的杂质含量。

■ 仪器配置

LC-20AD_{XR} × 2（流动相输液泵），DGU-20A₃（在线脱气机），SIL-20AC_{XR}（自动进样器），CTO-20AC（柱温箱），CBM-20A（系统控制器），LCMS-2020（单四级杆质谱仪），LCMSsolution V5.1（色谱工作站）。

■ 分析条件

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS, 2.0 mm I.D. × 75 mm L., 2.2 μm

流动相：A = 0.5%乙酸的水溶液；B = 90%乙腈的水溶液；初始浓度A:B = 70:30

流速：0.4 mL/min

柱温：40 °C

进样量：2 μL

离子源：ESI+

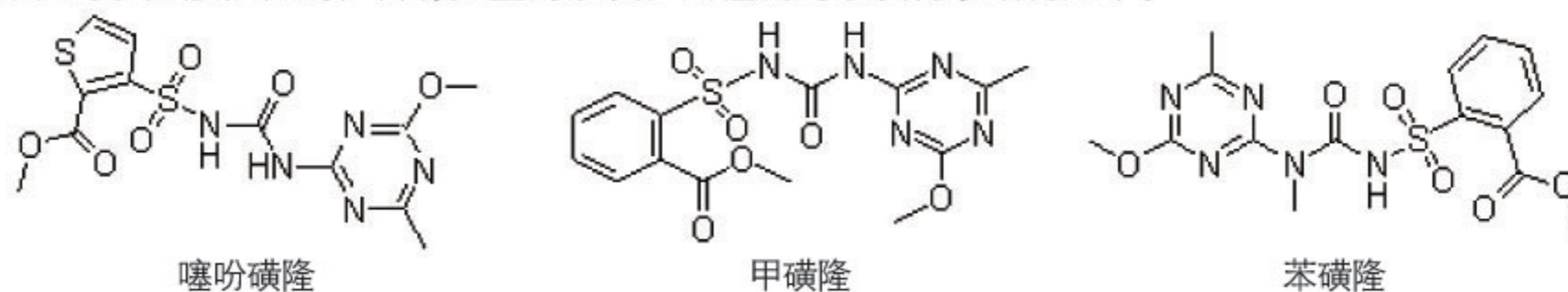
洗脱方式：梯度洗脱

Time(min)	Module	Action	Value(%)
3.00	Pumps	Pump B Conc.	80
3.10	Pumps	Pump B Conc.	100
6.00	Pumps	Pump B Conc.	100
6.10	Pumps	Pump B Conc.	30
10.00	Controller	Stop	

质谱条件：DL 250°C，Heat block 350°C，雾化气流速1.5 L/min，干燥气流速10 L/min，Event time 0.2 S，检测器电压1.05 kV。SCAN模式质谱采集范围m/z 150-600；SIM模式监测离子m/z 388, 382.05, 396.1。

样品信息与配制方法

样品为农药水分散性粒剂，含有少量的杂质。要检测的杂质化学结构如下：



杂质信息列表如下：

杂质编号	1	2	3
中文名	噻吩磺隆	甲磺隆	苯磺隆
英文名	Thifensulfuron methyl	Metsulfuron methyl	Tribenuron methyl
分子式	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$	$C_{15}H_{17}N_5O_6S$
分子量	387.38	381.36	395.39
离子种类	$[M+H]^+$	$[M+H]^+$	$[M+H]^+$
离子质核比	388.04	382.08	396.10

标样及样品配制方法如下：

用天平称取噻吩磺隆、甲磺隆和苯磺隆标样各10.0 mg，用乙腈溶解，定容到100mL，配成浓度为100mg/L的混标储备液。用乙腈:水= 27:73溶液稀释，分别配制成0.040, 0.100, 0.200, 0.500, 1.00, 2.00 mg/L的混标溶液。称量1g农药水分散性粒剂样品粉末，乙腈溶解，定容到25mL，超声20min。取1mL溶液，使用2.2 μ m的滤膜过滤后待测。

分析结果

1、标样SCAN模式下色谱图和质谱图

图1为10mg/L的三种农药混标的TIC图。

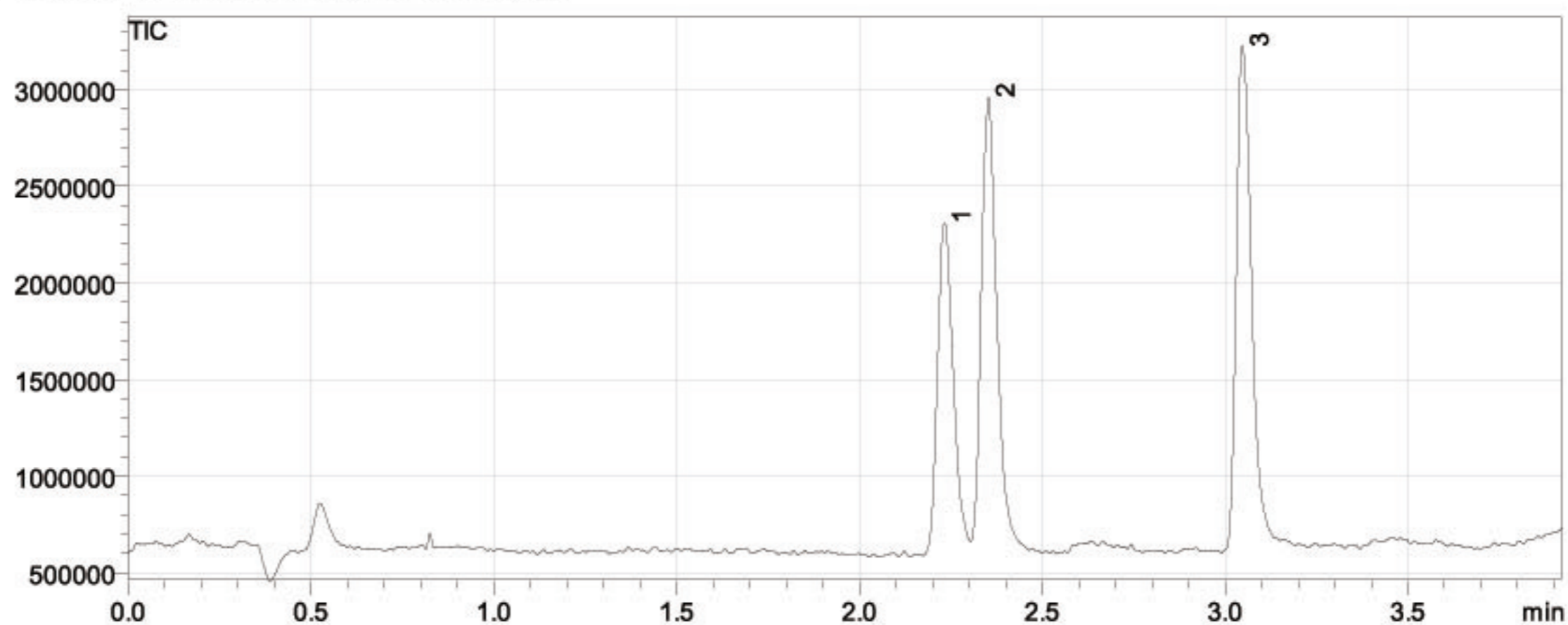


图1 三种农药混标的TIC图

图2到图4分别为三种农药的质谱图。

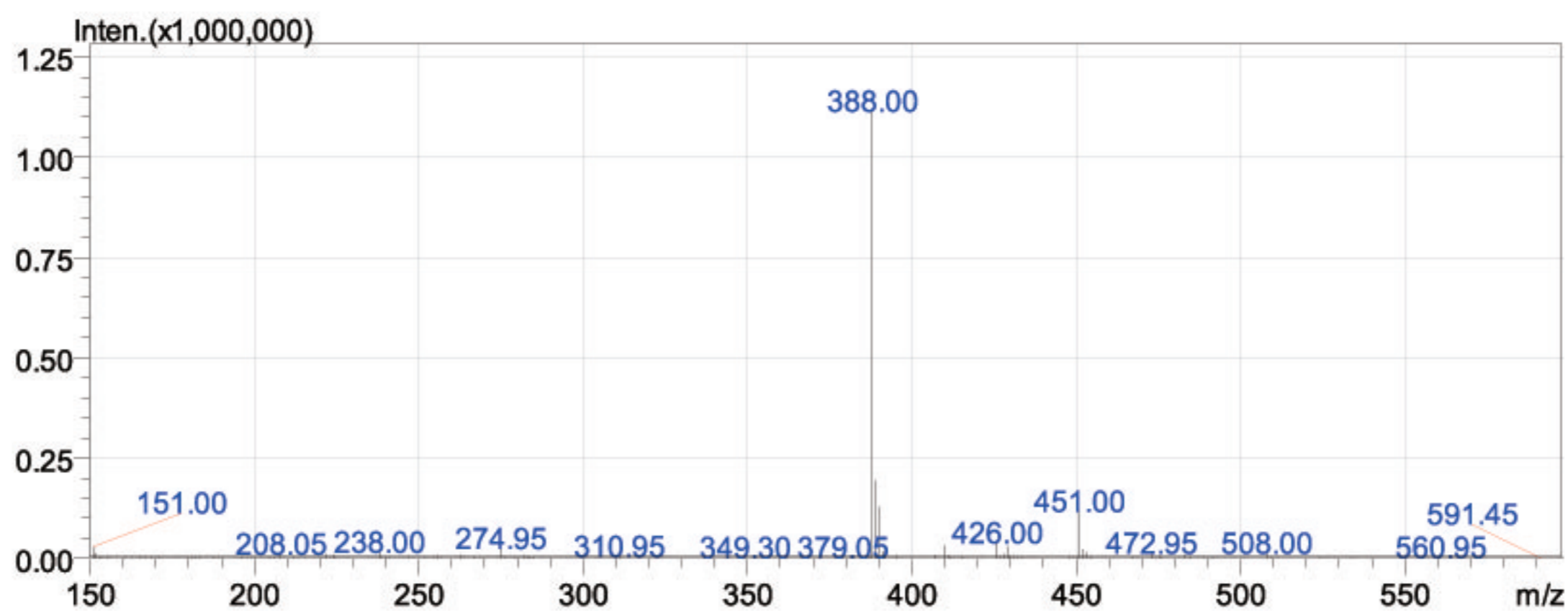


图2 噻吩磺隆的质谱图

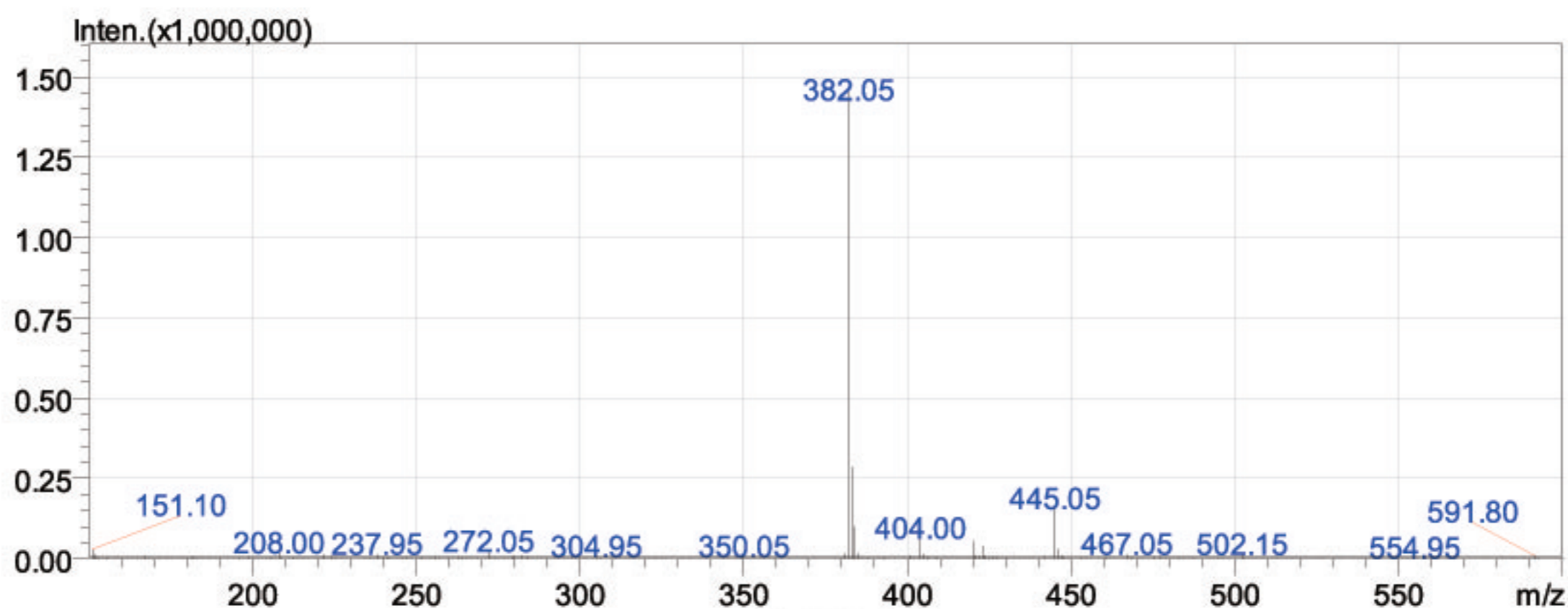


图3 甲磺隆的质谱图

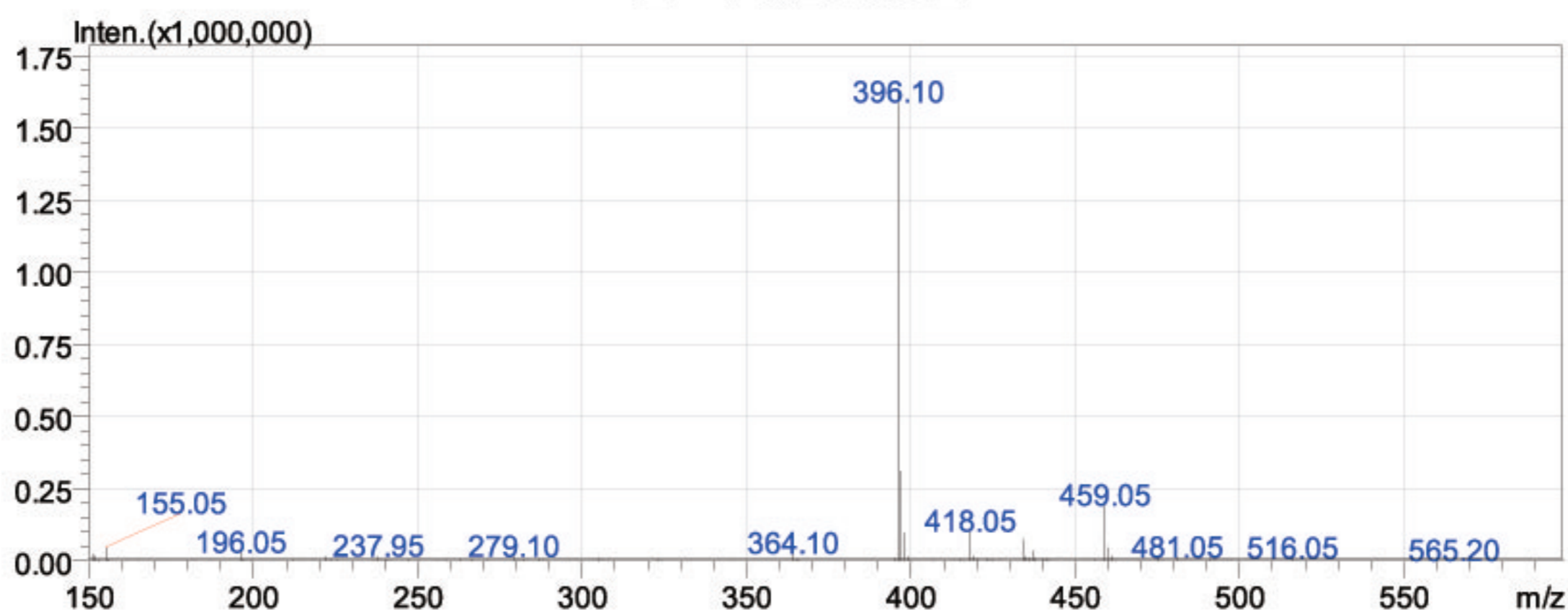


图4 苯磺隆的质谱图

以上质谱图结果表明质荷比与同位素丰度均与理论值吻合。

2、标样SIM模式下色谱图和校准曲线

用SIM模式对0.040, 0.100, 0.200, 0.500, 1.00, 2.00mg/L的混标分别进行数据采集。标样的典型SIM图谱如图5所示。校准曲线和各浓度级别峰面积如图6-8所示。

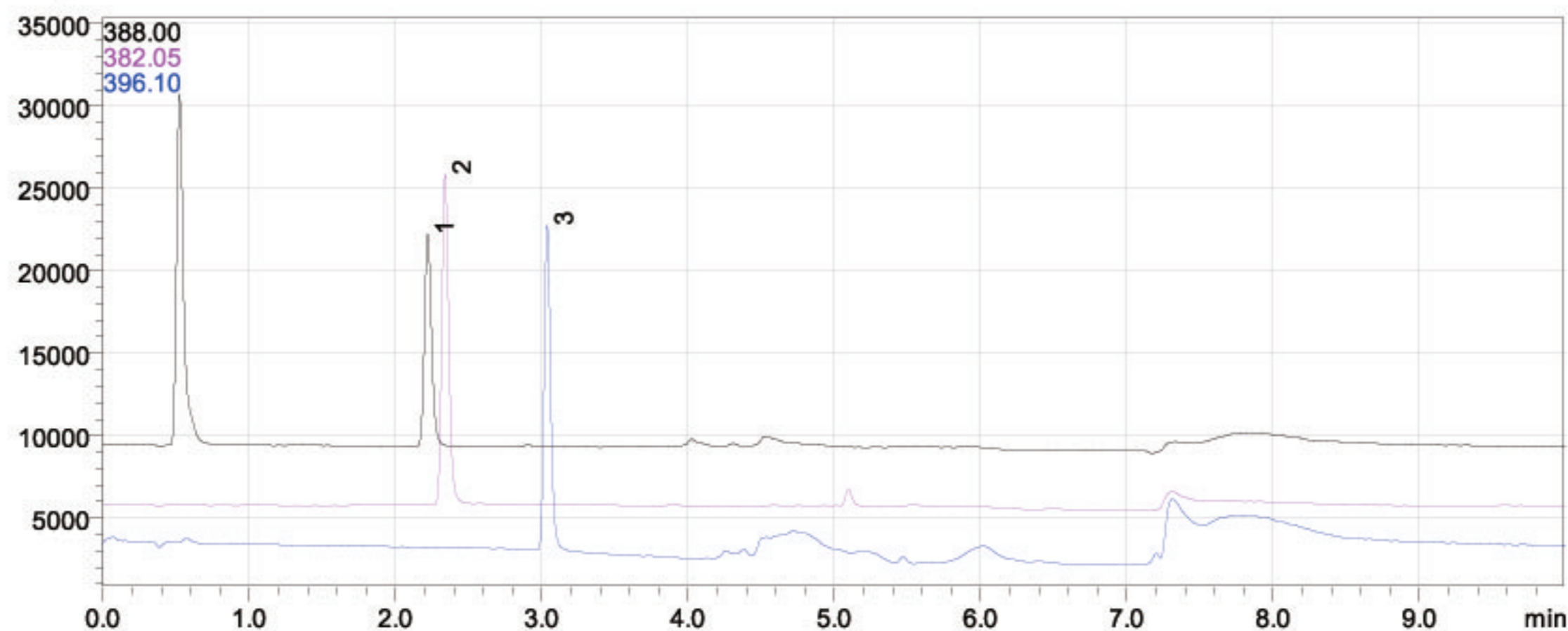
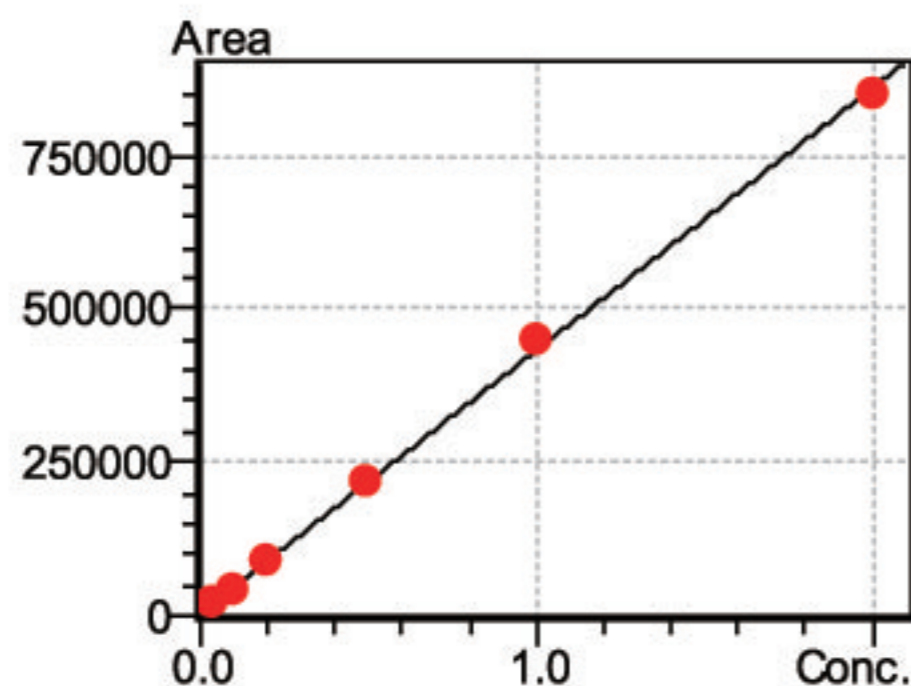


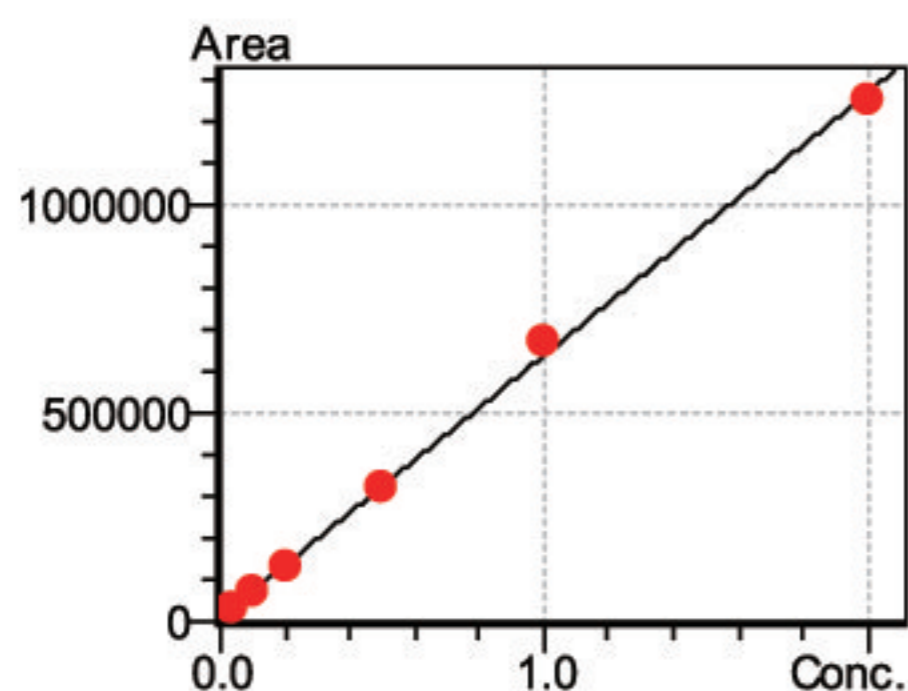
图5 0.100 mg/L混标的色谱图



Level	Conc. (mg/L)	Area
1	0.040	18235
2	0.100	43211
3	0.200	89236
4	0.500	219699
5	1.00	449185
6	2.00	851375

图6 噻吩磺隆的标准曲线和各浓度级别峰面积

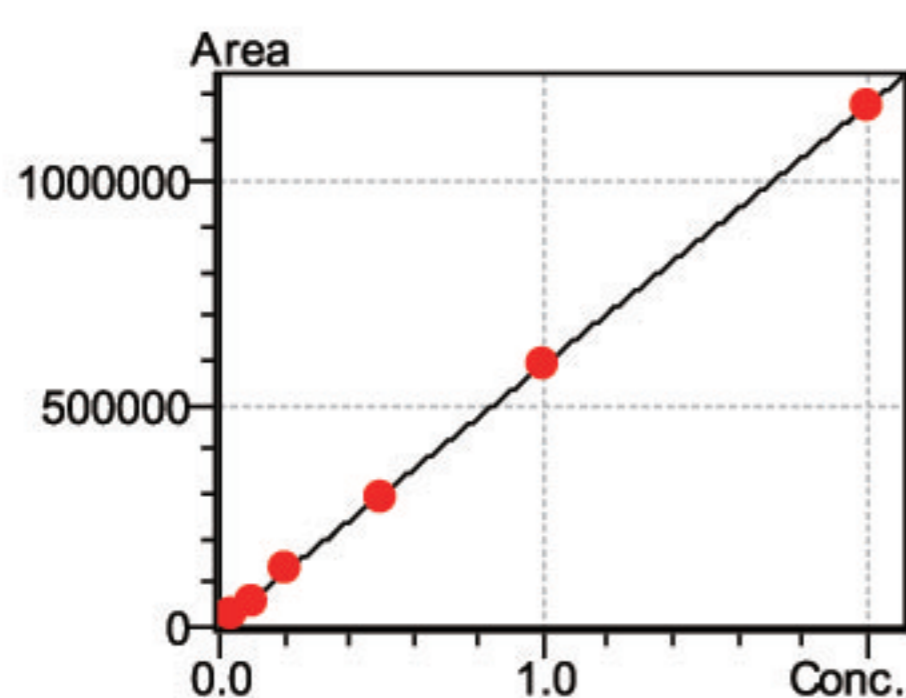
噻吩磺隆的标准曲线方程 $Y = (427314)X + (5009.44)$, $r = 0.9996$ 。



Level	Conc. (mg/L)	Area
1	0.040	27423
2	0.100	65530
3	0.200	133873
4	0.500	319012
5	1.00	671303
6	2.00	1250359

图7 甲磺隆的标准曲线和各浓度级别峰面积

甲磺隆的标准曲线 $Y = (628253)X + (9168.15)$, $r = 0.9993$ 。



Level	Conc. (mg/L)	Area
1	0.040	24670
2	0.100	60624
3	0.200	133866
4	0.500	292979
5	1.00	590001
6	2.00	1177229

图8 苯磺隆的标准曲线和各浓度级别峰面积

苯磺隆的标准曲线 $Y = (585786)X + (4991.92)$, $r = 0.9999$ 。

3、检测限和定量限

根据软件QA/QC功能, 计算出各浓度级别S/N和定量限如下:

ID	Compound Name	Level1 S/N	Level2 S/N	Level3 S/N	Level4 S/N	Level5 S/N	Level6 S/N	Quantitative Limit (mg/L)
1	Thifensulfuron-Methyl	141	311	627	1448	1921	3559	0.00406
2	Metsulfuron-Methyl	182	565	804	1978	6571	8636	0.00225
3	Tribenuron-Methyl	155	348	808	1330	3270	5828	0.00315

4、未知品测定结果

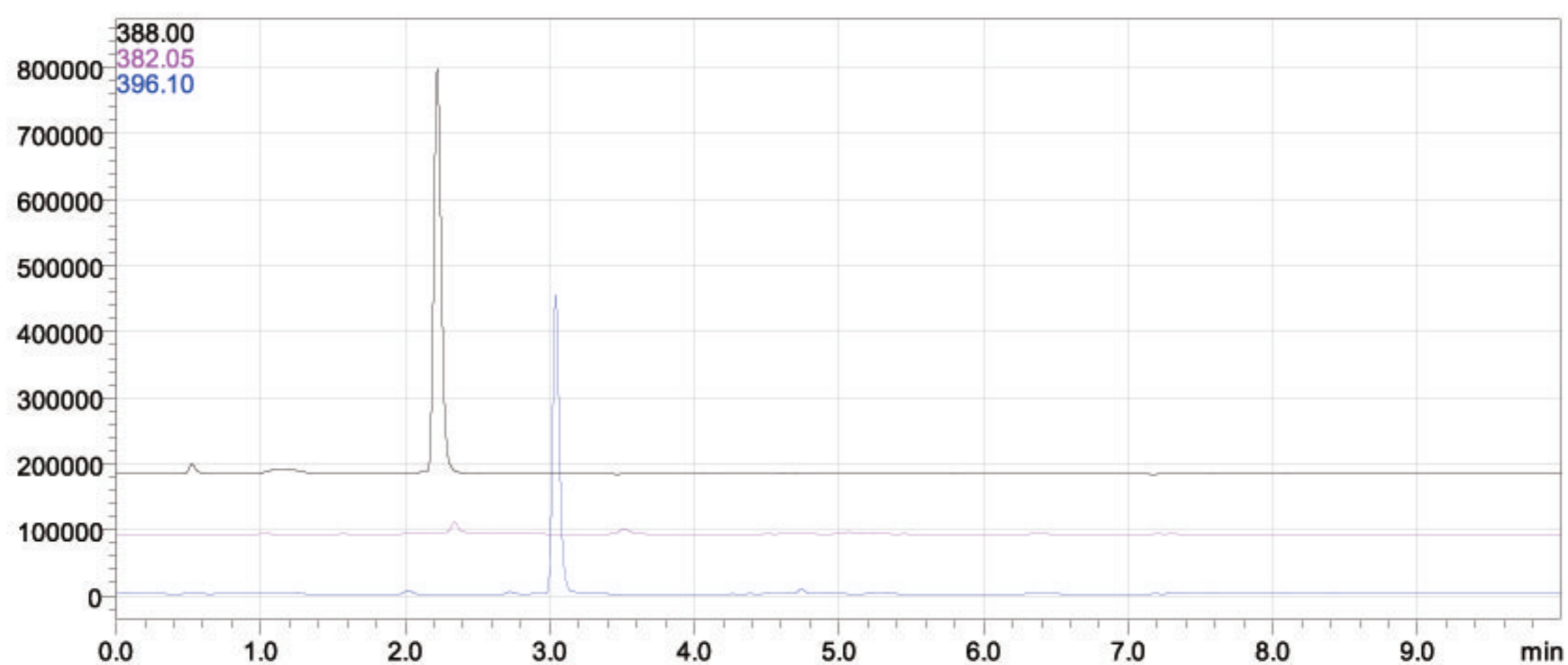


图9 样品5的SIM模式色谱图 (样品4, 样品6结果类似)

对3个未知样品定量分析结果如下：

样品 ID	噻吩磺隆(mg/L)	甲磺隆(mg/L)	苯磺隆(mg/L)
样品 4	5.23	0.068	2.58
样品 5	5.16	0.071	2.55
样品 6	5.42	0.073	2.50

■ 结论

使用岛津UFLCXR和LCMS-2020液质联用系统，可以对农药水分散粒剂中的杂质噻吩磺隆（Thifensulfuron methyl）、甲磺隆（Metsulfuron methyl）和苯磺隆（Tribenuron methyl）进行准确的定量分析。本文建立了这三种杂质的液质联用定量检测的方法，成功地检测出了水分散性粒剂农药中的这三种杂质的含量。岛津的液质联用系统具有分析速度快，灵敏度高的优点，是农药检测的得力工具。