

一种气相色谱质谱联用仪测定土壤中灭多威肟的分析方法

黄贵凤¹, 王继忠^{1,2}, 张家宝¹, 张席席¹, 查红光¹

¹广电计量检测(合肥)有限公司, 安徽 合肥

²安徽建筑大学, 环境与能源工程学院, 安徽 合肥

收稿日期: 2022年3月6日; 录用日期: 2022年4月6日; 发布日期: 2022年4月13日

摘要

采用加压流体萃取-C18柱净化-气相色谱质谱联用仪对土壤中灭多威肟进行分析, 对加压流体萃取、净化条件和浓缩条件进行优化。确定最优条件为: 萃取溶剂为二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)、加压流体萃取温度为70℃, 压力为12 Mpa、选择了C18柱作为净化柱, 8 mL二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)洗脱, 20℃减压旋蒸作为收集液的浓缩方式。在最优条件下, 土壤样品灭多威肟低、高浓度加标回收效率分别为79.4%~83.7%、90.5%~91.5%, 相对标准偏差为0.7%~3.1%, 方法检出限为1.17 μg/kg。

关键词

加压流体萃取, 气相色谱质谱联用, 土壤, 灭多威肟

An Analytical Method for the Determination of Methomyl Oxime in Soil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Guifeng Huang¹, Jizhong Wang^{1,2}, Jiabao Zhang¹, Xixi Zhang¹, Hongguang Zha¹

¹Hefei GRG Metrology & Amp Test Co., Ltd., Hefei Anhui

²College of Environmental and Energy Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei Anhui

Received: Mar. 6th, 2022; accepted: Apr. 6th, 2022; published: Apr. 13th, 2022

Abstract

The methomyl oxime in soil was analyzed by pressurized fluid extraction-C18 column purification-gas chromatography-mass spectrometry, and the condition of pressurized fluid extraction,

文章引用: 黄贵凤, 王继忠, 张家宝, 张席席, 查红光. 一种气相色谱质谱联用仪测定土壤中灭多威肟的分析方法[J]. 农业科学, 2022, 12(4): 237-245. DOI: 10.12677/hjas.2022.124034

cleanup and concentration were optimized. The optimal conditions were determined as follows: the extraction solvent was dichloromethane-acetone mixed solvent (1+1), the extraction temperature of the pressurized fluid was 70°C, the pressure was 12 Mpa, the C18 column was selected as the purification column, and 8 mL of dichloromethane-Acetone mixed solvent (1+1) was used to elute, and rotary evaporation under reduced pressure at 20°C was used as the way to concentrate the collected solution. Under the optimal conditions, the recovery efficiencies of methomyl oxime in low and high concentrations of soil samples were 79.4%~83.7% and 90.5%~91.5%, and the relative standard deviations were 0.7%~3.1%. Furthermore the method detection limit was tested as 1.17 µg/kg.

Keywords

Pressurized Fluid Extraction, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Soil, Methomyl Oxime

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多威是一种广谱性氨基甲酸酯类杀虫剂, 1997年世界野生动物基金会将灭多威列为可疑内分泌干扰物, 灭多威因使用量大、土壤中迁移性强、水中溶解度高、在土壤和水中半衰期长, 在一些区域的土壤、湖泊、海洋和地下水中均能检测到灭多威残留[1] [2]。灭多威肟是灭多威合成过程中的中间体, 同时也是灭多威在环境中降解的主要产物。灭多威肟是生产灭多威和灭多威肟工业废水中的主要污染物, 随废水排放到环境中, 对环境水体和土壤都有很大污染。

目前对于水体中灭多威肟的研究较为普遍, 而土壤中灭多威肟的检测方法的研究较少[2] [3]。吴彦冬等[4]液相色谱法测定土壤中灭多威和灭多威肟, 但土壤基质复杂, 而液相色谱的分离度没有气相色谱高且光谱定性可能有假阳性。因此, 有必要建立一种气相色谱质谱联用仪检测土壤中灭多威肟的检测方法。本研究采用加压流体萃取-C18柱净化-气相色谱质谱联用仪测定器定量的方法, 考察了加压流体萃取和柱净化条件, 并对该方法的准确度、精密度和检出限进行验证。

2. 实验部分

2.1. 仪器和试剂

安捷伦 8890-5977B 气相相色谱质谱联用仪(EI 源); 睿科 HPFE 06S 加压流体萃取仪; 德国艾卡旋转蒸发仪 RV10; DK-S28 电热恒温水浴锅。市售 C18 柱(500 mg, 6 mL/ pcs, CNW); 市售硅胶柱(500 mg, 6 mL/ pcs, CNW)、市售中性氧化铝柱(500 mg, 6 mL/ pcs, CNW)和市售弗洛里硅土柱(500 mg, 6 mL/ pcs, CNW); 灭多威肟(CAS 号 10533-67-2, 纯度 99.5%), 市售有证标准物质, Dr. Ehrenstorfer, 批次号: G1005933; 二氯甲烷正己烷、丙酮、乙腈和正己烷等溶剂均为色谱纯; 石英砂为 60~90 目, 分析纯。

标准曲线: 用正己烷稀释标准样品定容至刻度, 配制成 10 mg/L 标准储备溶液, 稀释标准储备液, 配制标准曲线系列浓度, 各点浓度分别为 10、50、100、200、500、1000 ng/mL。

2.2. 仪器条件

色谱条件: 进样口: 温度: 280°C; 分流比: 10:1; 色谱柱: DB-WAX (30 m × 250 µm × 0.25 µm);

载气：高纯氦气；流量：1.0 mL/min；升温程序：100℃保持 0 min，以 10℃/min 的速率升到 180℃，并保持 5 min；

MS 检测器：离子源：EI；传输线温度：280℃；离子源温度：230℃；四级杆温度：150℃；SIM 模式，扫描离子 m/z ：58, 88, 105。

2.3. 实验过程

将所采土壤样品置于搪瓷托盘中，除去枝棒、叶片、石子等异物。称取 10.0 g 样品，加入硅藻土，研磨成流砂状脱水。向装好的萃取池中加入 20 g 石英砂，再装入称好的样品，放到加压流体萃取装置上。选择萃取溶剂为二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)，设定萃取温度 70℃，压力为 12MPa。在设定条件下仪器进行两次的加压萃取，收集萃取液。提取液旋转蒸发浓缩至 0.5~1.0 mL，加入正己烷 5.0 mL，再浓缩定容至 1.0 mL。将提取液转移至用 10 mL 正己烷洗涤并活化的 C18 净化柱上，停留 1 min，收集流出液。再加入 8 mL 二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)洗脱 C18 柱，接收洗脱液。洗脱液浓缩至 0.5~1.0 mL，加入正己烷 5.0 mL，再浓缩定容至 1.0 mL。浓缩液经气相色谱质谱联用仪分离后检测。

3. 结果与讨论

为建立一种精密度和准确度高的检测方法，对影响方法准确度的因素进行探究，如加压流体萃取条件、固相萃取净化条件和浓缩条件等进行优化。

3.1. 色谱行为

1000 $\mu\text{g/L}$ 的灭多威肟标准溶液在 2.2 的仪器条件下的分离色谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出，灭多威肟的色谱分离情况良好，且没有杂峰干扰。在 2.2 的仪器条件下分析浓度点为 10、50、100、200、500、1000 ng/mL 的标准溶液，采用峰面积外标法进行定量分析，以灭多威肟的浓度(x , $\mu\text{g/L}$)为横坐标，相应的峰面积(y)为纵坐标，绘制标准曲线如图 2 所示，相关系数(R^2)为 0.9992，达到了极显著水准。说明该方法的仪器条件适合，可以对灭多威肟进行很好的定性和定量。

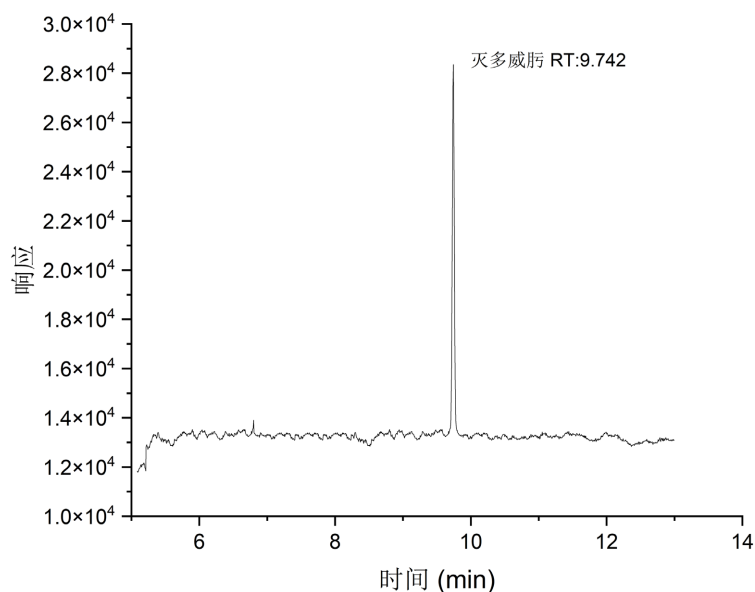


Figure 1. Chromatogram of methomyl oxime standard solution with concentration of 1000 $\mu\text{g/L}$

图 1. 浓度为 1000 $\mu\text{g/L}$ 的灭多威肟标准溶液的分离色谱图

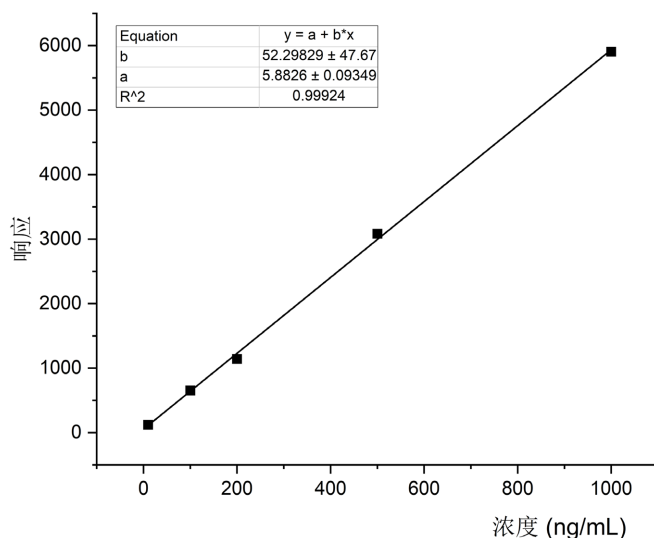


Figure 2. Calibration curve of methomyl oxime in the concentration range of 10~1000 ng/mL
图 2. 灭多威肟在 10~1000 ng/mL 浓度范围内的标准曲线

3.2. 浓缩方式对比

为考察不同的浓缩方式对测定结果的影响,向 250 mL 平底烧瓶中加入 100 mL 二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1:1)再加入 1 mL 浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的灭多威肟标液,分别研究用水浴 50 $^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸(200 Pa)、35 $^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸(200 Pa)、20 $^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸(200 Pa)和直接氮吹四种浓缩方法进行浓缩。由图 3 可知,20 $^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸回收率最高,回收率为(96.2 \pm 1.0)%,旋转蒸发温度越高回收率越低,这可能是因为灭多威肟的热稳定性差[5],旋转蒸发的压力低导致其沸点降低,热稳定性降低,回收率降低。而氮吹过程中温度低,回收率相对较高,达到(91.8 \pm 0.4)%,但氮吹方式耗时长。因此选择 20 $^{\circ}\text{C}$ 减压旋蒸作为收集液的浓缩方式。

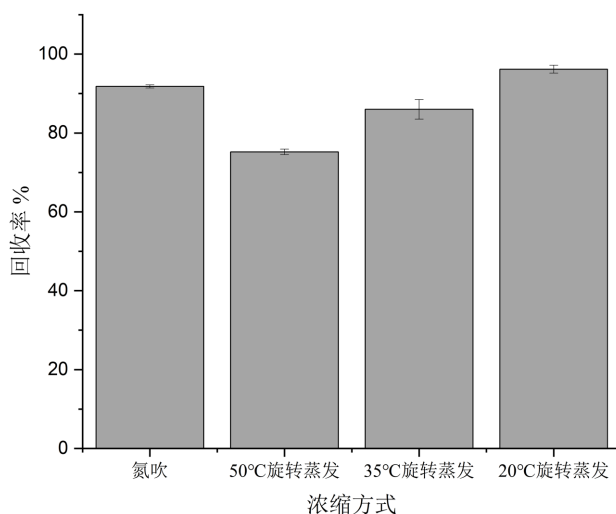


Figure 3. Diagram of recovery efficiency of different concentration methods
图 3. 不同浓缩方式的回收效率图

3.3. 加压流体萃取温度的优化

加压流体萃取可通过增加压力和增加温度来增加提取效率,从而缩短萃取时间,因此研究了不同萃

取温度对灭多威肟的萃取效果。选择萃取溶剂为正己烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)，分别设定温度为 30℃、50℃、70℃、90℃、110℃、130℃，压力为 10 MPa。在设定条件下仪器进行两次的加压萃取循环，进行加标量为 0.5 μg 的空白加标实验，计算加标回收率。结果如图 4 所示：70℃提取效率最高，为(81.8 ± 9.7)%，可能是因为温度升高增加了萃取效率，但是温度过高灭多威肟不稳定回收率反而降低。

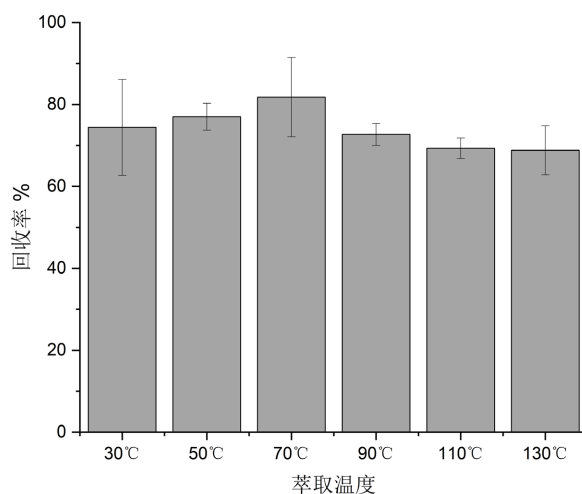


Figure 4. Diagram of recovery efficiency of different extraction temperature

图 4. 不同萃取温度的回收效率图

3.4. 加压流体萃取溶剂的优化

为了优化提取效率，研究了不同萃取溶剂对灭多威肟的萃取效果，设定温度为 70℃，设定压力为 10 MPa，分别选择萃取溶剂为正己烷、二氯甲烷、丙酮、乙腈、正己烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)、二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)为萃取溶剂。在设定条件下仪器进行两次的加压萃取循环，进行加标量为 0.5 μg 的空白加标实验，计算加标回收率。结果如图 5 所示：混合溶剂萃取效率相对较高，其中二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)提取效率最高，为(87.8 ± 2.8)%，单一溶剂萃取率相对较低，正己烷最低，仅为 30.7%，可能是正己烷极性较低，而灭多威肟极性较大，所以提取率低。

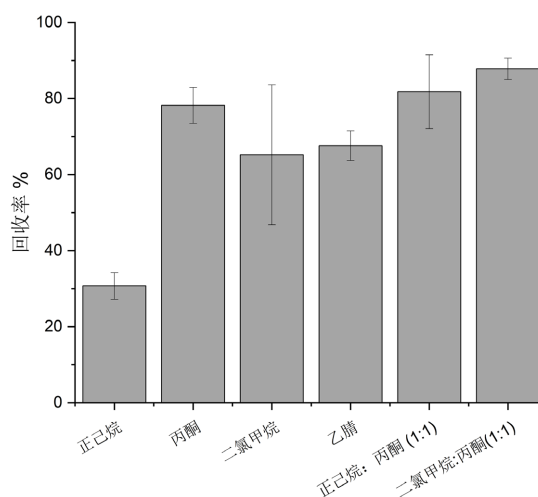


Figure 5. Diagram of recovery efficiency of different extraction solvent

图 5. 不同萃取溶剂的回收效率图

3.5. 加压流体萃取压力的优化

为了优化提取效率,研究了压力对灭多威的提取效果,设定温度为 70℃,选择萃取溶剂为二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)为萃取溶剂,设定压力为 8 MPa、10 MPa、12 MPa、14 MPa 和 16 MPa。在设定条件下仪器进行两次的加压萃取循环,进行加标量为 0.5 μg 的空白加标实验,计算加标回收率。结果如图 6 所示:12 MPa 提取效率最好,灭多威的回收率为(91.7 ± 1.5)%。

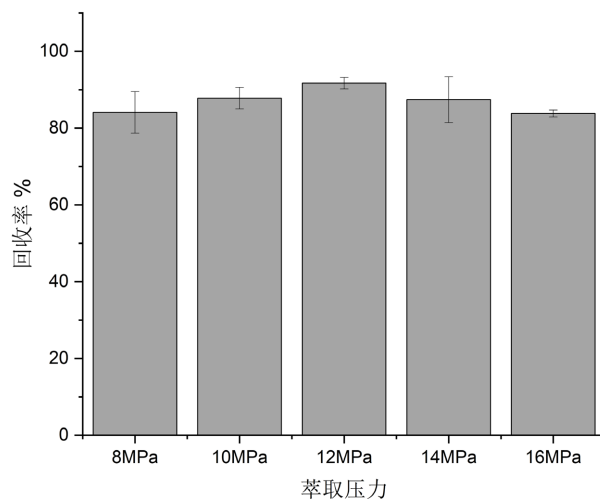


Figure 6. Diagram of recovery efficiency of different extraction pressure
图 6. 不同萃取压力的回收效率图

3.6. 净化柱的选择

固相萃取净化柱是净化过程中重要的实验条件,为了探讨固相萃取柱对淋洗效果的影响,分别选择了 3 种不同层析柱进行效果对比。分别对 C18 柱、硅胶柱、中性氧化铝柱和弗洛里硅土柱进行了加标量为 0.5 μg 的空白加标回收实验,回收率结果如图 7 所示。结果显示,硅胶柱回收效率最低,仅为(16.4 ± 1.8)%, C18 柱的回收效率最高为(86.9 ± 3.6)%,因此本方法选择了 C18 柱作为净化柱。

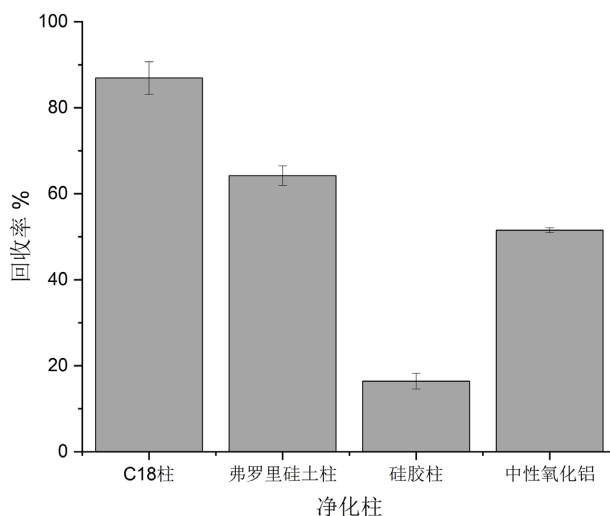


Figure 7. Diagram of recovery efficiency of different cleanup column
图 7. 不同净化柱的回收效率

3.7. 净化洗脱溶剂种类的选择

为了优化净化过程的实验条件, 确保良好的淋洗效果, 分别对乙腈、正己烷、丙酮、二氯甲烷、丙酮-正己烷混合溶剂(1+1)、二氯甲烷-正己烷混合溶剂(1+1)、二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)七种溶剂对淋洗溶剂进行优化。结果见表 1。七种溶剂的灭多威肟回收率在 22.5%~95.0%, 其中二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)的回收率最高, 达到 $(95.0 \pm 2.7)\%$ 。因此本研究确定了淋洗液为二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)。

Table 1. Spike recovery and precision of different eluents

表 1. 不同洗脱溶剂的加标回收率及精密度

淋洗剂	加标回收率%	相对标准偏差%
二氯甲烷:正己烷(1:1)	40.8	10.9
二氯甲烷:丙酮(1:1)	95.0	2.7
丙酮:正己烷(1:1)	86.9	3.8
乙腈	87.5	10.5
二氯甲烷	32.3	2.4
正己烷	22.5	2.8
丙酮	71.5	8.0

3.8. 洗脱溶剂用量的优化

净化过程中, 淋洗溶剂用量不仅影响萃取效率, 而且还影响到实验成本及其有机废液的产生和排放, 因此有必要对淋洗溶剂用量进行详细研究。实验在洗涤活化后的 C18 柱顶端加入 1 mL 含有 0.5 μg 的灭多威肟的正己烷溶液, 停留 1 min 后, 分别用 4 mL、8 mL、12 mL 和 16 mL 二氯甲烷连续淋洗层析柱, 并用鸡心瓶分别收集淋洗液, 浓缩定容至 1 mL 后进行仪器分析定量。其结果如图 8 所示, 前 4 mL 淋洗液可淋洗出灭多威肟 $89.1 \pm 13.9\%$, 第二个 4 mL 的淋洗液可淋洗出灭多威肟累积回收率可达 94.8%,

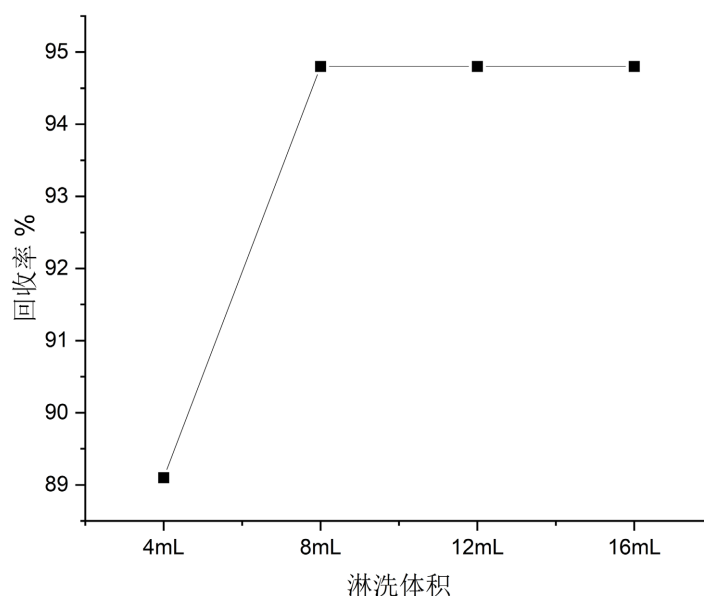


Figure 8. Elution cumulative effect of different volumes of dichloromethane-acetone mixed solvent (1+1)

图 8. 不同体积的二氯甲烷-丙酮混合溶剂(1+1)淋洗累积效果图

第三个 4 mL 的淋洗液中未检出，第四个 4 mL 的淋洗液中未检出目标成分。因此前面 8 mL 淋洗液可淋洗出 94.8% 的灭多威脒，而后面继续增加淋洗液体积对淋洗效果未有明显影响。综合考虑回收率 and 环境影响，本研究确定了淋洗液体积为 8 mL。

3.9. 精确度和准确度实验

对不含灭多威脒的土壤样品进行低、高浓度的加标，分别进行重复 3 次平行实验，结果见表 2。如表 2 所示，样品加标量为 100 ng 时，灭多威脒平均加标回收率为 81.6%，3 次结果相对标准偏差分别为 3.1%。样品加标量为 800 ng 时，灭多威脒三次检测平均加标回收率为 91.0%，3 次结果相对标准偏差为 0.7%。由此可见，本方法用于不同含量的土壤样品分析中，均具有较好的重复性和准确性

Table 2. Precision and accuracy of soil sample

表 2. 实际样品精密性、准确度

加标量 ng	回收率%	精密性(n = 3)/RSD, %
加标 1 (100 ng)	81.6	3.1
加标 2 (800 ng)	91.0	0.7

3.10. 方法检出限

根据 HJ 168-2020 《环境监测分析方法标准制订技术导则》附录 A 中方法验证要求，制作并检测 7 个低浓度样品，分析后计算 7 次平行样的测定结果的标准偏差(SD)，计算样品溶液检出限(D.L = 3.143 × SD)，根据取样质量 m 和定容体积 V 换算出方法检出限(MDL = D.L × V/m)。以取样 10 g，浓缩定容至 1 mL 计算，计算见表 3，灭多威脒最低检出限为：1.17 μg/kg。

Table 3. Test results, standard deviation and method detection limits of seven low-level spiked samples

表 3. 7 个低浓度样品检测结果、标准偏差和方法检出限

序号	检出浓度	单位
1	42.2386	ng/mL
2	32.6245	ng/mL
3	40.2548	ng/mL
4	35.1566	ng/mL
5	37.8715	ng/mL
6	41.0038	ng/mL
7	42.2386	ng/mL
SD	3.71	ng/mL
D.L	11.65	ng/mL
MDL	1.17	μg/kg

4. 结论

通过实验条件的探究，确定萃取溶剂为二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)、加压流体萃取温度为 70℃，

压力为 12 Mpa, 选择了 C18 柱作为净化柱, 8 mL 二氯甲烷 - 丙酮混合溶剂(1+1)进行洗脱, 20℃减压旋蒸作为收集液的浓缩方式, 最终建立了一种以加压流体萃取 - 气相色谱质谱联用仪测定土壤中灭多威肟的定性定量方法。该方法自动化程度高, 可进行批量的土壤分析, 操作简便, 精密度和准确度高, 方法检出限为: 1.17 μg/kg。该方法的建立填补了测定土壤中灭多威肟的方法空白, 为场地新型环境污染调查提供必要技术支持。

参考文献

- [1] 王永昌, 周仕胜, 邢艳美. 灭多威肟的气相色谱分析[J]. 山东化工, 1998(1): 46-47+49.
- [2] 宋志法, 刘丽丽, 徐少才, 等. 液液萃取高效液相色谱法测定水中灭多威肟和灭多威[J]. 分析试验室, 2015, 34(9): 1042-1044.
- [3] 刘丽丽, 徐少才, 谭丕功, 等. 固相萃取高效液相色谱法测定水中灭多威肟[J]. 化学分析计量, 2014, 23(2): 47-49+59.
- [4] 吴彦冬, 白雪, 段路路. 液相色谱测定土壤中灭多威和灭多威肟[J]. 广州化工, 2021, 49(22): 76-77+81.
- [5] 方仁慈, 邢晓东, 陈式棣, 贺水剂. 灭多威肟和灭多威的热稳定性[J]. 农药, 1997(2): 16-17.