

固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂

桂建业¹ 张莉*¹ 刘继华¹ 张永涛¹ 左海英¹
李小亚¹ 张琳¹ 李桂香²

¹(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 正定 050803)

²(澳实分析检测(上海)有限公司, 上海 201206)

摘要 建立了利用反相固相萃取、五氟苄基溴衍生、气相色谱分离负化学源质谱同时定性定量分析 15 种氯代酸性除草剂的方法。通过对 5 种品牌不同规格的固相萃取柱的对比实验, 最终确定了德国 Merk 公司生产的 LChrolut 柱, 在给定的条件下可达最高回收率; 通过对不同萃取条件的考察, 使其中 15 种除草剂的回收率均达到 70% 以上; 选择了毒性较低、衍生效率较高、可操作性较强的五氟苄基溴进行衍生; 采用不同的气相色谱柱进行实验, 优化了升温程序, 从而确定了最佳的分离条件; 通过对比不同离子源特点及实验数据结果选择了定性准、灵敏度高的负化学源质谱法进行检测, 实现了免净化操作, 建立了萃取体积小, 萃取效率高, 适合于气相色谱检测的多组分固相萃取方法, 检出限在萃取体积 200 mL 的条件下即可低于 0.01 $\mu\text{g/L}$, 从而为地下水、地表水、饮用水中多目标污染物的同时检测提供了可靠的技术支撑。

关键词 酸性除草剂; 固相萃取; 五氟苄基溴; 负化学源质谱

1 引言

苯氧羧酸类物质是最早研制出来并投入使用的除草剂, 但在使用过程中, 发现对人、畜有一定的内分泌扰乱作用, 并且大部分该类化合物因具有较高的水溶性和漂移性, 对地下水和农作物造成污染^[1]。

富集酸性除草剂一般采用液液萃取的方法, 但是操作稍有不慎就会出现低回收乃至零回收的情况, 并且耗时长、溶剂浪费严重; 有关该类化合物的固相萃取方法报道较多, 但大多只解决了一两种目标, 并且以适合液相色谱检测的居多^[2-6]。牛增元等^[7]建立了纺织品中 7 种苯氧羧酸类除草剂的高效液相色谱-电喷雾质谱的分析方法, 样品经甲酸酸化的丙酮超声提取。本研究对比选择了各种萃取、衍生及检测方法优缺点, 建立了多组分固相萃取负化学源检测 15 种酸性除草剂的方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC-MS QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); MTN-2800W 氮吹仪、HA-20 固相萃取仪(恒奥公司); 10 mL 衍生瓶(加厚硼化玻璃材质)。

5 种固相萃取柱: Supelco ENV F18(500 mg 6 mL), Varian Bond Elut-C₁₈(500 mg 6 mL), Agilent C₁₈ Sample Pack(500 mg 6 mL), Oasis HLB Cartridge(60 mg 3 mL), Merk LChrolut EN(200 mg 3 mL)。

二氯甲烷、丙酮、正己烷(农残级)、五氟苄基溴(99.5%)、无水 Na₂SO₄、NaCl、H₂SO₄、K₂CO₃(优级纯)、茅草枯、3,5-二氯苯甲酸、2-(4-氯苯氧基)-2-甲基丙酸、麦草畏、二甲四氯、2,4-滴丙酸、2,4-滴、2,4,5-滴丙酸、五氯酚、苯达松、2,4,5-涕、草灭平、2,4-滴丁酸、5-羟基麦草畏、敌草素; 2,4-二氯苯乙酸, 八氟联苯(Dr Ehrenstorfer 公司)。

2.2 样品预处理

取 200 mL 水样加入 3 mL H₃PO₄ ($V(\text{H}_3\text{PO}_4):V(\text{水}) = 1:2$), 摇匀, 使 pH < 2 先后用 2 mL 甲醇与 2 mL 水活化 Merk 小柱, 将小柱装入固相萃取装置, 连接大体积采样管, 样品以 4 mL/min 的速度上样,

2009-10-01 收稿; 2010-03-06 接受

本文系中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务费(Na SK07001)资助

* E-mail: nsl4900@sina.com

以 2 mL 乙醚, 2 mL 丙酮依次洗脱小柱, 合并洗脱液, 经无水 Na_2SO_4 脱水后, 用二氯甲烷转移至衍生瓶中, 氮吹至近干, 加 4 mL 丙酮。向衍生瓶中加入 30 μL 30% K_2CO_3 , 200 μL 3% 五氟苄基溴 (3 g 五氟苄基溴溶于 100 mL 丙酮), 衍生 2 h (水浴温度 60 $^\circ\text{C}$), 氮吹至 0.2~0.5 mL, 再加入内标 (八氟联苯 10.0 μL), 用丙酮定容至 1 mL。

2.3 色谱、质谱条件

HP-5MS 色谱柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 柱始温度 90 $^\circ\text{C}$; 以 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 200 $^\circ\text{C}$; 再以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 300 $^\circ\text{C}$, 保持 2 min; 进样口温度: 230 $^\circ\text{C}$; 不分流进样; 进样体积: 1 μL 。

负化学离子源; 反应气: 甲烷; 电压: 70 eV; 离子源温度: 200 $^\circ\text{C}$; 连接杆温度: 220 $^\circ\text{C}$; 选择离子扫描 (Selected ion monitoring)。

3 结果与讨论

3.1 样品酸碱度的影响

由于酸性除草剂与基体水样极性一致, 反相萃取难度增大。实验表明, 只要调节 $\text{pH} < 2$ 就可将目标物在水中的状态保持为分子状态。在 200 mL 样品中加入 3 mL H_3PO_4 ($V(\text{H}_3\text{PO}_4):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:2$) 达到了比较好的效果, 可以使大部分酸性除草剂在 Oasis HLB Cartridge (60 mg 3 mL) 和 Merk LChroht EN (200 mg 3 mL) 两种固相萃取柱上获得较强保留。

3.2 固相萃取柱的选择

本研究选择了 5 种不同厂家和规格的固相萃取柱进行了比较: Supelco ENV F18 (500 mg 6 mL), Varian Bond Elut-C₁₈ (500 mg 6 mL), Agilent C₁₈ Sample Pack (500 mg 6 mL), Oasis HLB Cartridge (60 mg 3 mL), Merk LChroht EN (200 mg 3 mL)。其中, Oasis HLB 采用亲水亲脂的, 水可浸润的反相吸附剂, 它是由两种单体 (亲水性的 *N*-乙炔吡咯烷酮和亲脂性的二乙烯基苯) 按特定比例聚合构成的, 由于这种特别的结构使其为增强极性目标物的保留提供了较好的反相保留容量。而 Merk LChroht EN 固相萃取小柱的填料为苯乙烯二乙烯基苯共聚物 (PS-DVB), 呈不规则形状, 其粒径分布为 40~120 μm , 由于其具有非常大的比表面积 (大约为 1200 m^2/g), 载量是普通反相 C₁₈ 柱载量的十几倍, 对于极性有机化合物的吸附容量非常大, 并且无 pH 范围的限制。

以加标量 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 进行回收率实验, 结果见表 1。其中, Supelco ENV F18 (500 mg 6 mL), Varian Bond Elut-C₁₈ (500 mg 6 mL), Agilent C₁₈ (500 mg 6 mL) 仅对 8~10 种氯代除草剂取得满意的回收率; Oasis HLB Cartridge (60 mg 3 mL) 柱可使 14 种除草剂取得较强保留; 而 Merk LChroht EN (200 mg 3 mL) 大容量小柱可以使 15 种酸性除草剂的回收率达到 75%~130%。

表 1 5 种固相萃取小柱的回收率

Table 1 Recoveries of five kinds of solid phase Cartridge

序号 Number	化合物 Compound	回收率 Recovery (%)				
		Varian ^a	Supelco ^b	Agilent ^c	HLB ^d	Merk ^e
1	茅草枯 Dalapon	11.7	9.9	2.7	68.39	89.8
2	3,5-二氯苯甲酸 3,5-Dichlorobenzoic acid	74.6	75.4	79.2	77.84	97.3
3	2-(4-氯苯氧基-2-甲基)丙酸 MCPP	83.4	82.9	81.8	90.4	115.8
4	麦草畏 Dicamba	73.9	73.5	77.7	78.0	98.0
5	二甲四氯 MCPA	82.0	81.4	35.0	96.2	120.0
6	2,4-滴丙酸 Dichloroprop	81.7	86.2	85.7	89.4	109.7
7	2,4-滴 2,4-D	92.2	93.4	73.5	107.8	127.4
8	2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	81.8	82.8	91.1	95.3	111.3
9	五氯酚 Pentachlorophenol	30.7	30.8	60.1	48.5	76.1
10	地乐酚 (苯达松) Dinoseb (Bentazon)	0.00	32.0	110.0	7.9	103.5
11	2,4,5-涕 2,4,5-T	87.2	87.0	0.3	105.3	121.1
12	2,4-滴丁酸 2,4-DB	83.4	83.2	0.00	86.8	112.6
13	五羟基麦草畏 5-Hydroxydicamba	0.00	0.00	0.00	23.5	91.3
14	敌草素 DCPA	4.9	3.0	0.00	76.1	105.6
15	草灭平 Chlorthalben	10.4	13.4	93.0	21.8	88.4

Column a Bond Elut-C₁₈ (500 mg 6 mL); b ENV F18 (500 mg 6 mL); c Bond Elut-C₁₈ (500 mg 6 mL); d Oasis HLB Cartridge

(60 mg 3 mL); e LChroht EN (200 mg 3 mL)

3.3 衍生手段的选择

有机物衍生手段较多,如重氮甲烷法、五氟苯基溴法、甲醇-硫酸衍生法及酸酐衍生法等。重氮甲烷法由于其致癌性及易爆性,使其可操作性差,一般分析人员难以掌握;甲醇-硫酸等方法的衍生效率及重现性难以令人满意。本研究采用五氟苯基溴对目标物进行衍生,平行性及可操作性均取得了较好的效果。

3.4 离子源选择及谱图信息建立

对衍生产物采用电子轰击源(EI)及负化学电离源(NCI)分别进行实验,对各自的电离碎片进行了解析,EI源的轰击产生的正离子碎片大多均为 m/z 181, 161, 其它碎片的丰富均很小,这就造成相近的峰产生的干扰比较严重;而采用 NCI源检测则恰恰相反,电源产生的负离子碎片由于分子结构的不同使得各个组分的碎片都各不相同(各碎片离子见表 2),这为其定性及定量分析带来极大的方便,同时五氟基团的引入,衍生产物的电负性更高,而负化学源对只对该类化合物具有高选择性,而其它类化合物在负化学源条件下几乎不产生响应,这使得质谱的检测背景非常低,信噪比很强。图 1 为各化合物浓度为 40.0 $\mu\text{g/L}$ (茅草枯为对应浓度的 5 倍)色谱图。这样就使得即使在小体积萃取的情况下也可以取得较好的灵敏度。

表 2 衍生产物定性主要参数

Table 2 Main qualitative parameter of derivatization product

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	衍生产物分子量 Molecular weight of derivatized compound	定量离子 Quantitative ion (m/z)	参考离子 Reference ion (m/z)
茅草枯 Dalapon	3.60	322	141	143, 107, 109
3,5-二氯苯甲酸 3,5-Dichlorobenzoic	6.70	370	189	191, 193, 190
2-(4-氯苯氧基)-2-甲基)丙酸 MCPP	6.79	394	213	215, 214, 216
2,4-二氯苯乙酸 DCAA (surrogate)	7.20	384	203	205, 159, 161
麦草畏 Dicamba	7.42	400	219	221, 175, 177
二甲四氯 MCPA	7.54	380	199	201, 200, 202
2,4-滴丙酸 Dichloroprop	7.64	414	233	235, 237, 234
2,4-滴 2,4-D	8.10	400	219	221, 223, 220
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	8.67	448	267	269, 271, 270
五氯酚 Pentachlorophenol	8.76	444	265	267, 263, 269
地乐酚(苯达松) Dinoseb(Bentazon)	9.12	420	239	240, 241, 242
2,4,5-涕 2,4,5-T	9.19	434	253	255, 257, 256
2,4-滴丁酸 2,4-DB	9.95	428	247	249, 161, 167
五羟基麦草畏 5-Hydroxydicamba	12.10	596	415	417, 371, 373
敌草素 DCPA	15.37	690	439	437, 441, 440

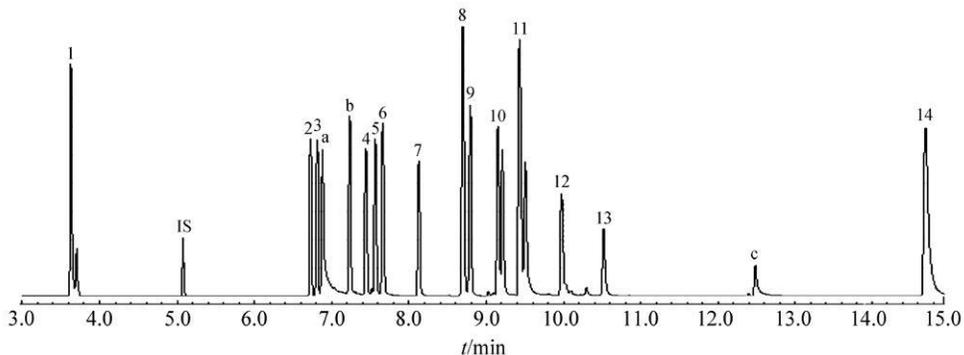


图 1 DB-5 色谱柱上负化学源选择离子扫描图

Fig 1 Negative chemical ion source selected ion monitoring in DB-5 column

IS 内标 (Internal standard); a 杂峰 (Unknown); b 2,4-二氯苯乙酸 (DCAA (Surrogate)); c 三氟羧草醚 (Atrifluorfen); 其余峰的序号同表 1 (The other peak numbers are the same as in Table 1).

3.5 免净化过程

一般在衍生过程结束后需对衍生产物用硅胶柱进行净化,再进行色谱分析^[6]。本实验通过固相萃

取对目标物的高选择性及负化学源对衍生产物响应的高选择性两个方面的技术实现了免净化操作。

3.6 方法检出限、回收率、相对标准偏差

配制 7 个水样 (200 mL), 经全流程处理, 计算其平均回收率和相对标准偏差, 以 3 倍的标准偏差作为方法检出限 (LOD), 见表 3。

表 3 检测结果

Table 3 Result of determination

化合物 Compound	线性范围 Linearity range ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 Correlation coefficient (r^2)	添加量 Added volume (ng/L)	回收率 Recovery (%, $n=7$)	RSD (%)	检出限 LOD (ng/L)
茅草枯 Dalapon	10~ 500	0.9960	200.0	86.0	3.9	8.6
3,5-二氯苯甲酸 3,5-Dichlorobenzoic	5~ 200	0.9995	40.0	95.2	3.2	4.4
2-(4-氯苯氧基-2-甲基)丙酸 MCPP	5~ 200	0.9994	40.0	117.0	1.5	2.1
2,4-二氯苯乙酸 DCAA (surrogate)	5~ 200	0.9990	40.0	94.2	2.1	6.0
麦草畏 Dicamba	5~ 200	0.9995	40.0	107.1	2.0	2.5
二甲四氯 MCPA	5~ 200	0.9980	40.0	101.5	1.7	3.4
2,4-滴丙酸 Dichloroprop	5~ 200	0.9994	40.0	99.7	4.5	6.2
2,4-滴 2,4-D	5~ 200	0.9979	40.0	115.0	5.9	8.7
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	5~ 200	0.9992	40.0	114.0	3.8	5.4
五氯酚 Pentachlorophenol	5~ 200	0.9994	40.0	78.5	6.6	8.6
地乐酚 (苯达松) Dinoseb (Bentazon)	5~ 200	0.9981	40.0	93.6	2.3	3.3
2,4,5-涕 2,4,5-T	5~ 200	0.9979	40.0	116.0	3.9	5.8
2,4-滴丁酸 2,4-DB	5~ 200	0.9968	40.0	113.2	1.1	1.6
五羟基麦草畏 5-Hydroxydicamba	1~ 100	0.995	40.0	88.3	8.8	5.4
敌草素 DCPA	5~ 200	0.9979	40.0	82.7	5.9	9.3

3.7 实际样品测定

本方法采用来自北京、天津、河北、山东、河南等地地质调查样品做基体加标实验。浓度添加水平分别为 20.0、40.0、100.0 和 200.0 $\mu\text{g/L}$ (茅草枯为对应浓度的 5 倍)。在不同基质条件下, 浓度添加水平为 20.0 $\mu\text{g/L}$ 时, 所有化合物回收率均在 75% ~ 130%。

References

- ZHAO Shou-Chen (赵守成), DONG Zhen-Lin (董振霖), WEI Feng (卫锋), JIANG Jing-Yang (蒋景阳), JIANG Wen-Feng (姜文凤), XIE Bo (谢波). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society* (质谱学报), **2005**, 26(4): 206~ 210
- LI Jin-Chang (李金昶), WANG Lu (王璐), HAN Ming-You (韩明友), BAO Ming (包明), WANG Guang (王广), WANG Yuan-Hong (王元鸿). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2001**, 29(5): 580~ 582
- REN Jin (任晋), HUANG Cui-Ling (黄翠玲), ZHAO Guo-Dong (赵国栋), JIANG Ke (蒋可). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2001**, 29(8): 876~ 880
- Tran AT K, Hynes R V, Doble P. *Chemosphere*, **2007**, 67(5): 944~ 953
- Majzik E S, Tóth E, Benke L, Kiss Z. *Chromatographia*, **2006**, 63(13): S105~ S109
- U. S. EPA Method 8151A, National Technical Information Service, Washington, DC, **1997**: 16. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8151a.pdf>
- NIU Zeng-Yuan (牛增元), LUO Xin (罗忻), TANG Zhi-Xu (汤志旭), YE Xi-Wen (叶曦雯), SUN Yi-Feng (孙银峰), ZHANG Hong-Wei (张鸿伟), WANG Feng-Mei (王凤美). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(4): 505~ 510

Determination of Acidic Herbicide in Water by Derivatization-Gas Chromatography-Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

GUI Jian-Ye¹, ZHANG Li¹, LIU Jihua¹, ZHANG Yong-Tao¹, ZUO Haiying¹,

LIXiaoYa¹, ZHANG Lin¹, LiGuixiang²

¹(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Zhengding 050803)

²(ALS Laboratory Group (Shanghai), Shanghai 201206)

Abstract To simultaneously detect 15 acidic herbicides with high sensitivity a method of reverse solid phase extraction- α -bromopentafluorotoluene (PFBBr) derivatization-gas chromatography separation-negative chemical ionization mass spectrometry was developed. By comparing the experiment of five different SPE columns it was found that the LChromat column (Merk) has the best recovery of 70%. In comparison with different derivatization method the PFBBr derivatization method was chosen because of safe, highly efficient and easy to operate. The best analytical conditions such as GC column, ion source of mass spectrometry were examined and the non-cleaned procedure was achieved. Under the condition of 200 mL of extraction volume, the detection limit of the method was 0.01 μ g/L.

Keyword Acidic herbicide; Solid phase extraction; α -bromopentafluorotoluene; Negative chemical ionization mass spectrometry

(Received 1 October 2009; accepted 6 March 2010)

《分析化学》SCI影响因子攀升至 0.790

据 2010 年 6 月美国科学信息研究所最新公布的 2009 年 SCI 数据显示, 由中科院长春应用化学研究所和中国化学会共同主办、汪尔康院士任主编的《分析化学》影响因子为 0.790, 较 2008 年度的 0.633 又有新的提升, 在国内化学学科期刊中排名第四。

《分析化学》1972 年创刊, 是国内外公开发行的专业性学术期刊, 也是目前我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊。主要报道我国分析化学创新性研究成果, 反映国内外分析化学学科的前沿和进展。刊物设有研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登、NEWS 等栏目。为广大读者提供最新的分析化学的理论、方法和研究进展, 为分析化学工作者提供国内外最新分析仪器信息, 促进学术交流和科技进步。该刊自 1999 年被美国科学信息研究所 (ISI) 正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index-Expanded, SCIE) 以来, SCI 影响因子稳步提高。同时, 据中国科技信息研究所历年发布的“中国科技期刊引证报告”显示, 该刊被引频次和影响因子均居中国科技期刊排序前列。曾连续三届获“国家期刊奖”殊荣, 荣获“新中国 60 年有影响力的期刊”、2007 年度和 2008 年度“中国百种杰出学术期刊”等称号。这标志着《分析化学》在国内外学术期刊中影响力的增长。