

气相色谱 - 负化学源质谱法对水中 2-甲 - 4-氯和 2,4-滴的测定

匡 科^{1,2,3}, 赵建亮^{1,2}, 应光国¹, 袁永钦³, 杨小兵^{1,2}, 李忠军⁴

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 广州市自来水公司, 广东 广州 510160;

4. 中国广州分析测试中心, 广东 广州 510070)

摘 要: 建立了气相色谱 - 负化学源质谱法 (GC - NCIMS) 测定水中 2-甲 - 4-氯 (MCPA) 和 2,4-滴 (2,4-D) 2 种酸性除草剂的分析方法。水样经过 Oasis HLB 柱萃取后, 进行五氟苄基溴 (PFBB r) 衍生化, 用 2,4-二氯苯乙酸 (2,4-DCPA) 作内标进行定量分析, 并以 2-甲 - 4-氯丙酸 (mecoprop) 作回收率指示物对整个分析过程进行监控, 以保证分析结果的准确性。mecoprop、MCPA 和 2,4-D 在 5、100、200 ng/L 3 个不同添加水平下的回收率在 82%~135% 范围内, RSD 在 1.3%~9.3% 范围内, 在 1~200 µg/L 线性范围内, 相关系数 r 大于 0.997, MCPA、2,4-D 的方法检出限分别为 0.60、0.45 ng/L。2007 年 11 月采用 GC - NCIMS 方法对南方地区某河流中的 MCPA 和 2,4-D 含量进行调查, 其质量浓度分别不大于 19.4 ng/L 和 6.2 ng/L, 监测结果表明, 该河流水质没有受到 MCPA 和 2,4-D 酸性除草剂的污染。

关键词: 气相色谱 - 负化学源质谱法; 2-甲 - 4-氯; 2,4-滴; 五氟苄基溴; 2,4-二氯苯乙酸; 2-甲 - 4-氯丙酸

中图分类号: O657.63; TQ457 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2008)08 - 0816 - 05

Determination of MCPA and 2,4-D in Water by Gas Chromatography - Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry

KUANG Ke^{1,2,3}, ZHAO Jian-liang^{1,2}, YING Guang-guo¹,
YUAN Yong-qin³, YANG Xiao-bing^{1,2}, LI Zhong-jun⁴

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100039, China; 3. Guangzhou Water Supply Company, Guangzhou 510160, China;

4. China National Analytical Center (Guangzhou), Guangzhou 510070, China)

Abstract: An analytical method for the determination of MCPA ((4-chloro-2-methylphenoxy)-acetic acid) and 2,4-D ((2,4-dichlorophenoxy)-acetic acid) in water was developed based on gas chromatography with negative chemical ionization mass spectrometry (GC - NCIMS). The water sample, after being extracted with Oasis HLB and derivatized with PFBB r, was determined with 2,4-DCPA ((2,4-dichlorophenyl)-acetic acid) as internal standard. The accuracy of the measurements of analytes was ensured with recovery correction strategy employing mecoprop (2-(4-chloro-2-methylphenoxy) propanoic acid) as surrogate. The recovery studies were performed at 5, 100 and 200 ng/L fortification levels for mecoprop, MCPA and 2,4-D, respectively, and the recoveries ranged from 82% to 135% with a relative standard deviation between 1.3% and 9.3%. The developed method was linear over the range of 1 - 200 µg/L with correlation coefficients more than 0.997. The detection limit of the method for MCPA and 2,4-D was 0.60 and 0.45 ng/L, respectively. The method was applied in the determination of MCPA and 2,4-D in water samples from some river of south of China in November 2007 with the concentrations less than 19.4 and 6.2 ng/L, respectively. The results showed that the pollution state of MCPA and 2,4-D in the area was not serious.

Key words: GC - NCIMS; MCPA; 2,4-D; PFBB r; 2,4-DCPA; mecoprop

收稿日期: 2008 - 04 - 14; 修回日期: 2008 - 04 - 21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NSFC40688001, 40771180)

第一作者: 匡 科 (1972 -), 男, 湖南衡阳人, 工程师, 博士研究生, Tel: 020 - 87159115, E - mail: Kyq504@163.com

2-甲-4-氯 (MCPA) 和 2,4-滴 (2,4-D) 是苯氧羧酸类除草剂的重要种类, 在我国使用广泛。由于苯氧羧酸类除草剂性质稳定、极易溶于水且难于生物降解, 施用后易淋溶迁移导致地下水或地表水污染。世界卫生组织将含氯苯氧羧酸类除草剂, 包括 MCPA 和 2,4-D 在内, 定为潜在致癌物, 我国新颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 也将 2,4-D 列为水质非常规指标。

由于酸性除草剂具有强的极性和热稳定性, 环境水体中 MCPA 和 2,4-D 常见的检测方法有 LC^[1-2] 和 LC-MS/MS^[3-4] 分析方法。LC 法简单, 但灵敏度较低, 不适合环境水体中痕量检测; LC-MS/MS 虽然灵敏度能满足痕量检测的要求, 但是仪器昂贵, 操作复杂, 难以普及。由于负化学源 (NCI) 对具有强电负性的物质有高选择性和高灵敏度, 可通过衍生, 如酯化、烷基化、酰化及硅烷化等方法提高酸性除草剂的挥发性^[5-8], 在国外, GC-NCIMS 已成为环境水样中酸性除草剂残留检测重要的分析方法之一。但国内尚无水中 MCPA 和 2,4-D 的 GC-NCIMS 分析方法的相关报道。因此开展这方面的研究, 建立环境水体中 MCPA 和 2,4-D 的 GC-NCIMS 分析方法具有十分重要的现实意义。

本文以 2-甲-4-氯丙酸 (mecoprop) 作回收率指示物, 对整个过程进行质量控制, 以保证分析结果的准确。水样经 Oasis HLB 柱萃取, 五氟苄基溴 (PFBBr) 进行衍生, 建立了气相色谱 - 负化学源质谱法 (GC-NCIMS) 测定水中 MCPA 及 2,4-D 的内标 (2,4-二氯苯乙酸, 2,4-DCPA) 定量分析方法, 对标准曲线的线性、方法检出限、回收率和精密度等进行了考察。并利用该方法对南方地区某河流的 MCPA 和 2,4-D 含量进行了考察。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N-5975B 气相色谱 - 质谱联用仪 (配有 HP7683B 自动进样器和化学工作站), XW-80A 型涡旋混匀器 (上海精科实业有限公司), KQ-250B 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), 固相萃取多歧管装置 (美国康林公司), 氮吹仪。

标准品: 2,4-D (纯度 99.9%, RDH 公司, 德国); MCPA (纯度 98.9%, RDH 公司, 德国); 2,4-二氯苯乙酸 (2,4-DCPA, 纯度 99.0%, Chemservice 公司, 美国), Mecoprop (纯度 99.5%, RDH 公司, 德国), PFBBr (纯度 99.5%, Sigma-Aldrich 公司, 美国)。

试剂: 甲醇、丙酮、甲苯均为色谱纯。

1.2 GC 分析条件

DB-35MS 毛细管色谱柱 (J & W, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 高纯 He 载气 (纯度大于 99.999%), 载气流速 1 mL/min, 进样体积 2.00 μL (不分流进样), 进样口温度 260 °C, 接口温度 280 °C。升温程序: 初温 100 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 升至 150 °C, 保持 2 min, 再以 7 °C/min 升至 280 °C, 保持 1 min。

1.3 NCIMS 条件

NCI 源温度 150 °C, 四极杆温度 150 °C, 甲烷气 (纯度大于 99.999 5%) 作为反应气, 甲烷气流速为调谐流量的 40%。

1.4 水样采集

将棕色采样瓶装在深水采样器上进行水样采集 (采样深度 0.5 m), 加入 400 μL 4 mol/L H₂SO₄ (移液枪) 和 50 mL 甲醇 (量筒), 加锡纸, 加盖后置于低温冷藏箱中, 立即运往实验室处理, 水样经玻璃纤维滤膜 (0.7 μm, 使用前在 450 °C 下焙烧 4 h) 过滤, 保存于 -4 °C 下, 在 2 d 内进行 SPE 处理。

1.5 样品前处理

分别以 5 mL 甲醇、5 mL 水活化 Oasis HLB (500 mg, 6 mL) 柱, 以 5 mL/min 过水样 (pH < 4) 1 000 mL, 然后用 5 mL 5% (体积分数) 甲醇 - 水冲洗 2 次, 干燥 2 h, 用 3 mL 甲醇洗脱 4 次, 再用 2 mL 二氯甲烷洗脱 3 次, 合并洗脱液, 氮吹干后用 1 mL 甲醇重新溶解。

1.6 衍生化

吸取 100 μL 样品于带内衬管的 2 mL 小瓶中, 弱的 N₂ 下吹干, 依次加入 40 μL 甲苯、40 μL 10% (体积分数) 三乙胺 (TEA) 的甲苯溶液、20 μL 10% (体积分数) PFBBr 的甲苯溶液, 加盖、涡旋 5 s, 在 100

下反应 1 h, 每隔 15 min 轻轻转动小瓶, 使混合均匀, 反应完毕后 N_2 吹干, 重新加入 100 μ L 甲苯, 加盖涡旋 10 s, 进行 GC-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 离子源的选择

由于 MCPA 和 2,4-D 酸性除草剂具有强的极性和热稳定性, 如果直接进行 GC 分析, 色谱峰会出现不对称和拖尾现象, 而且灵敏度也不高。故实验选择衍生试剂 PFBBr 将 MCPA 和 2,4-D 酯化, 提高其挥发性。

酸性除草剂衍生物在负离子化学电离源的离子化过程主要是电子与反应气 (CH_4) 发生碰撞后, 产生热电子, 样品分子捕获热电子产生负离子^[9-10]。NCI 对酸性除草剂衍生物的优势在于有效的离子化使之较 EI 具有更高的灵敏度和更少的碎片峰。因此, 实验中选择 NCI 作为离子源。

酸性除草剂与 PFBBr 衍生化反应是分 2 步进行的, 首先是衍生剂 PFBBr 分子失去 Br 而形成带正电荷的 PFB⁺, 最后是 PFB⁺ 进攻酸性除草剂而生成衍生化合物。在 NCI MS 中衍生化合物分子捕获热电子产生负离子 (如图 1)。

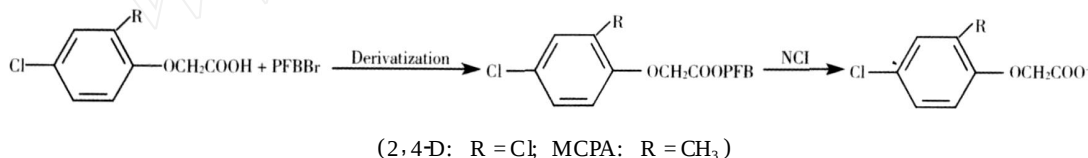


图 1 MCPA 和 2,4-D 衍生、NCI 过程

Fig. 1 Derivatization and NCI of MCPA and 2,4-D

2.2 质谱条件的建立

在选定的实验条件下, 通过 GC-NCIMS 的全扫描 (m/z 30 ~ 550) 方式得到总离子流色谱图及质谱图 (见图 2、3), 然后根据质谱图选择相对丰度较高和质荷比较大的离子作为特征阴离子进行 GC-NCIMS 选择离子监测 (SM) 分析, 回收率指示物、内标物和目标化合物的色谱保留时间、特征阴离子 (定量离子) 和定性离子见表 1。

2.3 内标法校准曲线与检出限

实验中采用内标法定量和 6 点校正曲线, 线性范围在 1 ~ 200 μ g/L 内, 以化合物与内标物峰面积的比值 (y) 对目标化合物的质量浓度 (x , μ g/L) 进行线性回归分析, 线性回归方程、相关系数 (r) 和方法检出限 ($S/N = 3$) 见表 2。

2.4 回收率指示物的选择与质量控制

由于被测组分的同位素标记物相对较贵, 因此选用与被测组分结构、性质相近的 mecoprop 作被测组分 MCPA 和 2,4-D 的回收率指示物。

实验中, 在固相萃取前加入 mecoprop, 用于监测样品的预处理以及仪器分析过程和基质的影响。实验中 mecoprop 在 5、100、200 ng/L 3 个添加水平下 (每个添加水平 5 次平行实验) 的回收率在 81% ~ 103% 范围内, RSD 在 1.3% ~ 3.1% 范围内。回收率指示物的回收率结果表明整个分析过程质量控制较

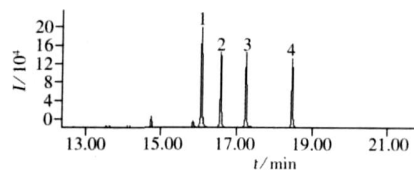


图 2 回收率指示物、内标物和目标化合物的 GC-NCIMS 总离子流色谱图

Fig. 2 GC-NCIMS total ion current chromatogram of recovery surrogate, internal standard and target compounds

1. mecoprop; 2. 2,4-DCPA; 3. MCPA; 4. 2,4-D

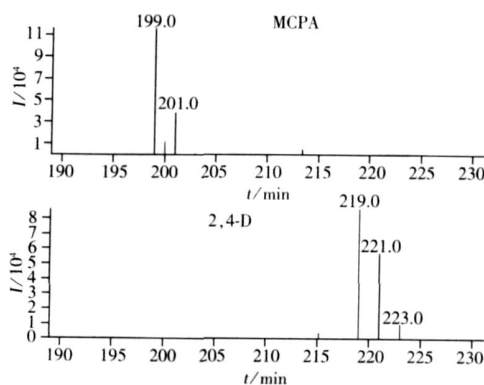


图 3 目标化合物 MCPA 和 2,4-D 的 GC-NCIMS 质谱图

Fig. 3 GC-NCIMS mass spectra of MCPA and 2,4-D

好，分析结果准确。

表 1 回收率指示物、内标物和目标化合物的色谱保留时间、特征阴离子 (定量离子) 和定性离子
Table 1 The retention time, characteristic anion ions(quantitative ions) and qualitative ions of recovery surrogate, internal standard and target compounds

Compound	Retention time t_R /min	Characteristic anion ions (quantitative ions)	Qualitative ions
Mecoprop	16.069	213.0	215.0, 214.0
2,4-DCPA	16.575	203.0	205.0, 207.0
MCPA	17.242	199.0	201.0, 200.0
2,4-D	18.470	219.0	221.0, 223.0

表 2 回收率指示物、目标化合物的线性范围、回归方程、相关系数 (r) 和方法检出限
Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (r) and detection limits of recovery surrogate, internal standard and target compounds

Compound	Linear range $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Regression equation	Correlation coefficient r	Detection limit $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$
Mecoprop	1~200	$y = 1.7704x - 0.0555$	0.9986	6.62
MCPA	1~200	$y = 1.5769x - 0.0617$	0.9985	0.60
2,4-D	1~200	$y = 1.0486x - 0.0505$	0.9975	0.45

2.5 方法的回收率与精密度

在实际水样中分别加入 5、100 和 200 ng/L 的 MCPA 和 2,4-D (每个添加水平做 5 个平行实验), 按照水样 SPE 萃取和衍生步骤, 以内标法计算目标化合物的平均回收率和相对标准偏差, 考察方法的准确度和精密度 (表 3)。

由表 3 可知, MCPA 和 2,4-D 的回收率为 82%~135%, RSD 在 2.5%~9.3% 范围内, 目标化合物的回收率、相对标准偏差结果表明该分析方法测定结果准确可靠。其中 MCPA 和 2,4-D 两目标化合物在 5 ng/L 低浓度下的回收率分别为 135% 和 122%, RSD 分别为 2.7% 和 2.5%, 根据欧盟对农药残留分析日常检测中回收率的要求 (60%~140%)^[11], 说明该分析方法能满足痕量检测的需要。

表 3 不同添加水平下的平均回收率与相对标准偏差
Table 3 Average recoveries and relative standard deviations(RSD) of samples spiked at different concentrations

Compound	5 ng/L (n=5)		100 ng/L (n=5)		200 ng/L (n=5)	
	Recovery	RSD	Recovery	RSD	Recovery	RSD
	R/%	s_r /%	R/%	s_r /%	R/%	s_r /%
MCPA	135	2.7	83	9.2	82	5.5
2,4-D	122	2.5	117	9.3	113	3.0

2.6 实际水样分析

2007 年 11 月, 对南方地区某河流中 MCPA 和 2,4-D 含量进行了调查 (10 断面采样点)。在该河流监测的 10 个断面中, 其中有 1 个断面 MCPA 浓度值小于检出限, 其余 9 个断面的 MCPA 质量浓度在 7.1~19.4 ng/L 范围内。在该河流监测的 10 个断面中, 其中有 5 个断面 2,4-D 浓度值小于检出限, 其余 5 个断面的 2,4-D 质量浓度在 5.6~6.2 ng/L 范围内。监测结果表明, 该河流中的 MCPA 检出的频率和检出的最高浓度值比 2,4-D 要高, 但 MCPA 和 2,4-D 的最高浓度值都是 ng/L 级, 因此该河流水质没有受到 MCPA 和 2,4-D 酸性除草剂的污染。

参考文献:

[1] TRAN A T K, HYNE R V, DOBLE P. Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC[J]. Chemosphere, 2007, (67): 944-953
[2] PALMA G, SANCHEZ A, OLAVE Y. Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile [J]. Chemosphere, 2004, 57: 763-770.

(下转第 824 页)

3 结 论

本文通过巯基乙酸在金电极上的共组装修饰, 赋予了电极预定的功能, 使其电化学性能得到改善, 实验表明, 该修饰电极应用于流动注射不可逆双安培检测体系中有良好的性能, 可以实现对 VE 的准确、快速地分析测定。方法具有较高的选择性和灵敏度。在金基底电极表面的自组装修饰, 具有潜在的实用价值。对于研发新型简易的电化学传感器及生物电化学传感器、设计新型的现场或在线自动电化学检测新仪器具有重要意义。

参考文献:

- [1] 黄筱声. 天然维生素 E 与人体健康 [J]. 中国油脂, 2003, 28(1): 35 - 36
- [2] 张乃明, 陈艺菁. 铈量法测定维生素 E 粉含量的探讨 [J]. 兽药与饲料添加剂, 2002, 7(1): 11
- [3] 崔云龙, 李民. 分光光度法测定维生素 E [J]. 临床检验杂志, 1990, 8(1): 14
- [4] 阚健全. 食物中维生素 E 的快速荧光测定 [J]. 分析测试学报, 1991, 10(3): 51 - 55
- [5] AMY E C. The determination of tocopherols in vegetable oils by square wave voltammetry [J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(5): 456 - 460
- [6] 史月华, 徐光明, 沈晓燕, 等. 近红外光谱法定量分析维生素 E [J]. 分析化学, 2000, 28(5): 587 - 589
- [7] 杨万兴, 何凤慈. 高效薄层扫描法测定维生素 E 霜中维生素 E 的含量 [J]. 药品检测, 1999, 8(9): 19
- [8] 王玉杰, 常森, 马春玲, 等. 气相色谱法测定亚油酸维生素 E 胶丸中维生素 E 的含量 [J]. 色谱, 2004, 22: 461
- [9] 罗功才. 高效液相色谱法测定维参锌胶囊中维生素 E 的含量 [J]. 药物分析杂志, 2000, 20(6): 424 - 425
- [10] 刘猛, 屈建莹, 刘快之, 等. 维生素 E 的单扫描示波极谱法测定 [J]. 河南大学学报, 1999, 29(1): 39
- [11] 刘猛, 屈建莹, 刘快之. 示波滴定法测定维生素 E [J]. 化学研究, 1999, 10(4): 41 - 44
- [12] 李利军, 钟招亨, 陈其锋, 等. 流动注射化学发光抑制法测定维生素 E [J]. 分析实验室, 2006, 25(9): 107 - 111
- [13] 李利军, 程昊, 陈其锋, 等. 流动注射不可逆双安培法测定对乙酰氨基酚 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(5): 38 - 40
- [14] 李利军, 陈其锋, 程昊, 等. 流动注射不可逆双安培法测定水杨酸的研究 [J]. 化学通报, 2006, 69(10): 785 - 788
- [15] 李利军, 喻来波, 陈其锋, 等. L-半胱氨酸自组装修饰金电极 - 不可逆双安培测定阿魏酸 [J]. 分析化学, 2007, 35(7): 933 - 937
- [16] 刘传银, 陆光汉. 巯基乙酸自组装电极对多巴胺的电催化及其分析应用 [J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(9): 644 - 647
- [17] FAWCETT W R, FEDURCO M, KOVACOVA Z, et al. Oxidation of cysteine, cysteinesulfinic acid and cysteic acid on a polycrystalline gold electrode [J]. Electroanal Chem, 1994, 368: 265 - 274
- [18] 李利军, 程昊, 陈其锋, 等. 流动注射双安培法测定多巴胺 [J]. 分析化学, 2006, 34(8): 1129 - 1132

(上接第 819 页)

- [3] POZO O, PITARCH E, SANCHO J V, et al. Determination of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its main metabolite, 4-chloro-2-methylphenol in water and soil by liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr. A, 2001, 923: 75 - 85
- [4] BOGALL I S, CURN I R, CORCIA A D. Development of a multiresidue method for analyzing herbicide and fungicide residues in bovine milk based on solid-phase extraction and liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr. A, 2006, 1102: 1 - 10
- [5] BOUCHARAT C, DESAUZIER S V, CLORE P. Experimental design for the study of two derivatization procedures for simultaneous GC analysis of acidic herbicides and water chlorination by-products [J]. Talanta, 1998, 47: 311 - 323
- [6] RANZ A, LANKMAYR E. Screening and optimization of the derivatization of polar herbicides with trimethylanilinium hydroxide for GC - MS analysis [J]. J Biochem Biophys Methods, 2006, 69: 3 - 14
- [7] BARRADO D C, MARINERO E, ATIENZA P J. Study of different parameters affecting the derivatization of acidic herbicides with trimethylsulfonium hydroxide to make them suitable for gas chromatography analysis [J]. J Chromatogr. A, 2006, 1125: 244 - 253
- [8] V N K M, VAN DER POLL J M. Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation [J]. J Chromatogr. A, 1996, 733: 361 - 366
- [9] 王素娟, 裴月湖, 孙秀燕. 有机氯农药、有机磷农药的 EMS、NCMS 和 PCMS 质谱 [J]. 农药, 2004, 24(8): 347 - 350
- [10] 林竹光, 涂逢樟, 马玉, 等. 气相色谱 - 负离子化学电离质谱法分析深海鱼油食品中的五种多溴联苯醚残留 [J]. 色谱, 2007, 25(2): 262 - 266
- [11] 曹喆. 美国 FDA 和欧盟农残检测技术及最新进展 [J]. 现代科学仪器, 2005, 1: 5 - 6