

---

# LC-MS/MS 法测定水中苯氧羧酸类 除草剂

## 1 前言

苯氧羧酸类除草剂是一类投入商业生产的选择性除草剂，因该类化合物的极性结构使其易溶于水中，并在农田生态系统中迁移，引起土壤、水质等环境污染。一旦苯氧羧酸类除草剂残留通过水进入人与动物体内，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的使用引发的药物残留问题越来越引起社会的关注。我国环境保护部也通过了相应的标准《HJ 770-2015 水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》。

快速、灵敏、准确的分析手段在环境安全的监控中有着重要地位，本文基于谱育 EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪建立了一种快速、准确、灵敏的分析水中苯氧羧酸类除草剂的方法。

## 2 实验部分

### 2.1 标准品、试剂和设备

2-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-二氯苯氧乙酸、2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸、2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸、2,4,5-三氯苯氧乙酸、2-(2,4,5-三氯苯氧乙酸)丙酸、4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸、4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸标准品：购自安谱。

试剂：乙腈、乙酸铵均为色谱级，水为超纯水。

水：取自自来水。

仪器：ULC 510 超高效液相色谱仪（具体配有二元超高压输液泵、超高压自动进样器（含冷却功能）、柱温箱）、EXPEC 5210 三重四极杆串联质谱仪。



## 2.2 液相和质谱条件

表 1 液相和质谱条件参数

LC 条件	流动相	水相 A: 2mM 乙酸铵溶液 有机相 B: 乙腈, 梯度洗脱		
	流速	0.3 mL/min		
	色谱柱	Athene UHPLC C18 ( 2.1 x 100mm, 1.8 $\mu$ m )		
	进样量	10 $\mu$ L		
	柱温	40°C		
	运行时间	8min		
	梯度方法	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	80	20	
	1	80	20	
	3	70	30	
	6	20	80	
	6.1	80	20	
	8	80	20	
MS 条件	运行模式	ESI-		
	雾化气流量	2L/min		

	去溶剂气流量	8.0L/min
	反吹气流量	1.5L/min
	去溶剂气温度	450°C
	碰撞气流量	0.4mL/min
	毛细管高压	-4.5kV

监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物监测离子对、锥孔电压、碰撞能量等参数见下图。为提高检测灵敏度, 可根据保留时间分段监测各化合物。



图1 苯氧羧酸类监测离子对等质谱参数

## 2.3 样品前处理

参照国家环境保护标准《HJ 770-2015 水质 苯氧羧酸类除草剂的测定 液相色谱/串联质谱法》。

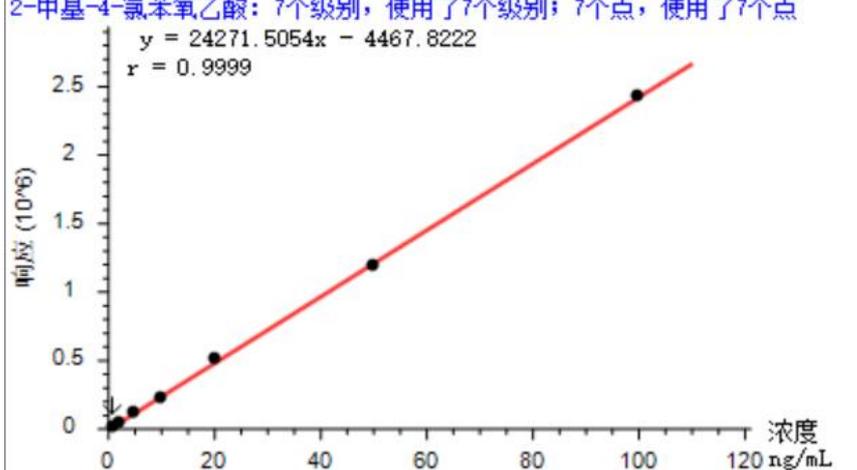
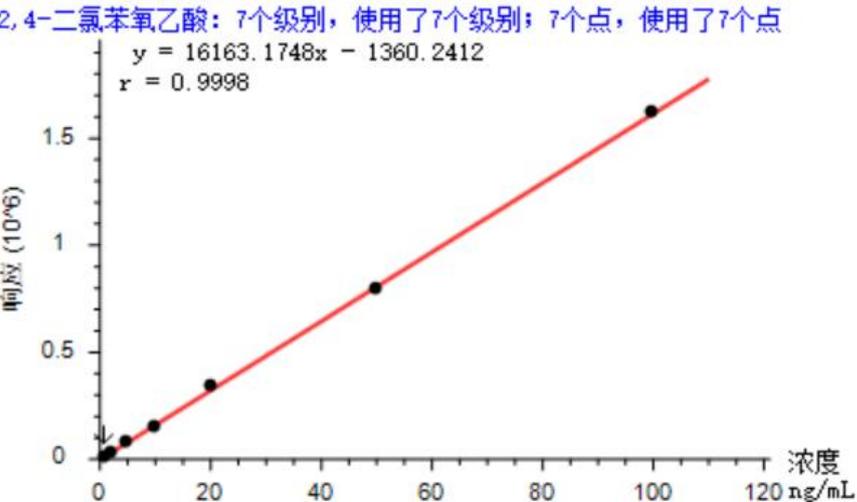
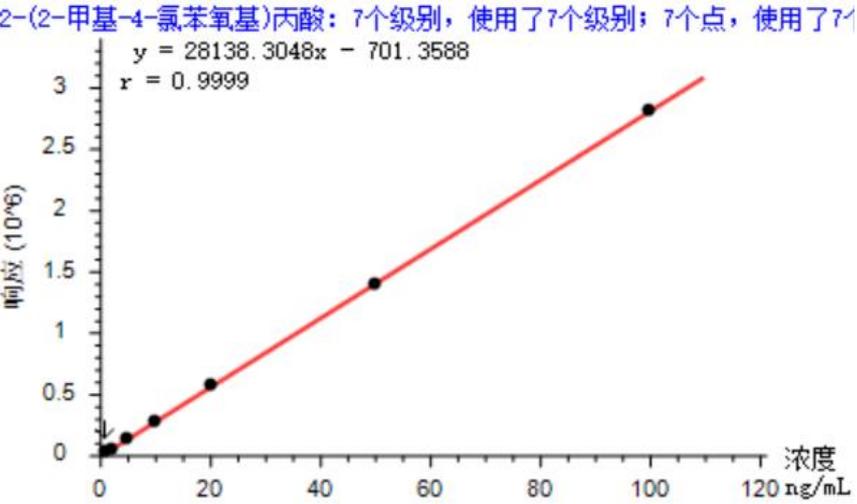
## 3 结果

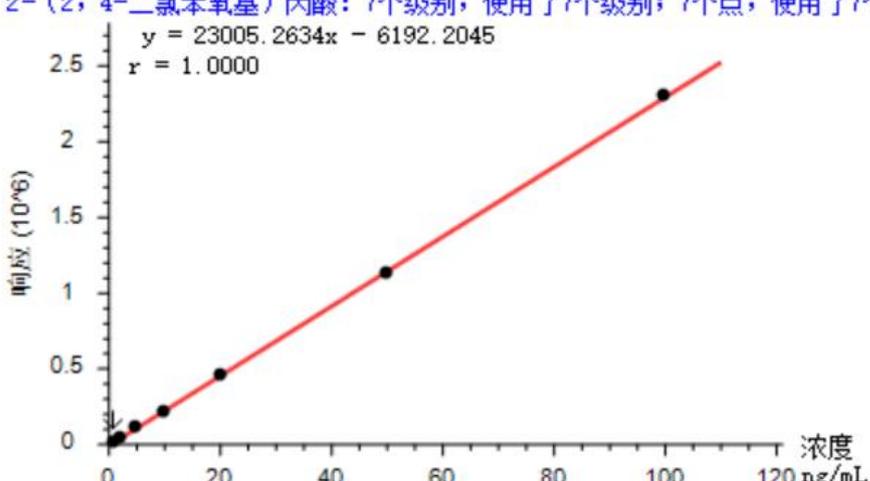
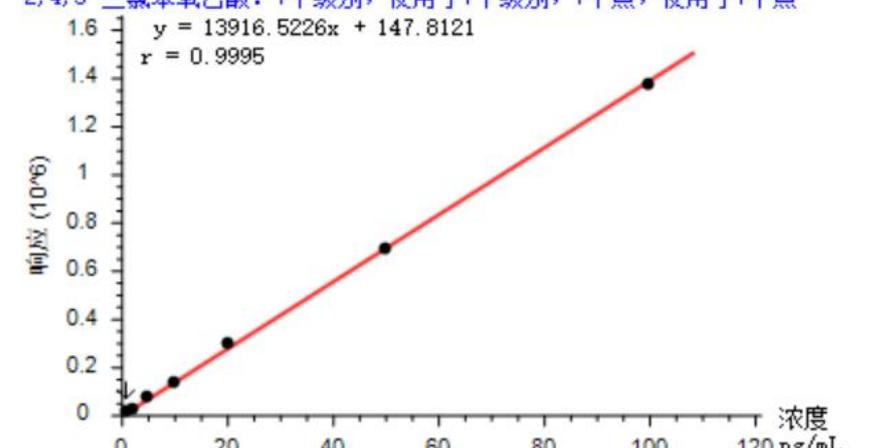
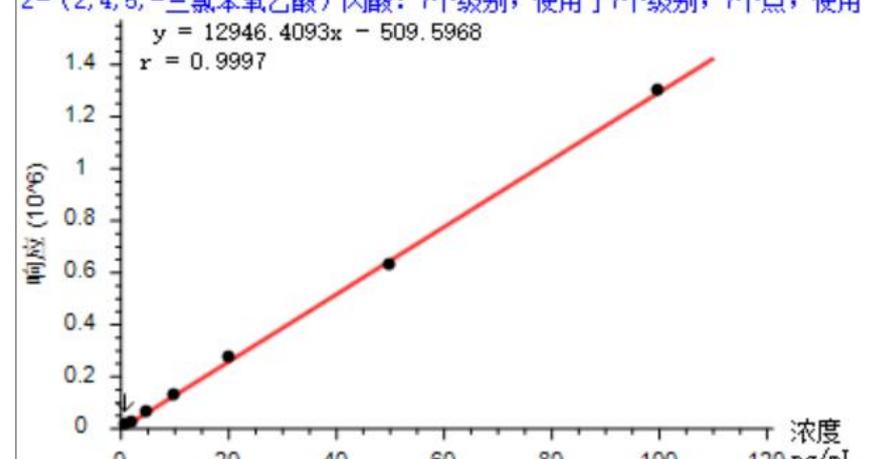
### 3.1 线性与灵敏度

使用定容液(乙腈:水=1:4)稀释标准品配置一系列浓度的苯氧羧酸混标(1 $\mu$ g/L、2 $\mu$ g/L、5 $\mu$ g/L、10 $\mu$ g/L、20 $\mu$ g/L、50 $\mu$ g/L、100 $\mu$ g/L)进样, 以各目标

物的定量离子色谱峰面积(Y)为纵坐标,目标物标准溶液的质量浓度(X)为横坐标绘制苯氧酸的标准曲线。结果如表2、表3所示,8种苯氧酸类除草剂均具有良好的线性,线性相关系数均大于0.995。

表2 苯氧酸类化合物线性

2-甲基-4-氯苯氧乙酸	<p>2-甲基-4-氯苯氧乙酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个点</p> $y = 24271.5054x - 4467.8222$ $r = 0.9999$  <p>响应 (10<sup>6</sup>)</p> <p>浓度</p> <p>0 0.5 1 1.5 2 2.5</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 ng/mL</p>
2,4-二氯苯氧乙酸	<p>2,4-二氯苯氧乙酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个点</p> $y = 16163.1748x - 1360.2412$ $r = 0.9998$  <p>响应 (10<sup>6</sup>)</p> <p>浓度</p> <p>0 0.5 1 1.5</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 ng/mL</p>
2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸	<p>2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个点</p> $y = 28138.3048x - 701.3588$ $r = 0.9999$  <p>响应 (10<sup>6</sup>)</p> <p>浓度</p> <p>0 0.5 1 1.5 2 2.5 3</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 ng/mL</p>

<p>2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸</p>	<p>2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个级别</p> <p><math>y = 23005.2634x - 6192.2045</math> <math>r = 1.0000</math></p>  <p>响应 (10<sup>6</sup>)</p> <p>浓度</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 ng/mL</p>
<p>2,4,5-三氯苯氧乙酸</p>	<p>2,4,5-三氯苯氧乙酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个级别</p> <p><math>y = 13916.5226x + 147.8121</math> <math>r = 0.9995</math></p>  <p>响应 (10<sup>6</sup>)</p> <p>浓度</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 ng/mL</p>
<p>2-(2,4,5-三氯苯氧乙酸)丙酸</p>	<p>2-(2,4,5-三氯苯氧乙酸)丙酸: 7个级别, 使用了7个级别; 7个点, 使用了7个级别</p> <p><math>y = 12946.4093x - 509.5968</math> <math>r = 0.9997</math></p>  <p>响应 (10<sup>6</sup>)</p> <p>浓度</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 ng/mL</p>

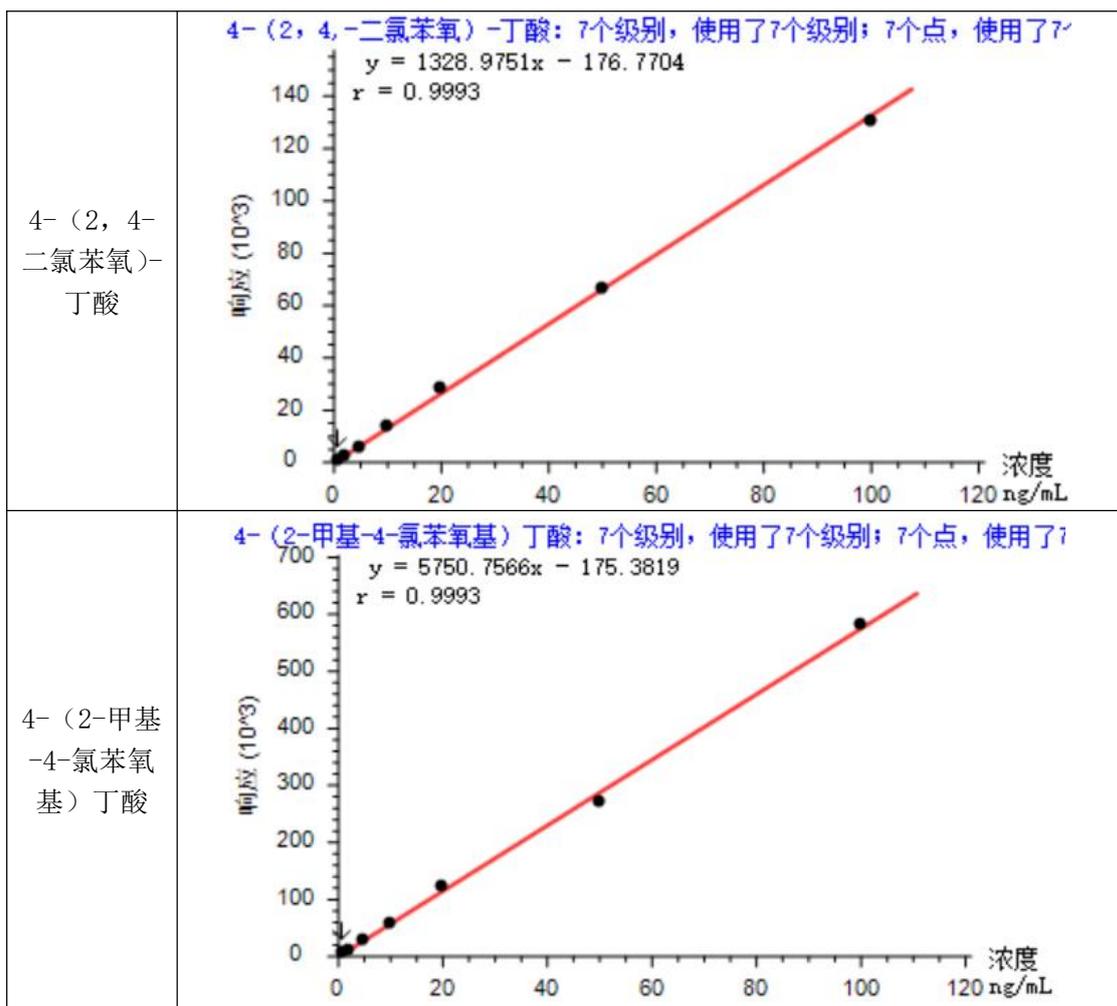


表 3 苯氧羧酸类化合物标准工作曲线

化合物	线性方程	线性系数
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	$y = 24271.5054x - 4467.8222$	$r = 0.9999$
2,4-二氯苯氧乙酸	$y = 16163.1748x - 1360.2412$	$r = 0.9998$
2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸	$y = 28138.3048x - 701.3588$	$r = 0.9999$
2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸	$y = 23005.2634x - 6192.2045$	$r = 1.0000$
2,4,5-三氯苯氧乙酸	$y = 13916.5226x + 147.8121$	$r = 0.9995$
2-(2,4,5-三氯苯氧乙酸)丙酸	$y = 12946.4093x - 509.5968$	$r = 0.9997$
4-(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	$y = 1328.9751x - 176.7704$	$r = 0.9993$
4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸	$y = 5750.7566x - 175.3819$	$r = 0.9993$

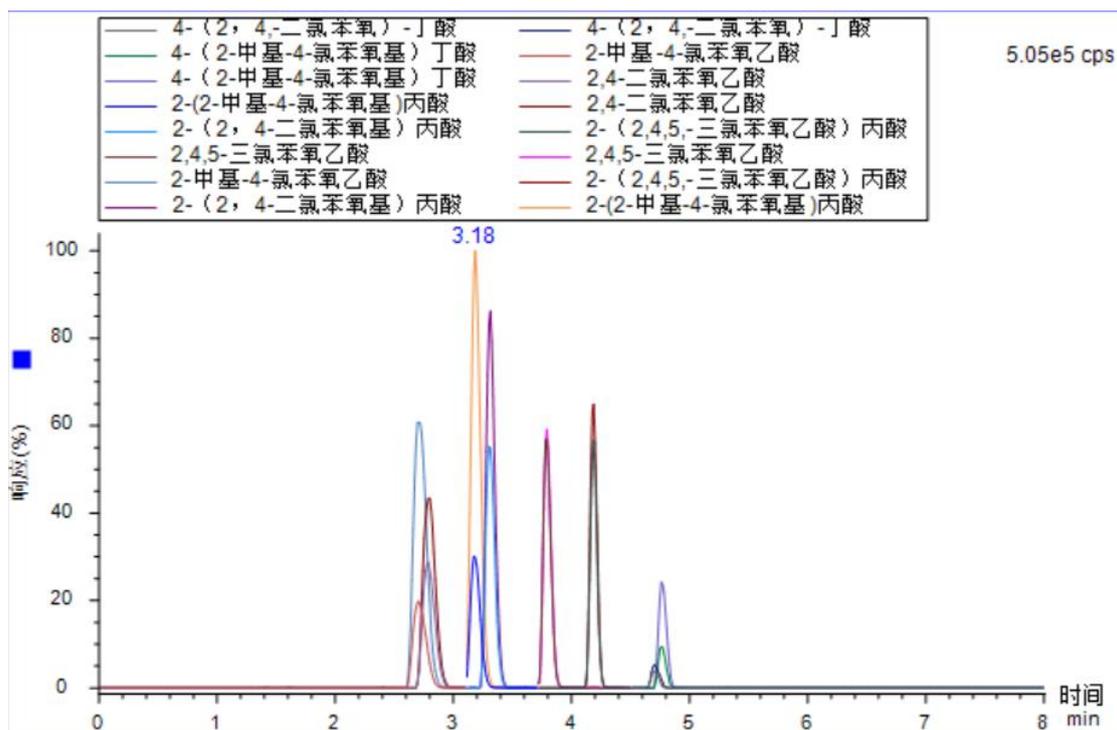


图 2 有机磷类的典型谱图 (100µg/L)

表 4 为各化合物的信噪比以及检出限和定量限，经计算各物质的定量限在 0.08-1.45µg/L 之间；检出限在 0.02-0.44µg/L 之间。

表 4 各物质灵敏度

化合物	信噪比	检出限µg/L	定量限µg/L
2-甲基-4-氯苯氧乙酸	131.08	0.02	0.08
2,4-二氯苯氧乙酸	35.90	0.08	0.28
2-(2-甲基-4-氯苯氧基)丙酸	131.59	0.02	0.08
2-(2,4-二氯苯氧基)丙酸	52.93	0.06	0.19
2,4,5-三氯苯氧乙酸	54.92	0.05	0.18
2-(2,4,5-三氯苯氧乙酸)丙酸	75.33	0.04	0.13
4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸	13.75	0.44	1.45
4-(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸	28.95	0.10	0.35

4-(2,4-二氯苯氧)-丁酸信噪比使用 2µg/L 时的信噪比，其余物质使用 1µg/L 时的信噪比。

### 3.2 重复性

对 1 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$  的样品连续进样 7 次，计算峰面积与保留时间 RSD，由图 3、图 4、图 5 可知各物质保留时间 RSD 均小于 0.3%，峰面积 RSD 分别为 2.47%-8.02%、1.86%-7.12%、0.8%-6.49%，满足国标要求。

样品信息			2-甲基-4-氯苯氧乙酸		2,4-二氯苯氧乙酸		2-(2-甲基-4-氯苯氧)...		2-(2,4-二氯苯氧)...		2,4,5-三氯苯氧乙酸		2-(2,4,5-三氯苯氧)...		4-(2,4-二氯苯氧)...		4-(2-甲基-4-氯苯氧)...		
!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	▼	1ppb重复性 7	苯氧投酸	2.72	24796.77	2.78	14984.00	3.19	29929.10	3.30	24124.88	3.78	13191.89	4.18	13382.21	4.71	1382.45	4.76	5770.45
2		1ppb重复性 6	苯氧投酸	2.71	22792.22	2.79	15788.22	3.17	28422.54	3.31	22746.88	3.78	14237.33	4.18	13478.21	4.70	1520.77	4.78	5719.78
3		1ppb重复性 5	苯氧投酸	2.71	25966.66	2.79	15799.89	3.19	28325.32	3.30	22251.32	3.78	14069.89	4.18	13262.65	4.70	1361.00	4.76	6362.22
4		1ppb重复性 4	苯氧投酸	2.73	24914.00	2.80	17126.33	3.19	30030.99	3.31	23177.54	3.79	14115.55	4.19	14008.21	4.70	1599.11	4.77	6110.45
5	▼	1ppb重复性 3	苯氧投酸	2.72	25081.33	2.80	16995.33	3.20	29464.43	3.31	23881.43	3.79	13681.66	4.18	14116.10	4.70	1453.93	4.77	5923.67
6	▼	1ppb重复性 2	苯氧投酸	2.72	23877.55	2.79	16987.66	3.19	30387.65	3.31	23706.65	3.79	13699.28	4.18	13618.54	4.69	1529.04	4.76	6360.64
7	▼	1ppb重复性 1	苯氧投酸	2.73	25533.67	2.80	17068.88	3.19	30883.77	3.33	22877.32	3.79	14971.55	4.19	13967.43	4.70	1517.22	4.77	4993.56
Min				2.71	22792.22	2.78	14984.00	3.17	28325.32	3.30	22251.32	3.78	13191.89	4.18	13262.65	4.69	1361.00	4.76	4993.56
Max				2.73	25966.66	2.80	17126.33	3.20	30883.77	3.33	24124.88	3.79	14971.55	4.19	14116.10	4.71	1599.11	4.78	6362.22
AVG				2.72	24708.89	2.79	16392.90	3.19	29634.83	3.31	23252.29	3.79	13995.31	4.18	13690.48	4.70	1480.50	4.77	5891.54
SD				0.01	1065.79	0.01	857.69	0.01	964.68	0.01	679.12	0.01	557.24	0.01	338.41	0.01	85.63	0.01	472.77
RSD				0.35	4.31	0.32	5.23	0.21	3.26	0.24	2.92	0.16	3.98	0.14	2.47	0.14	5.78	0.18	8.02
IDL				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

图 3 1 $\mu\text{g/L}$  浓度重复性

样品信息			2-甲基-4-氯苯氧乙酸		2,4-二氯苯氧乙酸		2-(2-甲基-4-氯苯氧)...		2-(2,4-二氯苯氧)...		2,4,5-三氯苯氧乙酸		2-(2,4,5-三氯苯氧)...		4-(2,4-二氯苯氧)...		4-(2-甲基-4-氯苯氧)...		
!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1		10ppb重复性 7	苯氧投酸	2.70	252543.00	2.78	171476.10	3.17	306877.60	3.30	237336.30	3.78	130327.40	4.18	129729.40	4.70	12644.06	4.76	55677.80
2		10ppb重复性 6	苯氧投酸	2.71	257578.00	2.78	171485.50	3.17	301891.60	3.30	232863.20	3.78	132946.40	4.18	131511.90	4.70	11644.55	4.76	51507.13
3		10ppb重复性 5	苯氧投酸	2.71	247138.80	2.79	167607.60	3.19	305631.80	3.30	232882.40	3.78	137039.40	4.18	136084.20	4.68	11896.00	4.77	60525.22
4		10ppb重复性 4	苯氧投酸	2.72	255391.60	2.79	161032.10	3.19	288560.90	3.30	227149.10	3.78	137163.80	4.18	138487.50	4.71	11652.39	4.76	62355.80
5		10ppb重复性 3	苯氧投酸	2.71	248921.40	2.78	169686.30	3.17	299683.30	3.30	229970.10	3.78	136561.00	4.17	120939.20	4.69	12211.91	4.75	56973.16
6		10ppb重复性 2	苯氧投酸	2.72	248167.10	2.79	168226.80	3.19	310284.20	3.30	226801.00	3.78	136448.50	4.18	134593.30	4.70	13137.78	4.76	57476.00
7		10ppb重复性 1	苯氧投酸	2.71	258634.20	2.79	163961.10	3.19	298074.30	3.30	227495.40	3.78	140522.20	4.18	124383.00	4.70	10468.67	4.76	60823.80
Min				2.70	247138.80	2.78	161032.10	3.17	288560.90	3.30	232882.40	3.78	130327.40	4.17	120939.20	4.68	10468.67	4.75	51507.13
Max				2.72	258634.20	2.79	171485.50	3.19	310284.20	3.30	237336.30	3.78	140522.20	4.18	138487.50	4.71	13137.78	4.77	62355.80
AVG				2.71	252624.90	2.78	167639.40	3.18	301572.00	3.30	229356.80	3.78	135858.40	4.18	130818.40	4.70	11950.76	4.76	57905.56
SD				0.01	4690.26	0.01	3899.47	0.01	7138.22	0.00	4494.13	0.00	3285.41	0.00	6343.94	0.01	850.52	0.01	3700.00
RSD				0.30	1.86	0.22	2.33	0.20	2.37	0.00	1.96	0.00	2.42	0.11	4.85	0.24	7.12	0.14	6.39
IDL				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

图 4 10 $\mu\text{g/L}$  浓度重复性

样品信息			2-甲基-4-氯苯氧乙酸		2,4-二氯苯氧乙酸		2-(2-甲基-4-氯苯氧)...		2-(2,4-二氯苯氧)...		2,4,5-三氯苯氧乙酸		2-(2,4,5-三氯苯氧)...		4-(2,4-二氯苯氧)...		4-(2-甲基-4-氯苯氧)...		
!	▼	数据文件	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1		50ppb重复性 7	苯氧投酸	2.70	1326625.00	2.77	853706.10	3.16	1562603.00	3.29	1170605.00	3.77	599650.30	4.17	692137.10	4.69	70494.44	4.76	298918.30
2		50ppb重复性 6	苯氧投酸	2.70	1299966.00	2.77	879110.80	3.16	1592321.00	3.29	1175763.00	3.77	578293.40	4.17	694926.30	4.70	72517.95	4.77	274411.90
3		50ppb重复性 5	苯氧投酸	2.70	1299147.00	2.78	861565.20	3.16	1587984.00	3.29	1191712.00	3.77	585469.30	4.17	691656.30	4.70	72219.89	4.77	266338.40
4		50ppb重复性 4	苯氧投酸	2.70	1284418.00	2.77	858599.20	3.16	1580012.00	3.29	1179820.00	3.77	589194.30	4.17	667865.60	4.70	70884.83	4.76	286140.60
5		50ppb重复性 3	苯氧投酸	2.70	1316338.00	2.77	855126.50	3.16	1520179.00	3.29	1169679.00	3.77	612682.20	4.17	661107.60	4.70	63768.87	4.76	274023.80
6		50ppb重复性 2	苯氧投酸	2.70	1329818.00	2.77	853513.10	3.17	1614735.00	3.29	1173631.00	3.77	627163.10	4.17	669235.80	4.69	62586.34	4.76	307856.90
7		50ppb重复性 1	苯氧投酸	2.70	1260490.00	2.78	864666.60	3.17	1555257.00	3.29	1161606.00	3.77	647181.80	4.17	640665.40	4.70	74199.31	4.76	312197.00
Min				2.70	1260490.00	2.77	853513.10	3.16	1520179.00	3.29	1161606.00	3.77	578293.40	4.17	640665.40	4.69	62586.34	4.76	266338.40
Max				2.70	1329818.00	2.78	879110.80	3.17	1614735.00	3.29	1191712.00	3.77	647181.80	4.17	694926.30	4.70	74199.31	4.77	312197.00
AVG				2.70	1302400.00	2.77	860898.30	3.17	1573299.00	3.29	1174688.00	3.77	605662.10	4.17	673942.00	4.70	69524.52	4.76	288555.30
SD				0.00	24593.94	0.01	9048.10	0.01	30553.63	0.00	9410.34	0.00	24831.39	0.00	20067.91	0.01	4511.77	0.01	18025.42
RSD				0.00	1.89	0.21	1.05	0.18	1.94	0.00	0.80	0.00	4.10	0.00	2.98	0.12	6.49	0.12	6.25
IDL				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

图 5 50 $\mu\text{g/L}$  浓度重复性

### 3.3 回收率

配置 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$  的前加标样品进行加标回收率的测定，测定结果如图 6、图 7 所示，回收率分别为 86.76%-104.98%和 93.28%-108.04%之间，满足国标要求的 85%-110%。

样品信息			2-甲基-4-氯苯氧乙酸		2,4-二氯苯氧乙酸		2-(2-甲基-4-氯苯氧)...		2-(2,4-二氯苯氧)...		2,4,5-三氯苯氧乙酸		2-(2,4,5-三氯苯氧)...		4-(2,4-二氯苯氧)...		4-(2-甲基-4-氯苯氧)...		
!	▼	数据文件	定量方法	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率
1		10ppb 回收1	苯氧投酸	9.68	96.82	9.68	96.75	9.51	95.08	9.73	97.32	9.29	92.94	9.19	91.89	8.68	86.76	9.70	96.98
2		10ppb 回收2	苯氧投酸	9.80	98.03	9.74	97.41	9.90	99.05	9.72	97.15	9.42	94.17	10.21	102.09	8.69	86.87	10.27	102.72
3		10ppb 回收3	苯氧投酸	9.86	98.59	10.02	100.25	9.95	99.53	9.93	99.32	9.83	98.27	10.02	100.19	9.89	98.93	10.50	104.98
4		10ppb 回收4	苯氧投酸	9.78	97.76	10.29	102.90	10.00	99.97	10.00	99.97	9.34	93.42	10.17	101.65	10.71	107.14	9.53	95.28

图 6 10 $\mu\text{g/L}$  浓度回收率

	样品信息		2-甲基-4-氯苯...		2,4-二氯苯氧乙酸		2-(2-甲基-4-氯...		2-(2,4-二氯...		2,4,5-三氯苯氧...		2-(2,4,5,7-三氯...		4-(2,4,7-二氯...		4-(2-甲基-4-...	
	数据文件	定量方法	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率	计算浓度	回收率
1	50ppb 回收4	苯氧羧酸	53.95	107.89	51.71	103.42	53.21	106.42	51.56	103.12	52.11	104.21	52.79	105.58	53.96	107.92	50.79	101.58
2	50ppb 回收3	苯氧羧酸	50.91	101.82	52.84	105.67	54.02	108.04	51.77	103.54	52.93	105.87	51.57	103.14	53.00	106.00	51.99	103.99
3	50ppb 回收2	苯氧羧酸	52.34	104.69	51.93	103.87	53.40	106.80	51.91	103.83	53.88	107.77	50.60	101.20	51.57	103.15	46.64	93.28
4	50ppb 回收1	苯氧羧酸	53.64	107.27	51.90	103.80	51.61	103.22	50.56	101.12	52.04	104.08	51.94	103.88	53.07	106.14	53.42	106.85

图 7 50 $\mu\text{g/L}$  浓度回收率

## 4 结论

本文建立了一种使用谱育科技三重四极杆液质联用仪 EXPEC 5210 测定水中苯氧羧酸类除草剂的分析方法。本文还考察了该方法的线性、重复性、灵敏度、回收率，结果表明在 1 $\mu\text{g/L}$ -100 $\mu\text{g/L}$  范围内苯氧羧酸线性良好，线性系数均大于 0.995。各物质定量限在 0.08-1.45 $\mu\text{g/L}$  之间；检出限在 0.02-0.44 $\mu\text{g/L}$  之间，灵敏度均满足国标要求。连续进样 7 次各物质峰面积以及保留时间 RSD 均在 10% 以内，重复性符合标准要求。配置 10 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$  的前加标样品进行加标回收率的测定，回收率分别为 86.76%-104.98% 和 93.28%-108.04%，满足国标要求的 85%-110%。因此，本方法可以对水中苯氧羧酸类除草剂实现快速、准确、灵敏的定量测定。