

# LC-MS/MS 测定土壤中 12 种除草剂残留量

## LCMSMS-752

**摘要：** 本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了土壤中 12 种除草剂同时测定的方法。实验结果表明，在 1.0-100 ng/mL 浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数在 0.9982-0.9999 之间，曲线各浓度点准确度在 91.9%-109.6% 之间。5.0 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.07%-0.13% 和 1.97%-3.85% 之间。5.0、20 和 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  三个不同浓度加标回收率在 75.3%-93.0% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.6%-4.6% 之间。该方法简单，稳定，准确，供相关人员参考。

**关键词：** 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 土壤 除草剂

### 技术特点：

- ❖ 不仅满足 DB 37/T 4481.2-2021 要求，而且可以同时检测土壤中 12 种除草剂。
- ❖ 使用 HLB 固相萃取柱净化，有效去除复杂基质干扰。

土壤环境，直接关系到农产品质量和人民群众身体健康。土壤污染问题与大气、水污染问题同样受到国家关注，土壤污染防治作为重大环境保护和民生工程，已经纳入国家环境治理体系。2019 年 1 月 1 日开始施行的《中华人民共和国土壤污染防治法》规定，国务院农业农村、林业草原主管部门应当制定规划，完善相关标准和措施，加强农用地农药、化肥使用指导和总量控制。国务院农业农村主管部门应当加强农药登记，组织开展农药对土壤环境影响的安全性评价。

农药主要分为除草剂、杀虫剂和杀菌剂这三类，其中除草剂占全球产量的比例最高，是现代农业生产中用量最多的一类农药。根据化学结构分类，除草剂

分为无机化合物除草剂和有机化合物除草剂，其中有机合成除草剂种类多，生产量大，应用最广泛。有机合成除草剂主要包括三嗪类、酰胺类、二硝基苯胺类、磺酰胺类，苯氧羧酸类等。除草剂在人类的农业生产活动中发挥了无可替代作用，但大量、长期使用会使其在土壤中残留，并通过土壤、水和空气等介质迁移扩散，对生态系统和人类健康构成潜在威胁。

现阶段，土壤中除草剂检测缺少相应的检测方法和标准。本文参考 DB37/T 4481.2-2021，采用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪，建立了土壤中 12 种除草剂同时测定的方法，该方法简单，稳定，灵敏度高，抗假阳性能力强，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-405
输液泵：	LC-40B X3	自动进样器：	SIL-40C X3
柱温：	CTO-40S	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 6.108
质谱检测器：	LCMS-8060NX		

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：	Shim-pack Velox C18 (100 mm $\times$ 2.1 mm I.D., 2.7 $\mu\text{m}$ ), P/N:227-32009-03, 岛津 (上海) 实验器材有限公司		
流动相：	A 相 - 0.01 % 甲酸水溶液 (含 2 mmol/L 甲酸铵) ; B 相 - 甲醇		
流速：	0.3 mL/min	进样体积：	1 $\mu\text{L}$
柱温：	40 $^{\circ}\text{C}$	进样器温度：	15 $^{\circ}\text{C}$
洗脱方式：	梯度洗脱，B 相初始浓度为 30%，时间程序见表 1。		

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4.00	Pumps	Pump B Conc.	95
6.00	Pumps	Pump B Conc.	95
6.10	Pumps	Pump B Conc.	30
10.00	Controller	Stop	

## 质谱条件：

离子源：IonFocus (+/-)	D L 温度：180°C
接口电压：+/-1 kV	加热模块温度：400°C
聚焦电压：+/-2 kV	接口温度：300°C
雾化气流速：3.0 L/min	碰撞气：氩气
加热气流速：10.0 L/min	扫描模式：多反应监测 (MRM)
干燥气流速：10.0 L/min	MRM 参数 见表 2

表 2 MRM 参数

序号	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE	Q3 Pre Bias(V)
1	2, 4 滴	94-75-7	218.9	161.0*	16.0	15.0	16.0
				125.0	11.0	28.0	11.0
2	噻草酮	21087-64-9	215.1	187.1*	-11.0	-16.0	-13.0
				84.1	-11.0	-21.0	-17.0
3	西玛津	122-34-9	202.1	132.0*	-10.0	-19.0	-14.0
				124.1	-10.0	-17.0	-13.0
4	莠去津	1912-24-9	216.1	174.1*	-11.0	-16.0	-18.0
				96.1	-11.0	-23.0	-20.0
5	特丁津	5915-41-3	230.1	174.1*	-11.0	-16.0	-19.0
				104.0	-16.0	-31.0	-11.0
6	敌草胺	15299-99-7	272.2	129.2*	-13.0	-15.0	-14.0
				171.1	-13.0	-18.0	-18.0
7	乙草胺	34256-82-1	270.1	224.1*	-13.0	-11.0	-11.0
				148.2	-13.0	-19.0	-16.0
8	精异丙甲草胺	178961-20-1	284.1	252.1*	-14.0	-15.0	-18.0
				176.2	-14.0	-24.0	-19.0
9	丙草胺	51218-49-6	312.2	252.2*	-15.0	-15.0	-27.0
				176.2	-15.0	-28.0	-19.0
10	丁草胺	23184-66-9	312.2	238.1	-15.0	-11.0	-17.0
				162.0	-15.0	-20.0	-17.0
11	甲草胺	15972-60-8	270.1	238.1*	-13.0	-10.0	-17.0
				162.2	-13.0	-19.0	-17.0
12	二甲戊灵	40487-42-1	282.2	212.1*	-14.0	-10.0	-15.0
				194.0	-14.0	-16.0	-20.0

注：\* 表示定量离子

### 1.3 标准品及样品制备

混合标准储备液：准确称取各标准物质适量，用甲醇定容至 10 mL 容量瓶中，制得 10 mg/L 标准储备液。  
-20°C 避光保存。

校准工作曲线：准确量取适量混合标准储备液，用甲醇配制 1.0、5.0、10、20、50、100 ng/mL 标准系列工作溶液。空白基质溶液氮气吹干，加入 1 mL 上述混合标准工作溶液复溶，过滤膜配制成系列基质混合标准工作溶液。

样品制备：称取 10 g 试样（精确至 0.01 g）于 100 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 水和 10 mL 乙腈，漩涡混匀器振荡 10 min，加入 5 g 氯化钠，振荡 1 min，3000 r/min 离心 5 min。取 3.0 mL 上清液直接上样 HLB 固相萃取柱。吸取 1.0 mL 滤液过 0.22 μm 滤膜后上机。

## ■ 结果讨论

### 2.1 色谱图

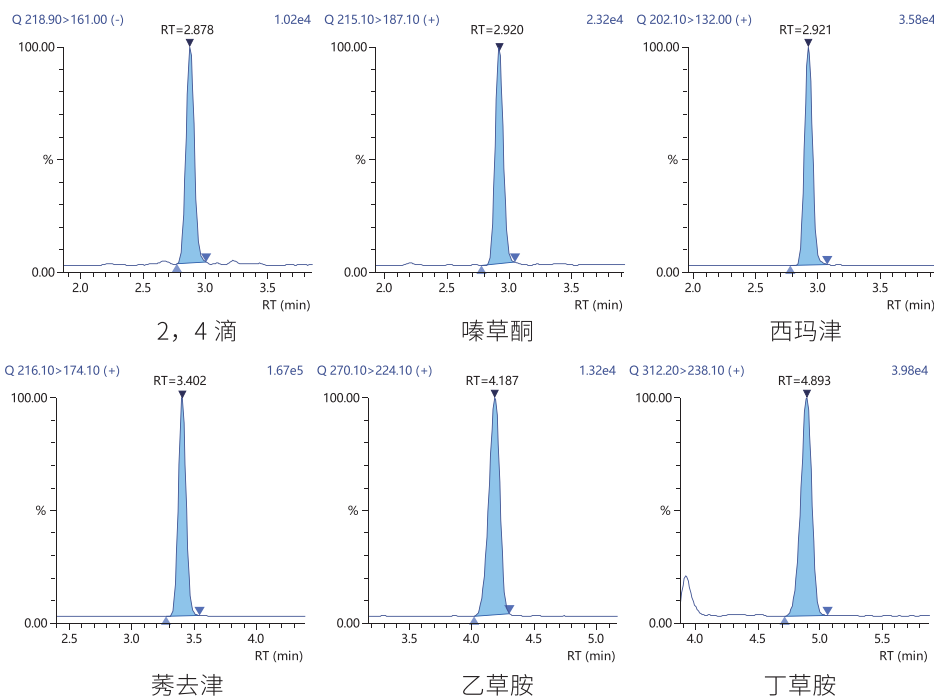
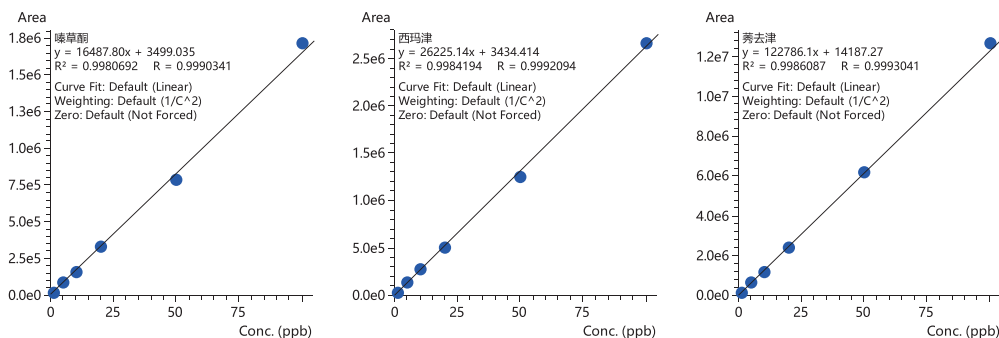


图 1 部分除草剂 MRM 色谱图 (5.0 ng/mL)

### 2.2 校准曲线结果

按照 1.3 制备 1.0、5.0、10、20、50、100 ng/mL 标准系列工作溶液，使用外标法拟合工作曲线，校准曲线见图 2。各浓度点线性回归的准确度、相关系数等结果见表 3。



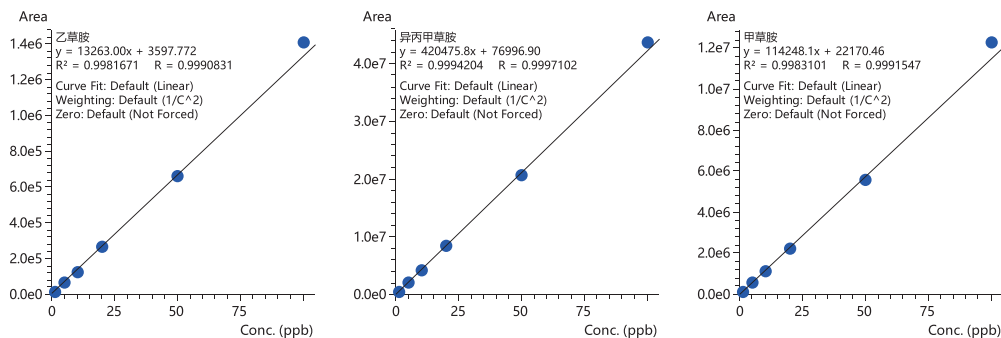


图 2 部分除草剂校准曲线

表 3 校准曲线结果

No.	化合物	线性范围 (ng/mL)	准确度 (%)	相关系数 R
1	2, 4 滴	1.0-100	94.8-107.9	0.9986
2	嗪草酮	1.0-100	95.4-104.9	0.9990
3	西玛津	1.0-100	94.9-104.1	0.9992
4	莠去津	1.0-100	95.4-104.1	0.9993
5	特丁津	1.0-100	98.5-101.3	0.9999
6	敌草胺	1.0-100	94.5-107.3	0.9987
7	乙草胺	1.0-100	93.7-106.1	0.9991
8	异丙甲草胺	1.0-100	91.9-109.6	0.9994
9	丙草胺	1.0-100	98.0-103.9	0.9997
10	丁草胺	1.0-100	93.5-106.4	0.9986
11	甲草胺	1.0-100	97.4-107.3	0.9992
12	二甲戊灵	1.0-100	93.3-108.4	0.9982

### 2.3 重复性考察

5.0 ng/mL 浓度对照品溶液，连续进样 6 次，考察保留时间和峰面积的重复性，结果如下表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.07-0.13% 和 1.97-3.85% 之间，方法精密度良好。

表 4 连续 6 针重复性结果

序号	化合物名称	RSD% (5.0 ng/mL)	
		R.T.	Area
1	2, 4 滴	0.08	2.63
2	嗪草酮	0.07	3.25
3	西玛津	0.12	2.41
4	莠去津	0.11	3.81
5	特丁津	0.09	2.66
6	敌草胺	0.07	3.85
7	乙草胺	0.13	3.74
8	异丙甲草胺	0.12	2.30
9	丙草胺	0.09	3.18
10	丁草胺	0.07	1.97
11	甲草胺	0.11	2.68
12	二甲戊灵	0.09	3.50

## 2.4 加标回收率及重复性考察

取土壤空白基质，按照 1.3 前处理方法，对样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓度平行制备三份样品，进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为 5.0、20 和 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。三水平加标回收率及重复性结果见表 5。

表 5 回收率结果 (n=3)

No.	名称	5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
1	2, 4 滴	82.3	3.3	92.7	4.6	85.3	2.0
2	嗪草酮	81.8	2.5	90.4	3.3	83.6	3.3
3	西玛津	77.5	3.6	86.5	2.5	75.3	4.2
4	莠去津	92.6	2.5	85.8	2.4	83.0	2.8
5	特丁津	85.4	4.4	86.2	2.9	81.5	1.6
6	敌草胺	76.6	3.2	81.4	3.9	76.2	4.6
7	乙草胺	87.9	2.0	89.0	4.2	83.7	2.5
8	异丙甲草胺	93.0	1.9	91.8	1.8	82.5	3.8
9	丙草胺	81.5	2.6	83.3	3.5	88.8	2.1
10	丁草胺	79.4	4.0	82.6	2.2	78.3	4.4
11	甲草胺	85.8	3.5	79.5	4.4	83.6	3.9
12	二甲戊灵	88.3	3.7	84.1	2.6	92.9	1.8

## ■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8060NX 建立了土壤中 12 种除草剂同时测定的方法。实验结果表明，在 1.0-100  $\text{ng}/\text{mL}$  浓度范围内，方法线性良好，线性相关系数在 0.9982-0.9999 之间，曲线各浓度点准确度在 91.9%-109.6% 之间。5.0  $\text{ng}/\text{mL}$  浓度对照品溶液，连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.07%-0.13% 和 1.97%-3.85% 之间。5.0、20 和 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  三个不同浓度加标回收率在 75.3%-93.0% 之间，平行三份样品的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.6%-4.6% 之间。该方法灵敏，准确，稳定，适用于土壤中除草剂药物的检测。

岛津应用云

