

络合萃取-在线衍生气相色谱-质谱法检测土壤中酸性除草剂

张莉¹ 桂建业^{*1} 齐继祥¹ 陈宗宇¹ 张永涛¹
左海英¹ 李晓亚¹ 魏福祥² 王浩然²

¹(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 正定 050803)

²(河北科技大学, 石家庄 050018)

摘 要 以 $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ 为络合剂、五氟苄基溴为衍生试剂, 对土壤中酸性除草剂进行在线衍生络合萃取, 采用负化学源质谱技术对衍生产物实现了快速、高灵敏检测。将 10.0 g 土壤样品、1.5 mL 蒸馏水、0.50 g $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ 充分混合, 加入过量衍生试剂, 采用加速溶剂萃取仪, 样品在 100 °C, 10.3 MPa 压力下, 10 min 完成衍生及萃取过程, 萃取液脱水并净化后进行检测。本方法在 10~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内线性关系较好, 相关系数 $r^2 > 0.990$ 。方法的检出限为 0.8~7.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 回收率为 70%~130%; 精密度 2.0%~8.0%。

关键词 络合萃取; 在线衍生; 土壤; 除草剂; 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。该类化合物因具有较高的水溶性和漂移性, 会对土壤、地下水和农作物造成污染。由于其极性较强, 依靠常规相似相溶的原理很难提取, 基于可逆络和反应的萃取方法对极性有机物的分离有很高的选择性和实用性。储晓刚等^[1]采用超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时检测了大豆中 107 种除草剂残留; 牛增元等^[2]将样品经甲酸酸化丙酮超声提取, 建立了纺织品中 7 种苯氧羧酸除草剂的高效液相色谱-电喷雾质谱快速检测方法。颜鸿飞等^[3]采用乙腈超声振荡提取。以气相色谱-质谱法测定茶叶中 29 种酸性除草剂。本实验以 $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ 为络合剂进行了系统实验, 开发出了一套新的萃取方法。由于在线衍生的难度较大, 极性化合物在线衍生的报道较少, 且不够系统^[4~7], 本实验采用 $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ 为络合剂、五氟苄基溴为衍生剂, 将萃取与衍生技术融为一体, 结合负化学源质谱技术^[8], 实现了土壤中酸性除草剂快速、高灵敏检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

ASE200 型加速溶剂萃取仪(美国戴安公司), GC-MS QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司), 配负化学电离源; MTN-2800W 氮吹仪、HA-20 固相萃取仪(恒奥公司)。

丙酮、正己烷、甲苯(农残级); 五氟苄基溴(99.5%)、乙二胺四乙酸四钠盐($\text{Na}_4\text{-EDTA}$)、无水 Na_2SO_4 (400 °C 烘烤 4 h)、 K_2CO_3 (优级纯)。茅草枯、3,5-二氯苯甲酸、2-(四氯苯氧基-2-甲基)-丙酸、麦草畏、二-甲基-4-氯苯氧乙酸、2,4-滴丙酸、2,4-滴、2,4,5-滴丙酸、五氯酚、地乐酚、2,4,5-涕、草灭平、2,4-滴丁酸和 2,4 二氯苯乙酸均购自 Dr. Ehrenstorfer 公司。

2.2 样品预处理

准确称取 10.0 g 样品于研钵中, 加入 0.50 g $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ 、1.5 mL 蒸馏水充分混合均匀, 静置干燥过夜, 然后将样品与 25 g 石英砂充分混合, 装入 33 mL 萃取池中; 在萃取池顶部, 加入 0.4 mL K_2CO_3 (20%)、0.5 mL 五氟苄基溴(30%), 盖好萃取池盖子, 装入快速溶剂萃取仪, 开启仪器, 收集萃取液。

2.3 快速溶剂萃取及衍生条件

萃取剂: 丙酮, 络合剂: $\text{Na}_4\text{-EDTA}$; 衍生试剂: 五氟苄基溴; 萃取池压力: 10.3 MPa; 萃取池温度(在

2010-09-28 收稿; 2011-03-14 接受

本文系中国地质科学院基本科研业务费(No. Q201017), 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(No. SK2010008)资助

* E-mail: Agui_mail@163.com

线衍生温度):100℃;静态萃取时间(衍生时间):10 min,衍生催化剂:K₂CO₃。

2.4 样品浓缩和净化

在萃取液中加入 5 g 无水 Na₂SO₄ 使其充分脱水,并在氮吹仪上将萃取液吹至近干,用 2~3 mL 正己烷定量转移至硅胶柱净化柱上(预先用 4 mL 正己烷进行活化),采用 3 mL 正己烷-甲苯混合液(6:1, V/V)淋洗,弃去淋洗液,再用 8 mL 正己烷-甲苯混合液(1:9, V/V)洗脱,收集洗脱液,将收集的洗脱液氮吹至 1 mL,上机检测。

2.5 色谱与质谱条件

HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱始温度 90℃;以 30℃/min 程序升温至 200℃;再以 10℃/min 的速度升到 300℃,保持 2 min;进样口温度:230℃;不分流进样;进样体积:1 μL。

负化学离子源;反应气:甲烷;电离能量:70 eV;离子源温度:200℃;连接杆温度:220℃;选择离子扫描(Selected ion monitoring)。

3 结果与讨论

3.1 络合剂的络合能力验证及络合条件分析

方法所涉及的酸性除草剂均含有羧基或羟基,属 Lewis 酸,具有较强的极性,按照常规的相似相溶原则难以满足高回收率的要求。依据可逆络和萃取的原理,对于含有 Lewis 酸性官能团的化合物,选择具有 Lewis 碱性官能团的化合物为络合剂,可实现有效萃取。

本研究以 Na₄-EDTA 为络合剂。在 Na₄-EDTA 分子结构中含有具有给电子能力的 C=O 键,具有 Lewis 碱性,酸性除草剂(Lewis 酸)中的 H 与 Na₄-EDTA(Lewis 碱)中的 C=O 键上的 O 形成氢键,构成络合物,从而顺利实现相转移。但 Na₄-EDTA 的络合作用需要一定的条件和充分的络合反应时间,隔夜放置能够使络合反应充分;加入适量水,能够使 Na₄-EDTA 充分溶解,保证其在土壤中均匀分布;分散剂石英砂的加入能够使萃取溶剂与土壤颗粒迅速接触,实现络合物的快速转移。表 1 为加标浓度为 200 μg/kg,以砂土样品为基质,不同络合条件对回收率的影响。

表 1 络合剂分散度对回收率的影响

Table 1 Recovery data with different dispersity of complexing agents

化合物 Compound	回收率 Recovery(%)			
	石英砂填充方式 Mode of adding quartz sand and soil		Na ₄ -EDTA 中加入的水量 Volume of H ₂ O mixed with Na ₄ -EDTA	
	分层填充 Layer-built	充分混合 Mixed sufficiently	1.0 mL	1.5 mL
茅草枯 Dalapon	0.69	27.3	83.0	93.3
3,5 二氯苯甲酸 3,5-Dichlorobenzoic acid	2.16	36.8	85.4	92.6
2-(四氯苯氧基-2-甲基)-丙酸 2-(4-Chloro-2-methylphenoxy)- propanoic acid(MCPP)	5.03	53.1	77.2	95.2
麦草畏 Dicamba	2.78	63.7	82.5	87.6
二-甲基-4-氯苯氧乙酸 2-Methyl- 4-Chlorophenoxy acetic acid (MC- PA)	1.31	31.9	70.0	105.7
2,4-滴丙酸 Dichloroprop	5.11	61.6	77.7	97.6
2,4-滴 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	3.12	33.7	82.2	89.3
2,4,5-滴丙酸 2-(2,4,5-Trichlorophenoxy propi- onic acid (2,4,5-TP)	0.26	52.0	80.1	107.7
五氯酚 Pentachlorophenol	2.62	52.0	82.7	97.4
地乐酚 Dinoseb	2.22	14.0	109.1	110.6
2,4,5-涕 2,4,5-Trichlorophe- noxyacetic acid (2,4,5-T)	8.02	58.4	77.6	102.9
草灭平 Chloramben	0.78	30.8	69.5	100.0
2,4-滴丁酸 2,4-Dichlorophenoxy- butyric acid (2,4-DB)	5.28	39.6	60.3	118.1

3.2 衍生试剂和在线衍生条件

以五氟苄基溴为衍生试剂。含有羟基或羧基的除草剂在催化剂 K_2CO_3 作用下,与五氟苄基溴反应,生成酯类化合物,从而实现气相色谱的检测。衍生试剂的加入方法有两种:将衍生试剂加入到萃取溶剂丙酮中,配成一定浓度的五氟苄基溴丙酮溶液;将衍生试剂直接加入萃取池顶端,当萃取仪高压将丙酮加入到萃取池时,由于石英砂对样品的分散性作用,五氟苄基溴会和样品充分接触,两种加入法有相同的效果。本研究采用后者,操作较为简便。

从表 2 可见,衍生时间为 10 min 时各化合物回收率呈现最佳状态,超过此时间,一些化合物(如茅草枯)反而会出现回收率下降,这可能与易挥发性或萃取所带来的基质有关。萃取温度的提高能够减小目标物与土壤间的相互作用力,增加溶剂进入样品的扩散力,从而对目标物进行有效萃取。温度实验表明,100 ℃为最佳萃取温度,超过此温度,多数目标物回收率没有明显改观,甚至一些目标物回收率降低。在合理的萃取时间和温度条件下,增加萃取压力可有效提高目标物的沸点,从而抑制沸腾,减小低沸点化合物(如茅草枯)的损失。最佳条件见 2.4 节。

表 2 衍生时间、温度与回收率关系

Table 2 Recovery data with different derivatization time and temperature

化合物 Compound	回收率 Recovery(%)							
	衍生时间 Derivatization time(min)				衍生温度 Derivatization temperature (℃)			
	5	10	20	30	60	80	100	120
茅草枯 Dalapon	46.7	89.2	84.4	79.9	46.8	57.2	78.9	75.4
3,5 二氯苯甲酸 3,5-Dichlorobenzoic	55.2	92.4	89.3	92.6	71.2	79.4	96.7	92.3
2-(四氯苯氧基-2-甲基)-丙酸 MCPP	68.4	103.6	106.2	120.3	75.6	73.4	82.9	103.3
麦草畏 Dicamba	48.9	73.5	79.4	86.3	85.6	89.2	93.1	107.1
二-甲基-4-氯苯氧乙酸 MCPA	61.1	99.8	96.2	100.7	60.3	69.8	86.7	83.4
2,4-滴丙酸 Dichloroprop	69.8	84.2	86.7	92.6	91.2	93.4	113.2	103.0
2,4 滴 2,4-D	61.2	95.2	93.1	106.2	51.2	57.2	78.8	72.6
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	80.1	110.2	120.1	107.5	115.2	111.3	124.6	94.2
五氯酚 Pentachlorophenol	87.8	114.3	125.0	85.6	109.8	122.2	113.1	94.9
地乐酚 Dinoseb	68.4	110.0	100.3	103.2	103.2	104.5	102.1	103.8
2,4,5-涕 2,4,5-T	56.2	91.3	89.2	92.5	71.2	81.4	106.3	95.7
草灭平 Chloramben	60.0	74.8	72.3	118	80.3	75.6	103.1	104.5
2,4-滴丁酸 2,4-DB	82.3	79.5	83.6	90.4	75.2	80.3	96.7	103.1

3.3 衍生产物的净化

酸性除草剂经衍生转化成了极性较弱的酯类化合物,硅胶净化柱对此类化合物均有较好的净化效果。采用 3 mL 甲苯-正己烷(1:6,V/V)淋洗,弃去未反应物和副产物,淋洗液超过此体积时,尽管色谱背景值有所降低,但有些化合物回收率降低。淋洗完毕,用 8 mL 甲苯-正己烷(9:1,V/V)洗脱目标物^[6]。

3.4 衍生产物的定性分析

酸性除草剂与五氟苄基溴反应生成低沸点酯类化合物,由于五氟官能团的引入使其电负性明显增强,非常适合于负化学源的高灵敏度电离检测;同时,由于负化学源的电离碎片会因化合物的分子量不同而各不相同,从而为质谱定性分析提供了很大方便^[8]。根据各化合物单标定性情况及质谱解析,确定了各组分的负化学源检测的定量离子和参考离子,见表 3。

3.5 检出限及线性关系

以石英砂为基质,以 10.0~500.0 $\mu\text{g/kg}$ 的加标样品为标准系列,按照 2.2~2.5 节操作,各化合物的相关系数均大于 0.990(表 4);以西北高原黄土为基质,同时添加 9 个浓度为 50.0 $\mu\text{g/kg}$ 的样品,进行回收率实验,其平均回收率及相对标准偏差见表 4;以 3 倍信噪比计算,检出限低于 10.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

3.6 不同基质样品的回收率

采用黄土、粘土、亚粘土为基质样品,浓度添加水平为 50 和 200 $\mu\text{g/kg}$,样品按实验流程操作,地乐酚回收率在 65%~130%之间,其余化合物的回收率在 70%~120%之间。

表 3 衍生产物定性主要参数
Table 3 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 (<i>m/z</i>)	参考离子 Reference ion (<i>m/z</i>)
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-(四氯苯氧基-2-甲基)-丙酸 MCPP	6.79	394	213	215, 214, 216
麦草畏 Dicamba	7.20	384	203	205, 159, 161
二-甲基-4-氯苯氧乙酸 MCPA	7.42	400	219	221, 175, 177
2,4-滴丙酸 Dichloroprop	7.54	380	199	201, 200, 202
2,4-滴 2,4-D	7.64	414	233	235, 237, 234
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	8.10	400	219	221, 223, 220
五氯酚 Pentachlorophenol	8.67	448	267	269, 271, 270
地乐酚 Dinoseb	8.76	444	265	267, 263, 269
2,4,5-涕 2,4,5-T	9.12	420	239	240, 241, 242
草灭平 Chloramben	9.19	434	253	255, 257, 256
2,4-滴丁酸 2,4-DB	9.95	428	247	249, 161, 167

表 4 线性范围、相关系数、回收率、相对标准偏差及方法检出限
Table 4 Linearity range, correlation coefficient, recovery, RSD and LOD

化合物 Compound	线性范围 Linearity range ($\mu\text{g/kg}$)	相关系数 Correlation coefficient (r^2)	添加量 Added ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 Recovery (%, $n=9$)	相对标准偏差 RSD (%, $n=9$)	检出限 LOD ($\mu\text{g/kg}$)
茅草枯 Dalapon	10~500	0.993	50.0	94.3	7.9	0.8
3,5 二氯苯甲酸 3,5-Dichlorobenzoic	10~500	0.998	50.0	92.0	5.2	1.3
2-(4 氯苯氧基-2-甲基)-丙酸 MCPP	10~500	0.992	50.0	101.7	5.2	0.9
麦草畏 Dicamba	10~500	0.998	50.0	108.8	2.2	1.3
二-甲基-4-氯苯氧乙酸 MCPA	10~500	0.995	50.0	93.2	3.5	2.6
2,4-滴丙酸 Dichloroprop	10~500	0.998	50.0	108.4	2.7	7.7
2,4-滴 2,4-D	10~500	0.998	50.0	107.2	6.1	1.5
2,4,5-滴丙酸 2,4,5-TP	10~500	0.993	50.0	118.2	5.9	2.3
五氯酚 Pentachlorophenol	10~500	0.998	50.0	108.1	5.8	2.0
地乐酚 Dinoseb	10~500	0.990	50.0	118.7	7.6	1.0
2,4,5-涕 2,4,5-T	10~500	0.998	50.0	119.4	6.3	7.7
草灭平 Chloramben	10~500	0.997	50.0	114.3	5.9	7.7
2,4-滴丁酸 2,4-DB	10~500	0.997	50.0	91.9	6.1	1.0

References

1 CHU Xiao-Gang, YONG Wei, LING Yun, QIU Wen-Li, YAO Hui-Yuan(储晓刚, 雍 炜, 凌 云, 仇雯荔, 姚惠源). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(3): 325~329

2 NIU Zeng-Yuan, LUO Xin, TANG Zhi-Xu, YE Xi-Wen, SUN Yin-Feng, ZHANG Hong-Wei, WANG Feng-Mei (牛增元, 罗 忻, 汤志旭, 叶曦雯, 孙银峰, 张鸿伟, 王凤美). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(4): 505~510

3 YAN Hong-Fei, HUANG Zhi-Qiang, ZHANG Ying, LI Yong-Jun, WANG Mei-Ling(颜鸿飞, 黄志强, 张 莹, 李拥军, 王美玲). *Chinese Journal of Chromatography*(色谱), **2009**, 27(3): 288~293

4 Guo F M, Li Q X. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(7): 1309~1315

5 Pörschmann J J, Fresenius J P. *Anal. Chem.*, **1999**, 364(7): 643~644

6 Saim N, Mohammad M, Hamid R D, Osman R. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, **2008**, 12(2): 500~504

7 Zhao R S, Cheng C G, Yuan J P, Xia T J, Wang J M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 387(2): 687~694

8 GUI Jian-Ye, ZHANG Li, QI Ji-Xiang, ZHANG Yong-Tao, ZUO Hai-Ying, ZHANG Lin, LI Gui-Xiang(桂建业, 张莉, 齐继祥, 张永涛, 左海英, 张 琳, 李桂香). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(8): 1177~1181

Determination of Acidic Herbicide in Soil by Complexing Extraction-In Situ Derivatization

ZHANG Li¹, GUI Jian-Ye^{*1}, QI Ji-Xiang¹, CHEN Zong-Yu¹, ZHANG Yong-Tao¹,
ZUO Hai-Ying¹, LI Xiao-Ya¹, WEI Fu-Xiang², WANG Hao-Ran²

¹(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology,
Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803)

²(Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract A rapid and sensitive method for the detection of acidic herbicides in soil was developed by in-situ derivatization complexing extraction with Na₄-EDTA as complexing reagent and pentafluorobenzyl bromide (PFBBR) as derivatization reagent combining with GC-negative ion chemical ionization (NCI)-MS. On the basis of sufficient mixture of 10.0 g soil, 1.5 mL H₂O, and 0.5 g Na₄-EDTA, the derivatization and extraction was completed in 10 min, with elevated temperature (100 °C) and pressure (10.3 MPa) by accelerated solvent extractor (ASE) with excessive PFBBR in the extraction cell. The extract was detected after drying and clean-up. The correlation coefficient (r^2) > 0.990 in the samples concentration of 10–500 µg/kg, the MDL was 0.8–7.7 µg/kg, the recovery was 70%–130%, and the RSD was 2.0%–8.0%.

Keywords Complexing extraction; In-situ derivatization; Soil; Herbicide; Negative ion chemical ionization

(Received 28 September 2010; accepted 14 March 2011)

第十三届全国稀土分析化学学术研讨会 (第一轮通知)

为进一步交流稀土分析及稀土分离、制备、应用等相关领域的工作经验,提高稀土研究和分析的学术水平,促进稀土元素分析方法及稀土应用技术更好地为我国市场经济建设服务,受中国稀土学会理化检验专业委员会委托中国科学院长春应用化学研究所初步定于 2011 年 9~10 月在吉林省长春市主办第十三届全国稀土分析化学学术研讨会。热忱欢迎稀土相关领域的科研人员、分析工作者,各分析仪器生产公司业务人员参会。欢迎国内外与稀土元素分析及应用有关的仪器生产公司和厂家到会推广介绍产品,具体事宜请与联系人联系。

一、征文范围

凡有关稀土分析、分离、稀土产品制备及应用等相关领域的新理论、新技术、新方法、新仪器等方面的论文都可以提交大会(已在全国性会议交流或国内外各种刊物上发表的论文除外)。

二、征文要求

论文应突出工作的创新性、前瞻性和针对性,文字表达简练、准确(包括图表在内),字数控制在 3000 字以内(大会报告论文除外)。论文以 Word 文档编排,用 E-mail 投至 why@ciac.jl.cn 信箱,投稿时必须注明“2011 全国稀土分析化学学术研讨会投稿”字样。来稿须注明作者姓名、职务、职称、单位及详细通讯地址(包括 E-mail 地址),以便后几轮通知的准确送达。截稿日期 2011 年 7 月 31 日。

地址:长春市人民大街 5625 号,中国科学院长春应用化学研究所,邮编:130022

联系人:刘颖欣 联系电话:0431-85262030 E-mail:relab@ciac.jl.cn

王鸿燕 联系电话:0431-85111670,13756694177 E-mail:why@ciac.jl.cn

段太成 联系电话:0431-85262348, 13596046496 E-mail:teduan@ciac.jl.cn

第十三届全国稀土分析化学学术报告会筹备组