

采用 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统直接进样测定水质中苯氧羧酸类除草剂

作者

蒋畅、胡培斌
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文采用超高效液相色谱和 Agilent 6470 三重四极杆液质联用系统，建立了直接进样液相色谱串联质谱 (LC/MS/MS) 测定水质中 8 种苯氧羧酸除草剂的分析方法。此方法与环保部 2015 年 12 月颁布的 HJ770-2015《水质中苯氧羧酸类除草剂 LC/MS/MS 方法》保持一致性。该方法在 50 pg/mL-100 ng/mL 浓度范围内 8 种苯氧羧酸类除草剂的线性相关性良好，相关系数 R^2 均大于 0.99；在 100 pg/mL 的低浓度添加水平下连续进样 10 针，所得数据展现出了良好的稳定性和重复性；检测限在 10-50 pg/mL 范围内，灵敏度是原标准方法的 50-100 倍，且仪器仍然保持良好的稳定性。

前言

随着现代农业的发展，农药污染问题越来越严重。苯氧羧酸类除草剂是第一类投入商业生产的选择性除草剂，由于在苯环上取代基和取代位不同，以及羧酸的碳原子数目不同，形成了不同苯氧羧酸类除草剂品种。苯氧羧酸除草剂的极性特征使它易溶于地表水质中并迅速扩散，导致周围环境的大面积污染，进而严重威胁人类健康。其代谢产物（特别是一些卤化物）对人类和生物体都会造成严重危害，例如它可能引起人类软组织恶性肿瘤，对动物体也表现出胎盘毒性。

基于上述情况，环保部于 2015 年 12 月颁布了 HJ770-2015《水质中苯氧羧酸类除草剂 LC/MS/MS 方法》^[1]，对水质中苯氧羧酸类除草剂的检测进行了规范。标准中采用直接进水样的 LC/MS/MS 方法对水样进行分析。该方法使用 1 种氘代内标，对 8 种目标分析物进行测定。通过比较校准标准品与分析物的离子对和保留时间对其进行分离和鉴定，通过内标校正的方法来实现每种分析物的浓度测定。

本文使用了 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统/6470 三重四极杆液质联用系统，建立了快速检测地表水中 8 种苯氧羧酸除草剂的分析方法。该方法可以在低浓度下进行测定，灵敏度是原标准方法的 50-100 倍，仪器仍然呈现了良好的稳定性。

实验部分

试剂和样品

所有 8 种苯氧羧酸类除草剂标准品和氘代内标物均购自 Accustandards 公司 (New Haven, CT, USA)。苯氧羧酸类除草剂的名称和对应的 CAS 号如表 1 所示。乙酸铵和乙腈，质谱纯，购自 Merck 公司 (Kenilworth, USA)。水由 Milli-Q 超纯水系统制得。样品来自成都市区府南河水和温江郊区地表水。

表 1. 8 种苯氧羧酸类除草剂的简称和 CAS 号

序号	化合物名称	英文简称	CAS 号
1	2-甲基-4-氯苯氧乙酸	MCPA	94-74-6
2	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	94-75-7
3	2-(2-甲基-4-氯苯氧基) 丙酸	MCPP	93-65-2
4	2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸	2,4-DP	120-36-5
5	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	93-76-5
6	2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸	2,4,5-TP	93-72-1
7	4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	2,4-DB	94-82-6
8	4-(2-甲基-4-氯苯氧基)	MCPB	94-81-5

仪器和设备

采用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统，配备如下安捷伦组件：

- Agilent 1290 Infinity II 二元泵（部件号：G7120A）
- Agilent 1290 Infinity II 自动液体进样器（部件号：G7167B）
- Agilent 1290 Infinity II 柱温箱（部件号：G7116B）
- Agilent 1290 Infinity II 二极管阵列检测器（部件号：G7117B）

三重串联质谱仪采用 Agilent 6470A 三重四极杆液质联用系统，配备软件 Mass Hunter Acquisition Software B.01.08

标准溶液制备

使用水:乙腈 (4:1) 混合溶剂对 8 种苯氧羧酸类除草剂的混合标准品进行适当的稀释，从而得到浓度分别为 50 pg/mL、100 pg/mL、500pg/mL、1ng/mL、5ng/mL、10ng/mL、50ng/mL、100ng/mL 的混合标准溶液，并于每毫升混合标准溶液中加入 5 μL 浓度为 10 mg/mL 的内标溶液，使内标物在每个水平的混合标准溶液中的浓度均为 50 ng/mL。

样品前处理

取地表水样品 2 份，摇匀，通过 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样。

表 2. 液相色谱条件

色谱柱	Agilent Zorbax SB-C18, 2.1 x 100 mm , 1.8 μm (部件号: 828700-902)	
柱温	40 °C	
进样量	10 μL	
流动相	A) 2 mmol/L 乙酸铵水溶液	
	B) 乙腈	
流速	0.2 mL/min	
梯度程序	时间 (min)	B(%)
	0	12
	1	12
	5	50
	5.5	95
	8	95
后运行时间	2 min	

表 3. 质谱条件

离子模式	负模式
干燥气温度	260 °C
干燥气流速	6 L/min
鞘气温度	300 °C
鞘气流速	12 L/min
雾化器压力	40 psi
毛细管电压	3000 V
喷嘴电压	0 V
ΔEMV	600 V
MS ₁ 和 MS ₂ 分辨率	单位分辨率
MRM 参数	如表 4 所示

表 4. 8 种苯氧羧酸类除草剂和氘代内标物的 MRM 参数列表

序号	化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (ms)	碎裂电压 (V)	CE (eV)	池加速电压 (V)	极性
1	2,4,5-TP	269	197	20	70	12	4	负
		267	195	20	70	12	4	负
2	2,4,5-T	255	197	20	70	10	4	负
		253	195	20	70	12	4	负
3	2,4-DB	249	163	20	60	5	4	负
		247	161	20	60	5	4	负
4	2,4-DP	235	163	20	70	12	4	负
		233	161	20	70	12	4	负
5	MCPB	229	143	20	60	5	4	负
		227	141	20	60	8	4	负
6	2,4-D	221	163	20	70	12	4	负
		219	161	20	70	12	4	负
7	MCPD	215	143	20	80	12	4	负
		213	141	20	80	15	4	负
8	MCPA	201	143	20	80	12	4	负
		199	141	20	80	12	4	负
9	2,4-D- ¹³ C ₆	227	169	20	70	12	4	负
		225	167	20	70	12	4	负

结果与讨论

本方法可在 8 分钟内对 8 种苯氧羧酸类除草剂完成 LC/MS/MS 分析，由于其结构类似，极性相似，出峰时间比较集中。参照 HJ770-2015，以 2,4-D-¹³C₆ 为内标溶液，对 8 种苯氧羧酸类除草剂的峰面积进行了校正，色谱图如图 1 所示。采用此梯度洗脱程序得到的色谱峰峰形良好，有助于提高检测灵敏度和检测限。

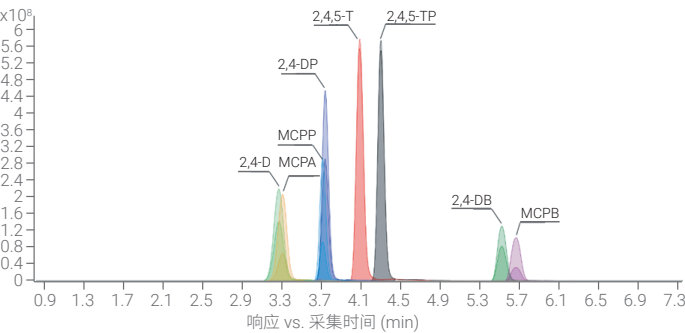
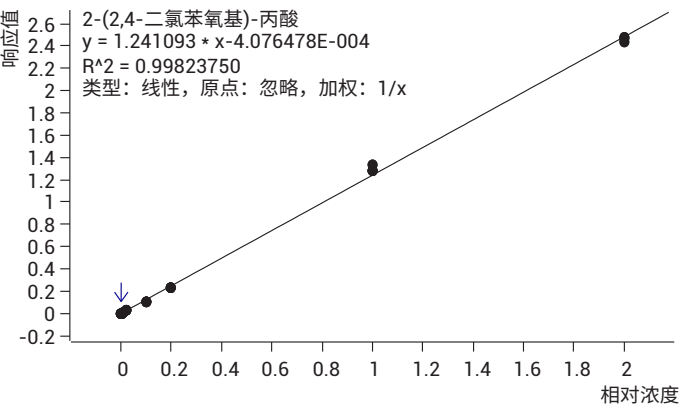
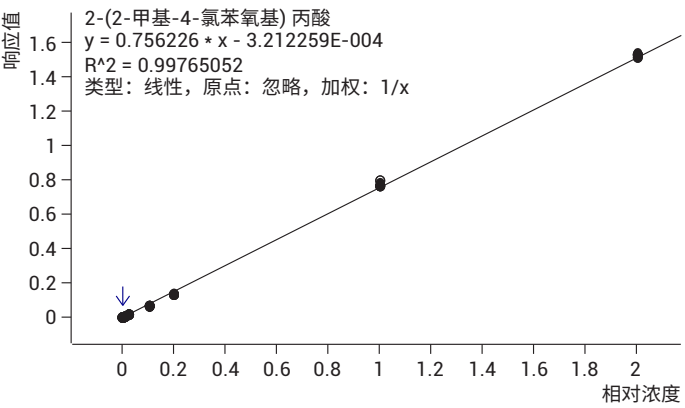
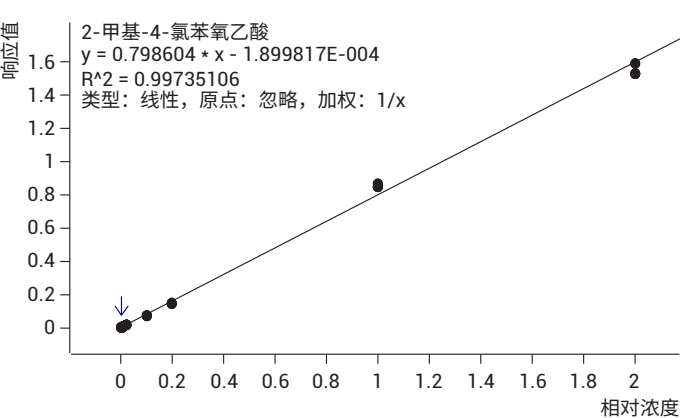
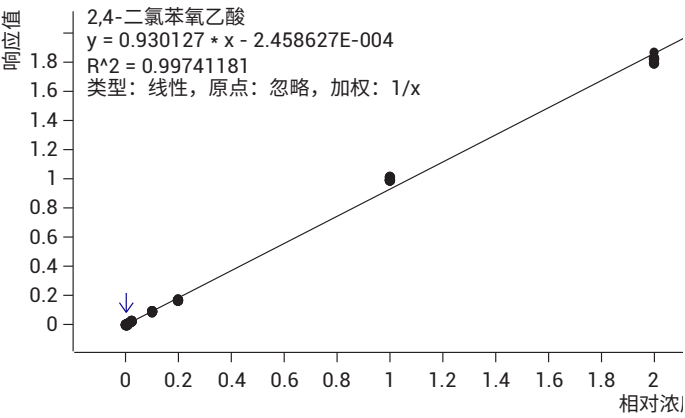


图 1.8 种苯氧羧酸类除草剂混合标准溶液的 MRM 色谱图 (50 ng/mL)

检测限和线性范围

采用本文所述方法在浓度范围 50 pg/mL-100 ng/mL 内对 8 种苯氧羧酸类除草剂的线性相关性进行讨论。结果如图 2 所示，此方法能够进行超低浓度的检测，每种化合物均采用了 8 个浓度等级，每个等级重复进样 3 次，浓度跨度大于 10⁴，相关系数 R² 大于 0.99，线性相关性良好，完全满足原标准中 1-100 ng/mL 的测定需求。分别通过 S/N=3 和 S/N=10 计算得到 8 种苯氧羧酸类除草剂的检测限和定量限，如表 5 所示，此方法的检测限比 HJ770-2015 的检测限低 50-100 倍。



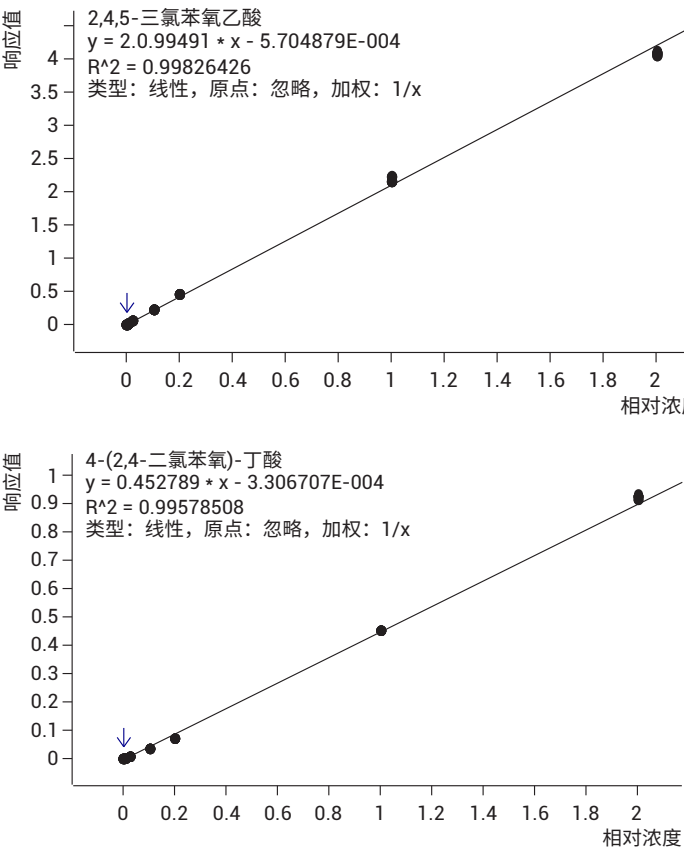


图 2. 2,4-二氯苯氧乙酸、2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2-(2-甲基-4-氯苯氧基) 丙酸、2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸、2-(2,4,5-三氯苯氧基)-丙酸、4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸和 4-(2-甲基-4-氯苯氧基) 的标准曲线 (50 pg/mL-100 ng/mL)

表 5.8 种苯氧羧酸类除草剂检测限和定量限

化合物 简称	实验所得		HJ770-2015 要求	
	检测限 (pg/mL)	定量限 (pg/mL)	检测限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
MCPA	25	50	0.5	2.0
2,4-D	10	25	0.3	1.2
MCPP	25	50	0.4	1.6
2,4-DP	10	25	0.5	2.0
2,4,5-T	10	25	0.5	2.0
2,4,5-TP	10	25	0.4	1.6
2,4-DB	50	100	0.4	1.6
MCPB	50	100	0.5	2.0

低浓度下的稳定性

在地表水空白基质样品溶液中添加苯氧羧酸类除草剂的混合标准溶液，添加水平为 100 pg/mL，连续进样 10 次，进行方法稳定性讨论。如表 6 所示，在低浓度添加水平下，8 种化合物的峰面积 RSD 值均在 10% 以内，完全满足测试的稳定性要求，重复性良好。

表 6. 在 100 pg/mL 添加浓度下连续进样 10 针所得峰面积和 RSD 值

进样 序号	2,4-D	MCPA	MCPP	2,4-DP	2,4,5-T	2,4,5-TP	2,4-DB	MCPB
1	1635	1485	1298	2108	4042	2986	775	677
2	1622	1618	1112	2089	3910	2976	801	617
3	1767	1603	1335	1981	3984	3243	735	625
4	1889	1485	1343	2180	4311	2763	667	586
5	1717	1495	1371	2411	4050	2872	832	710
6	1938	1332	1186	2004	3721	2811	788	702
7	1732	1476	1274	2206	4363	2791	803	663
8	1750	1427	1472	2374	4305	2686	742	587
9	1733	1351	1249	2194	3905	2634	640	614
10	1661	1357	1457	2324	3833	3340	690	659
RSD 值	5.9	6.8	8.6	6.8	5.4	7.9	8.6	7.0

实际水样的检测

采用本方法对成都市区府南河水和温江郊区地表水进行检查，结果均为未检出。

结论

本文使用 Agilent 1290 Infinity II 液相色谱系统/6470 三重四极杆液质联用系统成功实现了对水质中 8 种苯氧羧酸类除草剂的高灵敏度、快速、稳定的定量分析。本方法各项参数完全满足水质中苯氧羧酸类除草剂的限量检测要求和快速检测。

参考文献

1. HJ 770-2015, 水质苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017年10月22日，中国印刷
5991-8661ZHCN