

# 直接进样法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂

## LCMSMS-035

**摘要：**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-8030 联用测定环境水中 8 种苯氧羧酸类除草剂的方法。该方法为直接进样法，样品经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后直接进行定量分析。对 8 种苯氧羧酸类除草剂的线性、方法精密度、方法检出限 (LOD)、定量限 (LOQ) 和回收率进行验证。8 种苯氧羧酸类除草剂线性良好，相关系数均大于 0.999；10  $\mu\text{g/L}$ 、50  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  混合标准溶液平行 6 份测试结果显示，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.79~4.32% 和 0.11~0.47% 之间，方法精密度良好；方法的 LOD 为 0.39~0.61  $\mu\text{g/L}$ ；方法的 LOQ 为 1.55~2.44  $\mu\text{g/L}$ ；回收率为 83.36~111.54%。

**关键词：**雌激素 环境水 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

苯氧羧酸类农药是世界用量最大的阔叶杂草除剂，常用于棉花等农作物防止或去除双子叶杂草。苯氧羧酸类除草剂可以引起人类软组织恶性肿瘤，对动物表现出胎盘毒性。鉴于苯氧羧酸类农药的危害，许多国家和世界权威组织相继颁布法律和技术标准来控制。我国针对苯氧羧酸类农药的检测颁布了多条法规，例如《SN/T 1606-2005 进出口植物性产品中苯氧羧酸类除草剂》、《苯氧羧酸类农药工业水污染物排放标准》及《GB/T 18412.6-2006 纺织品农药残留量的测定 苯氧羧酸类农药》等。但是到目前为止，暂无检测环境中苯氧羧酸类除草剂的国家标准。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用，参考国标验证稿，进行方法验证，测定地表水中苯氧羧酸类除草剂的方法，供相关检测人员参考。

## 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-8030 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8030 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS III 2.0 mmI.D.  $\times$  75 mmL., 1.6  $\mu\text{m}$

流动相：A - 2 mmol/L 醋酸铵水溶液；B - 乙腈

流速：0.4 mL/min

进样体积：10  $\mu\text{L}$

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI，负离子扫描

离子源接口电压：-3.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 20 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250 $^{\circ}\text{C}$

加热模块温度：400 $^{\circ}\text{C}$

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：50 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	20
3.00	Pumps	Pump B Conc.	40
5.00	Pumps	Pump B Conc.	80
6.00	Pumps	Pump B Conc.	20
6.50	Controller	Stop	

表2 MRM参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	199 *	141	14.0	15.0	26.0
		201	143	14.0	15.0	28.0
2	2-甲-4-氯丙酸	213 *	141	10.0	15.0	27.0
		215	143	10.0	15.0	26.0
3	2,4-二氯苯氧乙酸	219 *	161	16.0	15.0	16.0
		221	163	11.0	15.0	16.0
4	2,4,5- 涕丙酸	267 *	195	10.0	10.0	21.0
		269	197	13.0	10.0	21.0
5	2-甲-4-氯丁酸	227 *	141	16.0	10.0	27.0
		229	143	16.0	10.0	14.0
6	2,4- 滴丙酸	233 *	161	11.0	15.0	16.0
		235	163	17.0	15.0	17.0
7	4-(2,4- 二氯苯氧)-丁酸	247 *	161	17.0	10.0	16.0
		249	163	18.0	10.0	16.0
8	2,4,5- 三氯苯氧乙酸	253 *	195	18.0	15.0	21.0
		255	197	18.0	15.0	20.0
9	2,4-二氯苯氧乙酸 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	225 *	167	11.0	15.0	17.0
		227	169	16.0	15.0	18.0

\*表示定量离子

### 1.3 样品制备

标准溶液配制:

用乙腈配制 10 mg/L 的混合标准溶液, 用水逐级稀释成浓度为 100, 50, 20, 10, 5, 2 和 1 g/L 的标准工作液, 含有 10 g/L 的内标物质。

样品前处理方法:

0.22 μm 滤膜过滤后直接进样。

## 结果讨论

### 2.1 标准样品的 MRM 色谱图

10 μg/L 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

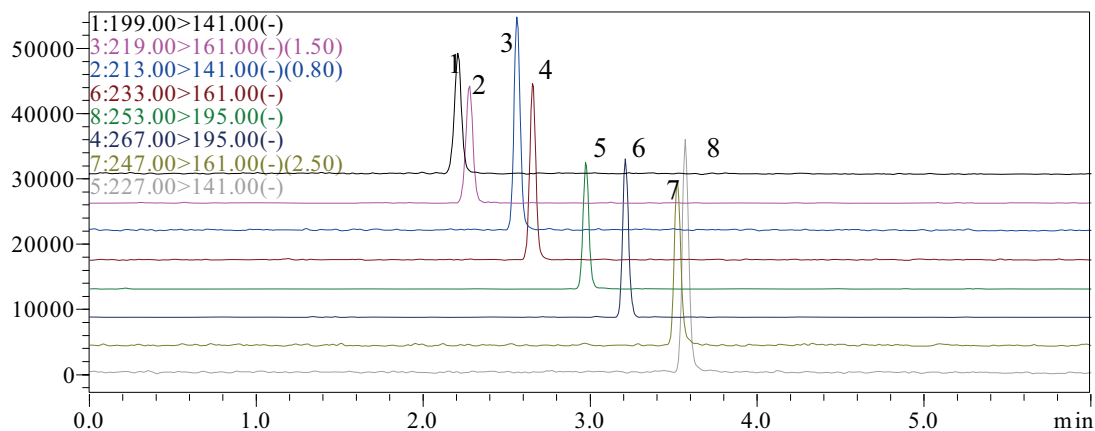


图 1 10 μg/L 混合标准样品的 MRM 色谱图

( 1 2- 甲基 -4- 氯苯氧乙酸; 2 2,4- 二氯苯氧乙酸; 3 2- 甲 -4- 氯丙酸; 4 2,4- 滴丙酸; 5 2,4,5- 三氯苯氧乙酸; 6 2,4,5- 涕丙酸; 7 4-(2,4- 二氯苯氧) - 丁酸; 8 2- 甲 -4- 氯丁酸 )

### 2.2 线性关系

将浓度为 100, 50, 20, 10, 5, 2 和 1 g/L 的混合标准工作液 ( 10 g/L 的内标物质 ) 按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标, 内标法制作校准曲线, 如图 2~9 所示。8 种苯氧羧酸物质在 1~100 g/L 浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数见表 3。

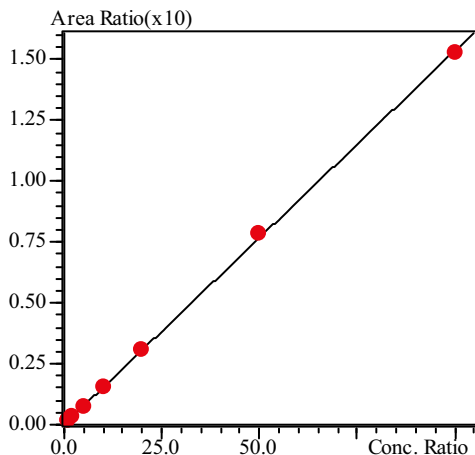


图 2 2-甲基-4-氯苯氧乙酸的标准工作曲线

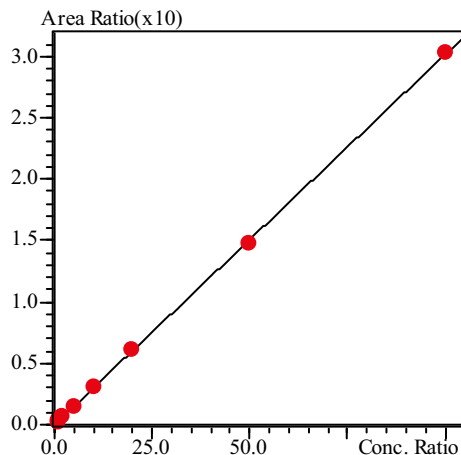


图 3 2-甲-4-氯丙酸的标准工作曲线

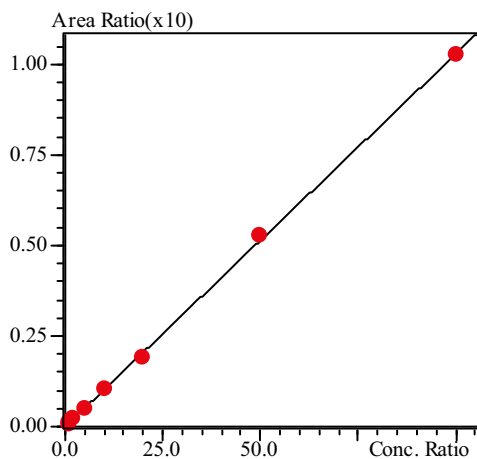


图4 2,4-二氯苯氧乙酸的标准工作曲线

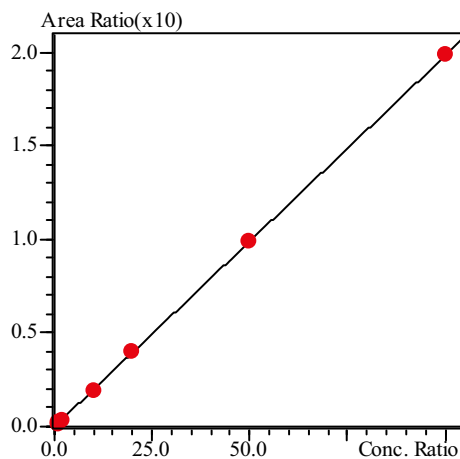


图5 2,4,5-涕丙酸的标准工作曲线

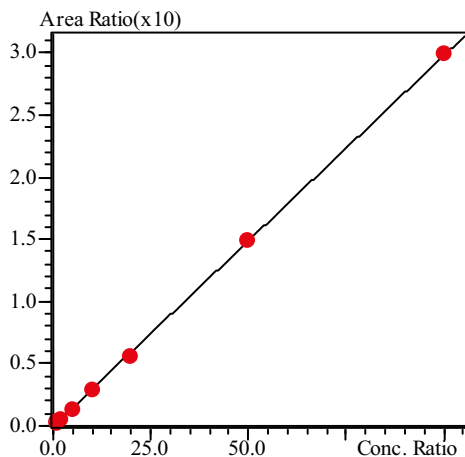


图6 2-甲-4-氯丁酸的标准工作曲线

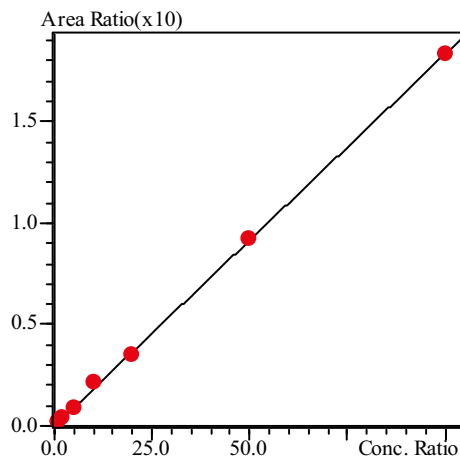


图7 2,4-滴丙酸的标准工作曲线

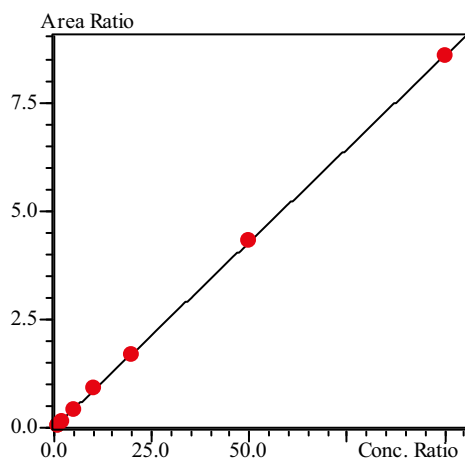


图8 4-(2,4-二氯苯氧)一丁酸的标准工作曲线

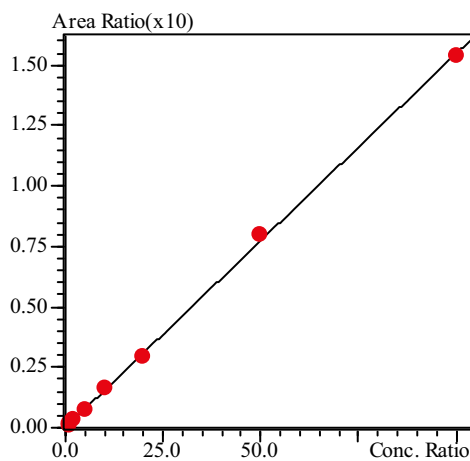


图9 2,4,5-三氯苯氧乙酸的标准工作曲线

表3 8种苯氧羧酸除草剂的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	$Y = (0.153691)X$	0.9999
2	2-甲-4-氯丙酸	$Y = (0.301701)X + (0)$	0.9999
3	2,4-二氯苯氧乙酸	$Y = (0.102872)X + (0)$	0.9998
4	2,4,5-涕丙酸	$Y = (0.198489)X + (0)$	0.9999
5	2-甲-4-氯丁酸	$Y = (0.297881)X + (0)$	0.9998
6	2,4-滴丙酸	$Y = (0.183343)X + (0)$	0.9999
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	$Y = (0.0857805)X + (0)$	0.9999
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	$Y = (0.154799)X + (0)$	0.9997

### 2.3 方法检出限和定量限

配制浓度为 1.0  $\mu\text{g/L}$  空白水加标样 7 份，过滤膜后直接进样分析，对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S，此时检出限  $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。参照标准 HJ168，以 4 倍方法检出限确定为本方法目标物的定量限。测定结果如表 4 所示。

表4 8种苯氧羧酸物质的检出限和定量限

名称	平行样/( $\mu\text{g/L}$ )							平均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	标准 偏差 (S)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7				
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	1.17	1.11	0.98	1.20	1.22	1.01	0.85	1.08	0.14	0.43	1.71
2-甲-4-氯丙酸	1.04	0.94	0.95	1.17	1.13	0.78	0.72	0.96	0.17	0.53	2.13
2,4-二氯苯氧乙酸	0.83	0.76	0.79	0.73	1.09	0.78	0.75	0.82	0.12	0.39	1.55
2,4,5-涕丙酸	1.15	1.20	1.05	1.25	1.12	0.81	0.83	1.06	0.18	0.55	2.21
2-甲-4-氯丁酸	1.15	1.00	1.01	0.94	1.11	0.71	0.64	0.94	0.19	0.61	2.44
2,4-滴丙酸	0.94	0.90	1.14	0.85	1.11	0.74	0.83	0.93	0.15	0.46	1.85
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	1.15	1.14	1.21	1.13	1.16	0.92	0.63	1.05	0.21	0.65	2.60
2,4,5-三氯苯氧乙酸	1.15	0.87	1.08	0.96	0.88	0.80	0.94	0.95	0.12	0.39	1.54

### 2.4 精密度实验

平行制备浓度为 10  $\mu\text{g/L}$ 、50  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  的样品各 6 份，依次进样。3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.79~4.32% 和 0.11~0.47% 之间，方法精密度良好。

表5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% ( 10 µg/L )		RSD% ( 50 µg/L )		RSD% ( 100 µg/L )	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	3.19	0.37	2.97	0.41	3.08	0.25
2-甲-4-氯丙酸	4.32	0.25	2.17	0.25	3.49	0.19
2,4-二氯苯氧乙酸	3.27	0.47	1.83	0.40	2.87	0.24
2,4,5-涕丙酸	4.17	0.18	3.22	0.11	2.17	0.11
2-甲-4-氯丁酸	2.54	0.16	2.82	0.13	2.23	0.14
2,4-滴丙酸	3.69	0.20	3.82	0.20	3.51	0.15
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	2.53	0.12	3.01	0.16	2.99	0.13
2,4,5-三氯苯氧乙酸	3.98	0.18	2.22	0.15	1.79	0.12

### 2.5 样品回收率

在地表水和工业废水中均加 10 µg/L 和 100 µg/L 的混合标样, 平行制备 6 份, 考察方法回收率。6 份样品的平均回收率结果如表 6 所示, 方法回收率在 83.36~111.54% 之间。

表6 地表水和工业废水样品加标回收率结果

No.	样品名称	回收率 ( 地表水 )		回收率 ( 工业废水 )	
		10 µg/L	100 µg/L	10 µg/L	100 µg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	97.57	90.38	94.46	96.87
2	2-甲-4-氯丙酸	97.07	89.86	96.52	93.92
3	2,4-二氯苯氧乙酸	98.85	100.20	99.07	104.20
4	2,4,5-涕丙酸	108.23	108.67	102.75	109.66
5	2-甲-4-氯丁酸	95.56	91.16	92.66	95.58
6	2,4-滴丙酸	90.87	94.41	98.19	107.71
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	84.52	84.59	83.36	85.30
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	111.54	109.63	107.04	104.32

## 结论

参考国标验证稿, 使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中的 8 种苯氧羧酸类除草剂。采用直接进样法, 样品经 0.22 µm 滤膜过滤后直接进样进行检测。检测结果如下:

1. 8 种苯氧羧酸除草剂在 1~100 µg/L 浓度范围内线性良好, 相关系数均大于 0.999;
2. 10 µg/L、50 µg/L 和 100 µg/L 混合标准溶液平行 6 份测试结果显示, 3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.79~4.32% 和 0.11~0.47% 之间, 方法精密度良好;
3. 对 8 种苯氧羧酸除草剂的方法检出限为 0.39~0.61 µg/L; 方法定量限为 1.55~2.44 µg/L;
4. 在地表水和工业废水中均加 10 µg/L 和 100 µg/L 的混合标样, 方法回收率为 83.36~111.54%。