

SPE 法测定环境水中的苯氧羧酸类除草剂

LCMSMS-049

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 SPE 法，样品用 SPE 柱富集，洗脱后浓缩至 1 mL，经 0.22 μm 滤膜过滤后进样进行定量分析。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；浓度为 0.02 μg/L、0.1 μg/L 和 0.2 μg/L 的水样平行 6 份测试结果显示，3 个浓度的化合物峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 2.97~8.25% 和 0.06~0.52% 之间，方法精密度良好；方法的 LOD 为 0.40~0.70 ng/L；方法的 LOQ 为 1.61~2.82 ng/L；回收率为 84.4~110.1%；制备的 0.02 μg/L 和 0.2 μg/L 的地表水和工业废水平行 6 份的方法回收率分别在 91.0~117.5% 之间和 69.1~118.9% 之间。

关键词： 苯氧羧酸除草剂 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，暂无检测环境水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×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 III2.0
mmL.D. × 75 mmL., 1.6 μm

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 μL

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

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	

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°C

加热模块温度：400°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 - ¹³ C ₆	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

1.3.1 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 μg/L 的标准工作液, 含有 20 μg/L 的内标物质。

1.3.2 样品前处理方法:

1) 活化: 用 10 mL 甲醇活化固相萃取柱 (HLB, 500 mg/6 mL), 保证小柱柱头浸润。再用 10 mL HPLC 用水活化小柱, 保证小柱柱头浸润。

2) 上样: 量取 500 mL 水样, 以约 10 mL/min 的流速上样, 以富集水样中的苯氧羧酸类化合物。

3) 吹干: 用氮气吹扫小柱 30 分钟, 将小柱中的残留水分完全去除。

4) 洗脱: 用 10 mL 甲醇洗脱富集后的小柱, 并用接收管接收。

5) 浓缩: 将上述提取溶液浓缩 (5.2) 至尽干, 用去离子水定容到 1.0 mL, 最后加入 10.0 μg/mL 内标使用液 5.0 μL, 混匀后过 0.22 μm 滤膜, 待测。

结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

20 μg/L 混合标准样品的 MRM 色谱如图 1 所示。

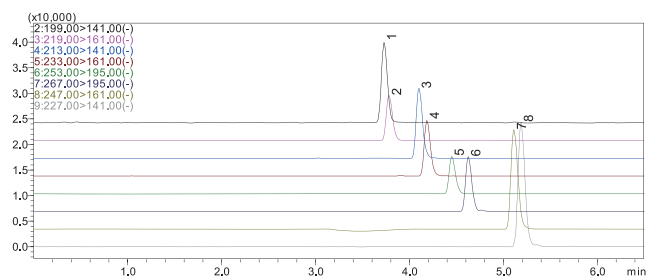


图1 20 μg/L混合标准样品的MRM色谱图

(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 μg/L 的混合标准工作液 (20 μg/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 μg/L 浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数见表 3。

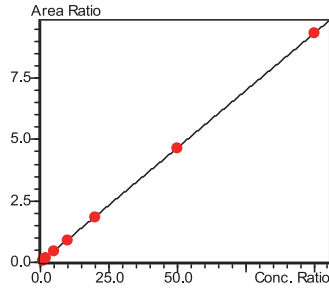


图2 2-甲基-4-氯苯氧乙酸的标准工作曲线

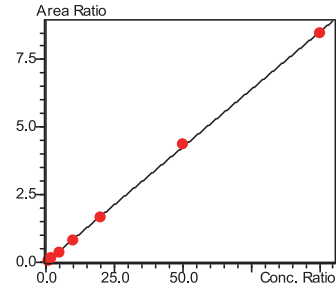


图3 2-甲-4-氯丙酸的标准工作曲线

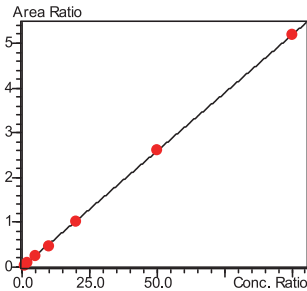


图4 2,4-二氯苯氧乙酸的标准工作曲线

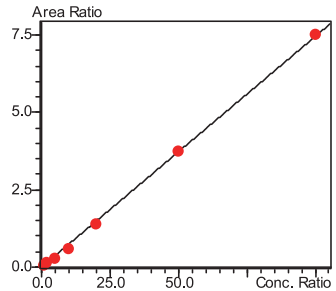


图5 2,4,5-涕丙酸的标准工作曲线

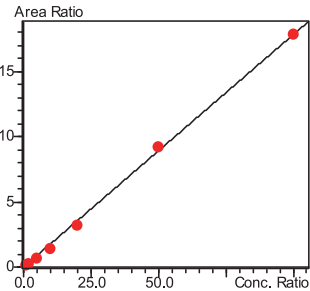


图6 2-甲-4-氯丁酸的标准工作曲线

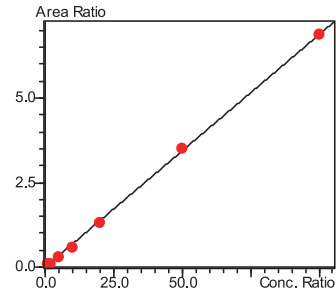


图7 2,4-涕丙酸的标准工作曲线

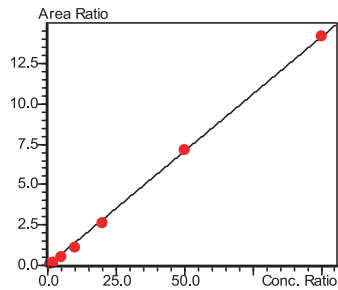


图8 4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸的标准工作曲线

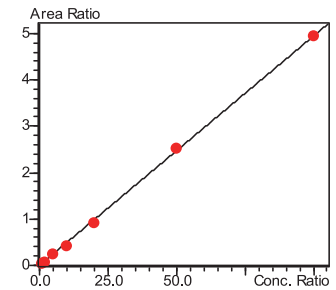


图9 2,4,5-三氯苯氧乙酸的标准工作曲线

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	$Y = (0.0931875)X + (0)$	1.0000
2	2-甲-4-氯丙酸	$Y = (0.0852380)X + (0)$	0.9998
3	2,4-二氯苯氧乙酸	$Y = (0.0518185)X + (0)$	1.0000
4	2,4,5-涕丙酸	$Y = (0.0745158)X + (0)$	0.9998
5	2-甲-4-氯丁酸	$Y = (0.178374)X + (0)$	0.9996
6	2,4-涕丙酸	$Y = (0.0687368)X + (0)$	0.9998
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	$Y = (0.141388)X + (0)$	0.9997
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	$Y = (0.0494132)X + (0)$	0.9998

2.3 方法检出限和定量限

配制浓度为 4.0 ng/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 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(ng/L)							平均值 (ng/L)	标准 偏差(S)	检出限 (ng/L)	定量限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	4.17	3.84	4.12	3.96	4.20	4.09	4.23	4.09	0.14	0.44	1.74
2-甲-4-氯丙酸	4.24	3.87	3.75	3.68	3.70	3.80	3.61	3.81	0.21	0.65	2.59
2,4-二氯苯氧乙酸	3.89	3.51	3.53	3.62	3.63	3.60	3.57	3.62	0.13	0.40	1.61
2,4,5-涕丙酸	3.72	3.64	4.13	3.63	3.62	3.83	3.97	3.79	0.20	0.62	2.48
2-甲-4-氯丁酸	4.04	3.61	3.83	3.65	3.90	4.13	4.17	3.90	0.22	0.70	2.82
2,4-滴丙酸	4.05	3.88	4.09	3.62	3.92	3.83	4.03	3.92	0.16	0.50	2.01
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	4.11	3.51	3.57	3.93	3.79	3.90	4.02	3.83	0.22	0.70	2.82
2,4,5-三氯苯氧乙酸	4.21	3.64	4.19	3.73	3.98	3.86	3.98	3.94	0.22	0.68	2.72

2.4 方法精密度实验

平行制备浓度为 0.02 μg/L、0.1 μg/L 和 0.2 μg/L 的水样各 6 份, 按照 1.3.2 步骤进行处理, 处理后样品依次进样。3 个浓度化合物的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 2.97~8.25% 和 0.06~0.52% 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% (0.02 μg/L)		RSD% (0.1 μg/L)		RSD% (0.2 μg/L)	
	Area	R.T	Area	R.T	Area	R.T
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	8.25	0.28	5.01	0.26	3.73	0.13
2-甲-4-氯丙酸	6.64	0.25	5.05	0.22	4.25	0.14
2,4-二氯苯氧乙酸	8.08	0.29	4.13	0.25	3.93	0.14
2,4,5-涕丙酸	6.90	0.15	5.31	0.10	3.13	0.08
2-甲-4-氯丁酸	5.06	0.47	5.58	0.09	3.69	0.06
2,4-滴丙酸	7.75	0.18	5.10	0.19	3.79	0.11
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	5.91	0.52	6.35	0.10	2.97	0.07
2,4,5-三氯苯氧乙酸	6.99	0.18	5.04	0.13	3.01	0.10

2.5 样品回收率

平行制备浓度为 0.02 μg/L、0.1 μg/L 和 0.2 μg/L 的空白水样品 6 份, 浓度为 0.02 μg/L 和 0.2 μg/L 的地表水和工业废水样品各 6 份, 按照 1.3.2 步骤进行处理, 考察方法回收率。3 种样品的平均回收率结果如表 6~8 所示。空白水方法回收率在 84.4~110.1% 之间, 地表水方法回收率在 91.0~117.5% 之间, 工业废水方法回收率在 69.1~118.9% 之间。

表6 空白水加标回收率结果

No.	样品名称	回收率		
		0.02 μg/L	0.1 μg/L	0.2 μg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	98.7	103.1	91.8
2	2-甲-4-氯丙酸	84.4	95.1	84.5
3	2,4-二氯苯氧乙酸	96.5	104.5	94.4
4	2,4,5-涕丙酸	107.0	110.1	101.9
5	2-甲-4-氯丁酸	96.1	99.1	92.8
6	2,4-滴丙酸	95.8	102.8	93.7
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	92.0	101.2	97.2
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	98.4	108.5	99.1

表7 地表水加标回收率结果

No.	样品名称	回收率	
		0.02 µg/L	0.2 µg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	91.0	92.5
2	2-甲-4-氯丙酸	113.4	105.4
3	2,4-二氯苯氧乙酸	112.6	91.7
4	2,4,5-涕丙酸	116.5	108.3
5	2-甲-4-氯丁酸	92.6	97.9
6	2,4-滴丙酸	117.5	108.0
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	93.3	92.8
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	104.3	98.9

表8 工业废水加标回收率结果

No.	样品名称	回收率	
		0.02 µg/L	0.2 µg/L
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	75.4	94.1
2	2-甲-4-氯丙酸	72.0	92.3
3	2,4-二氯苯氧乙酸	108.8	87.8
4	2,4,5-涕丙酸	72.1	118.9
5	2-甲-4-氯丁酸	72.6	84.8
6	2,4-滴丙酸	69.1	114.6
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	71.0	110.4
8	2,4,5-三氯苯氧乙酸	104.7	95.3

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 SPE 法进行检测。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. 0.02 µg/L、0.1 µg/L 和 0.2 µg/L 加标水样平行 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 2.97~8.25% 和 0.06~0.52% 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 0.40~0.70 ng/L;方法定量限为 1.61~2.82 ng/L;
4. 制备的 0.02 µg/L、0.1 µg/L 和 0.2 µg/L 的空白水样品,方法回收率为 84.4~110.1%;制备的 0.02 µg/L 和 0.2 µg/L 地表水和工业废水方法回收率分别在 91.0~117.5% 之间和 69.1~118.9% 之间。