

# LC-MS/MS法测定水质中苯氧羧酸类除草剂的整体解决方案

完全满足环保部HJ 770-2015标准要求

翟南南, 贾彦波, 靳文海

SCIEX, 亚太应用支持中心(北京), 中国

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, 因该类化合物的极性特征导致其易溶于水中, 因此会在农田生态系统中迁移, 引起土壤、水质等环境污染。而水是人类以及动物体赖以生存和发展的不可缺少的最重要的物质资源且是最直接摄取的物质能源, 一旦苯氧羧酸类农药残留通过水进入体内, 可引起人类软组织恶性肿瘤, 动物体则表现出胎盘毒性, 这将会对人畜健康造成危害。现今, 以苯氧羧酸为代表的除草剂使用后引起的药物残留问题越来越引起国际社会的关注。我国环境保护部于2015年11月20日批准且于同年12月15日起实施的《水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》(即HJ 770-2015), 该方法为行业内唯一液质标准。

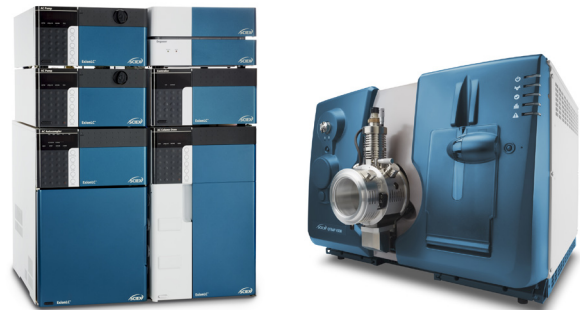
本文采用QTRAP® 4500液相色谱质谱联用系统, 建立了8种苯氧羧酸类除草剂的定量方法, 为水质中苯氧羧酸类除草剂的残留问题提供了简单快速的解决方案。

本方法具有以下特点:

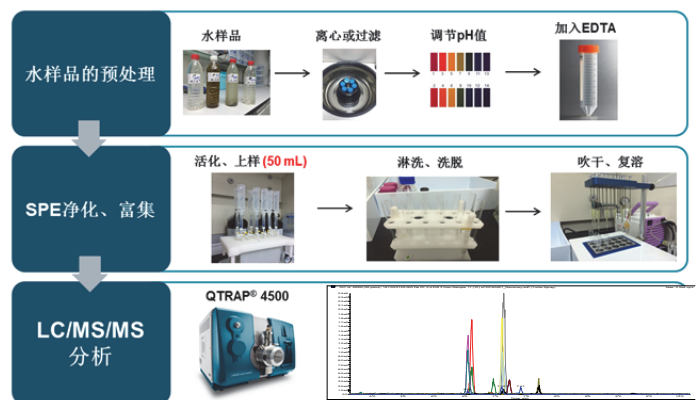
1. 本文测定了8种苯氧羧酸类除草剂, 全部涵盖了HJ 770-2015中8种苯氧羧酸除草剂
2. 8种苯氧羧酸的测定下限均低于 0.001 µg/L, 优于HJ 770-2015 标准方法中的测定下限
3. 样品前处理简单、快速: 水样品量需50 mL, 极大地降低了SPE的上样时间; 采用3 mL, 60 mg的小体积SPE柱, 最后洗脱体积仅3 mL, 大大降低了氮气吹干洗脱液的时间, 整个样品处理过程仅需2个小时左右
4. 方法的提取回收率高: 8种苯氧羧酸类化合物的提取回收率全部在80% - 120%内, 可保证实际样品的测定准确可靠

## 仪器设备

SCIEX ExionLC™液相系统 + QTRAP® 4500质谱系统



## 样品前处理



## 液相方法

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5 (50 × 3.0 mm, 2.6 µm)

流动相: A: 水 (0.1%甲酸); B: 乙腈 (0.1%甲酸)

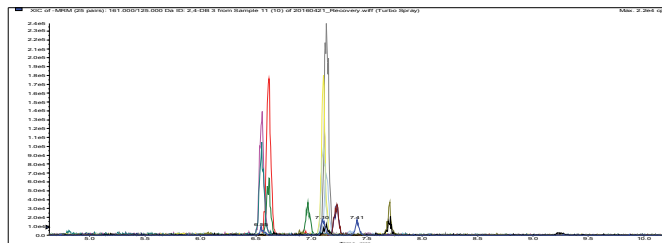
梯度洗脱

流速: 0.4 mL/min;

柱温: 40°C;

进样量: 5  $\mu$ L

Time ( min )	A (%)	B (%)
0.00	97	3
1.00	97	3
1.10	85	15
9.50	25	75
9.60	5	95
11.5	5	95
11.6	97	3
13.5	97	3



MCPB, Rt7.49 min; 2,4-DB, Rt7.42 min; 2,4,5-TP, Rt7.71 min; 2,4,5-T, Rt7.23 min; 2,4-DP, Rt7.11 min; MCP, Rt7.14 min; MCPA, Rt6.62 min; 2,4-D, Rt6.56 min

图1. 水中8种苯氧羧酸的色谱图 ( 10 ng/L )。

## 质谱方法

离子源: ESI源, 负离子模式

离子源参数:

IS电压: -4500 V

气帘气 CUR: 30 psi

雾化气 GS1: 50 psi

辅助气 GS2: 60 psi

源温度 TEM: 600 $^{\circ}$ C

碰撞气 CAD: Medium

表1. 8种苯氧羧酸类化合物质谱参数。

Compound	Q1	Q3	DP	CE
4- ( 2-甲基-4-氯苯氧基 ) -丁酸 MCPB	227	141	-45	-15
	229	143	-45	-18
4- ( 2,4-二氯苯氧基 ) -丁酸 2,4-DB	161	125	-40	-21
	247	161	-40	-18
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	267	195	-50	-21
	269	197	-50	-21
2,4,5-三氯苯氧乙酸 2,4,5-T	253	195	-40	-22
	255	197	-40	-24
2,4-滴丙酸 2,4-DP	233	161	-40	-22
	235	163	-40	-22
2- ( 2-甲基-4-氯苯氧基 ) -丙酸 MCP	213	141	-50	-22
	215	143	-50	-22
2-甲基-4氯苯氧乙酸 MCPA	199	141	-50	-22
	201	143	-50	-22
2,4-二氯苯氧乙酸 2,4-D	219	161	-40	-19
	221	163	-40	-19

## 实验结果

### 1. 8种苯氧羧酸类化合物的典型色谱图

### 2. 线性范围:

在水中, 各物质在0.001-1  $\mu$ g/L线性良好 ( $r > 0.99$ ), 线性范围宽, 保证不同浓度水平样品的准确定量。

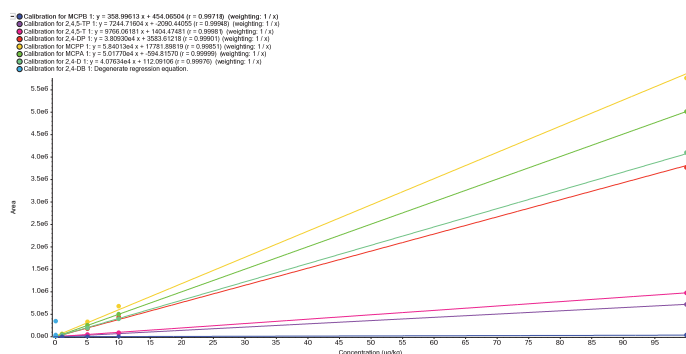


图2. 水中8种苯氧羧酸的线性曲线。

### 3. 该方法的测定下限优于现行标准。

表2. 本方法和HJ 770-2015的测定下限。

序号	化合物	英文名	CAS号	测定下限 ( $\mu$ g/L )	
				本方法	HJ 770-2015
1	4- ( 2-甲基-4-氯苯氧基 ) -丁酸	MCPB	1563-66-2	0.001	0.036
2	4- ( 2,4-二氯苯氧基 ) -丁酸	2,4-DB	63-25-2	0.001	0.024
3	2,4,5-滴丙酸	2,4,5-TP	2655-15-4	0.001	0.024
4	2,4,5-三氯苯氧乙酸	2,4,5-T	2631-37-0	0.001	0.024
5	2,4-滴丙酸	2,4-DP	1129-41-5	0.001	0.028
6	2- ( 2-甲基-4-氯苯氧基 ) -丙酸	MCP	3766-81-2	0.001	0.032
7	2-甲基-4氯苯氧乙酸	MCPA	16752-77-5	0.001	0.036
8	2,4-二氯苯氧乙酸	2,4-D	22781-23-3	0.001	0.024

**3. 该方法的提取回收率高，8种化合物的提取回收率全部在80%-120%之间，可真正用于实际样品的检测。**

**总结**

本文在QTRAP® 4500平台上，建立了一套测定水中8种苯氧羧酸类除草剂的LC-MS/MS检测方法，该方案完全满足环保部颁布的HJ 770-2015标准要求。为客户提供了包括样品前处理，LC-MS/MS方法，定量方法及结果报告模板的完整解决方案。且本方法经过实验室内和实验室间的方法学验证，是经得起“考验”的方法，可用于实际水样品中苯氧羧酸类除草剂残留的准确定量。

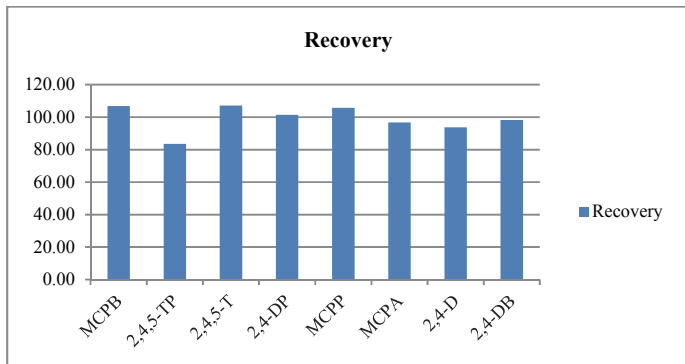


图3. 水中8种苯氧羧酸的提取回收率结果图。

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2017 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-6984-ZH-A



**SCIEX中国公司**

北京分公司  
地址：北京市朝阳区酒仙桥中路24号院  
1号楼5层  
电话：010-5808 1388  
传真：010-5808 1390

上海公司及中国区应用支持中心  
地址：上海市长宁区福泉北路518号  
1座502室  
电话：021-2419 7200  
传真：021-2419 7333

广州分公司  
地址：广州市天河区珠江江西路15号  
珠江城1907室  
电话：020-8510 0200  
传真：020-3876 0835

全国免费垂询电话：800 820 3488, 400 821 3897 网址：sciex.com.cn 官方微信：ABSciex-China