

分析与监测

固相膜萃取-气相色谱/质谱法测定水中3种除草剂

卞战强, 于建, 查玉娥, 郑和辉, 田向红, 张娟

(中国疾病预防控制中心农村改水技术指导中心, 北京 102200)

摘要: 建立了固相膜萃取-气相色谱/质谱法测定水中氟乐灵、莠去津和乙草胺3种除草剂的分析方法。水样经 C_{18} 固相萃取膜萃取后,用正己烷洗脱。采用DB-5MS毛细柱分离。在选择离子扫描(SIM)模式下测定,外标法定量。结果表明,3种除草剂在0.02~1.0 mg/L浓度范围内,均呈较好的线性关系, $r>0.999$,方法的检出限为0.06~0.11 $\mu\text{g/L}$ 。以空白样品为基体进行加标回收试验,平均回收率为89.8%~114.0%,相对标准偏差($n=6$)为1.6%~5.4%。

关键词: 固相膜萃取; 气相色谱/质谱法; 除草剂

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)04-0093-04

Determination of Three Herbicides in Water by SPE-GC/MS

BIAN Zhan-qiang, YU Jian, CHA Yu-e, ZHENG He-hui, TIAN Xiang-hong,
ZHANG Juan

(National Center for Rural Water Supply Technical Guidance, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102200, China)

Abstract: An analytical method for determination of three herbicides (trifluralin, atrazine and acetochlor) in water samples was developed using solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPE-GC/MS). The water sample was extracted by C_{18} solid phase disk, and eluted by hexane. After separated on a DB-5MS capillary column, the herbicides were analyzed under selected ion monitoring (SIM) mode and quantified by external standard method. The results showed that all three herbicides had good linearities in the range of 0.02 to 1.0 mg/L, with the correlation coefficients of greater than 0.999 and the detection limit of 0.06 to 0.11 $\mu\text{g/L}$. The average recovery rates measured by standard addition method were in the range of 89.8% to 114.0%, with the relative standard deviation ($n=6$) in the range of 1.6% to 5.4%.

Key words: solid phase extraction; gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); herbicides

氟乐灵、莠去津和乙草胺是农作物中广泛使用的除草剂,其在环境中的残留对人体健康构成了长期潜在的危害^[1,2]。各国相继制定了饮用水标准,

我国饮用水水质标准中规定莠去津的含量不得超过2 $\mu\text{g/L}$,世界卫生组织《生活饮用水水质标准》规定氟乐灵的含量不得超过0.02 mg/L,至今为止世界

各国饮用水水质标准中都没有针对乙草胺的浓度限值^[3,4]。目前国内外文献中关于氟乐灵、莠去津和乙草胺残留量的检测对象主要集中于粮谷类等植物源性食品,其在水体中的残留检测研究报道较少^[5,6]。涉及的检测方法主要有气相色谱、气相色谱-质谱联用法和液相色谱-质谱联用法^[7~9]。笔者以正己烷为萃取剂,采用固相膜萃取气相色谱/质谱法快速测定水中的氟乐灵、莠去津和乙草胺。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

2010plus 气相色谱-质谱仪(日本岛津公司), DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦公司), SPE-DEX4790 全自动固相萃取仪(美国 Horizon 公司), C₁₈ 固相萃取膜(美国 3M 公司), 全自动定量浓缩仪(美国 Horizon 公司), Milli Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。莠去津(纯度 98.4%)、乙草胺(纯度 98.2%)和氟乐灵(纯度 99.0%)均购于上海市农药研究所, 甲醇、乙酸乙酯、正己烷(均为色谱纯, 美国 Fisher 公司), 盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为超纯水(美国 Millipore 公司纯水机制得)。

1.2 仪器条件

1.2.1 色谱条件

进样口温度为 250 ℃; 载气为高纯氮气, 恒压模式, 流速为 1.2 mL/min; 不分流进样, 进样量为 1.0 μL; DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱温箱升温程序: 初始温度为 110 ℃, 保持 1 min, 以 30 ℃/min 升温至 250 ℃, 保持 3 min。

1.2.2 质谱条件

电子轰击电离(ESI)源; 离子化电压为 70 eV; 灯丝发射电流为 150 μA; 检测器电压: 调谐电压 + 0.1 kV; 离子源温度为 200 ℃; 接口温度为 250 ℃; 选择离子监测模式(SIM); 质谱扫描范围为 45~450 amu, 溶剂延迟时间为 5 min。以保留时间和目标化合物的特征离子来定性(见表 1), 用外标法定量。

表 1 3 种除草剂的保留时间、定量离子和定性离子

Tab. 1 Retention time, qualitative ion pair and quantitative ion pair of three herbicides

项 目	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
氟乐灵	5.692	200	58, 215
莠去津	6.165	59	146, 132
乙草胺	6.810	306	264, 248

1.3 标准曲线绘制

标准储备液的配制: 分别准确称取氟乐灵、莠去津和乙草胺 10.0 mg(精确到 0.01 mg)于 100 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容至刻度配制成质量浓度均为 100 mg/L 的标准储备液(4 ℃冷藏保存), 有效期均为 6 个月。

标准系列工作溶液配制: 分别吸取一定量的标准储备液, 用正己烷稀释成浓度为 0.02~1.0 mg/L 的标准系列工作溶液, 临用新配。每个级别进样两次。

1.4 固相膜萃取方法

分别用正己烷、甲醇、水活化萃取膜; 水样上样量为 500 mL; 氮气干燥 3 min; 乙酸乙酯洗脱 1 次, 正己烷溶剂洗脱 1 次, 收集洗脱液。洗脱液过 DryDisk 干燥膜, 并用氮气吹扫浓缩至近干, 再用正己烷定容至 1 mL, 待 GC-MS 分析。

1.5 水样前处理

采样瓶(1 L, 棕色玻璃瓶)洗涤洁净后, 用采样瓶直接采样, 4 ℃冰箱保存。自来水水样采集时需加入亚硫酸钠(40~60 mg/L)除去残留的余氯, 地表水水样需用 0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤, 调整水样的 pH 值, 按照 1.4 节的固相膜萃取方法进行萃取, 待 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 洗脱剂的选择

分别考察了甲醇、乙酸乙酯、正己烷和乙酸乙酯-正己烷的洗脱效果, 结果表明, 乙酸乙酯-正己烷作为洗脱剂时, 对 3 种除草剂的洗脱回收率最佳, 正己烷和乙酸乙酯次之, 甲醇最差。故本实验采用乙酸乙酯-正己烷作为洗脱溶剂, 且用乙酸乙酯洗脱 1 次, 正己烷洗脱 1 次后, 能达到满意的回收率。

2.2 水样 pH 值的选择

本实验用 HCl 和 NaOH 调节样品溶液的 pH 值, 在 pH 值为 3~9 的范围内考察了 pH 值对萃取效率的影响。在考察的 pH 值范围内, 氟乐灵和莠去津的萃取效率随 pH 值的增大先增大而后下降; 乙草胺的萃取效率随 pH 值的增大而小幅下降。综合考虑 3 种除草剂的稳定性(在微酸或微碱性介质中较稳定)和萃取效率, 选取 pH 值为 5 较为合适。所以确定本实验溶液的 pH 值为 5。

2.3 线性范围、回归方程、检出限和定量下限

在上述优化的色谱/质谱条件下, 采用外标法定

量。以正己烷为溶剂,测定氟乐灵、莠去津和乙草胺浓度为0.02~1.0 mg/L的标准系列溶液,以各组分的峰面积(Y)对浓度(X)绘制标准曲线(总离子流图见图1)。将信噪比(S/N)等于3时的添加浓度设为检出限,信噪比(S/N)等于10时的添加浓度设为定量下限。

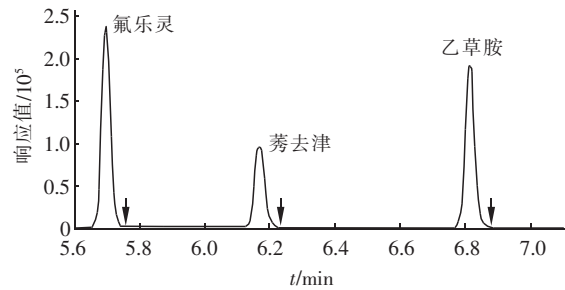


图1 总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram

具体检测结果见表2,可见3种除草剂的浓度(X)和峰面积(Y)有很好的相关性, $r>0.999$,检出

表3 3种除草剂的平均回收率和精密度

Tab.3 Recoveries and precision of three herbicides

项 目	添加浓度 0.05 μg/L			添加浓度 0.5 μg/L			添加浓度 2 μg/L		
	测定值/ (μg · L ⁻¹)	平均回 收率/%	RSD/ %	测定值/ (μg · L ⁻¹)	平均回 收率/%	RSD/ %	测定值/ (μg · L ⁻¹)	平均回 收率/%	RSD/ %
氟乐灵	0.044 9 ± 0.01	89.8	2.5	0.457 ± 0.03	91.4	3.2	1.93 ± 0.05	96.5	1.6
莠去津	0.046 8 ± 0.03	93.6	5.4	0.525 ± 0.06	105.0	4.3	2.09 ± 0.10	104.5	5.1
乙草胺	0.053 0 ± 0.02	106.0	2.8	0.505 ± 0.04	101.0	3.5	2.28 ± 0.07	114.0	4.0

2.5 实际样品的测定

应用所建立的分析方法,分别对农田周边的地表水(沟塘水和河水)和农户家的自来水等水样进行了氟乐灵、莠去津和乙草胺3种除草剂的测定,测定结果表明,农户家自来水水样中3种除草剂均未检出,地表水水样中莠去津和乙草胺被检出,莠去津的检出浓度范围为0.11~1.35 μg/L,乙草胺的检出浓度范围为0.10~0.62 μg/L,检出率分别为10.2%和2.94%。

3 结论

以正己烷作为萃取剂,采用固相膜萃取仪与气相色谱/质谱联用法测定地表水和生活饮用水中的氟乐灵、莠去津和乙草胺,3种除草剂在0.02~1.0 mg/L浓度范围内,均呈较好的线性关系, $r>0.999$,方法的检出限(3S/N)为0.06~0.11 μg/L。加标回收率为89.8%~114.0%,相对标准偏差为1.6%~

限为0.06~0.11 μg/L,定量下限为0.17~0.30 μg/L,满足定量分析的要求。

表2 3种除草剂的相关系数、检出限和定量下限

Tab.2 Correlation coefficient,LOD and LOQ of three herbicides

项 目	回归方程	相关系数	检出限/ (μg · L ⁻¹)	定量下限/ (μg · L ⁻¹)
氟乐灵	$Y=491\ 682.6X-5\ 807.01$	0.999 8	0.06	0.17
莠去津	$Y=205\ 631.3X+2\ 595.72$	0.999 2	0.11	0.30
乙草胺	$Y=446\ 889.2X+2\ 268.68$	0.999 6	0.07	0.23

2.4 方法的准确度和精密度

向空白的生活饮用水中加入各目标化合物的标准溶液,使水样中加标浓度分别为0.05、0.5和2 μg/L,混匀后,进行加标回收试验,每个添加水平平行测定6次,结果见表3。可见,该方法所得3种除草剂的平均回收率为89.8%~114.0%,RSD为1.6%~5.4%。

5.4%。结果表明,该方法操作简便、快速、灵敏,具有较高的精确度和准确度,是分析地表水和生活饮用水中的氟乐灵、莠去津和乙草胺3种除草剂的有效方法。

参考文献:

[1] 单娟,董崧,王文博. 气相色谱法测定玉米中乙草胺·莠去津·2,4-滴丁酯残留[J]. 农药,2011,50(8): 582-584.

[2] 王莉,夏广辉,沈伟健,等. 气相色谱-负化学源质谱联用法测定水产品及其食用油中氟乐灵的残留量[J]. 色谱,2014,32(3):314-317.

[3] 李孝军,林仙军,王亚楠,等. 超高效液相色谱法测定鳊鱼中氟乐灵残留量[J]. 中国兽药杂志,2011,45(5):17-19.

[4] 吕月宾,方燕,李浩. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中的呋喃丹和莠去津[J]. 供水技术,2013,7(2):

(下转第108页)