Triple Quad™ 3500 直接进样法检测水中14种磺酰脲类除草剂

A Rapid Screening and Quantitative LC-MS/MS Method of 14 Sulfonylurea Herbicides Residues in Water by Direct Injection using Triple Quad™ 3500

张崇，刘冰洁，李立军，郭立海
Zhang Chong，Liu Bingjie，Li Lijun，Guo Lihai
SCIEX应用技术中心

Key Words: Triple Quad™ 3500 system, Sulfonylurea Herbicides, Water, Direct injection

前言

磺酰脲类除草剂是 20 世纪后期开发的一类广谱、高效、高选择性、低毒的除草剂， 是目前世界上应用最广泛、用量最大的除草剂之一，广泛用于防治水稻、麦、大豆、玉米、油菜田杂草及草坪等非耕地杂草。该类除草剂不易挥发、不易光解，在农作物中长期残留；随着雨水的冲刷，在土壤、沉积物和水体中也存在一定残留。目前针对土壤、地表水、饮用水中磺酰脲类除草剂的检测多需要样品浓缩后再进行液质分析。主要的浓缩方法有液液萃取Liquid-liquid extraction， LLE ）和固相萃取（ Solid-phase extract， SPE ）等方式，前处理不仅耗时，且消耗大量有机试剂，精密度和准确度较差，对操作者的要求较高。

本实验采用Triple Quad™3500液相色谱质谱联用系统，建立了14种磺酰脲类除草剂的快速筛查和定量方法。与现有《土壤中磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法》（ NY/T 2067-2011 ）、《水质 磺酰脲类农药的测定-高效液相色谱法》（ HJ 1018-2019 ）相比，本方法全部覆盖了国内常用的甲磺隆、氯磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、胺苯磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆、吡嘧磺隆、烟嘧磺隆、噻吩磺隆、苯磺隆等除草剂品种，具有简单、快速、灵敏度高、准确性好等优点，为工业污水、地表及饮用水中磺酰脲类除草剂的检测提供了简单快速的解决方案。

本方法具有以下特点：

1. 快速高通量：本方法一针进样只需6分钟，正负离子同时检测，快速完成14种磺酰脲类除草剂的定性、定量分析，且同分异构体分离良好。
2. 无需前处理：水样直接进样方式，无需复杂、繁琐的固相萃取、吹干、复溶等前处理，可极大的减少样品准备时间，简单高效。
3. 高灵敏度：直接进样法，水样中的定量限完全满足我国《农药工业水污染物排放标准》（ 征求意见稿 ）、欧盟《用水法则》（ 75/440/EEC ）及《饮用水水质指令》（ 80/778/EC ）中地表水及饮用水中磺酰脲类农药的限值规定，体现了仪器在正负切换时极好的稳定性及灵敏度。

试验方法

1. 样品前处理

水样直接进样分析。

2. 液相条件

液相：Exion LC 30AD™系统

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18（ 2.1×100 mm, 1.7 µm ）

流速：0.4 ml/min

柱温：40℃

进样量：50 µl

梯度洗脱。

3. 质谱条件

SCIEX Triple Quad™3500

离子源：ESI源，正/负离子切换模式

离子源参数：

IS电压：-4500V　　气帘气：30psi

雾化气GS1：35psi　　辅助气GS2：40psi

源温度TEM：400℃　　碰撞气CAD：7

表1. 14种磺酰脲类除草剂质谱参数。

中文名	英文名	母离子形式	RT /min	Q1	Q3	DP	CE
甲嘧磺隆	Sulfometuron-Methyl	+H	2.34	365	150.1	89	23
				365	107	89	61
甲基噻吩磺隆	Thifensulfuron-Methyl	-H	1.99	386	138.9	-50	-30
				386	219.8	-50	-15
醚苯磺隆	Triasulfuron	-H	2.32	399.9	139	-65	-24
				399.9	198	-65	-14
苄嘧磺隆	Bensulfuron-Methyl	-H	2.70	409	154	-70	-33
				409	254	-70	-15
烟嘧磺隆	Nicosulfuron	-H	1.96	409	154	-70	-33
				409	122	-70	-52
胺苯磺隆	Ethametsulfuron-Methyl	-H	2.38	409.1	168.1	-80	-21
				409.1	140	-75	-44
氯嘧磺隆	Chlorimuron-ethyl	-H	2.92	413.1	158	-55	-19
				413.1	122	-55	-38
吡嘧磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	-H	2.66	413	231.9	-80	-28
				413	154	-80	-37
砜嘧磺隆	Rimsulfuron	-H	2.16	430.1	179.1	-70	-17
				430.1	185.8	-70	-20
环氧嘧磺隆	Oxasulfuron	-H	2.19	405	182	-80	-20
				405	121.9	-80	-40
氟磺隆	Prosulfuron	-H	2.51	418	139	-75	-25
				418	252.1	-75	-18
甲基氟嘧磺隆	Primisulfuron-Methyl	-H	2.67	466.9	226	-80	-20
				466.9	176	-80	-40
氯磺隆	Chlorsulfuron	-H	1.96	356	139	-55	-35
				356	107	-55	-58
甲磺隆	Metsulfuron-Methyl	-H	1.95	380	139	-55	-30
				380	106.9	-55	-60

实验结果

1. 14种磺酰脲类化合物的典型色谱图（见图1）

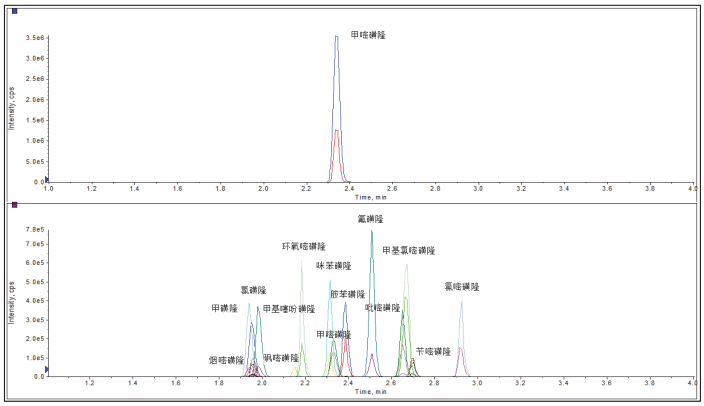

图1. 一针正负同时检测水中14种磺酰脲类除草剂的色谱图。

2. 线性范围：

14种磺酰脲在各自线性范围内线性良好（r > 0.995），线性范围宽，保证不同浓度水平样品的准确定量（见表2）。

3. 回收率

我国及欧盟规定饮用水、地表水、工业废水中磺酰脲类除草剂单体的限值分别为0.1、1、10 μg/L，因此在水样中分别添加0.1、1、10 μg/L的14种磺酰脲混合标准品，直接进样经LC-MS/MS检测，回收率为80.3-116.3.0 %（见图2），重现性（n=6），RSD为1.34-2.94%（见图3）。

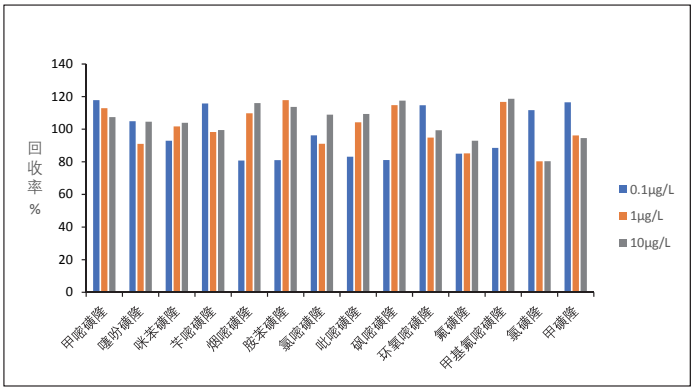

图2. 水样中14种磺酰脲的加标回收率。

表2. 水样中14种磺酰脲类除草剂线性范围。

序号	中文名	英文名	线性范围（μg/L）	线性方程	相关系数r
1	甲基噻吩磺隆	Thifensulfuron-Methyl	0.05-200	y=5.95e4 X+201.83	0.9980
2	醚苯磺隆	Triasulfuron	0.05-200	y=5.87e4 X+643.84	0.9963
3	苄嘧磺隆	Bensulfuron-Methyl	0.05-100	y=1.60e4 X-28.64	0.9973
4	烟嘧磺隆	Nicosulfuron	0.05-200	y=1.29e4 X+1035.77	0.9953
5	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-Methyl	0.02-50	y=4.02e4 X+3023.5	0.9993
6	氯嘧磺隆	Chlorimuron-ethyl	0.02-200	y=5.75e4 X-261.87	0.9962
7	吡嘧磺隆	Pyrazosulfuron-ethyl	0.02-100	y=5.37e4 X+1896.35	0.9975
8	砜嘧磺隆	Rimsulfuron	0.02-200	y=6.92e3 X+209.22	0.9977
9	甲嘧磺隆	Sulfometuron-Methyl	0.02-10	y=6.88e5 X+25606.4	0.9972
10	环氧嘧磺隆	Oxasulfuron	0.02-200	y=6.14e4 X-103.14	0.9978
11	氟磺隆	Prosulfuron	0.02-200	y=1.23e5 X-1966.62	0.9979
12	甲基氟嘧磺隆	Primisulfuron-Methyl	0.02-100	y=1.05e5 X+541.60	0.9991
13	氯磺隆	Chlorsulfuron	0.02-200	y=4.11e4 X+857.10	0.9997
14	甲磺隆	Metsulfuron-Methyl	0.02-50	y=7.49e5 X-901.90	0.9981

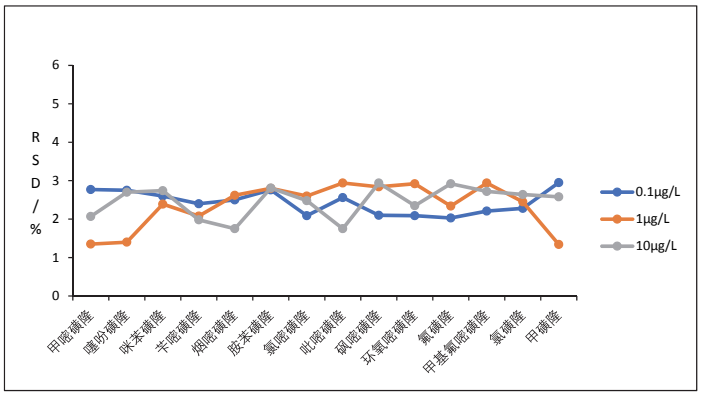

图3. 水样中14种磺酰脲的加标分析重现性。

总结

本文在SCIEX Triple Quad™ 3500平台上，建立了一套测定水样中14种磺酰脲类除草剂的LC-MS/MS检测方法。

该方法采用直接进样方式，减少了繁杂的前处理过程，可以有效降低目标物损失，极大的节约时间和经济成本。

该方法分析时间仅为6分钟，检测化合物覆盖了国内常用的全部磺酰脲类除草剂。方法灵敏度高，水中的定量限可达ng/L级；重现性好，可满足国内及欧盟对工业废水、地表水及饮用水中磺酰脲类除草剂的限量检测要求。

参考文献

1. ERI A， HIDEKO K， MASANORI A， et al. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection.[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 507(2): 211-218
2. 谢建军，吴俊辉，等。高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中11种磺酰脲类除草剂残留量. [J]. 酿酒科技，2017,277（7）：115-123

For Research Use Only. Not for use in Diagnostic Procedures.

Trademarks and/or registered trademarks mentioned herein are the property of AB Sciex Pte. Ltd., or their respective owners, in the United States and/or certain other countries.

RUO-MKT-02-10554-ZH-A

AB SCIEX™ is being used under license.

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.

SCIEX中国公司

北京分公司
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院1号楼5层
电话：010-5808 1388
传真：010-5808 1390

上海公司及中国区应用支持中心
地址：上海市长宁区福泉北路518号1座502室
电话：021-2419 7200
传真：021-2419 7333

广州分公司
地址：广州市天河区珠江西路15号珠江城1907室
电话：020-8510 0200
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488，400 821 3897　网址：sciex.com.cn　官方微信：ABSciex-China