

UPLC-MS-MS 测定水中 2,4-滴、呋喃丹和灭草松

邵云飞, 许峰, 段立红, 尤子睿

(新疆昌源水务科学研究院<有限公司>, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要: 采用超高效液相色谱-串联质谱联用技术测定水体中 2,4-滴、灭草松和呋喃丹。结果表明, 三种化合物标准曲线回归方程的线性相关系数不低于 0.999 6, 检出限分别为 0.08、0.10、0.04 $\mu\text{g/L}$ 。分别在自来水、地下水、地表水水样中加入高(20 $\mu\text{g/L}$)、中(5 $\mu\text{g/L}$)、低(1.00 $\mu\text{g/L}$)浓度的标准溶液, 其回收率分别为 91.7% ~ 101%、92.1% ~ 98.2%、86.9% ~ 94.5%, $\text{RSD} \leq 4.02\%$ 。该测定方法具有操作简便、灵敏度高、检测范围广、可操作性强的优点, 可广泛应用于同时测定生活饮用水、地表水和地下水中 2,4-滴、呋喃丹和灭草松。

关键词: 固相萃取; 超高效液相色谱质谱联用; 呋喃丹; 灭草松

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)10-0128-04

Determination of 2,4-D, Bentazone and Carbofuran in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography-MS-MS

SHAO Yun-fei, XU Feng, DUAN Li-hong, YOU Zi-rui

(Xinjiang Changyuan Water Science Research Institute Co. Ltd., Urumqi 830000, China)

Abstract: The ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS-MS) technology was used to determine 2,4-D, carbofuran and bentazone in water body. The results showed that the correlation coefficients were not less than 0.999 6, and the detection limits were 0.08 $\mu\text{g/L}$, 0.10 $\mu\text{g/L}$ and 0.04 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recovery rates of drinking water, groundwater, surface water at high (20 $\mu\text{g/L}$), middle (5 $\mu\text{g/L}$) and low (1.00 $\mu\text{g/L}$) concentrations were 91.7% to 101%, 92.1% to 98.2%, 86.9% to 94.5%, respectively, and $\text{RSD} \leq 4.02\%$. The method, with the features of easy operation, high sensitivity, wide detection range and strong operability, can be used for simultaneous determination of 2,4-D, carbofuran and bentazone in drinking water, surface water and groundwater.

Key words: SPE; UPLC-MS-MS; carbofuran; bentazone

我国在 2006 年颁布的生活饮用水卫生标准^[1]中将有机化合物指标增至 53 项, 表明我国的水质标准正逐渐侧重于危害性更大的有机污染物。

2,4-滴和灭草松为中等毒性的触杀型、选择性高效有机除草剂。呋喃丹作为一种氨基甲酸酯类杀虫剂和杀线虫剂, 残留时间较长, 毒性较强。在国家

标准 GB 5750—2006 中, 2,4-滴、灭草松的限量标准值与世界卫生组织水质准则的限值相同^[2], 分别为 0.03 mg/L 和 0.3 mg/L , 呋喃丹为 0.007 mg/L , 规定 2,4-滴、灭草松的检测方法为柱前衍生气相色谱法, 呋喃丹为柱后衍生液相色谱法, 两者水样处理均采用液液萃取的方式, 操作繁琐耗时, 且所用溶

剂及衍生试剂毒性大、成本高。针对国标方法在实际应用中的限制,陈飒、杨华梅、陈锋等^[3-5]分别采用高效液相色谱法测定生活饮用水中的灭草松和2,4-滴,取得了较好的效果,但由于实验条件的限制,方法存在一定的局限性。骆春迎、张艳等^[6,7]分别采用液质联用技术分析生活饮用水中的2,4-D、灭草松,灵敏度显著提高,但只研究了基体干扰较少的生活饮用水。目前,水中灭草松和2,4-滴因两者性质相似,常同时检测,相关研究文献也较多,基本都是针对生活饮用水,而地下水和地表水中的检测鲜有报道。因此笔者建立了固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定不同水体中2,4-滴、灭草松和呋喃丹的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

Waters AcQuity H-class 超高效液相色谱仪; BEH C18 2.1 mm×100 mm×1.7 μm 色谱柱(美国 Waters 公司); Waters Xevo TQD 三重四极杆质谱仪,电喷雾离子源 ESI(美国 Waters 公司); Thermo AT280 固相萃取仪(美国赛默飞世尔公司);超纯水制备系统(法国威立雅 Flex); SPE HLB/C₁₈ 固相萃取柱,500 mg/6 mL(美国 Waters 公司); Biotage Turbo Vap II 有机样品浓缩仪(美国 ZYMARK 公司)。

1.2 试剂

2,4-滴(2,4-D)、灭草松(Bentazone)、呋喃丹(Carbofuran)标准品 100 μg/mL(农业部环境保护科研监测所);甲醇(色谱纯,Fisher 公司);乙腈(色谱纯,Fisher 公司);甲酸(色谱纯,Waters 公司)。

1.3 样品前处理

SPE HLB 固相萃取柱活化:依次用 10 mL 甲醇浸润、5 mL 纯水淋洗吹干备用。生活饮用水、地表水和地下水水样经 0.22 μm 滤膜抽滤后,准确量取 200 mL 滤液,以 10 mL/min 的流速分别通过固相萃取柱,萃取后经高纯氮气吹干,再用 10 mL 甲醇分两次洗脱,收集洗脱液后氮气挥干,最后用乙腈定容至 1 mL 待测。

1.4 色谱条件

AcQuity H-class 超高效液相色谱(BEH C₁₈ 2.1 mm×100 mm×1.7 μm 色谱柱),流速为 0.4 mL/min,进样量为 5 μL,柱温为 35 ℃,流动相:A 为乙腈,B 为超纯水(含 0.1% 甲酸),梯度洗脱。洗脱条件如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱程序

Tab. 1 Gradient elution program

时间/min	A/%	B/%	变化曲线
初始	20	80	6
1.3	60	40	6
2.5	100	0	6
3.0	100	0	6
5	20	80	1

1.5 质谱条件

离子源:电喷雾离子源(ESI);多反应监测(MRM),毛细管电压为 1.0 kV;RF 电压为 0.2 V;离子源温度为 150 ℃;锥孔反吹气流量为 50 L/h;脱溶剂气温度为 400 ℃,流速为 800 L/h;碰撞气为氩气;碰撞气流量为 0.15 mL/min,具体参数见表 2。

表 2 质谱参数

Tab. 2 Mass spectrum parameters

项 目	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能量/eV	锥孔电压/V
2,4-D	2.08	218.8	160.8*	30	24
			124.9	10	24
灭草松	1.91	240.9	199.0*	26	22
			106.9	9	22
呋喃丹	1.95	221.9	165.0*	20	28
			122.9	10	28

注: * 为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理SPE柱的选择

分别采用 HLB 和 C₁₈ 固相萃取柱对加标水样进行洗脱试验,在 200 mL 的自来水水样中加入 1 mL 浓度为 1.0 μg/mL 混合标准溶液。SPE 小柱经甲醇和纯水活化后,在上样流速分别为 8、10、12 mL/min 的条件下比较两种小柱保留效果,上样结束后经甲醇洗脱、氮气吹干,乙腈定容,重复测定三次计算平均回收率,结果见表 3。

表 3 SPE 柱的选择及回收率

Tab. 3 Selection of SPE column and recovery rate

SPE 柱类型	化合物	上样流速/(mL·min ⁻¹)		
		8	10	15
		平均回收率/%		
C ₁₈	2,4-滴	92.2	96.6	95.8
	灭草松	87.8	89.6	89.2
	呋喃丹	93.7	96.4	94.6
HLB	2,4-滴	94.7	97.2	92.3
	灭草松	91.4	93.8	94.9
	呋喃丹	91.2	94.9	93.3

可见,采用 C₁₈ 固相萃取柱的灭草松回收率较低,对呋喃丹的回收率较 HLB 稍高,综合考量,采用 HLB 固相萃取柱为 SPE 处理柱。

2.2 色谱条件优化

考虑色谱分离情况和质谱条件的匹配,采用乙腈和超纯水作为流动相,在超纯水中加入 0.1% 的甲酸,提高离子化效率。使用等度洗脱,分离三种目标化合物,灭草松极性较强,峰形较宽,灵敏度显著下降,因此采用梯度洗脱的方式,初始采用大比例超纯水(含 0.1% 甲酸)保留,之后采用大比例乙腈洗脱,改善峰形,最后调整梯度洗脱速率曲线,实现 2,4-D、灭草松、呋喃丹三种极性不同的化合物分离。图 1 为 2,4-D、灭草松、呋喃丹浓度为 0.50 μg/L 的离子流图,可见,各目标化合物峰形较好,响应值高,出峰时间较快,单样品分析时间不超过 3 min。

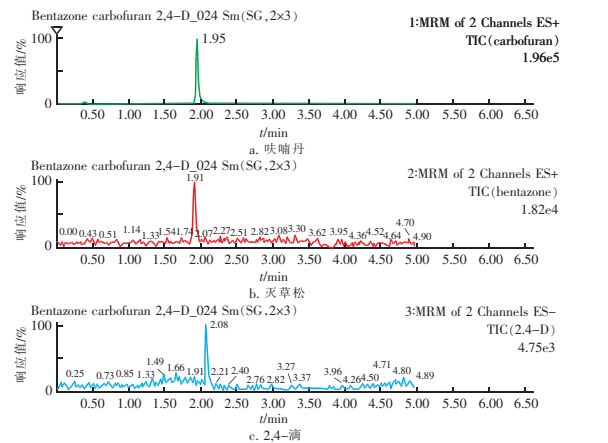


图 1 2,4-D、灭草松和呋喃丹总离子流图
Fig. 1 TIC chromatograms of 2,4-D, bentazone and carbofuran

2.3 质谱条件优化

采用 MassLynx 4.0 软件中 IntelliStart 进行质谱设置(质量分辨率、质量校准和离子源优化)以及 MRM 数据采集方法的开发。结果表明,2,4-D 及灭草松定量离子与定性离子响应均未达到最优。采用 MS Scan 和 Daughter Scan 模式对定量离子进行手动优化,主要修改参数中的 cone(V) 及 collision(eV)调整离子丰度和响应值,最终确定参数见表 2。

2.4 校正曲线

准确吸取 2,4-D、灭草松、呋喃丹标准溶液各 100 μL,分别用乙腈定容至 10 mL 容量瓶内,摇匀后作为本试验的标准储备液。再取各标准储备液配制浓度为 0.50、1.00、5.00、10.0、20.0、50.0 μg/L 的混合标准工作液,测定结果见表 4。

表 4 2,4-D、灭草松、呋喃丹的线性范围、回归方程和相关系数
Tab. 4 Linear range, regression equation, correlation coefficient of 2,4-D, bentazone and carbofuran

项 目	线性范围/ (μg · L ⁻¹)	回归方程	相关系数 R
2,4-D	0.50 ~ 50.0	Y = 132.724X - 18.432 3	0.999 6
灭草松	0.50 ~ 50.0	Y = 3 272.92X + 346.068	0.999 8
呋喃丹	0.50 ~ 50.0	Y = 406.055X + 87.964 9	0.999 7

2.5 精密度及回收率

分别取自来水、地下水、地表水为实验水样,添加一定量的 2,4-D、灭草松、呋喃丹按照上述方法进行处理,加入低、中、高不同浓度标准溶液平行测定 6 次,结果见表 5。

表 5 在不同水样中添加低、中、高不同浓度标准溶液的回收率及精密度(n=6)
Tab. 5 Recoveries and RSD(n=6) of standard solution in different water samples

项 目		添加水平/(μg · L ⁻¹)			测定值/%					
					高水平		中水平		低水平	
		高水平	中水平	低水平	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
自来水	2,4-D	20	5	1.00	95.8	2.16	93.5	2.51	91.8	2.86
	灭草松	20	5	1.00	94.6	2.93	92.1	3.25	89.4	3.05
	呋喃丹	20	5	1.00	96.6	1.85	97.4	1.45	94.5	2.11
地下水	2,4-D	20	5	1.00	93.3	2.98	92.7	2.62	91.9	3.01
	灭草松	20	5	1.00	92.7	2.66	94.7	3.37	88.6	3.98
	呋喃丹	20	5	1.00	93.2	2.12	96.9	1.54	94.3	2.34
地表水	2,4-D	20	5	1.00	91.7	2.13	93.8	2.45	87.2	2.54
	灭草松	20	5	1.00	93.0	2.73	97.4	3.21	86.9	4.02
	呋喃丹	20	5	1.00	101	2.99	98.2	2.64	90.2	3.03

由表 5 可见,在自来水、地下水、地表水中三种化合物的 20 μg/L 高浓度回收率为 91.7% ~ 101%, 5 μg/L 中浓度回收率为 92.1% ~ 98.2%, 1.00 μg/L 低浓度回收率为 86.9% ~ 94.5%, RSD

≤4.02%,精密度和准确度均符合方法学要求。

2.6 检出限与定量限

检出限按经验公式 $D_L = C \times N / (2 \times H)$ 来计算,其中 C 为溶液浓度, N 为基线噪声, H 为信号峰高,以3倍信噪比为检出限,10倍信噪比为定量限^[8,9],本试验配制7个浓度为1.0 μg/L的混合标准工作液,进样7次,通过下式计算本方法的检出限^[10]:

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} S \quad (1)$$

式中 MDL——方法检出限, μg/L

t ——满足一定的置信度下的值

n ——测定次数

S —— n 次平行测定的标准偏差

当 n 为7时,自由度为6, t 为3.143。因此,2,4-滴的检出限为0.08 μg/L,灭草松的检出限为0.10 μg/L,呋喃丹的检出限为0.04 μg/L。如以4倍检出限为测定下限,2,4-D、灭草松、呋喃丹的测定下限分别为0.3、0.4和0.2 μg/L。

2.7 实测水样

随机抽取乌鲁木齐市周边5个水库水、水厂出厂水和自备井中的水作为试验水样,按照该方法进行分析检测,结果均未检出。

3 结论

采用固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测水体中2,4-D、灭草松、呋喃丹,得出2,4-D的检出限为0.08 μg/L,灭草松的检出限为0.10 μg/L,呋喃丹的检出限为0.04 μg/L,测定下限分别为0.3、0.4和0.2 μg/L。试验表明,该方法不仅操作简便、安全准确、重现性好、灵敏度高,且分析时间大大缩短,尤其是方法检出限和测定下限远低于液液萃取、常规衍生化的检测方法,适用于生活饮用水、地表水、地下水中2,4-D、灭草松、呋喃丹的同时检测,具有一定的实用价值。

参考文献:

- [1] GB/T 5750—2006,生活饮用水标准检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 李会仙,吴丰昌,陈艳卿,等. 我国水质标准与外国水质标准/基准的对比分析[J]. 中国给水排水,2012,

28(8):15-18.

- [3] 陈飒,劳敏华,欧桂秋,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定水中灭草松、莠去津和2,4-D的技术要点[J]. 环境化学,2012,31(4):560-562.
- [4] 杨华梅. 生活饮用水中灭草松、2,4-滴和五氯酚的同时测定[J]. 供水技术,2010,4(6):53-54.
- [5] 陈锋,蔡少杰,李庆云,等. 高效液相色谱法测定水中酸性除草剂灭草松和2,4-滴[J]. 分析试验室,2008,27(增):286-288.
- [6] 骆春迎,余辉菊. 液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中的灭草松和2,4-滴[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(21):3059-3061.
- [7] 张艳. 液相色谱串联质谱分析生活饮用水中灭草松和2,4-滴[J]. 实用预防医学,2011,18(9):1766-1768.
- [8] 张泾凯,鄢姝恺,顾俊,等. 液液萃取/高效液相色谱法测定水中灭草松和2,4-滴[J]. 中国给水排水,2013,29(6):100-101,105.
- [9] 陈砚朦,钟淑婷,甘凤娟,等. 超高效液相色谱/串联质谱分析生活饮用水中2,4-滴、2,4,6-三氯酚和五氯酚的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(12):2463-2466.
- [10] HJ 168—2010,环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.



作者简介:邵云飞(1986-),男,新疆乌鲁木齐人,硕士,实验师,主要研究方向为微污染饮用水水源控制。

E-mail:250347171@qq.com

收稿日期:2016-08-29