

超声辅助分散液液微萃取 GC/MS 法测定棉花中脱叶磷

张建扬,莫月香

(广州纤维产品检测研究院,广东 广州 511440)

摘要:建立超声辅助分散液液微萃取(UA-DLLME)气相色谱质谱法(GC/MS)测定棉花中脱叶磷的分析方法。样品经超声提取后,向提取液中快速注入乙腈(分散剂)和四氯化碳(萃取剂),采用 UA-DLLME 法分离富集分析目标物,并通过 GC/MS 进行定性定量分析。结果表明,脱叶磷线性良好,相关系数为 0.999 8,检出限为 0.05 mg/kg,加标回收率为 93.1%、97.2%,相对标准偏差 RSD 为 3.08%、2.95%。该方法操作简便、快捷、准确,可以用于棉花中脱叶磷残留量的测定。

关键词:超声辅助分散液液微萃取;脱叶磷;GC/MS;棉花

中图分类号:TS 197

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2023)01-0036-04

脱叶剂可分为两类:一类为触杀型化合物,通过不同机制杀伤或杀死植物的绿色组织,同时刺激伤害乙烯的发生,如脱叶磷;另一类化合物通过促进内源乙烯的生成,从而诱导棉铃开裂和叶柄离层的形成,如噻苯隆。脱叶磷,化学名称三硫代磷酸三丁酯,因其良好的脱叶效果,目前仍有较强的市场竞争力^[1]。脱叶磷对皮肤有刺激性,属于中等毒性农药,能诱发姐妹染色单体交换(SCE)^[2]。目前,我国针对棉花纤维和纺织品中脱叶磷残留检测方法及其限量规定尚不完善,GB/T 18885—2009 对杀虫剂(含脱叶磷)总量进行了限定,GB/T 18412.1—2006 和 GB/T 18412.3—2006 规定了脱叶磷的测试方法。

目前,测定脱叶磷的前处理方法主要有涡旋萃取^[3]、超声萃取^[4-5]、顶空固相微萃取^[6]、加速溶剂萃取^[7]等。分散液液微萃取(DLLME)是一种集萃取和浓缩一体的新型液相微萃取(LPME)技术,因其具有简便快速和富集因子高等优点,在食品^[8-9]、环境^[10-11]、生物^[12-13]等领域中得到广泛应用。采用超声辅助分散液液微萃取技术对棉花中脱叶磷进行残留量测定和质量控制,为棉纤维及其制品的脱叶磷残留检测提供参考。

1 试验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱仪(美国 Agilent 公司);电子天平

(精确至 0.000 1 g,梅特勒-托利多仪器有限公司);SM-5200DT 型超声波清洗器(南京舜玛仪器设备有限公司);微孔滤膜(0.22 μm ,上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 试剂

乙腈(色谱纯,BCR International Trading Co., Ltd);甲醇(色谱纯,上海安谱试验科技股份有限公司);四氯化碳、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、二甲苯、二硫化碳、三氯甲烷(分析纯,广州化学试剂厂);脱叶磷(Butiphos,97.9%,LGC 有限公司)。

1.3 标准溶液配制

称取脱叶磷标准品 10 mg(精确至 0.000 1 g),用色谱纯乙腈定容至 100 mL,得到浓度为 100 mg/L 的标准储备液。将标准储备液逐级稀释,配制成合适浓度的标准工作溶液。

1.4 样品前处理

称取棉花样品 2 g,置于 50 mL 锥形瓶中,加入 20 mL 乙腈-水(体积比 1:1),超声提取 30 min 后,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,取 2 mL 滤液到 10 mL 离心管中,添加 100 μL 乙腈和 100 μL 四氯化碳,超声 5 min 后取出,在 4 000 r/min 下离心 2 min,吸取下层提取液至进样瓶衬管中,进行 GC/MS 分析。

1.5 气相色谱-质谱条件

色谱柱:HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);升温程序:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min),以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ (1 min),以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ (5 min);进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$,载气为氦气,纯度大于等于 99.999%,流量 1.0 mL/min;

收稿日期:2022-06-27;修回日期:2022-07-27

基金项目:广州市市场监督管理局科技计划项目(2020kj11)

第一作者:张建扬(1973—),男,高级工程师,主要研究方向为纺织纤维有毒有害物质检测。

溶剂延迟 5.0 min, 电离能为 70 eV, 电离方式为 EI, 进样量为 1 μL , 扫描范围质荷比为 50~500; 进样方式为无分流进样, 采集模式为 SCAN/SIM 同时采集, 脱叶磷的定量选择离子和特征离子见表 1, 总离子流图如图 1 所示。

表 1 脱叶磷的质谱特征

物质	保留时间 /min	定量离子 (质荷比 m/z)	定性离子 (质荷比 m/z)
脱叶磷	18.298	169	57 170 314

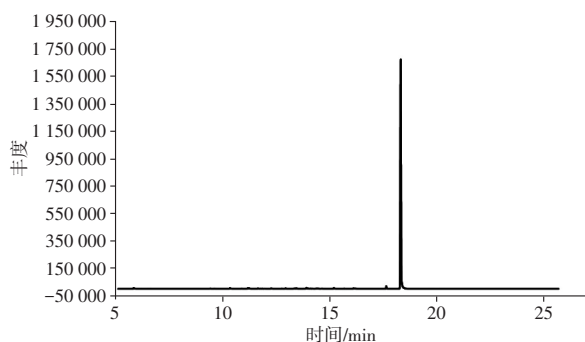


图 1 脱叶磷的 GC-MS 总离子色谱图

2 结果与讨论

2.1 超声萃取溶剂选择

讨论不同萃取溶剂(乙腈-水、甲醇-水、甲醇-乙腈-水)的萃取效果(表 2)和乙腈-水体积比对脱叶磷提取效率的影响(图 2), 以回收率为参考, 得出结论: 乙腈-水体积比为 1:1 时, 脱叶磷的萃取效果最好。

表 2 不同萃取溶剂对脱叶磷提取效率的影响 单位: %

物质	加标量 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	甲醇-水	乙腈-水	甲醇-乙腈-水
脱叶磷	10	90.25	95.96	84.56

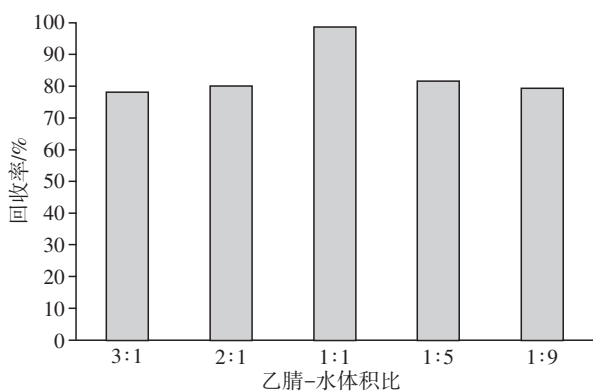


图 2 乙腈-水体积比对萃取效果的影响

2.2 超声萃取时间

探讨不同萃取时间对脱叶磷提取效率的影响, 见

表 3。由表 3 可知, 随着萃取时间增加, 脱叶磷的提取效率增大, 当时间超过 30 min 时, 提取效率变化不明显。故萃取时间以 30 min 为宜。

表 3 萃取时间对脱叶剂提取效率的比较 单位: %

物质	加标量 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min
脱叶磷	10	65.37	78.67	94.15	94.64	95.14

2.3 分散剂及其体积

以四氯化碳为萃取剂, 考察了乙腈、甲醇、丙酮、乙酸乙酯等溶剂为分散剂对脱叶磷提取效率的影响, 结果如图 3 所示。结果显示以乙腈为分散剂时脱叶磷有较高的提取效率。同时对分散剂用量进行优化, 以四氯化碳为萃取剂, 分别加入 50、100、150、200 μL 和 300 μL 乙腈作为分散剂, 萃取回收率如图 4 所示。由图 4 可知, 最优乙腈体积为 100 μL 。

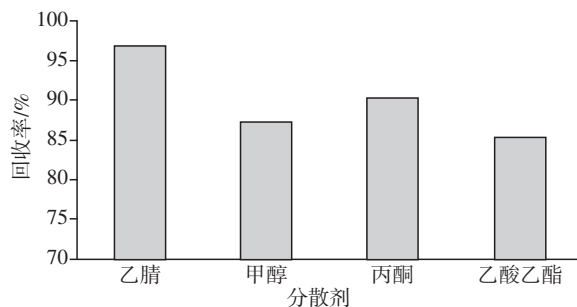


图 3 不同分散剂对脱叶磷提取效率的影响

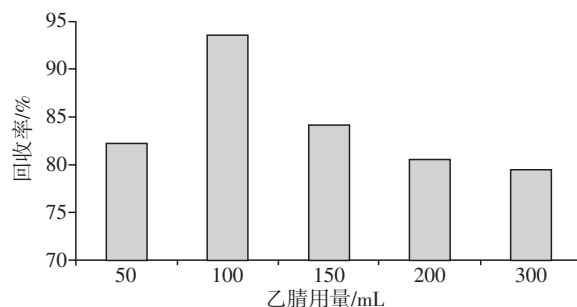


图 4 乙腈用量对提取效率的影响

2.4 萃取剂及其体积

以乙腈为分散剂, 比较了二甲苯、二硫化碳、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳 5 种萃取剂对目标物提取效率的影响, 如图 5 所示。相对于二甲苯、二硫化碳、二氯甲烷、三氯甲烷, 四氯化碳对脱叶磷的提取效率最佳, 故以四氯化碳为萃取剂。在确认萃取剂后, 对萃取剂用量进行考察, 如图 6 所示。随着四氯化碳用量增大, 回收率也增大, 而当四氯化碳体积大于 100 μL 时, 回收率增大不明显。因此, 四氯化碳最佳用量为 100

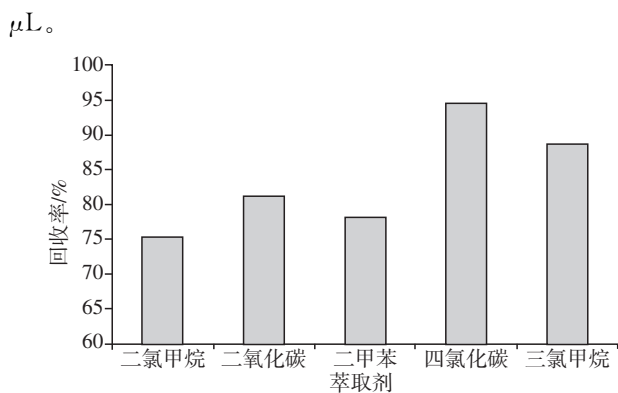


图 5 不同萃取剂对脱叶磷提取效率的影响

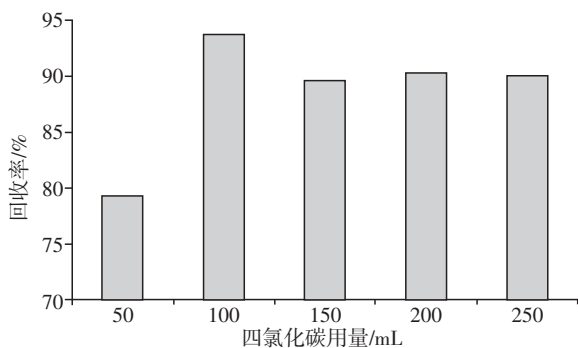


图 6 四氯化碳用量对提取率的影响

2.5 线性关系

按 1.5 中的色谱条件,对脱叶磷标准工作溶液进行分析,记录峰面积。以浓度(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标,绘制标准曲线图,以 3 倍色谱峰信噪比(S/N=3)对应浓度为方法检出限,结果见表 4。

2.6 加标回收率和精密度

以空白棉花为空白样品,分别考察样品中含有 2.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg 含量时,目标物的加标回收率。每个添加水平测试 7 次,结果见表 5。结果显示脱叶磷的平均回收率分别为 93.1%、97.2%,RSD 分别为 3.08%、2.95%。

2.7 实际样品测试

按上述试验方法,对新疆棉花、美国棉花和巴西棉花共 9 份棉花样品进行测定,结果表明,9 份样品中目标物的测定值均低于检出限。随后分别以 9 份样品为基质,脱叶磷添加水平为 10 mg/kg,进行实际样品加标回收,结果见表 6。

将本方法与国家标准 GB/T 18412.1—2006 和 GB/T 18412.3—2006 进行比较(见表 7),结果显示 3 种方法测得的结果相近,表明了本方法的可靠性和准确性。

表 4 脱叶磷的线性方程、线性范围、相关系数及检出限

物质	线性方程	r	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检出限 LOD/(mg·L ⁻¹)
脱叶磷	Y = 31 509X - 4 340.1	0.999 8	0.05~10	0.05

表 5 加标回收率和精密度(n=7)

物质	2.0 mg/kg		5.0 mg/kg	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
脱叶磷	93.1	3.08	97.2	2.95

表 6 实际样品加标回收率

单位:%

物质	新疆棉花			美国棉花			巴西棉花		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
脱叶磷	92.3	88.3	89.6	97.0	92.3	85.9	89.6	89.9	90.5

表 7 方法比对结果

物质	加标量/(mg·kg ⁻¹)	w/(mg·kg ⁻¹)			相对偏差/%
		本方法	GB/T 18412.1—2006	GB/T 18412.3—2006	
脱叶磷	10	9.5	9.2	8.9	3.26

3 结论

建立测定棉花中脱叶磷的超声辅助分散液液微萃

取法。该方法相较于 GB/T 18412.1—2006 和 GB/T 18412.3—2006,前处理大大节省了有机溶剂的使用量,方法简便、快捷、可靠,可完全满足棉花中脱叶磷的

检测,同时可以为棉花质量控制提供依据。

参考文献:

- [1] 刘念. 高纯脱叶磷合成与杂质组成研究[J]. 当代化工, 2003, 32(2): 79-80.
- [2] CHEN H H, SIRIANNI S R, HUANG C C. Sister-chromatid exchanges and cell-cycle delay in Chinese hamster V79 cells treated with 9 organophosphorus compounds (8 pesticides and 1 defoliant)[J]. Mutation Research, 1982, 103(3-6):307-313.
- [3] 出口食品中抗倒酯、脱叶磷、坐果安、赤霉素农药残留量的测定 液相色谱:SN/T 4257—2015[S].
- [4] 纺织品 农药残留量的测定 第1部分:77种农药:GB/T 18412.1—2006[S].
- [5] 纺织品 农药残留量的测定 第3部分:有机磷农药:GB/T 18412.3—2006[S].
- [6] 陈焯, 刀谓, 谭丽, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定水中5种农药残留量[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(8):1174-1177.
- [7] 吴刚, 董锁拽, 潘璐璐, 等. 加速溶剂萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速测定棉花中残留的8种脱叶剂[J]. 色谱, 2013, 31(7):697-702.
- [8] JOVANOVIĆ P, GUZSVANY V, FRANKO M, et al. Development of multiresidue DLLME and QuEChERS based LC-MS/MS method for determination of selected neonicotinoid insecticides in honey liqueur[J]. Food Research International, 2014, 55:11-19.
- [9] RUAN C, DIAO X, ZHANG H, et al. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction technique for the analysis of citrinin, alternariol and alternariol monomethyl ether in fruit juices[J]. Analytical Methods, 2016, 8(44): 7944-7950.
- [10] LI Y, HU J, LIU X, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase HPLC for the determination of decabrominated diphenyl ether in natural water[J]. Journal of Separation Science, 2015, 31(13): 2371-2376.
- [11] ZHAO P, ZHAO J, LEI S, et al. Simultaneous enantiomeric analysis of eight pesticides in soils and river sediments by chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chemosphere, 2018, 204:210-219.
- [12] MUDIAM M K R, JAIN R, SINGH A. Development of ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction-large volume injection-gas chromatography-tandem mass spectrometry method for determination of pyrethroid metabolites in brain of cypermethrin-treated rats[J]. Forensic Toxicology, 2014, 32(1):19-29.
- [13] CUNHA S C, FERNANDES J O. Multipesticide residue analysis in maize combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(43):7748-7757.

Ultrasonic Assisted Dispersive Liquid-liquid Microextraction for the Determination of Butiphos in Cotton by GC/MS

ZHANG Jianyang, MO Yuexiang

(Guangzhou Fibre Product Testing and Research Institute, Guangzhou 511440, China)

Abstract: An ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method (UA-DLLME) was developed for the determination of butiphos in cotton by GC/MS. After ultrasonic-assisted extraction, the acetonitrile (dispersant), tetrachloromethane (extractant), was rapidly injected into the obtained sample extract, and the targets were separated and enriched by ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction, and qualitative and quantitative analysis were carried out by GC/MS. The experimental results showed linear relationship of the butiphos was good within the detection concentration range, the correlation coefficients was 0.999 8, the limit of detection (LOD) was 0.05 mg/kg, the spiked recoveries were 93.1% and 97.2%, and the relative standard deviations (RSD) were 3.08% and 2.95%. The method was simple, rapid and accurate, and can be used to confirm the butiphos in cotton samples.

Key words: ultrasonic assisted dispersive liquid-liquid microextraction; butiphos; GC/MS; cotton