

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定土壤中十二种磺酰脲类除草剂

LCMSMS-146

**摘要：** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定农田土壤中 12 种磺酰脲类除草剂的方法。样品经处理后，用超高效液相色谱 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用进行定量分析。使用外标法绘制 12 种磺酰脲类除草剂的校准曲线，线性范围宽，校准曲线的相关系数均在 0.999 以上。对 0.5 μg/L、5 μg/L 和 50 μg/L 混合标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.18 %~1.42 % 和 0.14 %~3.55 % 之间，系统精密度良好。

**关键词：** 三重四极杆质谱 土壤 磺酰脲 除草剂

磺酰脲类除草剂具有高效、低用量、低毒、高选择性和环境友好等特点，是目前全球主流的除草剂品种之一。磺酰脲类除草剂为弱酸性化合物，在土壤中的淋溶和降解速度受土壤 pH 值影响较大。淋溶性随着土壤 pH 值的增加而增加；在酸性土壤中，降解速度快，在碱性土壤中降解速度慢。大部分磺酰脲类除草剂的选择性强，对当季作物安全。有些磺酰脲类除草剂（如绿磺隆、甲磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆）属于长残效除草剂，在土壤中的持效期长，施用这些除草剂后，在下茬种植敏感

作物，将会发生药害。由于磺酰脲类除草剂的作用位点单一，杂草对它们产生抗药性的速度快。

高效液相色谱 - 串联质谱联用技术是近些年来发展很快的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的磺酰脲除草剂类残留具有很强的定性能力，准确度高，是目前痕量残留分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 串联三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定土壤中的磺酰脲类除草剂的方法。

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD×2 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutionsVer. 5.53 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

流动相：A 相 -0.1 % 甲酸水溶液；B 相 - 乙腈

总流速：0.3 mL/min

色谱柱：Shim-pack XR-ODSIII ( 2.0 mm I.D.×75 mm L., 1.6 μm )

进样体积：4 μL

柱温：45°C

洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 25 %，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
1.50	Pumps	Pump B Conc.	80
2.80	Pumps	Pump B Conc.	80
2.81	Pumps	Pump B Conc.	25
5.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器：LCMS-8040

离子源：ESI，正离子模式

加热模块温度：400°C

DL 温度：250°C

雾化气流速：3.0 L/min

干燥气流速：15 L/min

离子源电压：4.0 kV

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：20 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表 2 磺酰脲类 MRM 优化参数

名称	CAS#	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
噻吩磺隆	79277-27-3	388.00	167.05*	-14.0	-16.0	-30.0
			205.00	-14.0	-25.0	-21.0
醚磺隆	94593-91-6	414.10	183.10*	-20.0	-17.0	-18.0
			157.05	-20.0	-20.0	-30.0
甲磺隆	74223-64-6	382.05	167.20*	-18.0	-17.0	-30.0
			199.05	-18.0	-21.0	-21.0
醚苯磺隆	82097-50-5	402.15	141.20*	-11.0	-21.0	-26.0
			167.15	-11.0	-18.0	-30.0
氯磺隆	64902-72-3	358.10	141.10*	-25.0	-17.0	-27.0
			167.10	-25.0	-20.0	-30.0
胺苯磺隆	97780-06-8	411.05	196.20*	-15.0	-15.0	-21.0
			168.20	-15.0	-29.0	-30.0
四唑啉磺隆	120162-55-2	425.20	182.10*	-15.0	-16.0	-18.0
			156.10	-15.0	-29.0	-28.0
磺酰磺隆	141776-32-1	471.05	211.25*	-13.0	-16.0	-23.0
			261.15	-13.0	-17.0	-28.0
苄啉磺隆	83055-99-6	411.10	149.10*	-11.0	-22.0	-28.0
			182.15	-11.0	-21.0	-19.0
碘甲磺隆	185119-76-0	508.00	167.10*	-26.0	-22.0	-30.0
			141.10	-26.0	-23.0	-27.0
吡啉磺隆	93697-74-6	415.10	182.10*	-20.0	-20.0	-19.0
			139.10	-20.0	-45.0	-26.0
乙氧啉磺隆	126801-58-9	399.15	261.15*	-14.0	-14.0	-28.0
			218.10	-14.0	-25.0	-22.0

注：\*表示定量离子

### 1.3 标准品溶液的配制

标准工作溶液配制: 称取适量的 12 种磺酰胺类标准储备液, 用乙腈稀释配制浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准工作。分别吸取 12 种磺酰胺类标准储备液, 用土壤空白基质溶液稀释配制浓度为 0.5, 1, 2, 5, 10, 50, 100  $\mu\text{g/L}$  系列浓度混合标准品曲线。

### 1.4 样品前处理方法

取代表性试样 500 g, 过 0.425 mm 样品筛。取 5 g 试样于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 乙腈震荡提取 20 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液转入 150 mL 分液漏斗中。重复一次上述过程, 合并提取液。在分液漏斗中加入 30 mL 乙腈饱和正己烷, 振摇 2 min, 静置分层, 弃去正己烷。乙腈转移至梨形瓶中 40 $^{\circ}\text{C}$  旋蒸至干, 用 5 mL 二氯甲烷复溶。

将提取液转移至氟罗里硅土 SPE 柱上, 用 10 mL 二氯甲烷 - 丙酮 - 甲醇 (7.5+2+0.5) 淋洗 SPE 柱并弃去淋洗液, 再用 20 mL 二氯甲烷 - 甲醇 (1+1) 洗脱 SPE 柱, 收集洗脱液于梨形瓶中, 40 $^{\circ}\text{C}$  旋蒸至干。用 1 mL 流动相初始比例溶液溶解定容。过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 上机测试。

## 结果讨论

### 2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

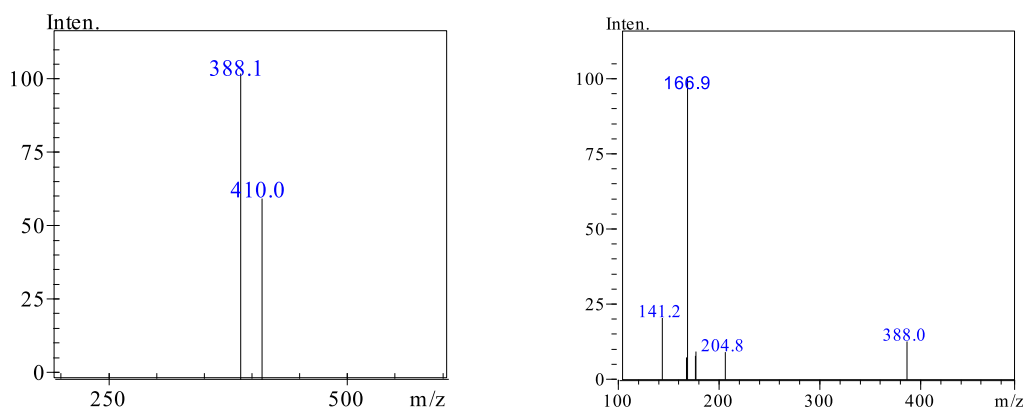


图1 噻吩磺隆一级质谱图 (左) 和产物离子质谱图 (右) (-20 V)

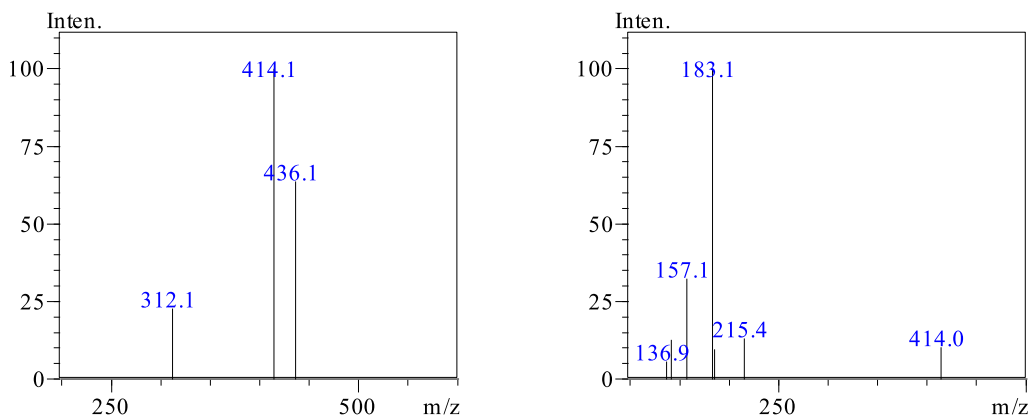


图2 噻磺隆一级质谱图 (左) 和产物离子质谱图 (右) (-18V)

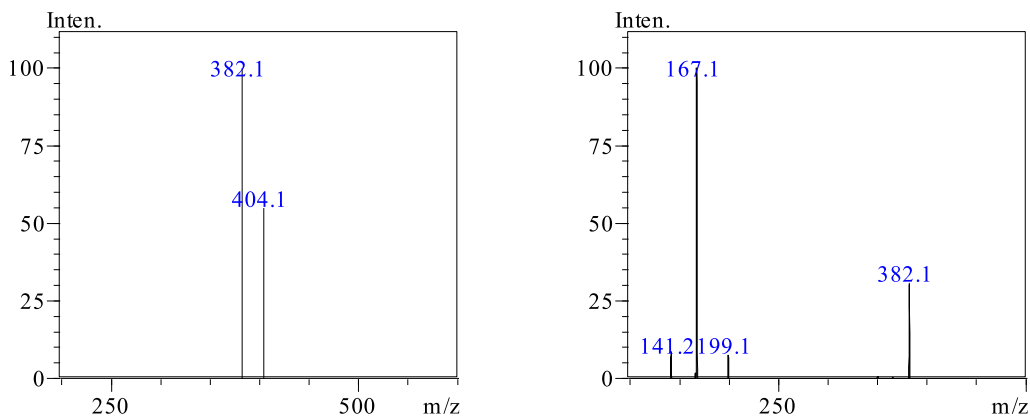


图3 甲磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-13V)

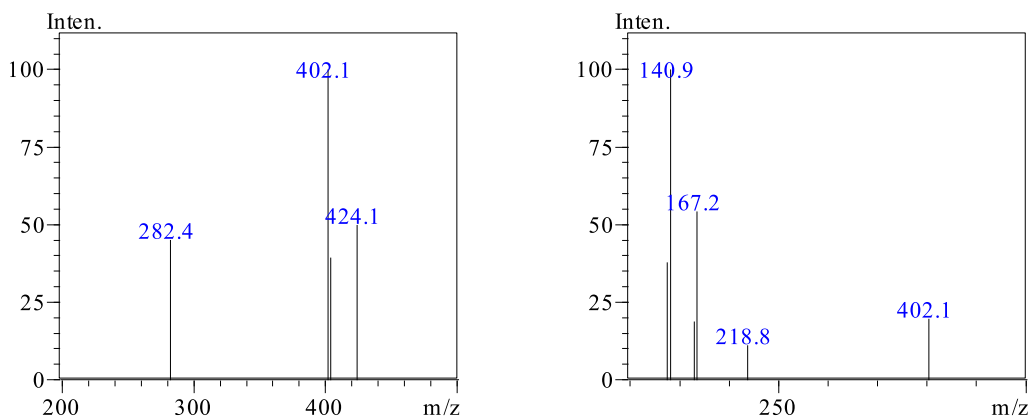


图4 醚苯磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-18V)

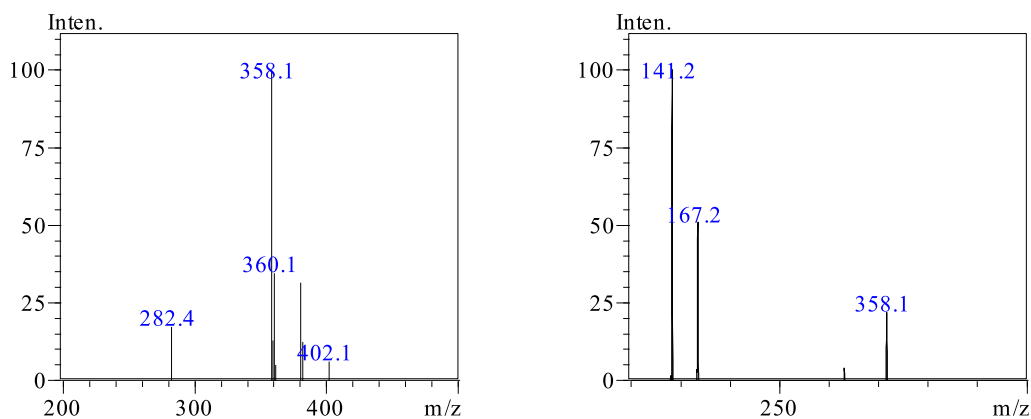


图5 氯磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15V)

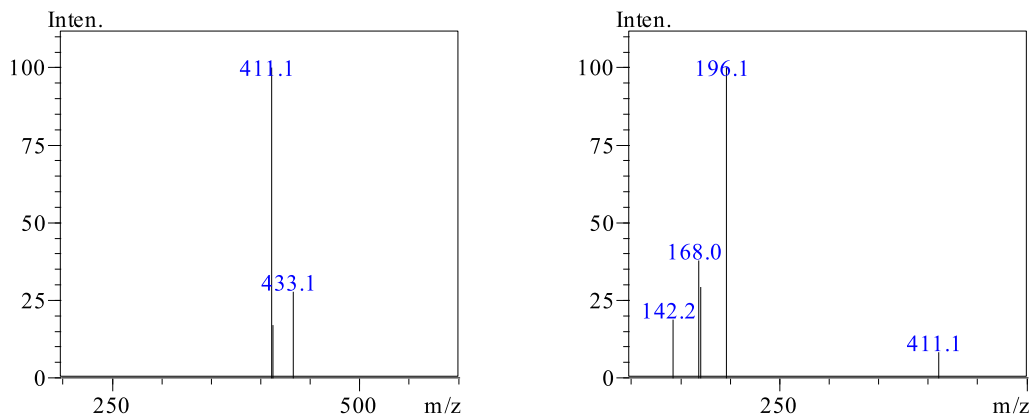


图6 胺苯磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-20V)

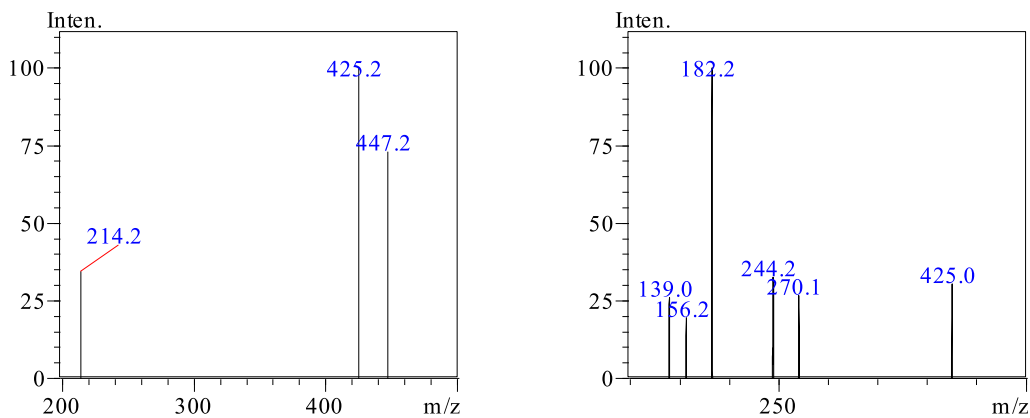


图7 四唑嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-18 V)

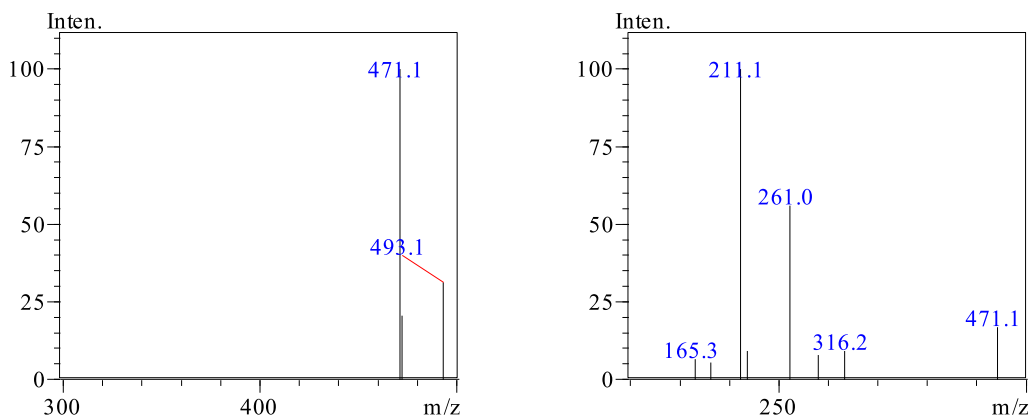


图8 磺酰磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15V)

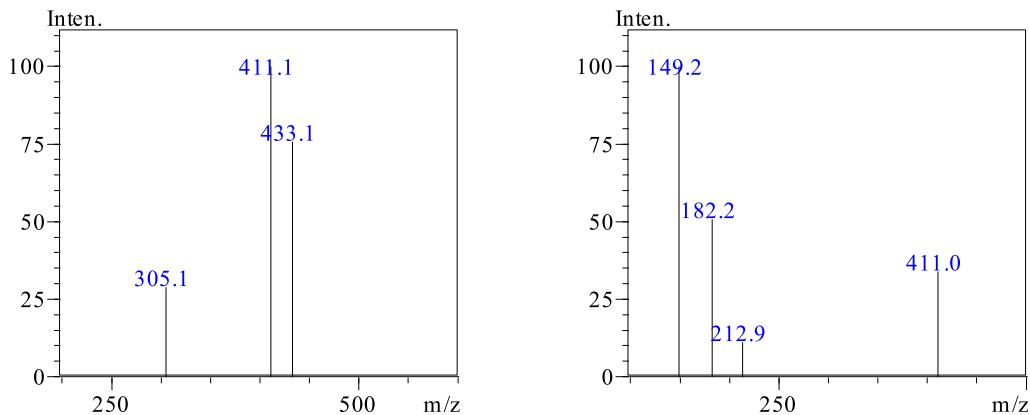


图9 苯嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15V)

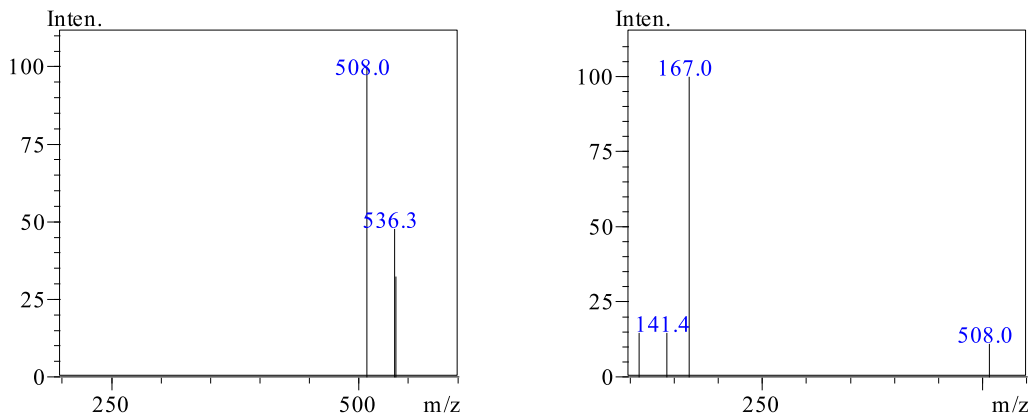


图10 碘甲磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-20 V)

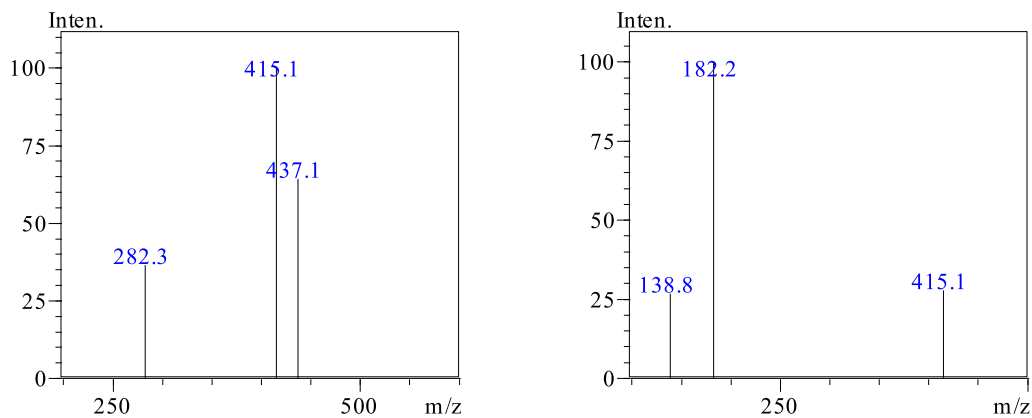


图11 吡嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-15 V)

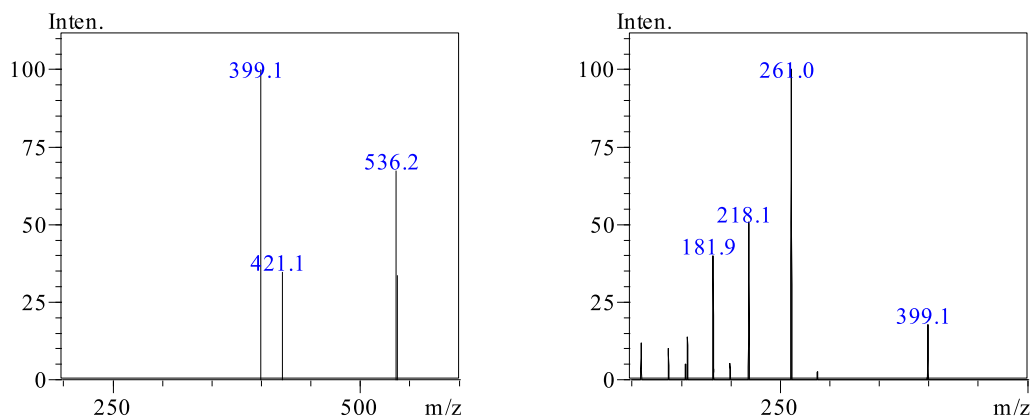


图12 乙氧嘧磺隆一级质谱图（左）和产物离子质谱图（右）(-18 V)

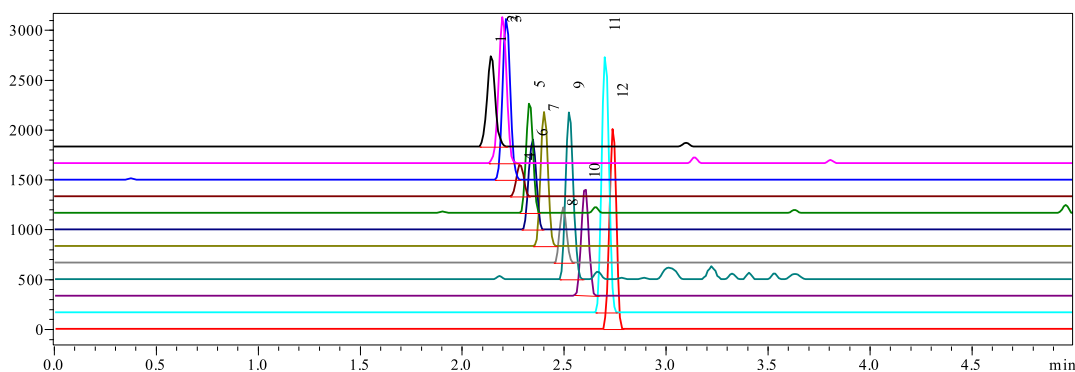


图 13 12 种磺酰胺类标准品的 MRM 色谱图(0.5 µg/L)

(1,噻吩磺隆; 2, 醚磺隆; 3, 甲磺隆; 4, 醚苯磺隆; 5, 氯磺隆; 6, 胺苯磺隆; 7, 四唑嘧磺隆; 8, 磺酰磺隆;  
9, 苄嘧磺隆; 10, 碘甲磺隆; 11, 吡嘧磺隆; 12, 乙氧嘧磺隆)

### 2.3 线性范围

将 0.5,1,2,5,10, 50,100 µg/L 系列浓度磺酰胺类混合标准品按 1.2 中的分析条件进行测定, 外标法定量。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如图 14 所示, 由于篇幅有限, 只给出噻吩磺隆和醚磺隆校准曲线; 12 种磺酰胺类除草剂的校准曲线线性关系良好, 各个浓度的的标准回读值均在 87%~116% 之间, 线性方程及相关系数见表 3。

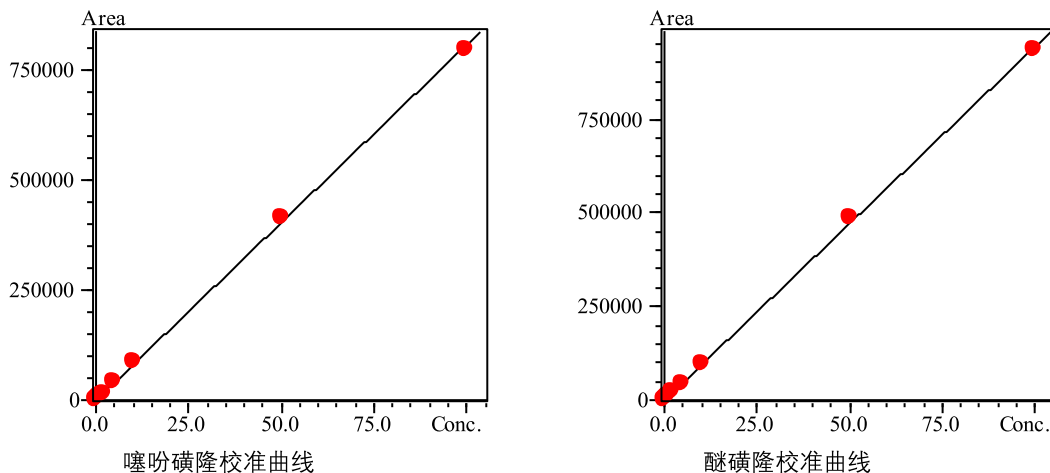


图 14 磺酰胺类除草剂校准曲线

表 3 校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	线性范围 (μg/L)	相关系数 r
1	噻吩磺隆	$Y = (8004)X + (2027.4)$	0.5~100	0.9997
2	醚磺隆	$Y = (9289)X + (968.3)$	0.5~100	0.9998
3	甲磺隆	$Y = (10545)X + (-2010.4)$	0.5~100	0.9999
4	醚苯磺隆	$Y = (3208)X + (940.1)$	0.5~100	0.9992
5	氯磺隆	$Y = (6173)X + (-29.7)$	0.5~100	0.9998
6	胺苯磺隆	$Y = (10591)X + (-5246.9)$	0.5~100	0.9996
7	四唑嘧磺隆	$Y = (8703)X + (3344.0)$	0.5~100	0.9999
8	磺酰磺隆	$Y = (2569)X + (291.7)$	0.5~100	0.9994
9	苄嘧磺隆	$Y = (12368)X + (-2926.0)$	0.5~100	0.9999
10	碘甲磺隆	$Y = (8750)X + (3573.4)$	0.5~100	0.9999
11	吡嘧磺隆	$Y = (21515)X + (7769.0)$	0.5~100	0.9990
12	乙氧嘧磺隆	$Y = (1833)X + (261.6)$	0.5~100	0.9998

#### 2.4 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04 %~0.37 % 和 0.97 %~4.73 % 之间，仪器精密度良好。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (0.5μg/L)		RSD% (5μg/L)		RSD% 50 (μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
噻吩磺隆	0.32	1.37	1.42	1.86	0.57	2.81
醚磺隆	0.64	1.30	0.86	1.40	0.53	1.65
甲磺隆	0.62	1.93	1.36	2.13	0.53	3.36
醚苯磺隆	0.52	2.59	0.57	1.40	0.46	3.55
氯磺隆	0.41	2.95	0.43	1.55	0.43	2.87
胺苯磺隆	0.45	2.46	0.68	1.23	0.41	2.75

四唑嘧磺隆	0.34	2.22	0.77	1.24	0.38	2.37
磺酰磺隆	0.44	3.38	0.38	1.65	0.34	3.29
苄嘧磺隆	0.38	2.99	0.31	1.08	0.31	2.48
碘甲磺隆	0.28	3.22	0.68	1.83	0.20	2.85
吡嘧磺隆	0.25	3.00	0.43	1.41	0.18	2.50
乙氧嘧磺隆	0.25	0.14	0.59	1.34	0.19	1.07

## 2.5 灵敏度实验

为了考察仪器灵敏度，采用土壤空白基质溶液配制浓度为 0.5 μg/L 测试样品 7 份，平行进样 7 次分析结果。由 7 次进样测定的标准偏差 (S) 计算出检测限和最低定量浓度，此时检出限 MDL=3.14×S，定量下限 LOQ=4×MDL。测定结果如表 4 所示。

表 4 12 种磺酰胺类除草剂的检出限和定量限

名称	标准偏差(S)	检出限(μg/L)	定量限(μg/L)
噻吩磺隆	0.006	0.019	0.075
醚磺隆	0.005	0.016	0.063
甲磺隆	0.007	0.022	0.088
醚苯磺隆	0.019	0.060	0.239
氯磺隆	0.018	0.057	0.226
胺苯磺隆	0.009	0.028	0.113
四唑嘧磺隆	0.027	0.085	0.339
磺酰磺隆	0.014	0.044	0.176
苄嘧磺隆	0.010	0.031	0.126
碘甲磺隆	0.011	0.035	0.138
吡嘧磺隆	0.013	0.041	0.163
乙氧嘧磺隆	0.001	0.003	0.013

## 2.6 实际样品检测结果

以农田土壤作为检测样品，按照 1.4 样品前处理方法制备样品，检测 12 种磺酰胺类除草剂，检测结果该农田土壤样品中未检出 12 种磺酰胺类除草剂残留，如图 15 所示。土壤样品加标 0.5 μg/L 浓度的 12 中磺酰胺类除草剂后，经过全程前处理后，上机检测得到色谱图如图 16 所示。农田样品加标回收率情况如表 5 所示。

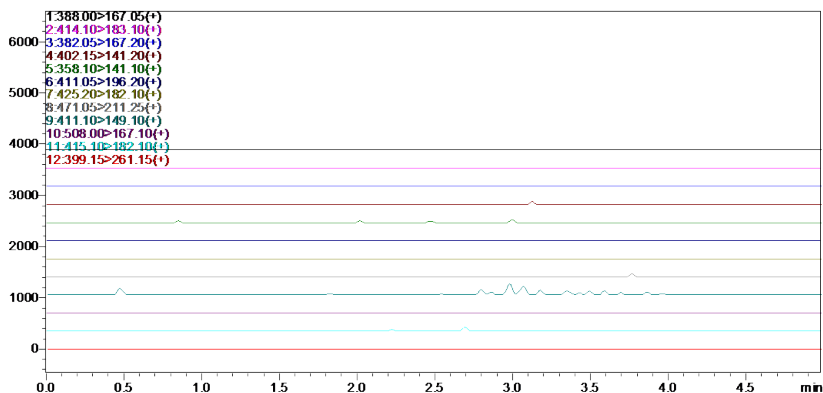


图 15 农田土壤中 12 种磺酰胺类的检测色谱图

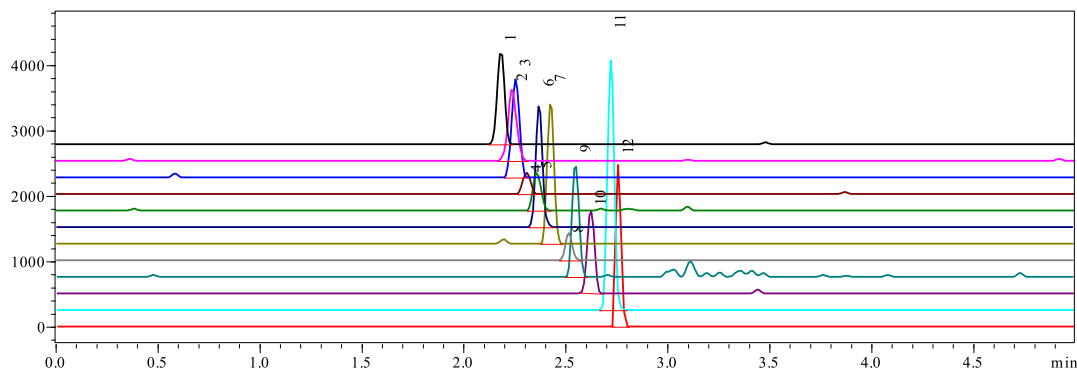


图 16 农田土壤中12 中磺酰胺类加标 0.5 $\mu\text{g/L}$  浓度色谱图

(1, 噻吩磺隆; 2, 醚磺隆; 3, 甲磺隆; 4, 醚苯磺隆; 5, 氯磺隆; 6, 胺苯磺隆; 7, 四唑啉磺隆; 8, 磺酰磺隆;  
9, 苄啉磺隆; 10, 碘甲磺隆; 11, 吡啉磺隆; 12, 乙氧啉磺隆)

表 5 农田土壤中 12 中磺酰胺类物质加标回收率

名称	加标量(0.5 $\mu\text{g/L}$ )	检出量( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
噻吩磺隆	0.5	0.412	82.40
醚磺隆	0.5	0.450	90.00
甲磺隆	0.5	0.573	114.60
醚苯磺隆	0.5	0.618	123.60
氯磺隆	0.5	0.641	128.20
胺苯磺隆	0.5	0.408	81.60
四唑啉磺隆	0.5	0.632	126.40
磺酰磺隆	0.5	0.331	66.20
苄啉磺隆	0.5	0.539	107.8
碘甲磺隆	0.5	0.480	96.00
吡啉磺隆	0.5	0.444	88.80
乙氧啉磺隆	0.5	0.511	102.20

## 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定农田土壤中 12 种磺酰胺类除草剂的方法。该方法在分析速度快, 且线性范围宽, 校准曲线的相关系数良好。对 0.5  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$  混合基质标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.18 %~1.42 % 和 0.14 %~3.55 % 之间, 系统精密度良好。该方法具有分析速度快、灵敏高、重复性好的特点, 适合农田土壤中 12 种磺酰胺类除草剂的检测。

附录:

名称	英文名称	CAS#	前体离子	产物离子
噻吩磺隆	thifensulfuron	79277-27-3	388.00	167.05* 205.00
醚磺隆	cinosulfuron	94593-91-6	414.10	183.10* 157.05
甲磺隆	metsulfuron -methyl	74223-64-6	382.05	167.20* 199.05
醚苯磺隆	triasulfuron	82097-50-5	402.15	141.20* 167.15
氯磺隆	chlorsulfuron	64902-72-3	358.10	141.10* 167.10
胺苯磺隆	ethametsulfuron -methyl	97780-06-8	411.05	196.20* 168.20
四唑啉磺隆	Azimsulfuron	120162-55-2	425.20	182.10* 156.10
磺酰磺隆	sulfosulfuron	141776-32-1	471.05	211.25* 261.15
苄啉磺隆	bensulfuron methyl	83055-99-6	411.10	149.10* 182.15
碘甲磺隆	lodosulfuron methyl	185119-76-0	508.00	167.10* 141.10
吡啉磺隆	pyrazosulfuron -ethyl	93697-74-6	415.10	182.10* 139.10
乙氧啉磺隆	ethoxysulfuron	126801-58-9	399.15	261.15* 218.10

注: \*表示定量离子