

中空纤维膜-液相微萃取-气相色谱/质谱法测定 土壤中拟除虫菊酯类农药

邵 焰 张丽君 张占恩*

(苏州科技学院, 江苏省环境科学与工程重点实验室, 苏州 215011)

摘 要 采用中空纤维膜-液相微萃取-气相色谱/质谱法测定土壤中 3 种拟除虫菊酯类农药(联苯菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯)。实验优化的样品制备和萃取条件为:土壤与水的质量比为 1: 3, pH= 4, 超声时间为 5 min, 萃取剂为环己烷, 萃取温度为 25 ℃, 搅拌速率为 900 r/min, 萃取时间为 20 min。萃取后取 1 mL 萃取剂进行色谱分析。在此条件下, 当采用 SIM 模式时, 测得土壤中联苯菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯的线性范围分别为 0.01~ 25 mg/kg, 0.5~ 50 mg/kg 和 0.5~ 50 mg/kg; 检出限分别为 0.003, 0.020 和 0.040 mg/kg; 相对标准偏差分别为 4.3%, 4.7% 和 8.6%。本方法可用于土壤中拟除虫菊酯类物质的快速测定。

关键词 中空纤维膜; 气质联用; 拟除虫菊酯

1 引 言

拟除虫菊酯类(Pyrethroids)农药是一类广泛使用的广谱、高效的合成杀虫剂, 其化学结构、生物活性类似于天然的除虫菊酯^[1]。该类农药具有一定的稳定性, 某些品种有致畸、致癌及致突变作用, 可残留在土壤中并具有累积作用, 对环境造成危害^[2]。目前多采用浊点萃取-反萃取法^[3]、固相萃取^[4]、超声波辅助提取-中性氧化铝-石墨碳柱净化处理法^[5]与 GC-ECD 联用进行检测分析。

中空纤维膜-液相微萃取技术(Hollow fiber-based liquid-phase microextraction, HF-LPME)是一种集萃取、富集、进样于一体的样品前处理新技术^[6]。它萃取一个样品所需的有机溶剂仅几至几十微升, 并且很容易与 GC、HPLC、CE 等联用, 在痕量及超痕量有机污染物分析领域具有广阔的应用前景^[7]。HF-LPME 中所采用的中空纤维膜的微孔孔径一般约为 0.2 μm, 它除了可固定有机萃取剂外, 还可以阻挡样品溶液中的脂肪、蛋白质等大分子物质以及固体颗粒物等进入萃取剂, 起到消除干扰的作用, 适用于复杂基质的直接分析。目前已报道的文献主要是将其用于液体样品的萃取预处理^[8], 仅有个别文献报道将该技术直接用于土壤样品中的多环芳烃^[9]、杀虫剂^[10]和炸药^[11]的萃取测定, 尚无测定土壤中拟除虫菊酯类农药的相关报道。

本研究基于中空纤维膜可用于复杂环境基质中目标物萃取的特性和 GC/MS 对物质检测的灵敏性以及准确性, 对土壤中的拟除虫菊酯类农药进行测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

HP6890-5973MSD 气相色谱-质谱仪、HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国 Agilent 公司); SH-23-2 恒温磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表公司); KQ-500KDB 超声波清洗仪(江苏昆山超声波有限公司); Milli-Q Academic 纯水器(Millipore); 10 mL 微量进样器(Agilent 公司); 聚丙烯中空纤维膜(内径为 550 μm, 壁厚为 50 μm, 纤维孔隙尺寸为 0.02~0.2 μm, 杭州浚华净水设备公司)。

丙酮、正己烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯和氯苯均为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。

联苯菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯购买于上海市农药研究所。用丙酮配制成每种农药各为 1000 mg/L 的混合标准储备液, 于 4 ℃冰箱中储存, 临用时用丙酮稀释至所需浓度。

2011-04-05 收稿; 2011-06-08 接受

* E-mail: zhanenzhang@126.com

2.2 土壤样品的制备

加标土壤样品的制备方法参考了文献[10]并加以改进。取不含待测物的“纯净”土壤晾干,研磨后过 200 目(0.098 mm 孔径)筛。过筛后的土壤样品装入具塞磨口玻璃瓶中保存。取适量过筛后的土样置于蒸发瓶中,加入丙酮直到土样被完全浸没。移取适量 3 种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液注入到土样中,超声振荡 30 s,使目标物在土壤中分布均匀;将蒸发瓶内的样品在 40 ℃下蒸发除去丙酮。取下蒸发瓶,放入通风橱中风干平衡一昼夜。处理好的样品放入具塞磨口玻璃瓶中,于 4 ℃保存以备分析。

2.3 中空纤维膜的制备与液相微萃取

将中空纤维膜在丙酮中浸泡 24 h,超声清洗 8 min 后取出,风干后剪成长度为 1.5~ 2.0 cm 的小段备用。先用微量进样器抽入 3 mL 萃取剂,再抽入等体积的水,然后将微量进样器的针尖插入中空纤维膜的一端固定,将固定后的中空纤维膜浸入萃取剂中约 10 s(使有机溶剂充满膜壁上的微孔,此时,疏水性的中空纤维膜膜管内也会充满有机溶剂),将微量进样器内的水注入中空纤维膜中,置换出其中的有机溶剂。将中空纤维膜从溶剂中取出,立即浸没于样品中,将进样器中的有机溶剂注入到中空纤维膜中;磁力搅拌萃取,待萃取完成后,从中空纤维膜中抽取 1 mL 萃取剂进行气相色谱中分析。

2.4 色谱及质谱条件

色谱条件:载气(He)流速 1.0 mL/min;分流进样,分流比为 20:1,进样口温度 230 ℃,柱温程序升温为:120 ℃(1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 260 ℃(8 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 280 ℃(3 min)。

质谱条件:采用 EI 离子源(电子能量 69.9 eV),离子源温度为 230 ℃,四级杆温度为 150 ℃,采用全扫描方式(SCAN)进行定性分析,选择离子方式(SIM)进行定量测定。

3 结果与讨论

3.1 萃取条件的优化

3.1.1 萃取剂的选择 与液液萃取相同, HF-LPME 中萃取剂对萃取效果的影响非常显著, 其应满足以下条件: (1) 与中空纤维有较强的亲和力, 能进入纤维壁上的孔隙并保持稳定; (2) 在水中溶解度小, 减少萃取过程中的损失; (3) 对分析组分的溶解度足够大, 以提供较大的富集倍数; (4) 有良好的色谱行为, 以保证与目标化合物的分离^[2]。本实验选取苯、甲苯、二甲苯、氯苯、正己烷和环己烷 6 种有机溶剂进行萃取结果表明, 环己烷的萃取效果最好(图 1)。

3.1.2 水与土的质量比的影响 选择合适的水与土的质量比有利于提高萃取效率。若此比例过大, 样品溶液中含土量太少, 目标物含量少, 不利于提高测定的灵敏度; 若此比例太小, 样品溶液中含土量过多, 则影响传质流动, 此时若提高搅拌速率, 样品中的固体颗粒与中空纤维膜的摩擦增大, 容易造成溶剂损失。在样品总质量为 10 g 的条件下, 分别对水与土样质量比为 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 和 5:1 的样品进行萃取实验, 结果如图 2 所示, 表明水与土的质量比为 3:1 时, 萃取效率最好。

3.1.3 超声时间的影响 在萃取前进行超声振荡可加速被测物从土壤颗粒中向水中迁移, 提高萃取效率。但随着超声时间延长, 土壤颗粒变小, 容易堵塞中空纤维膜的微孔, 阻碍萃取的进行。本研究考察了超声时间分别为 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 和 25 min 时的萃取效率。实验表明, 超声时间少于 5 min 时, 随时间延长峰面积增大; 超声时间大于 5 min 后, 则随时间延长峰面积逐渐减小。故超声时间选择为 5 min。

3.1.4 萃取时间和搅拌速率的影响 由于液相微萃取过程是一个基于分析物在样品与有机溶剂(萃取

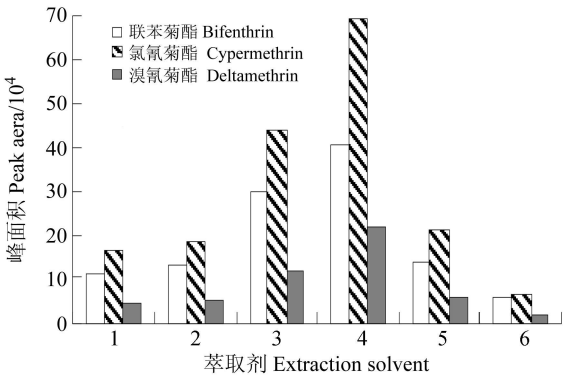


图 1 萃取剂对萃取效率的影响
Fig.1 Effect of extraction solvent on extraction efficiency
1. 苯(Benzene); 2. 甲苯(Toluene); 3. 二甲苯(Xylene); 4. 环己烷(Cyclohexane); 5. 正己烷(); 6. 氯苯(Chlorobenzene)。

剂) 之间分配平衡的过程, 所以分析物在达到平衡时的萃取量最大^[12]。对于分配系数较小的分析物, 一般需要较长的时间才能达到平衡, 但时间过久会引起溶剂损失使萃取效果变差, 所以, 选择的萃取完成时间一般在平衡之前(非平衡)^[13]。同时, 土壤颗粒可能会吸附于中空纤维膜上形成薄膜, 影响萃取效率。在这种情况下, 为保证得到较好的重现性, 萃取时间必须严格控制。实验表明, 萃取时间少于 20 min 时, 峰面积随着时间的延长而变大; 萃取时间大于 20 min 时, 峰面积随着时间的延长而减小。3 种拟除虫菊酯类物质的最佳萃取时间为 20 min。

在不搅拌和搅拌不足的情况下, 分析物在液相扩散速度较慢。但搅拌速度太快, 溶液(泥浆)中会产生气泡附着在中空纤维膜上, 阻碍传质过程; 还可能加快萃取剂的扩散损失, 甚至使固定在微量进样器针尖的中空纤维膜脱落, 导致萃取失败。本实验在 500~ 1100 r/min 之间改变搅拌速率, 考察萃取效率。结果表明, 搅拌速率在 500~ 900 r/min 之间时, 峰面积随着搅拌速度的加快而增加; 搅拌速率在 900~ 1100 r/min 之间时, 峰面积随着搅拌速度的增加而减小。所以, 最佳搅拌速率选择 900 r/min。

3.1.5 温度的影响 温度升高, 目标物向萃取剂中的扩散加快, 有利于缩短萃取时间。然而, 升温会使分析物的分配系数减小, 减少其在溶剂中的萃取量, 同时, 升温也会导致萃取剂的溶解损失。所以要同时考虑萃取时间和萃取效果, 寻求最佳萃取温度。分别在 10, 15, 20, 25, 30 和 35 ℃ 温度下考察了萃取效果, 结果如图 3 所示。在 25 ℃ 时, 3 种目标物的萃取效果最高。

3.1.6 盐效应的影响 当样品基体发生变化时, 目标物在有机溶剂和样品之间的分配系数也随之变化。向样品中加入一些无机盐类(如 NaCl, Na₂SO₄ 等)可增大分配系数, 提高目标物在有机相中的分配比。本实验在样品溶液中分别添加 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 和 35% 的 NaCl, 结果表明, NaCl 添加量为 25% 时萃取效果最佳。

3.1.7 pH 值的影响 控制溶液的 pH 值能够改变一些分析物在溶液中的存在形式, 减少它们在水中的溶解度, 增加有机相中的分配。本实验中的拟除虫菊酯类物质在酸性条件下较为稳定, 对其在 pH 值为 1, 2, 3, 4, 5 和 6 时进行实验, 得到最佳萃取 pH = 4。

3.2 方法的检出限、线性范围和精密度

制备浓度分别为 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 25 和 50 mg/kg 的 3 种农药的加标土壤样品, 在本实验选定的最佳萃取条件下, 以选择离子模式(SIM)进行测定。联苯菊酯、氯氰菊酯和溴氰菊酯的工作曲线线性范围、检出限见表 1。同时为考察方法的重现性, 连续测定浓度为 10 mg/kg 的加标样品 6 次, 相对标准偏差(RSD)在 4.3%~ 8.6% 之间。

表 1 土壤样品中 3 种拟除虫聚酯菊酯的萃取结果
Table 1 Extration results of three materials in soil samples

分析物 Analyte	线性范围 Linear range (mg/kg)	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Limits of detection (mg/kg)	RSD (%, n= 6)
联苯菊酯 Bifenthrin	0.01~ 25	0.9996	0.003	4.3
氯氰菊酯 Cypermethrin	0.5~ 50	0.9926	0.020	4.7
溴氰菊酯 Deltamethrin	0.5~ 50	0.9969	0.040	8.6

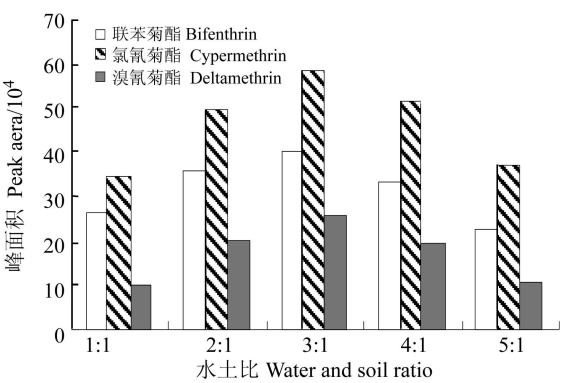


图 2 水土比对萃取效率的影响
Fig.2 Effect of ratio of water/soil on extraction efficiency

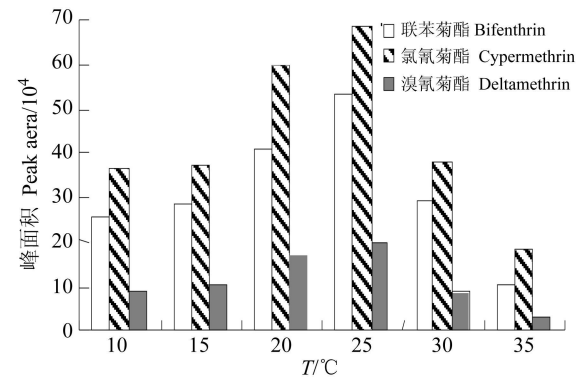


图 3 温度对萃取效率的影响
Fig.3 Effect of temperature on extraction efficiency

3.3 样品分析

对取自苏州某生产农药的化工厂旧址处的土壤样品进行测定。实验结果显示,其中含有二苯醚类和邻苯二甲酸脂类物质,未检出拟除虫菊酯类农药。对此土样加入标准样品,配制含其浓度分别为 1, 5 和 10 mg/kg 的样品,在本实验条件下进行测定,得到如图 4 所示的总离子流色谱图。其中 1 和 2 为土壤本身所含物质二苯醚和邻苯二甲酸正丁酯,3, 4 和 5 为加标物质拟除虫菊酯类农药。用 3.2 节中的工作曲线进行定量分析,测定 1 mg/kg 的样品的回收率分别为 109.4%, 113.8% 和 83.6%; 5 mg/kg 的样品的回收率分别为 112.9%, 111.1% 和 84.6%; 10 mg/kg 的样品回收率分别为 113.2%, 112.7% 和 88.6%。可见,本方法测定土壤中的拟除虫菊酯类农药是可行的。

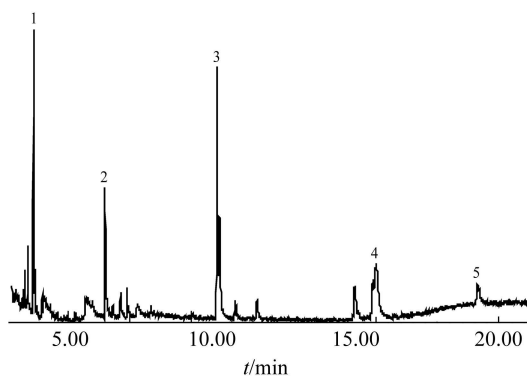


图 4 实际样品色谱图(全扫描)

Fig. 4 Chromatograms of real sample

1. 二苯醚(Diphehyl ether); 2. 邻苯二甲酸正丁酯(Di-*n*-butyl phthalate); 3. 联苯菊酯(Bifenthrin); 4. 氯氰菊酯(Cypermethrin); 5. 溴氰菊酯(Deltamethrin)。

References

- GAO Gui-Hua, ZHANG Yong, SHENG Xiao (高桂花, 张勇, 盛筱). *Chinese J. Health Laboratory Technology* (中国卫生检验杂志), **2010**, 20(6): 1337~ 1338
- PANG Guo-Fang (庞国芳). *Chinese Modern Analytical Techniques of Pesticide and Veterinary Drugs Residues* (农药兽药残留现代分析技术). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), **2007**: 215~ 220
- WANG Bo, LI Xian-Liang, ZHANG Lei, WANG Guo-Min, CAO Shu-Rui, ZHANG Jin-Zhong(王波, 李贤良, 张雷, 王国民, 曹淑瑞, 张进忠). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2010**, 38(10): 1433~ 1438
- MO Xiao-Rong, ZHENG Chun-Hui, CHEN Jian-Wei, ZHAO Dao-Yuan, YANG Ming-Min(莫小荣, 郑春慧, 陈建伟, 赵道远, 杨明敏). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(8): 1178~ 1182
- DING Li-Ping, WEI Yun-Hao, LI Hua(丁立平, 魏云昊, 李华). *Chinese J. World Pesticides.* (世界农药), **2010**, 32(4): 32~ 35
- Pedersen-Sjergaard S, Rasmussen K E. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(14): 2650~ 2656
- ZHAO Ru-Song, XU Xiao-Bai, LIU Xiu-Fen(赵汝松, 徐晓白, 刘秀芬). *Chinese J. Anal Chem.* (分析化学), **2004**, 32(9): 1246~ 1251
- XIANG Jun, QI Ai-Ming, MAO Li-Qiu(向俊, 漆爱明, 毛丽秋). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), **2009**, 28(5): 560~ 563
- King S, Meyer J S, Andrews A R J. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 982(2): 201~ 208
- Li Hou, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1038(1-2): 37~ 42
- Lee H N, Basheer C, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1124(1-2): 91~ 96
- Zhao L, Lee H K. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(11): 2486~ 2492
- Zhao L, Lee H K. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 919(2): 381~ 388

Determination of Pyrethroids in Soil by Hollow Fiber-based Liquid-Phase Microextraction and Chromatography-Mass Spectrometry

SHAO Yan, ZHANG Li-Jun, ZHANG Zhan-En*

(Jiangsu Province Key Laboratory of Environmental Science and Engineering,
Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011)

Abstract Three pyrethroids (bifenthrin, cypermethrin and deltamethrin) in soil were determined by hollow fiber liquid phase microextraction (HF-LPME) coupled gas chromatography-mass spectrometry.

try (GC-MS). The sample preparation and extraction conditions were optimized, and the optimum conditions obtained as follows: ratio of soil to water was 1:3, pH value was 4, ultrasonic time was 5 min, extraction solvent was cyclohexane, extraction temperature was 25 °C, stirring speed was 900 r/min, and extraction time was 20 min. After extraction, 1 mL organic solvent was introduced to GC/MS for analysis. Under the optimize condition, using selected ion mode (SIM), the linear range for bifenthrin, cypermethrin and deltamethrin was 0.01–25 mg/kg, 0.5–50 mg/kg and 0.5–50 mg/kg, respectively. The limits of detection (LOD) were 0.003, 0.020 and 0.040 mg/kg, and the relative standard deviations(RSD) were 4.3%, 4.7% and 8.6%. The results demonstrated that the method was feasible for the determination of pyrethroids in soil.

Keywords Hollow fiber; Gas chromatography mass spectrometry; Pyrethroids

(Received 15 April 2011; accepted 8 June 2011)

沃特世 ACQUITY UPLC 家族新品发布会

2011 年 10 月 9 日, 沃特世公司(Waters)在 2011 大连色谱会上成功举办了沃特世公司 ACQUITY UPLC I-CLASS 和 ACQUITY UPSFC™ 产品媒体见面会。沃特世公司首席科学家 Thomas E. Wheat 博士、战略规划总监 Barry Upton 先生、ACQUITY UPSFC 产品经理 David DePasquale 先生、亚太区应用与业务发展总监叶瑞莉女士、生物制药市场经理宋兰坤女士、制药领域市场发展部经理黄静女士、市场服务部经理 Eva Lee 女士、市场服务部专员叶晓晨女士出席会议,《分析化学》等媒体应邀参加。

首先,沃特世公司战略规划总监 Barry Upton 先生致辞。Barry Upton 先生介绍了沃特世公司的创新历史,以及 ACQUITY UPLC I-CLASS 和 ACQUITY UPSFC 这两款产品的创新理念。

新型 ACQUITY UPLC I-class 系统

新型 ACQUITY UPLC I-class 系统是目前为止所设计的最高效的 UPLC 系统,它将分离技术推向新的台阶。该系统扩散率和交叉污染在当今行业内均最小。较低的扩散率使峰容量最大化,从而提高了色谱分离并优化了任何质谱仪的性能。

新型 ACQUITY UPSFC™ 系统

ACQUITY UPSFC 系统以卓越的 Waters UltraPerformance LC (UPLC) 技术为基础,可将运行时间缩短 10 倍,溶液用量减少 95%,分析成本降低 99%,而且比手性和非手性分离的正相色谱更为环保。

从 2004 年沃特世推出 UPLC 以来,各仪器厂商竞相推出类似的产品,就 I-class 这款产品的优势 Barry Upton 先生说到,“最大的优势在于,沃特世的 UPLC 系统是全新设计,从而充分发挥了亚 2 微米填料的潜能,而不是在原 HPLC 系统上进行的改进。此外,沃特世 UPLC 是一个家族,目前已经有 11 名成员,并且未来家族成员的数量还将增加。到目前为止,沃特世已经在全球安装了数千台 ACQUITY UPLC 系统,支持了近 900 篇同行评议的论文。据第三方调查机构的统计,沃特世 UPLC 所占的市场份额是其他所有 UHPLC 所占市场份额的 3 倍。”

目前中国高端市场的需求不断增长,关于 ACQUITY UPSFC 的市场前景 David DePasquale 先生说到,“正相分离色谱市场很大,特别是手性药物的分离。据 2008 年的统计,全球前 200 个专利药物中有 70% 是手性药物,而 UPSFC 在手性药物分离方面具有绝对的优势,因此市场很广阔。并且我相信随着实验室方法开发及仪器技术的不断发展,UPSFC 也将从药物开发走向 QA/QC 实验室。”