

SPE-UPLC-MS/MS 法测定地下水中多种农药残留

张梦雨,张康宁,刘玲花*

(中国水利水电科学研究院,北京 100038)

摘要:采用固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法(SPE-UPLC-MS/MS)同时测定地下水中涕灭威、克百威、2,4-滴和五氯酚等4种农药残留,通过优化试验条件,使方法在10.0 μg/L~200 μg/L范围内线性良好,检出限为0.003 μg/L~0.006 μg/L。标准溶液低、中2个质量浓度水平的加标回收率为84.1%~98.8%,7次测定结果的RSD为1.2%~4.0%。

关键词:涕灭威;克百威;2,4-滴;五氯酚;固相萃取;超高效液相色谱-串联质谱法;地下水

中图分类号:O657.63 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2022)02-0046-04

Determination of Pesticide Residues in Groundwater by SPE-UPLC-MS/MS

ZHANG Meng-yu, ZHANG Kang-ning, LIU Ling-hua*

(China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: Aldicarb, carbofuran, 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in groundwater were determined simultaneously solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-UPLC-MS/MS). By optimizing the test conditions, the method had good linearity at 10.0 μg/L~200 μg/L of the target compounds. The detection limits were 0.003 μg/L~0.006 μg/L. The recoveries of standard solution at two mass concentration levels were 84.1%~98.8%, the RSDs of 7 measurements were 1.2%~4.0%.

Key words: Aldicarb; Carbofuran; 2,4-D; Pentachlorophenol; Solid phase extraction (SPE); UPLC-MS/MS; Groundwater

涕灭威、克百威、2,4-滴和五氯酚是《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)(以下简称《标准》)中严格控制的杀虫剂和除草剂。目前国内外尚未有同时检测上述4种农药残留的方法,故建立高效、准确的检测方法具有实际应用意义。已报道的文献中,高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)将高效液相色谱的高速、高分离度与串联四极杆质谱的高选择性、高灵敏度相结合,为目标化合物的快速定性与定量提供有力保障,极大地简化了前处理过程,实现多组分农药残留的高效、高灵敏度检测,对多种农药残留的检测具有通用性^[1-4]。

今采用固相萃取和UPLC-MS/MS法同时测定地下水中涕灭威、克百威、2,4-滴和五氯酚,结果准确度高,灵敏度好。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1290/6460型超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪(Jet stream ESI源);氮吹浓缩仪,美国 Organomation Associates 公司;固相萃取缸, Vac Elut SPE 24型真空装置, C₁₈固相萃取柱(500 mg/6 mL),美国 Agilent 公司; Oasis HLB、C₁₈固相萃取柱(500 mg/6 mL),美国 Waters 公司。

1 000 mg/L 涕灭威和克百威,100 mg/L 五氯

收稿日期:2021-01-14;修订日期:2022-01-07

基金项目:国家科技基础资源调查专项基金资助项目(2017FY100401,2017FY100406)

作者简介:张梦雨(1995—),女,陕西渭南人,在读博士研究生,主要从事水污染治理与防治研究。

*通信作者:刘玲花 E-mail: lhliu@iwhr.com

酚和 2,4-滴,中国上海 ANPEL 公司;1 000 mg/L 的克百威-D₃内标溶液,100 mg/L 的 2,4-滴-¹³C₆,替代物标准品(2,4,5-T 和燕麦灵),德国 DR 公司;二氯甲烷、甲醇(色谱纯),德国 CNW 公司;乙腈(质谱纯),德国 Merck 公司;甲酸(色谱纯),国药试剂公司;盐酸(优级纯),国药集团药业股份有限公司。目标物用甲醇逐级稀释为 10 mg/L 的混合中间液,内标和替代物单独配制。试验用水均为无有机物超纯水(电阻率为 $18.25 \times 10^{-2} \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$)。

1.2 样品采集

采样前在采样口放水至少 10 min,之后让水流沿样品瓶内壁缓缓流入瓶中,充满水后将瓶盖塞紧。用记号笔在标签上记录采样点名称及采样时间,并贴于样品瓶上,然后用宽胶带贴在标签纸上,防止字迹变模糊。样品瓶用封口膜封口后放回到保温箱中 4 °C 保存,立即运送至实验室,并将水样转移至冰箱内 0 °C ~ 4 °C 下冷藏。样品应在 7 d 内完成固相萃取,14 d 内完成检测。

1.3 固相萃取

先用 5 mL 二氯甲烷清洗固相萃取柱,再分别用 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化。取一定量目标化合物和替代物中间液(10 mg/L)加入 1 L 水样中,并加入一定量甲醇和氯化钠,振荡混匀。水样用固相萃取装置以 10 mL/min 的流量尽可能均匀地通过小柱。当所有的样品通过萃取柱后,继续真空抽吸 10 min,使萃取柱干燥,关闭真空泵。用 10 mL 洗脱剂浸泡 SPE 柱,再用混合液淋洗 SPE 柱一并收集在 K-D 浓缩瓶中,20 °C 下用氮气吹扫浓缩至略低于 0.5 mL,加入 50 μL (1 g/L)内标中间使用液,使其质量浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$,用甲醇定容至 0.5 mL。

1.4 仪器条件

色谱条件:Agilent Eclipse Plus C₁₈型反相柱(2.1 mm × 100 mm,3.5 μm),进样体积 5 μL ,流量为 0.3 mL/min,柱温为 35 °C。正离子模式流动相 A 为超纯水(含体积分数为 0.1% 的甲酸),负离子模式流动相 A 为超纯水(含体积分数为 0.01% 的甲酸),流动相 B 均为乙腈。梯度洗脱条件为 0 min ~ 0.5 min, φ (B)为 10%;0.5 min ~ 5 min, φ (B)为 10% → 90%;5.0 min ~ 6 min, φ (B)为 90%;6 min ~ 6.1 min, φ (B)为 90% → 10%;6.1 min ~ 8 min, φ (B)为 10%。

质谱条件:载气为高纯 N₂,干燥气温度

340 °C,流量均为 10 L/min,雾化器压力为 0.21 MPa,毛细管电压为 3.5 kV,多反应监测(MRM),根据电喷雾离子源正离子(ESI⁺)与负离子(ESI⁻)模式分步采集。其中,涕灭威和克百威采用正离子 ESI⁺模式,2,4-滴和五氯酚采用 ESI⁻模式,具体参数见表 1。

表 1 质谱参数

Table 1 Mass spectrum parameters

化合物	母离子(子离子)质荷比	裂解电压 U/V	碰撞能量 E/eV
涕灭威	213.1(115.8),213.1(88.9)	80,80	5,15
克百威	222.2(165.0),222.2(122.9)	90,90	10,20
2,4-滴	220.9(162.9),218.9(160.9)	80,80	5,5
五氯酚	266.8(266.8),264.8(264.9), 262.8(262.8)	130,130, 130	0,0, 0

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

文献指出^[5-12],测定水或其他液体基质中的上述 4 种目标物,大多采用乙腈-水作为流动相,用甲酸或乙酸调节流动相 pH 值。根据流动相选择的规则,乙腈-水系统与甲醇-水系统相比,乙腈的溶剂强度较高且黏度较小,故乙腈-水系统优于甲醇-水系统。

试验选择乙腈-体积分数为 0.1% 的甲酸水溶液作为流动相,在 1.4 条件下测定,目标化合物分离良好,MRM 模式下 4 种化合物标准溶液(0.05 $\mu\text{g/L}$)的总离子流见图 1(a)(b)。

2.2 固相萃取柱的选择

试验比对 HLB(Waters 公司)、C₁₈(Waters 公司)和 C₁₈(Agilent 公司)3 种固相萃取柱对上述 4 种目标化合物的回收效果,结果表明,HLB 小柱对 4 种目标物的回收率均高于两种 C₁₈小柱。其原因可能是 4 种目标物均具有一定极性,HLB 固相萃取柱对于弱极性和极性化合物的保留效果更好,而两种 C₁₈小柱对 4 种目标物的回收率相差不大。故选用 HLB 固相萃取柱。

2.3 有机改性剂和盐的影响

在固相萃取前,每升水样中加入 10 mL 甲醇或 1 g NaCl,充分混匀,考察有机改性剂和盐析作用对目标物回收率的影响。结果表明,当不加入有机改性剂甲醇时,盐析作用虽然对目标物的回收率略有提高,但回收率相差不大。当不加 NaCl

时,有机改性剂对4种目标物的回收率均有更大的提高,其中2,4-滴和五氯酚分别提高了21.3%和18.9%。

有机改性剂甲醇对于萃取效率的提升效果比加入NaCl的盐析作用更加明显,其原因可能是有机改性剂使固相萃取小柱表面含有一定浓度的有机溶剂薄层,从而改善了强憎水组分在其表面的吸附能力。此外,有机改性剂的加入还可以增加非极性有机化合物在水溶液中的溶解度,减少其在容器壁上的吸附^[13]。当同时添加甲醇和NaCl时,4种目标物的回收率均最高,相较于不加入有机改性剂和NaCl,回收率提高了7.08%~41.4%,说明二者可能存在协同作用。

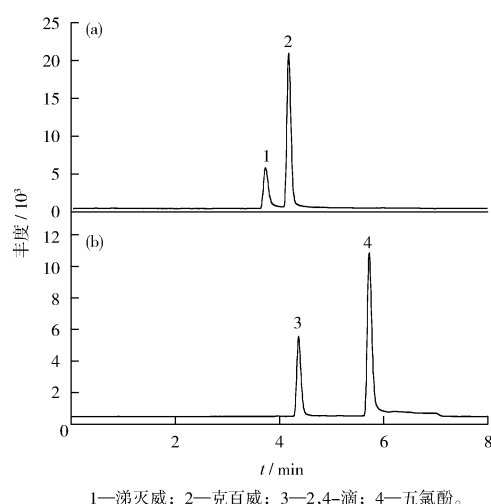


图1 混合标准溶液总离子流

Fig.1 Total ion current of mixed standard solution

2.4 进样速率的优化

分别考察了5 mL/min、10 mL/min、20 mL/min 3种进样流量下,上述4种目标化合物的回收率。结果表明,在10 mL/min的流量下4种目标物回收率最高,均高于80%,而5 mL/min进样流量下回收率最低,说明4种目标物在低流量下更容易脱附。

在不影响回收率的情况下,选择合适的进样流量有利于提高样品的萃取速度,故选择10 mL/min为最适进样流量,在此条件下,1 L水样的进样时间约为100 min。

2.5 pH值的优化

地下水的pH值大多在4.7~8.9之间^[14-16]。研究表明,pH值对五氯酚、氨基甲酸酯类农药的回

收率影响不大^[2-3],当pH值<2时,2,4-滴的回收率可达80%以上^[1]。

由于HLB固相萃取柱适用极性范围和水样酸碱性较广,故选择pH值为2和7作为酸性和中性条件,对目标物的回收率进行考察。结果表明,4种目标物在中性条件下的回收率均高于酸性条件,且在中性条件下,回收率均高于80%,相较于酸性条件,回收率平均提高了29.95%。故水样pH值为中性时,萃取效率最佳。

2.6 洗脱溶剂的选择

分别以二氯甲烷、乙腈和甲醇单独作为洗脱剂考察对目标物的洗脱效果,根据试验结果,选择不同的洗脱剂进行混合,再考察混合溶剂对目标物的洗脱效果。结果表明,二氯甲烷对克百威和涕灭威的洗脱效果最好,甲醇对五氯酚和2,4-滴的洗脱效果最好,乙腈对各化合物的洗脱效果处于甲醇和二氯甲烷之间。

由于二氯甲烷适用的极性范围更广,故将二氯甲烷分别与甲醇和乙腈混合,考察二氯甲烷-甲醇(体积比为4:1)和二氯甲烷-乙腈(体积比为4:1)混合溶剂作为洗脱剂时,对目标物的洗脱效果。结果表明,二氯甲烷-甲醇混合溶剂对4种目标物的洗脱效果均高于二氯甲烷-乙腈混合溶剂。进一步考察二氯甲烷与甲醇混合的体积比分别为1:1、2:1和4:1时,混合溶剂对目标物的洗脱效果。发现当二氯甲烷-甲醇体积比为4:1时,对4种目标物的洗脱效果均最好,回收率均可达85%~100%。故确定最佳洗脱剂为二氯甲烷-甲醇(体积比为4:1)混合溶剂。

2.7 方法效能验证

将标准溶液用乙腈稀释成10 mg/L的中间使用液,再配制成10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、200 μg/L的混合标准系列,每个梯度均加入50 μL内标中间使用液(1 mg/L),使内标质量浓度均为100 μg/L。在1.4条件下测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表2。

根据公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$ 计算各目标物的方法检出限,结果见表2。由表2可知,4种目标化合物的检出限为0.003 μg/L~0.006 μg/L,均低于《标准》中I类水限值,满足检测地下水中4种目标物质量控制的要求。

对样品做低、中两个质量浓度水平的加标回收

试验,各加标样分别测定 7 个平行样,结果见表 2。

表 2 方法效能验证结果

Table 2 Method effectiveness verification results

化合物	线性方程	相关系数 R^2	方法检出限 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	标准限值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标量 0.01 $\mu\text{g/L}$		加标量 0.05 $\mu\text{g/L}$	
					回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
涕灭威	$y = 0.015x + 0.004$	0.999 2	0.005	0.05	84.1	3.3	85.1	2.8
克百威	$y = 0.843x + 0.116$	0.999 4	0.003	0.05	93.7	2.0	97.1	1.8
2,4-滴	$y = 1.022x - 0.011$	0.999 8	0.004	0.1	95.2	2.4	98.8	1.2
五氯酚	$y = 4.442x + 0.435$	0.999 1	0.006	0.05	84.6	3.8	86.6	4.0

由表 2 可知,加标回收率为 84.1% ~ 98.8%, 7 次测定结果的 RSD 为 1.2% ~ 4.0%。替代物回收率均为 80% ~ 120%,方法的准确度与精密密度符合地下水中农药残留检测质量控制的要求。

3 结语

采用 SPE-HPLC-MS/MS 法同时测定地下水中 4 种农药残留,操作简便,有机试剂消耗量少,回收率高,灵敏度高,具有一定推广价值,可为地下水水环境农药污染的监管监测提供有效理论依据和技术支撑。

[参考文献]

- [1] 闫韞,邓吴斌,宗栋良,等. 2,4-滴、灭草松和多种酚类的快速检测方法探讨[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(5): 53-55.
- [2] 杨敏娜,高翔云,汤志云. UPLC-串联质谱法快速测定地表水中多种农药残留[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(1): 54-57.
- [3] 陈界江,邹云,高仪斌,等. UPLC-MS/MS 法同时测定地表水中多种有机污染物[J]. 环境监测管理与技术,2020,32(2): 52-55.
- [4] 张梦雨,刘玲花,张康宁,等. 地下水中 21 种半挥发性有机物测定方法的优化研究[J]. 水利水电技术,2020,51(5): 99-107.
- [5] WANG R, SUN X, WANG X, et al. Spherical conjugated microporous polymers for solid phase microextraction of carbamate pesticides from water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2020,1626:461360-461369.
- [6] MAKIHATA N, KAWAMOTO T, TERANISHI K. Simultaneous analysis of carbamate pesticides in tap and raw water by LC/ESI/MS[J]. Analytical Science,2003,19(4):543-549.
- [7] 李利荣,张静,刘殿甲,等. 液相色谱质谱法快速测定水中痕量涕灭威和克百威[J]. 工业水处理,2020,40(10): 111-115.
- [8] 邓冬冬. 地下水中五种农药液相色谱串联三重四级杆质谱方法的建立与应用[D]. 北京:中国地质大学,2019.
- [9] MARIÑO D, PATIÑO N. Determination of aldicarb, carbofuran, and methamidophos in blood derived from forensic cases through liquid chromatography with electrospray ionization and tandem mass spectrometry (LC-ESI-MS/MS)[J]. Journal of Analytical Toxicology,2022,46(1):37-46.
- [10] CHEN X, ZHANG H L, WAN Y J, et al. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) in rat serum for pharmacokinetic studies with a simple HPLC method[J]. PloS One,2018,13(1):1-10.
- [11] WANG X L, MENG X F, WU Q H, et al. Solid phase extraction of carbamate pesticides with porous organic polymer as adsorbent followed by high performance liquid chromatography-diode array detection[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1600: 9-16.
- [12] 平文卉,杨娟,杨清华,等. 磁固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中的克百威[J]. 食品科技,2020,45(5): 319-322.
- [13] 李丽,王建宇,王蕴平,等. 在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱法检测水中痕量有机磷农药和五氯酚[J]. 环境化学,2019,38(9):2166-2169.
- [14] NIU B, WANG H, LOÁICIGA H A, et al. Temporal variations of groundwater quality in the Western Jiangnan Plain, China[J]. Science of the Total Environment,2017,578:542-550.
- [15] QIAN H, ZHANG Y, WANG J, et al. Characteristics of petroleum-contaminated groundwater during natural attenuation: a case study in northeast China[J]. Environ Monit Assess,2018,190(2):80.
- [16] CHEGBELEH L P, AKURUGU B A, YIDANA S M. Assessment of groundwater quality in the Talensi district, Northern Ghana[J]. Scientific World Journal,2020,10(4):1-24.