

杨 知,张占恩,张 峰,等. 土壤中二苯醚类残留物质的前处理方法研究[J]. 江苏农业科学,2016,44(12):457-460.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.12.136

土壤中二苯醚类残留物质的前处理方法研究

杨 知¹, 张占恩¹, 张 峰², 仇栋梁², 许 佩¹

(1. 苏州科技学院环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009; 2. 江苏康达检测技术有限公司, 江苏苏州 215000)

摘要:为了建立一种简单便捷的处理土壤中二苯醚类物质残留的前处理方法,对比研究了超声萃取、索氏提取、分散固相萃取以及加速溶剂萃取(ASE)4种前处理方法的试验条件,最终建立了样品加入0.1%乙酸的乙腈提取、50 mg C₁₈净化的分散固相萃取进行样品预处理、GC-MS气相色谱质谱法测定的方法。在添加浓度为50、200 μg/kg下,空白土壤的加标回收率为76%~111%,相对标准偏差在4.6%~11.8%,方法检出限为3.5~10.5 μg/kg,可以满足对残留分析的要求。

关键词:前处理方法;GC-MS;二苯醚类;污染土壤;残留分析;除草剂残留

中图分类号: X592;TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)12-0457-04

二苯醚类除草剂可以防治杂草幼芽,其残留会导致土壤和地下水的污染,一些残留含量高的地区的土壤很难被重复利用^[1]。目前,对塑料、食品包装中二苯醚类物质测定方法有相关的研究报道^[2-3],对于土壤中二苯醚类物质的标准检测方法还未建立,相关的检测方法研究也较少^[4]。因此,建立一种简单便捷的检测土壤中二苯醚类物质的方法具有非常实际的应用价值。本试验对比研究超声萃取、索氏提取、分散固相萃取以及加速溶剂萃取(ASE)这4种前处理方法对土壤中5种二苯醚类物质进行处理,优化试验条件,最终对比后确立的前处理方法拥有简便快捷、易操作的优势,有较高的回收率和重复性,适用于土壤中二苯醚类物质的测定。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

试验仪器主要有岛津气相色谱质谱联用仪 2010Ultra (Shimadzu 公司)、N-EVAP-12 氮吹仪(美国 Organomation 公司)、HY-5 回旋振荡器(江苏苏州威尔实验用品有限公司)、HWS-28 电热恒温水浴锅(上海齐欣科学仪器有限公司)、ASE-200 型加速溶剂萃取仪(美国 DIONEX 公司)、索氏抽提器、TGL-10B 高速台式离心机(上海安亭科学仪器有限公司)、KQ-3200E 超声清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司)。

试验试剂主要有二苯醚类标准品乙氧氟草醚(oxyfluorfen)、除草醚(nitrophen)、甲羧除草醚(bifenox)、二苯醚(diphenyl)、十二烷基二苯醚(dodecylether)(上海 ANPEL 科学仪器有限公司)、正己烷(*n*-hexane)、丙酮(acetone)、二氯甲烷(dichloromethane)(色谱级,上海 Welch Materials 有限公司)、四氯乙烯(ethylene tetrachloride)、三氯甲烷(trichloromethane)、四氯化碳(carbon tetrachloride)、氯苯(chlorobenzol),均

为分析纯。氟罗里硅藻土(Florisil,60~100目,农残级)、*N*-丙基乙二胺吸附剂(上海 ANPEL 科学仪器有限公司)、HC-C₁₈(40~60 μm,上海 ANPEL 科学仪器有限公司)、中性氧化铝(450℃灼烧5h,用前加5%水脱活)、无水硫酸钠(分析纯)、乙腈(Acetonitrile)(国药集团化学试剂有限公司)、冰乙酸(Acetic Acid)(江苏昆山金城试剂有限公司)、0.45 μm 有机滤膜。

1.2 色谱-质谱分析测定条件

色谱测定条件:进样口温度280℃,接口温度280℃,离子源温度200℃;进样方式:不分流进样。升温程序为:初始温度40℃保持2min,以10℃/min升至120℃保持1min;再以25℃/min升至250℃保持2min;最终以10℃/min升至290℃保持5min;载气流量1.0 mL/min。

质谱测定条件:电子能量70 eV;离子化方式为电子轰击电离(EI);定性分析为SCAN扫描方式,扫描范围为 m/z 35~550;定量采用选择离子(SIM)方式,为质谱检测方式,表1为质谱参数表。

表1 5种二苯醚类物质的质谱参数

物质	保留时间 (min)	检测离子 (m/z)
乙氧氟草醚	17.408	252,63,79
除草醚	17.858	283,50,63
甲羧除草醚	19.767	75,341,343
十二烷基二苯醚	18.767	211,41,43
二苯醚	13.208	51,141,170

1.3 土壤样品的采集与制备

实际土壤样品采自江苏苏州某废弃化工厂污染土壤,用土壤采集器采集废弃化工厂的受污染的土壤样品,装入采集管中密封,贴好标签,进行低温贮存备用。

空白土壤样品采自苏州某未检测出二苯醚类目标物质的地区,土壤摊开于白纸上自然晾干,去除石块等异物,在研钵中碾至细致粉末后,备用。

1.4 标准储备液配制

准确称取各种二苯醚类标准品纯品,根据物质溶解特性

收稿日期:2016-09-30

基金项目:江苏省企业研究生工作站项目。

作者简介:杨 知(1990—),女,江苏宿迁人,硕士研究生,研究方向为环境监测。E-mail:yangzhixiaoganlu@163.com。

通信作者:张占恩。E-mail:zhanenzhang@126.com。

与实际操作的需要,选取正己烷进行溶解,配制成5种单标。分别移取一定量上述5种单标,根据各种二苯醚类标准品在混合标准溶液里的浓度,配制成10 mg/L的混合标准溶液,于-4℃冰箱中保存备用。

1.5 试验方法

1.5.1 超声萃取 准确称取10 g土壤样品、20 g无水硫酸钠,研磨后放于250 mL玻璃萃取容器中,加入40 mL的体积比为 $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ 的萃取剂(以下统称为混合萃取剂),超声萃取20 min,过滤溶液进行KD浓缩至1 mL,GC-MS上样。

1.5.2 索氏提取 准确称取10 g土壤样品用滤纸包好,放入提取器中,用140 mL混合萃取剂在80℃恒温水浴锅中提取3.5 h。最后溶剂进行KD浓缩至1 mL,GC-MS上样。

1.5.3 ASE 准确称取5 g土壤样品与40 g无水硫酸钠在研钵中磨细,装入33 mL不锈钢的萃取池中,设定压强为10.3 MPa,温度140℃,用混合萃取剂静态提取5 min,萃取的循环次数为2次,将冲洗后萃取液浓缩至1 mL,GC-MS上样。

1.5.4 分散固相萃取 (1)样品的提取:称取土壤样品5 g置于50 mL的离心管当中,加入10 mL乙腈和0.1 mL乙酸(1%的乙酸),加入2 g氯化钠,回旋振荡10 min,5 000 r/min离心10 min。

(2)样品的净化:吸出离心管上层清液转移到另外50 mL离心管当中,加入50 mg的 C_{18} 和150 mg的无水硫酸镁、1 g无水硫酸钠,回旋振荡10 min,5 000 r/min离心10 min。取离心后上清液过0.45 μm 的有机滤膜后转入KD管浓缩后用正己烷复溶为1 mL上样分析。

2 结果与分析

2.1 超声萃取、索氏提取、ASE的提取剂选择

根据相似相溶原理,提取剂的性质要能够和二苯醚类除草剂性质相近。二苯醚类除草剂为中等偏弱的极性物质,丙酮、二氯甲烷极性比正己烷大^[5],组合溶剂 $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ 、 $V_{\text{丙酮}}:V_{\text{正己烷}}=1:1$ 、 $V_{\text{丙酮}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ 的极性依次增强,按照“1.5.2”节的索氏提取法对3种混合溶剂进行回收率的比较,结果见图1,体积比 $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ 时的回收率最高。由于丙酮与正己烷的组合更合适同时具有极性和非极性物质的样品提取,而5种二苯醚物质的极性相近,因此适合选取 $V_{\text{正己烷}}:V_{\text{二氯甲烷}}=1:1$ 为提取剂。

2.2 提取剂体积选择

2.2.1 超声萃取的提取剂体积选择 试验考察了以混合萃取剂体积为40、50、60、70 mL时超声萃取的效果,结果见图2,随着体积的增加,回收率的增加不明显,为了降低溶剂的用量,选择40 mL作为超声萃取的体积。

2.2.2 索氏提取的提取剂体积选择 试验考察了混合萃取剂体积为80、100、120、140、160 mL下索氏提取的效果,结果见图3,随着提取剂体积增加,回收率逐渐上升,在140 mL之后有下降的趋势,原因是溶剂体积越大,目标物质的KD浓缩时间就越长,其中二苯醚类物质易挥发容易损失^[6],回收率下降,因此选取140 mL为索氏提取的提取剂体积。

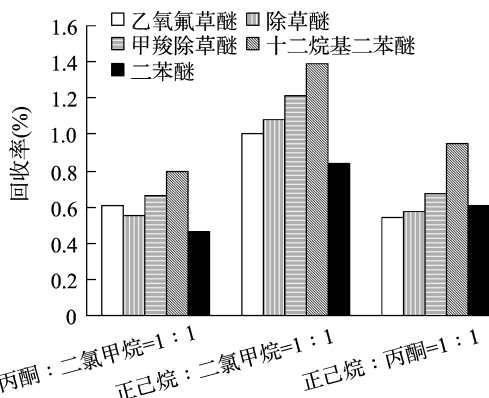


图1 提取剂的选择对二苯醚类物质回收率的影响

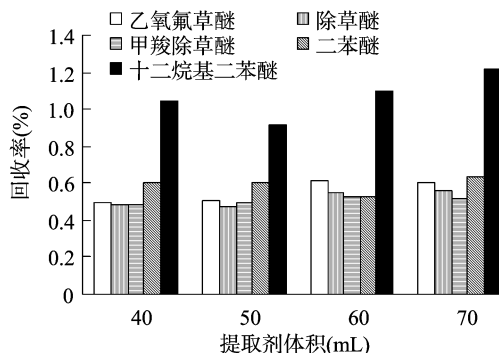


图2 超声萃取提取剂体积对回收率的影响

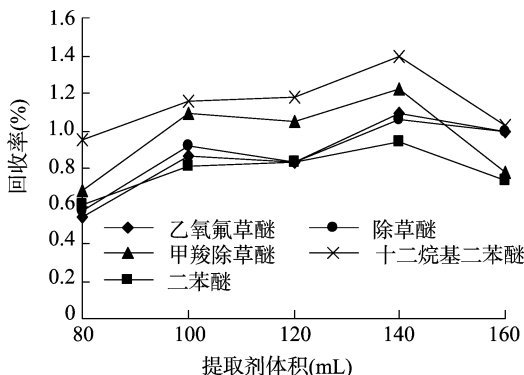


图3 索氏提取的提取剂体积对二苯醚类物质回收率的影响

2.2.1 ASE 提取剂体积选择 由于ASE在提取过程中有溶剂清洗的过程,清洗的体积约为3.3 mL(设置占萃取池体积10%),整个过程的萃取溶剂体积为70 mL左右^[7]。

2.3 提取时间的选择

2.3.1 超声萃取的提取时间选择 试验设置超声提取的时间为20、30、40 min,结果显示回收率之间差异较小,为了节省时间,选取20 min为超声萃取的时间条件。

2.3.2 索氏提取的提取时间选择 试验考察了提取时间为3.0、3.5、4.0、4.5 h的索氏提取效果,结果如图4所示,随着时间的延长回收率有一定的增长,3.5 h之后回收率的增长并不明显,由于索氏提取本就耗时较长^[8],以省时的原则选择了3.5 h作为索氏提取的时间条件。

2.3.3 ASE的提取时间选择 静态萃取的时间越长,萃取物向溶剂扩散的效果越强。可以通过设置循环次数来增加静态萃取的次数,冯洁等选择静态萃取时间为5 min^[9]。本研究考

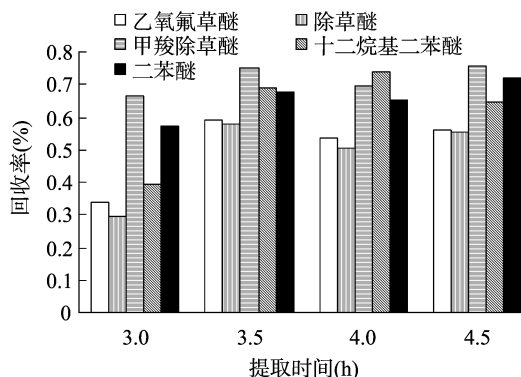


图4 索氏提取时间对二苯醚类物质回收率的影响

察了循环次数为 2 次,静态萃取时间分别为 5、10 min 的情况,获得萃取的回收率差别不大,考虑到试验的时间,选择 5 min 为 ASE 静态萃取的时间。

2.4 ASE 的提取温度选择

由于 ASE 中温度也是影响提取效果的一个重要因素,试验考察了温度条件为 80、100、120、140、160 °C 下的 ASE 提取效率,结果见图 5。随着温度的不断升高,回收率不断增加,在 140 °C 之后,温度升高回收率反而下降,主要原因是 ASE 的高温条件虽然可以提高萃取效率,但是过高温度也会造成二苯醚类物质的分解或挥发^[10],回收率下降,因此选取 ASE 的萃取温度为 140 °C。

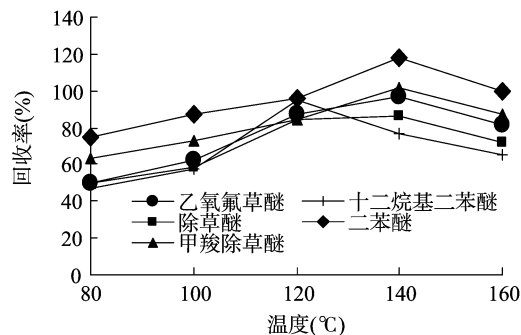


图5 ASE 萃取温度对二苯醚类物质回收率的影响

2.5 分散固相萃取条件

2.5.1 提取剂的物质选择和体积 溶剂的选择是分散固相萃取中重要的一部分。选取体积为 10 mL 的乙腈、正己烷和加入 1% 乙酸的乙腈作为提取剂,回收率如图 6 所示,加入 1% 乙酸的乙腈的回收率最高。乙腈作为一种强极性的物质,对土壤中含有的色素和油脂类的杂质提取量很小,有利于分离杂质并提取目标物质^[11-12],加入冰乙酸后创造了弱酸的环境,更容易使二苯醚类物质溶解在乙腈中,所以选用加入 1% 乙酸的乙腈作为分散固相萃取的提取溶剂。

选取 3.5、10、15 mL 的加入 1% 乙酸的乙腈的回收率如图 7 所示,随着提取剂使用量的增大,提取效率上升,10 mL 之后有所下降,由于乙腈体积越大,浓缩时间越长,二苯醚类物质会有所损失^[13],为了保障回收率降低提取剂的使用量,最终选择 10 mL 作为分散固相萃取的试验体积。

2.5.2 吸附剂的种类和体积 吸附剂的选择要尽量使基质当中的杂质被吸附,还要保证目标物质的吸附率低。试验对比了中性氧化铝、C₁₈、N-丙基乙二胺吸附(PSA)、60~100

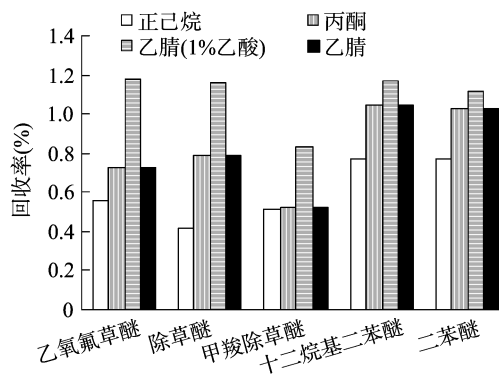


图6 分散固相萃取提取剂对二苯醚类物质回收率的影响

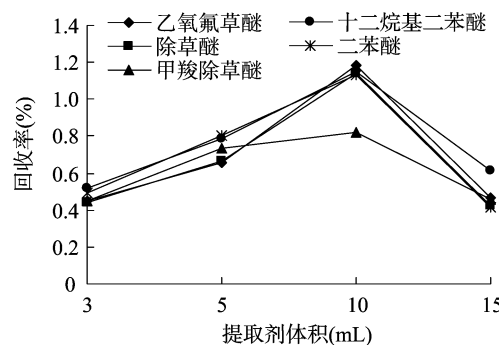


图7 分散固相萃取提取剂体积对二苯醚类物质回收率的影响

目的氟罗里硅土这 4 种吸附剂的吸附效果,如图 8 所示, C₁₈ 对目标物质二苯醚类的吸附率最低。这是由于 C₁₈ 是吸附一些非极性的杂质的,所以对于目标物质的吸附率较低。然而 PSA 在去除一些糖类、脂肪酸和金属离子的同时还会吸附极性的基质杂质,所以对二苯醚类的中等极性物质具有较高的吸附性^[14],不适合作为吸附剂。综上所述,选用 C₁₈ 作为分散固相萃取的吸附剂。

选取 C₁₈ 的量为 30、50、120、200 mg 进行对比,不同体积的回收率基本在 62.0% ~ 117.3%,没有明显差别,考虑到节约用量和试验效果,选择 50 mg 的 C₁₈ 的量作为分散固相萃取的吸附剂量。

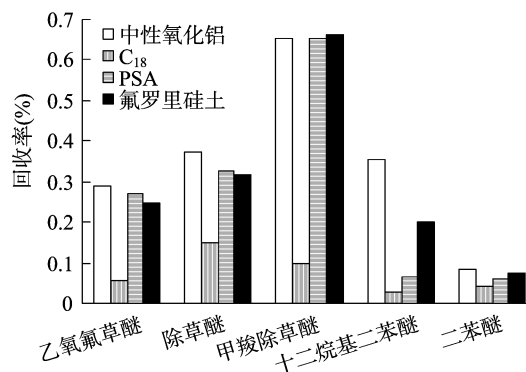


图8 50 mg不同吸附剂在分散固相萃取中的吸附率

2.6 不同前处理方法的比较

本研究先对 4 种方法进行各自条件的优化,之后选出每种方法的最优条件进行前处理方法间的对比。在每组空白土壤中均添加 50 μg/kg 的配置好的混标溶液 0.1 mL,比较 4 种前处理方法在最佳条件下进行空白试验的回收率 R 和重复

性 *RSD*。

由表 2 可得,超声提取的回收率最低,*RSD* 较大,重复性相对较差。索氏提取的回收率与分散固相萃取的回收率相当,但是由于索氏提取耗时较长,溶剂使用量较大,不适用于

实际操作,ASE 虽然提取效率高,重复性也好,但与分散固相萃取的处理方法相比更复杂,溶剂使用量也大,因此选择分散固相萃取法。

表 2 不同前处理方法回收率 *R*、重复性 *RSD* 比较

物质	超声提取		索氏萃取		ASE		分散固相萃取	
	<i>R</i> (%)	<i>RSD</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>RSD</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>RSD</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>RSD</i> (%)
乙氧氟草醚	49	11.2	109	7.6	96	7.7	107	6.4
除草醚	48	10.9	106	5.4	85	8.2	95	9.7
甲羧除草醚	47	12.6	121	9.7	101	7.8	83	9.1
十二烷基二苯醚	104	14.3	139	11.6	77	10.2	116	10.3
二苯醚	60	14.8	93	8.8	118	10.6	112	8.4

2.7 方法的回收率、精密度、检出限以及实际样品分析

称取空白土壤,分 50、200 μg/kg 2 个水平加标,按分散固相萃取步骤进行空白加标试验,GC-MS 测定。各个组分的加标回收率、相对标准偏差和方法检出限(按照 $S/N=3$ 计算)如表 3 所示。空白土壤的加标回收率为 76%~111%,相对标准偏差在 4.6%~11.8%,方法检出限为 3.5~10.5 μg/kg,可以满足对残留分析的要求。

表 3 二苯醚类物质的加标回收率、相对标准偏差和检出限

物质	加标量 50 μg/kg		加标量 200 μg/kg		检出限 (μg/kg)
	加标回收率 <i>R</i> (%)	<i>RSD</i> (%) (<i>n</i> =6)	加标回收率 <i>R</i> (%)	<i>RSD</i> (%) (<i>n</i> =6)	
乙氧氟草醚	105	11.8	111	9.4	3.5
除草醚	93	10.7	89	10.1	7.4
甲羧除草醚	87	12.7	76	10.3	10.5
十二烷基二苯醚	96	8.3	104	8.0	5.8
二苯醚	102	5.5	91	4.6	5.2

将分散固相萃取法对苏州某一废弃农药化工厂的 5 个区域的土壤中二苯醚类物质残留检测,结果标明,二苯醚有检出,测定含量在 0.57~8.62 μg/mL 之间。部分土壤存在十二烷基二苯醚检出,但含量较低,其他 3 种目标物质均未检出。

3 结论

本研究对比了 4 种不同的前处理方法,优化了提取时间、提取溶剂等条件,建立了样品加入 0.1% 乙酸的乙腈提取、50 mg C₁₈ 净化的分散固相萃取进行样品预处理、GC-MS 气相色谱质谱法测定的方法。超声萃取法的回收率最低,索氏提取耗时久、溶剂用量大,ASE 虽然耗时短,但是回收率相对而言较低,所以 4 种前处理方法对比后得出分散固相萃取法更适合于土壤中二苯醚类残留物质的检测。

参考文献:

[1] 沈伟健,徐锦忠,赵增运,等. 气相色谱-负化学源质谱法测定蔬菜中 11 种醚类除草剂残留[J]. 分析化学,2008,36(5):663-667.

[2] 熊中强,杜宇,张媛媛,等. 索氏提取-气相色谱/质谱法测定食品包装材料中羟基苯醚[J]. 食品安全质量检测学报,2013(4):1053-1056.

[3] 邵敏,陈永亨,李晓宇,等. 人体血清中的多溴联苯醚、邻苯二甲酸酯和双酚 A 的连续在线分离及气相色谱-质谱测定[J]. 分析化学,2012,40(8):1139-1146.

[4] 史景程,张丽君,张占恩. 分散固相萃取-气相色谱-质谱法直接测定水中 20 种有机氯农药[J]. 江苏农业科学,2013,41(7):284-286.

[5] Chen L W, Cai T M, Wang Q L. Characterization of fluoroglycophenethyl degradation by strain *Mycobacterium phocaicum* MBWY-1[J]. Current Microbiology,2011,62(6):1710-1717.

[6] 古丽娜尔·艾合坦木,周梦春. 基质固相分散-加速溶剂萃取 ASE-气相色谱法测定土壤中毒死蜥残留量[J]. 干旱环境监测,2013,27(1):20-23.

[7] 许鹏军,张焯,任玥,等. ASE-SPE/GC-MS 测定土壤中 16 种 PAHs 质量控制研究[J]. 分析测试学报,2012,31(9):1126-1131.

[8] 李星,曹彦忠,张进杰,等. ASE-SPE/GC-MS/MS 同时测定海洋沉积物中 71 种农药残留[J]. 分析测试学报,2013,32(10):1180-1186.

[9] 冯洁,汤桦,陈大舟,等. 茶叶中 9 种有机氯和拟除虫菊酯农药残留的前处理方法研究[J]. 分析测试学报,2010,29(10):1041-1047.

[10] 郑文慧,叶江雷,王秀彬,等. 分散固相萃取法在农药残留检测中应用的进展[J]. 分析仪器,2011,4(4):23-27.

[11] 蒋宝南,刘腾飞,单建明,等. QuEChERS-GC/μECD 法测定土壤中的毒死蜥残留量[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):332-335.

[12] 张新忠,罗逢健,刘光明,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶和土壤中丁醚脲及其代谢物的残留[J]. 分析化学,2011,39(9):1329-1335.

[13] 李敏洁,金芬,杨莉莉,等. 凝胶渗透色谱-分散固相萃取法同时测定鸡蛋中多溴联苯醚及其衍生物、四溴双酚 A 和六溴环十二烷[J]. 分析化学,2014(9):1288-1294.

[14] 李文华,王学东,陈莉,等. 分散固相萃取-气相色谱质谱法快速测定二甲戊灵在马铃薯和土壤中的残留[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):252-254.