

固相萃取-高效液相色谱-质谱法测定水体中 11 种三嗪类除草剂

陈冠焱¹, 张兆年¹, 宋环宇², 金德周¹, 张珊¹, 谭颖喆², 王晶晶¹

(1. 湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心, 湖北 宜昌 443000; 2. 宜昌市三峡库区生态环境监测站, 湖北 宜昌 443000)

摘要:建立了固相萃取-高效液相色谱-质谱法测定水体中 11 种三嗪类除草剂的方法。通过全自动固相萃取和浓缩增加环境样品的富集倍数, 将定容好的样品经过液相色谱分离, 采用质谱检测离子对, 以保留时间定性, 离子对定量。对方法条件进行优化, 并检测了长江支流的实际水样。结果表明, 样品冷藏避光可保存 7 d, 不用调节 pH 值, 用 HLB 固相萃取柱萃取, 用乙腈作为洗脱溶剂, 11 种三嗪类除草剂的相关系数为 0.997~0.999, 检出限为 0.010~0.021 ng/L, 加标回收率为 61.3%~106%, 相对标准偏差为 3.91%~9.37%。宜昌境内长江支流的水样有莠去津等 7 种三嗪类除草剂被检出, 其余 4 种未检出。该方法具有较低的检出限, 较好的准确度和精密度, 适用于地表水中三嗪类除草剂的检测。

关键词:固相萃取; 高效液相色谱-质谱法; 水体; 三嗪类除草剂

中图分类号: X832

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2024)03-0054-05

Determination of 11 Triazine Herbicides in Water by Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Guanyan¹, ZHANG Zhaonian¹, SONG Huanyu², JIN Dezhou¹, ZHANG Shan¹, TAN Yinzhe², WANG Jingjing¹

(1. Yichang Ecological Environment Monitoring Center of Hubei Provincial Department of Ecological Environment, Yichang, Hubei 443000, China; 2. Yichang Three Gorges Reservoir Ecological Environment Monitoring Station, Yichang, Hubei 443000, China)

Abstract: A method was developed for detection of 11 triazine herbicides. After automatic solid-phase extraction and concentration, the extracts were separated by liquid chromatography and detected by mass spectrometry. Qualification was done according to retention time and quantitation was carried out by ion-pair. The method conditions were optimized before testing real samples from branch of the Yangtze River. The results showed that samples can be refrigerated in darkness for 7 d, HLB cartridge is suitable for extraction of target compounds from water samples without adjusting pH value with acetonitrile as elution solvent. The correlation coefficients of 11 triazine herbicides were 0.997~0.999. The detection limits of 11 triazine herbicides were 0.010~0.021 ng/L. The average recovery rates of 11 triazine herbicides were 61.3%~106%. The precision ranged from 3.91%~9.37%. Seven types of triazine herbicides including atrazine were detected in Yichang section of the Yangtze River tributaries, while no other triazine herbicides were detected. The method has a low detection limit, good accuracy and precision, and is suitable for the detection of triazine herbicides in surface water.

Key words: Solid phase extraction; High performance liquid chromatography-mass spectrometry; Water; Triazine herbicides

三嗪类除草剂是应用比较广泛的一类农药, 用于抑制植物的光合作用, 从而抑制其生长, 除草效果较好。三嗪类化合物的主要结构是 1 个六元环, 环中的 3 个碳

收稿日期: 2023-05-22; 修订日期: 2023-06-26

基金项目: 三峡库区生态环境教育部工程研究中心开放基金课题(KF2022-03)

作者简介: 陈冠焱(1985—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事环境化学分析工作。

和 3 个氮对称排列,碳原子与氯原子相连称为“津”,与烷硫基相连称为“净”,与甲氧基相连称为“通”。三嗪类除草剂通过地表径流、地表蒸腾、大气环流等一系列迁移作用,使该类物质进入地表水和土壤形成面源污染,对人类的身体健康有一定的危害,不同国家和组织对该类物质制定了限值。因此,检测三嗪类除草剂和监测该类物质的趋势是一件较为重要的事情。

目前,三嗪类除草剂检测的方法主要有气相色谱法^[2-3]、高效液相色谱法^[4-6]、气相色谱-质谱法^[7-10]、高效液相色谱-质谱法^[11-15]。气相色谱法和高效液相色谱法仅凭借出峰时间进行定性,容易有假阳性的存在;而质谱法可以有效排除假阳性,使分析结果更准确。三嗪类除草剂具有一定的极性,选择高效液相色谱-质谱法更合适。为了提高方法检出限,常对样品进行萃取浓缩,目前主要有液液萃取后浓缩和固相萃取浓缩 2 种方法,前者操作复杂,试剂用量大,后者多用手动固相萃取再浓缩,也较为复杂。现选用全自动固相萃取-高效液相色谱-质谱法作为分析方法,可以大大提高工作效率,减少手动操作步骤。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:1290/6460 液相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(2.1 mm×50 mm×1.8 μm,美国安捷伦公司);ASPE-899 全自动固相萃取浓缩仪(日本岛津公司);HLB 固相萃取小柱(200 mg/6 mL,美国沃特世公司);有机相尼龙针式滤器(13 mm×0.22 μm,上海安谱实验科技股份有限公司)。

试剂:11 种三嗪类标准溶液,包含西玛津、莠去通、西草净、莠去津、仲丁通、扑灭通、莠灭净、扑灭津、特丁津、扑草净、去草净(100 mg/L,德国 DRE 公司);西玛津-D10、莠去津-D5 标准溶液(100 mg/L,德国 DRE 公司);特丁津-D5(5 mg,中国 BePure 公司);扑草净-D14(5 mg,加拿大 CDN 公司)。乙腈(色谱纯,德国默克公司);甲酸(色谱纯,德国 CNW 公司);盐酸、氢氧化钠(优级纯,广东西陇化工有限公司);超纯水(厦门锐思捷水纯化技术有限公司)。

1.2 标准溶液的配制

用 25% 的乙腈水溶液稀释 11 种三嗪类标准溶

液,分别配制成目标物质量浓度为 100 和 5 μg/L 的标准使用液,贮存在棕色色谱进样小瓶中。用甲醇分别溶解特丁津-D5 和扑草净-D14,配制成质量浓度为 5 000 mg/L 的标准溶液,贮存在棕色色谱进样小瓶中。用 25% 的乙腈水溶液稀释西玛津-D10、莠去津-D5、特丁津-D5 和扑草净-D14 标准溶液,分别配制成内标物质量浓度为 100 和 10 μg/L 的内标使用液,贮存在棕色色谱进样小瓶中。

当目标物质量浓度≤0.5 μg/L 时,用 25% 的乙腈水溶液稀释 5 μg/L 的标准使用液,配制质量浓度为 0.02,0.05,0.10,0.20,0.40,0.50 μg/L 的系列溶液,加入 10 μg/L 的内标使用液,使内标质量浓度为 0.2 μg/L。当目标物质量浓度>0.5 μg/L 时,用 25% 的乙腈水溶液稀释 100 μg/L 的标准使用液,配制质量浓度为 0.50,1.00,2.00,4.00,5.00 μg/L,加入 100 μg/L 的内标使用液,使内标质量浓度为 2 μg/L。

1.3 样品预处理

固相萃取小柱经过 3 mL 甲醇和 3 mL 超纯水活化,以 5 mL/min 的流速上样 500 mL,干燥 30 min,用 6 mL 洗脱液(乙腈)洗脱,氮吹浓缩至近干,加入内标,用 25% 的乙腈水溶液定容到 1 mL,过 0.22 μm 有机相尼龙针式滤器,上机测试。

1.4 液相色谱条件

柱温:40 ℃;流速:0.2 mL/min;进样体积:10 μL;流动相 A:0.1% 的甲酸水溶液;流动相 B:乙腈;运行时间:17.00 min。梯度洗脱程序:0~8 min,25% B~30% B;8~9 min,30% B~40% B;9~13 min,40% B~40% B;13~14 min,40% B~90% B;14~15 min,90% B~90% B;15~16 min,90% B~25% B;16~17 min,25% B~25% B。

1.5 质谱条件

离子源:电喷雾离子源;扫描模式:正离子模式;检测方式:多反应监测;雾化气温度:325 ℃;雾化气流速:8 L/min;鞘气温度:350 ℃;鞘气流速:11 L/min。质谱分析条件见表 1。

表 1 质谱分析条件^①

化合物名称	母离子	子离子	裂解电压/ V	碰撞能量/ V
莠去通	212.2	170.0 [*] ,68.2	105	16,46
扑灭通	226.2	170.0 [*] ,100.1	115	16,30

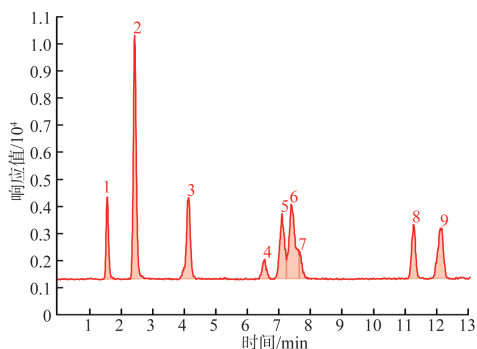
续表

化合物名称	母离子	子离子	裂解电压/ V	碰撞能量/ V
仲丁通	226.2	142.0*, 184.1	115	22, 16
西草净	214.1	68.1*, 124.0	125	40, 18
莠灭净	228.1	186.0*, 68.1	75	16, 46
西玛津	202.1	68.1*, 132.0	75	36, 16
扑草净	242.2	158.0*, 200.1	115	22, 16
去草净	242.2	186.0*, 71.0	115	16, 32
莠去津	216.1	174.0*, 68.1	75	14, 40
扑灭津	230.1	145.9*, 188.0	75	22, 14
特丁津	230.1	173.9*, 68.1	75	14, 46
西玛津-D10	212.2	137.0*, 70.1	115	18, 36
扑草净-D14	256.2	160.0*, 208.1	85	26, 18
莠去津-D5	221.1	179.0*, 69.1	85	16, 40
特丁津-D5	235.1	179.0*, 69.0	75	14, 46

①* 表示定量离子,其他为定性离子。

1.6 各化合物质谱图

11 种三嗪类除草剂质谱图见图 1。



注:1—莠去通;2—西草净、扑灭通、仲丁通;3—西玛津-D10、莠灭净、西玛津;4—扑草净-D14;5—扑草净;6—去草净、莠去津-D5;7—莠去津;8—扑灭津;9—特丁津-D5、特丁津。

图 1 11 种三嗪类除草剂质谱图

2 结果与讨论

2.1 样品保存条件的选择

在棕色玻璃瓶中加入 4 L 超纯水和 0.4 mL 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准使用液。1 瓶常温保存,1 瓶 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存。保存第 0, 1, 3, 5, 7, 10 d, 按照 1.3 节进行样品预处理, 上机测试。以第 0 d 的测试结果为 ρ_0 , 保存后的测试结果为 ρ 。三嗪类除草剂结构相同, 性质相近, 选择莠去通作为示例, 结果见图 2。由图 2 可见, 莠去通在常温保存条件下, 第 1~7 d, ρ/ρ_0 缓慢下降, 到第 10 d 陡降, 质量浓度降至初始质量浓度的 50%。在冷藏保存条件下, 质量浓度

从第 1~10 d 变化很小, 不超过 10%, 可见冷藏保存三嗪类除草剂的效果比常温保存好。不同保存条件对三嗪类除草剂的影响见图 3。由图 3 可见, 第 10 d 时, 常温条件下所有物质的质量浓度均 < 初始质量浓度的 80%, 西草净的质量浓度则 < 初始质量浓度的 40%。冷藏保存条件下所有物质的质量浓度均 > 初始质量浓度的 90%, 仲丁通和莠去津的质量浓度则 > 初始质量浓度的 120%, 可见大部分物质在冷藏条件下保存的时间更久, 与《水质 阿特拉津的测定 高效液相色谱法》(HJ 587—2010) 中样品保存条件一致, 也与刘彬等^[16] 的结论符合。4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏避光保存的效果更好, 大部分物质可以保存 7 d。

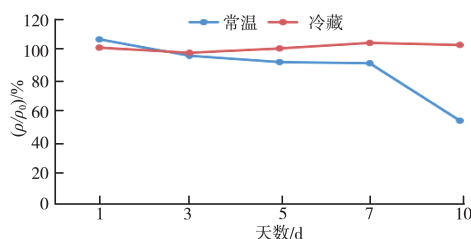


图 2 不同保存条件对莠去通的影响

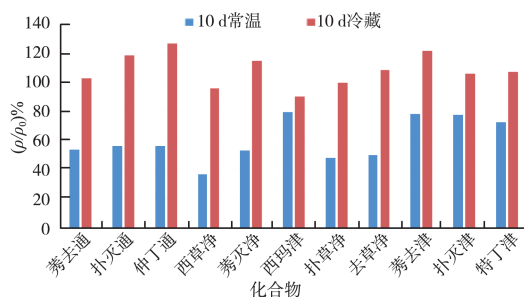


图 3 不同保存条件对三嗪类除草剂的影响

2.2 pH 值的选择

用盐酸溶液 ($V:V=1:1$) 和氢氧化钠溶液 (250 g/L) 将超纯水的 pH 值分别调节为 3, 7, 11, 量取 500 mL 超纯水, 加入 0.02 mL 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准使用液, 混匀后按照 1.3 节进行样品预处理, 上机测试, 不同 pH 值对三嗪类除草剂的影响见图 4。由图 4 可见, 不同 pH 值的水样测定结果差别不大, 酸性条件下部分化合物回收率略好。三嗪类除草剂的结构带有 1 个六元环, 性质稳定, 不易受到 pH 值的影响, 因此为了节省操作步骤, 后续选择不调节水样 pH 值。

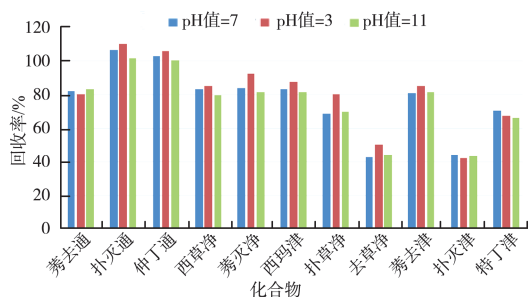


图 4 不同 pH 值对三嗪类除草剂的影响

2.3 洗脱溶液的选择

吴宇伉等^[12]对丙酮、二氯甲烷、甲醇这 3 种洗脱溶剂进行了比较,发现使用甲醇的回收率最高。三嗪类除草剂极性较大,根据相似相容的原理,选择乙腈、乙腈/水($V:V=80:20$)、乙腈/0.1%甲酸水($V:V=80:20$)这 3 种不同溶液作为洗脱溶剂进行实验。3 种洗脱溶剂对三嗪类除草剂的影响见图 5。由图 5 可见,乙腈的效果较好,乙腈/水和乙腈/0.1%甲酸水效果差别不大,说明甲酸对三嗪类除草剂影响不大,因此选择乙腈为洗脱溶剂。

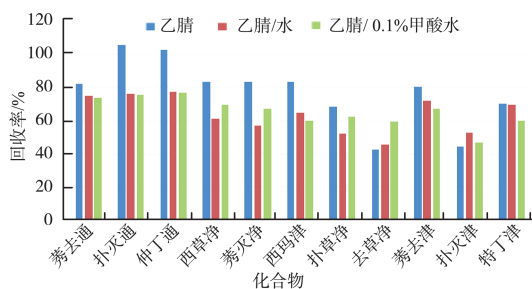


图 5 3 种洗脱溶剂对三嗪类除草剂的影响

2.4 检出限

根据 2.2 和 2.3 节,不调节水样的 pH 值,用 HLB 柱萃取,用乙腈洗脱。量取 7 组 500 mL 超纯水,分别加入 0.01 mL 5 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液,按照 1.3 节进行样品预处理,上机测试。三嗪类除草剂的线性方程、相关系数(r)和检出限见表 2。根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)的规定,按照公式 $\text{MDL} = S \times t(n-1, 0.99)$ 计算各组分的方法检出限,检出限结果为 0.010~0.021 ng/L 。

2.5 准确度与精密度

向 500 mL 超纯水中分别加入不同体积的 5 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液,使纯水中含 0.05, 0.40 和

表 2 三嗪类除草剂的线性方程、相关系数和检出限^①

化合物	内标物	线性方程	相关系数 r	检出限/ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
莠去通	西玛津-D10	$y = 24.0 x - 0.011$	0.999 6	0.017
扑灭通	西玛津-D10	$y = 27.9 x - 0.020$	0.999 1	0.016
仲丁通	西玛津-D10	$y = 24.1 x + 0.025$	0.995 0	0.014
西草净	西玛津-D10	$y = 21.9 x - 0.105$	0.998 0	0.013
莠灭净	西玛津-D10	$y = 22.2 x - 0.082$	0.997 0	0.017
西玛津	西玛津-D10	$y = 6.85 x + 0.028$	0.999 6	0.017
扑草净	扑草净-D14	$y = 7.58 x + 0.046$	0.999 1	0.010
去草净	莠去津-D5	$y = 19.0 x - 0.050$	0.997 0	0.021
莠去津	莠去津-D5	$y = 6.05 x - 0.003$	0.998 0	0.019
扑灭津	莠去津-D5	$y = 6.06 x + 0.033$	0.996 0	0.012
特丁津	特丁津-D5	$y = 5.14 x - 0.025$	0.999 5	0.019

①线性范围为 0.02~0.50 $\mu\text{g/L}$ 。

2.00 ng 标准物质,按照 1.3 节进行样品预处理,上机测试。6 个平行样品的准确度和精密度见表 3。由表 3 可见,加标回收率可达 61.3%~106%,相对标准偏差(RSD)均 $<10\%$,该方法可以满足分析要求。

表 3 三嗪类除草剂的准确度和精密度($n=6$) %

化合物	加标回收率			RSD		
	加标 0.05 ng	加标 0.40 ng	加标 2.00 ng	加标 0.05 ng	加标 0.40 ng	加标 2.00 ng
莠去通	94.4	82.2	82.2	5.65	2.89	3.50
扑灭通	83.4	87.4	76.2	6.04	4.58	2.67
仲丁通	88.9	90.8	75.9	4.97	3.29	2.08
西草净	99.2	72.2	77.3	4.03	9.79	2.87
莠灭净	89.5	69.9	68.2	6.07	9.30	2.11
西玛津	97.3	75.0	77.3	5.63	6.02	4.48
扑草净	83.7	62.2	61.3	3.91	5.87	3.54
去草净	71.0	63.8	66.8	9.37	9.61	5.55
莠去津	106	82.2	80.0	5.62	7.51	2.66
扑灭津	80.5	75.6	71.4	4.90	5.04	2.55
特丁津	99.4	85.6	73.0	6.07	8.28	1.69

2.6 方法比对

将本方法与其他环境水体三嗪类除草剂的检测方法进行比对,结果见表 4。由表 4 可见,文献[15]的预处理中需要调节水样 pH 值,增加了前处理步骤,但所测种类最多,检出限较高。文献[12]检测了 6 种三嗪类除草剂,检出限最高,线性拟合选用外标法。文献[17]检测的种类最少,只有 3 种,用高效液相色谱检测不能排除假阳性的存在。文献[18]的检出限较低,线性拟合选用外标法,不能较好地监测仪器波动对样品检测的影

响。本方法检测种类有 11 种,检出限较低,可用于痕量检测,线性拟合选用同位素内标法,可以更好地监测仪器波动对样品检测的影响,能够满足样品分析的要求。

表 4 方法比对结果

方法	参考文献	化合物种类	定量方法	检出限	pH 值
固相萃取-液相色谱-串联质谱法	[12]	6 种	外标法	0.54~1.44 $\mu\text{g/L}$	
固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法	[15]	27 种	内标法	3~12 ng/L	3
固相萃取-高效液相色谱法	[17]	3 种	外标法	0.05~0.15 $\mu\text{g/L}$	
固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法	[18]	13 种	外标法	1 ng/L	
本方法		11 种	内标法	0.010~0.021 ng/L	

2.7 实际样品测定

在宜昌境内的 3 条长江支流运河上采集地表水样品,采样点位置示意图 6。点位 1 的样品加入 0.02 mL 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准使用液,按照 1.3 节进行样品预处理,上机测试,结果见表 5。由表 5 可见,5 个点位均有扑草净和莠去津检出,其中检出质量浓度最高的是莠去津(79.6 ng/L),点位 5 的检出种类最多,除了扑草净和莠去津,还有莠灭净、西玛津、去草净、扑灭津和特丁津。样品的加标回收率为 64.8%~110%,加标回收率与表 3 中超纯水加标回收率差别不大,结果具有可信度。

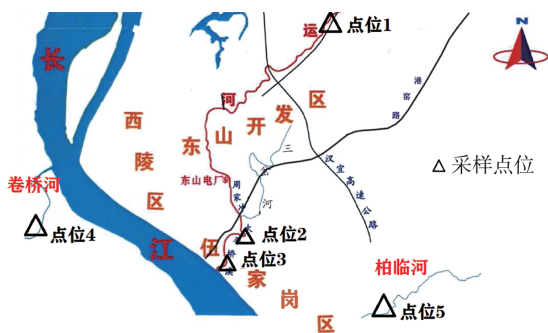


图 6 采样点位置示意

表 5 三嗪类除草剂长江支流样品结果^①

化合物	检出质量浓度/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)					加标回收率/%
	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	
莠去通	ND	ND	ND	ND	ND	1.57 78.5
扑灭通	ND	ND	ND	ND	ND	2.04 102

续表

化合物	检出质量浓度/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)					加标回收率/%
	点位 1	点位 2	点位 3	点位 4	点位 5	
仲丁通	ND	ND	ND	ND	ND	2.08 104
西草净	ND	ND	ND	ND	ND	1.73 86.5
莠灭净	ND	ND	ND	0.32	2.43	2.19 110
西玛津	ND	ND	ND	1.79	4.30	1.53 76.5
扑草净	0.35	0.40	0.32	0.63	3.83	1.88 76.5
去草净	ND	ND	ND	ND	0.87	1.91 95.5
莠去津	5.87	7.36	6.92	26.4	79.6	7.37 75.5
扑灭津	ND	ND	ND	ND	0.53	1.30 64.8
特丁津	ND	ND	ND	ND	0.29	1.45 72.5

①ND 表示未检出。

3 结语

采用全自动固相萃取-高效液相色谱-质谱法,通过对保存条件、pH 值、洗脱溶剂的选择,建立了一种可简便快速地检测水体中 11 种三嗪类除草剂的方法。该方法不需要调节 pH 值,洗脱溶剂只用单一的乙腈,操作简单,具有较低的检出限(0.010~0.021 ng/L),较高的加标回收率(61.3%~106%)。通过对长江支流的部分点位进行三嗪类农药的检测,证明了该方法适用于对环境水体中痕量三嗪类除草剂进行检测。

[参考文献]

- [1] 顾林玲. 三嗪类除草剂研究与开发新进展[J]. 世界农药, 2021, 43(12): 12-23.
- [2] 李鑫圆, 吕平, 邓志华, 等. 气相色谱-氮化学发光检测器测定土壤中噻草酮残留的方法研究[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2021, 41(5): 131-138.
- [3] 李卫建, 聂志强, 蔡彦明, 等. 气相色谱法同时测定土壤中 13 种三嗪类除草剂残留量的方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 211-215.
- [4] 朱清, 龙冰华, 陈星航, 等. 疏水性低共熔溶剂液液微萃取/高效液相色谱法测定豆奶中三嗪类和苯脲类除草剂[J]. 分析测试学报, 2021, 40(10): 1467-1473.
- [5] 徐尉力, 李吉龙, 马铭扬, 等. 固相净化-涡旋辅助-温控相变-离子液体液液微萃取高效液相色谱法同时测定大豆蛋白饮品中三嗪和苯脲类除草剂[J]. 分析化学, 2020, 48(8): 1075-1083.
- [6] 苏趋, 刘彬, 洪军, 等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中 11 种三嗪类除草剂[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 628-634.

(下转第 85 页)