

超声萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中 3 种季胺盐化合物

向垒^{1,2} 郑美洁¹ 王雄科¹ 李彦文^{1,2} 莫测辉*¹ 蔡全英¹
黄献培^{1,2} 吴小莲^{1,2} 赵海明^{1,2}

(暨南大学环境学院, 广东省高校水土环境毒性污染防治与生物修复重点实验室¹, 生态学系², 广州 510632)

摘要 建立了超声萃取-气相色谱/质谱法同时测定土壤中 3 种典型季胺盐化合物十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、双十二烷基二甲基氯化铵 (DDAC) 的分析方法。采用电子轰击 (EI)-选择离子检测 (SIM) 进行定量分析, 特征离子为 m/z 58 212。考察了萃取剂种类、辅助萃取剂直链烷基苯磺酸 (LAS) 浓度、萃取剂 pH 值 (0.5 ~ 7.0)、萃取次数 (1, 2, 3) 以及净化柱成分对萃取效率的影响。最佳萃取条件为: 以甲醇为萃取剂, 以 HCl 调至 pH 3.5, LAS 浓度为 40 $\mu\text{g/L}$, 超声萃取 2 次, 每次 10 mL 甲醇, 20 min, 萃取液采用中性氧化铝柱净化。3 种目标化合物的线性范围在 0.02 ~ 2.0 mg/L 之间; 方法检出限为 1.2 ~ 4.5 $\mu\text{g/kg}$ 。以此方法测定南方某矿区尾矿渣及周边水稻土、赤红壤等样品, 目标化合物的含量在 0.24 ~ 0.41 mg/kg 之间, 不同加标水平 (0.2, 0.5 和 1.0 mg/kg) 回收率在 76% ~ 113% 之间, 相对标准偏差在 1.1% ~ 12.9% 之间。

关键词 土壤; 季胺盐化合物; 超声萃取; 气相色谱/质谱

1 引言

季胺盐 (Quaternary ammonium compounds, QACs) 是指铵根基团氢原子被烷烃或卤素烷烃取代形成的阳离子化合物, 通式为 $\text{R}_4\text{NX}^{[1]}$ 。由于具有良好的水溶性、表面活性和杀菌作用, QACs 被广泛用于农业生产以及矿冶浮选等诸多领域^[2], 近年来消耗量达 70 万吨/年以上, 大量进入水、土环境^[2]。鉴于 QACs 为中/高毒化合物, 具有较高的生态风险^[3], 针对其在水环境中的检测方法^[4, 5]和环境行为^[6, 7]等已开展了一些研究工作。但目前国内尚无关于固相基质 (土壤或沉积物等) 中 QACs 检测方法的报道, 国外只有针对沉积物检测方法的报道, 包括浊点萃取-液相色谱/质谱联用测定法^[8]以及索氏萃取-液相色谱/质谱联用测定法^[9]等。浊点萃取法的萃取浊点较难判定, 索氏萃取法耗时长、溶剂消耗量大。

本研究建立了同时测定土壤中 3 种典型 QACs 化合物, 即十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、双十二烷基二甲基氯化铵 (DDAC) 的超声萃取-气相色谱/质谱分析方法, 方法检出限在 1.2 ~ 4.5 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 测定实际样品中 3 种化合物的回收率在 76% ~ 113% 之间, 相对标准偏差在 1.1% ~ 12.9% 之间。本方法的建立可为广泛开展土壤中 QACs 污染研究提供技术支持。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Model 2010-Model QP2010 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司); RE-2000 旋转蒸发器 (上海亚荣公司); KDC-160HR 高速冷冻离心机; SI-234 万分之一电子分析天平; SHZ-82 恒温振荡器 (金坛富华公司); KQ-250E 超声清洗器 (上海昆山公司)。

十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC, 99%, Adamas 公司); 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 99%), 双十二烷基二甲基氯化铵 (DDAC, 99%), 直链烷基苯磺酸 (LAS, 90%, Aladdin 公司); 三氯甲烷、甲醇 (色谱纯, Sigma-Aldrich 公司); 乙腈 (色谱纯, Burdick&Jackson 公司); 中性氧化铝、200 目中性硅胶 (粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$); 其余试剂均为国产分析纯; 实验用水为高纯水。

2014-03-20 收稿; 2014-07-10 接受

本文系国家自然科学基金项目 (Nos. 41071211, 41173101, 41301337), 教育部博士点基金项目 (No. 200805590005), 广东省自然科学基金重点项目 (No. 2011020003196), 广东省高校高层次人才项目资助和东莞市科技计划项目 (2012108102043) 资助

* E-mail: tchmo@jnu.edu.cn

2.2 实验方法

(1) 标准溶液配制 准确称取 DTAC、CTAB 和 DDAC 固体各 0.1 g,同时溶于 1 mL 甲醇,用水定容至 100 mL 棕色瓶,制备获得 3 种典型 QACs 化合物的混标储备液(1000 mg/L),密封,于 4℃ 保存备用。QACs 化合物的系列标准曲线工作液(0.02 ~ 2.00 mg/L)由土壤基质萃取液稀释其混合标准储备液配制。

(2) 样品前处理方法 土壤样品经冷冻干燥后粉碎混匀,过粒径为 0.18 mm 的筛子,于 4℃ 保存备用。称取 1 g 土壤样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 含 40 μg/L (LAS) 的甲醇(用 HCl 调至 pH 3.5)作为提取剂,涡旋 1 min,超声提取 20 min,离心 5 min(8000 r/min)分离后,将上层清液置于鸡心瓶中。重复上述操作一次,合并提取液。将所得提取液过长 4 cm、内径为 1 cm 的中性氧化铝层析柱(过柱前用 5 mL 甲醇活化)净化,收集净化液,旋转蒸发至近干,加入甲醇,定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜置于气相色谱进样瓶,于 4℃ 下保存备测。

2.3 色谱-质谱条件

色谱条件:DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.1 μm),进样口温度 280℃,载气为高纯氮气(≥99.999%),柱流量 1.0 mL/min,不分流进样(1 μL);程序升温:100℃ 保留 2 min,以 30℃/min 升至 200℃,再以 40℃/min 升至 280℃,保留 4 min。

质谱条件:EI 源温度 250℃,检测电压 1.1 kV,采用选择离子检测(SIM),选择特征离子 m/z 58 和 212,外标法定量分析。

3 结果与讨论

3.1 色谱-质谱条件优化

QACs 溶于水后电离为带负电的卤离子基团(X⁻)和带正电的胺离子基团[R₄N]⁺,EI 源轰击使胺离子基团从与 N 原子相连的长碳链处断裂,形成高丰度的正电荷准离子分子[R₃N]⁺。因此,在 EI 源的轰击下(图 1),DTAC 和 CTAB 形成的高丰度准离子分子为 [(CH₃)₂-N-CH₂]⁺(m/z 58),而 DDAC 形成的高丰度准离子分子为 [(CH₃)₂-N-C₁₂H₂₄]⁺(m/z 212)。由此确定 3 种目标 QACs 的特征离子 m/z 为 58、212,采用选择离子检测(SIM)模式进行定量分析。DTAC,CTAB 和 DDAC 的保留时间分别为 5.35,6.90 及 8.75 min(图 2)。

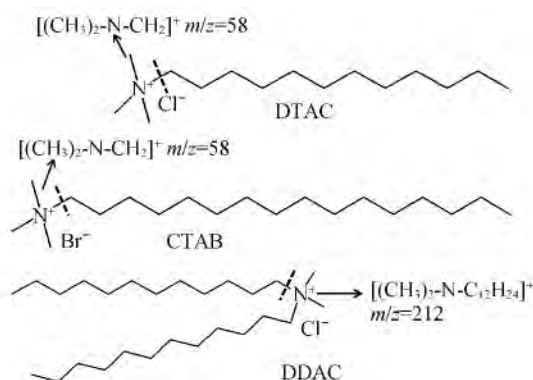


图 1 3 种 QACs 化合物的特征离子

Fig.1 Characteristic ions of three quaternary ammonium compounds (QACs)

DTAC: Dodecyltrimethyl ammonium chloride; CTAB: Cetyltrimethyl ammonium bromide; DDAC: Didodecyl dimethyl ammonium chloride.

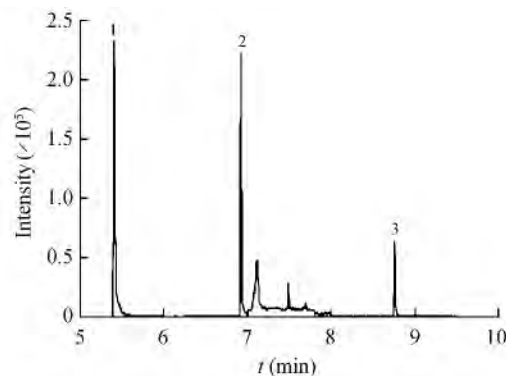


图 2 3 种 QACs 化合物混标(0.5 mg/L)的 GC/MS 图谱

Fig.2 Quantification ion current graph of three QACs in 0.5 mg/L QACs standards

1. DTAC; 2. CTAB; 3. DDAC.

3.2 萃取条件优化

3.2.1 萃取剂的选择 萃取剂的萃取效率与目标化合物及萃取剂的极性等因素密切相关^[10]。考察了极性不同的 3 种常用溶剂:甲醇(极性值为 6.6)、乙腈(极性值为 6.2)、三氯甲烷(极性值为 4.4)^[11]对土壤中目标化合物的萃取效率。结果表明,DTAC,CTAB 和 DDAC 萃取效率顺序依次为甲醇 > 乙腈 >

三氯甲烷(图 3) 其中甲醇对 DTAC, CTAB 及 DDAC 的萃取回收率分别为 92%, 102% 及 105%。QACs 化合物带正电荷, 根据“相似相溶”原理, 在较高极性溶剂中的溶解度更大, 因此极性最大的甲醇萃取效率最高。

3.2.2 萃取剂 pH 值的选择 以甲醇为萃取剂, 以 HCl 调节 pH 值, 考察其对土壤样品中 DTAC, CTAB, DDAC 萃取回收率影响(图 4)。结果表明, pH 3.5 时, 萃取回收率最高, DTAC, CTAB, DDAC 的萃取回收率分别为 96%, 102% 和 105%。土壤颗粒表面带负电, 对带正电荷的 QACs 阳离子化合物有较强的吸附作用。酸化甲醇显著提高了萃取剂中 H^+ 的浓度, H^+ 的竞争吸附有利于 QACs 化合物从土壤颗粒表面解吸; 同时酸化的萃取剂极性显著增加, 从而显著提高了 DTAC, CTAB, DDAC 的萃取回收率。但 pH 值较低时, 随 pH 调节剂进入萃取剂中的水分显著增加, 导致部分 QACs 化合物分配于水相, 使回收率较低。故选择萃取剂 pH 值为 3.5。

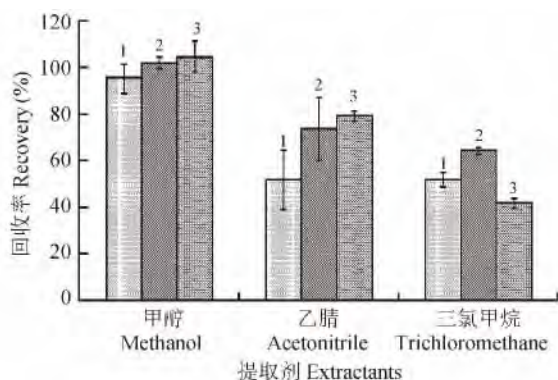


图 3 不同萃取剂对土壤中 3 种 QACs 化合物的回收率
Fig. 3 Recovery of three QACs using various extractants
1. DTAC; 2. CTAB; 3. DDAC.

3.2.3 添加 LAS 的影响 直链烷基苯磺酸(LAS) 是典型的表面活性剂。在萃取过程中添加适量的 LAS 可显著降低阳离子化合物在离心管壁的吸附, 从而提高萃取效率^[9]。考察了萃取剂中添加不同浓度(0~40 mg/L) LAS 对 3 种 QACs 化合物萃取效率的影响。随萃取剂中 LAS 浓度的增加, 3 种 QACs 化合物萃取效率均呈现显著增加趋势(图 5)。当萃取剂中 LAS 浓度为 40 mg/L 时, DTAC、CTAB 和 DDAC 萃取回收率最佳, 在 92%~104% 之间。故萃取剂中 LAS 浓度选择 40 mg/L。

3.2.4 萃取次数的影响 考察了萃取次数(1、2、3 次)对土壤中 3 种 QACs 化合物的萃取效率。结果表明(图 6), 萃取 1 次时, 3 种 QACs 化合物的回收率在 74%~94% 之间; 萃取 2 次时, 3 种目标化合物的回收率提高到 99%~106% 之间, 而萃取 3 次, 回收率并未显著提高。故选择萃取 2 次。

3.2.5 净化条件的选择 考察了中性氧化铝柱和中性硅胶柱(其长度及内径均分别为 4 cm 和 1 cm)对 3 种 QACs 目标化合物的净化效果。结果表明(图 7), 以中性硅胶柱净化 3 种 QACs 目标化合物萃取回收率在 47%~52% 之间, 而以中性氧化铝柱净化的回收率达到 96%~105% 之间。中性氧化铝以显正极性的($Al-O$)基为吸附活性位点, 偏向于保留阴离子化合物而通过阳离子化合物^[12]; 相反地, 中性硅胶以显负极性的($Si-OH$)基为吸附活性位点, 偏向于保留阳离子化合物而通过阴离子化合

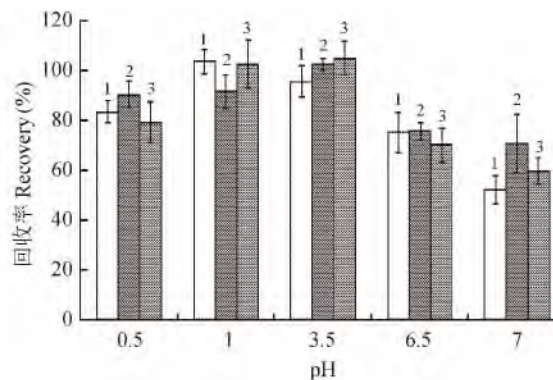


图 4 萃取剂及其 pH 值对土壤中 3 种 QACs 化合物回收率的影响
Fig. 4 Effect of extractant and pH values on recovery of three QACs
1. DTAC; 2. CTAB; 3. DDAC.

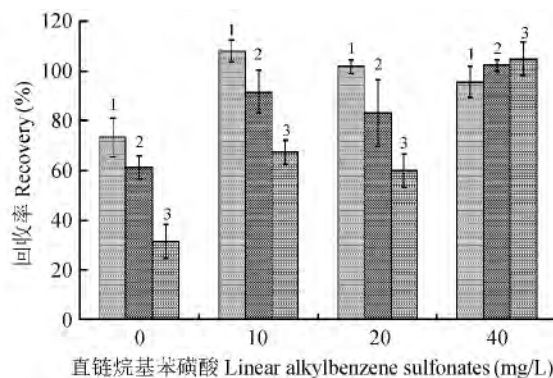


图 5 不同浓度 LAS 下土壤中 3 种 QACs 化合物的回收率
Fig. 5 Effects of concentration of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on recovery of three QACs
1. DTAC; 2. CTAB; 3. DDAC.

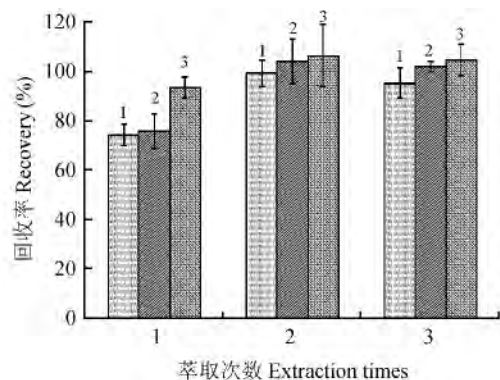


图 6 不同萃取次数对 3 种 QACs 化合物的回收率

Fig. 6 Effects of extraction times on recovery of three QACs

1. DTAC; 2. CTAB; 3. DDAC.

物^[13]。由于 QACs 均为阳离子化合物,故目标化合物易于从中性氧化铝柱洗脱、分离,从而回收率较高。

3.3 标准曲线、检出限和精密度

将空白土壤样品(水稻土)按上述优化的萃取方法进行萃取和净化,以甲醇定容至 1 mL,获得基质溶液。重复此操作 15 次,获得 15 mL 基质溶液。以基质溶液配置 3 种 QACs 化合物系列浓度(0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 mg/L),并检测获得 GC-MS 峰面积。以 QACs 化合物质量浓度(mg/L)为横坐标,以其峰面积为纵坐标,求得线性回归方程。3 种 QACs 化合物在 0.02 ~ 2.0 mg/L 范围内均具有良好线性关系($R^2 > 0.998$)。对 3 种 QACs 化合物不同浓度(0.02, 0.1 和 1.0 mg/L)基质混合标样平行测定 9 次,测定结果的 RSD 在 2.3% ~ 6.5% 之间。以基质稀释液标准曲线上最低出峰时的 3 倍信噪比($S/N=3$)求得 3 种 QACs 目标化合物的检出限(LOD)分别为 1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DTAC)、2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (CTAB)和 4.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DDAC)与已报道的液相色谱/质谱联用法相当(0.2 ~ 1.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[8,9]。可见,本方法检测灵敏度及精密度达到测定环境样品要求,且与前人方法相比,成本明显降低^[8]。

3.4 环境样品分析

以本方法测定南方某矿区尾矿渣及其矿区周边水稻土和赤红壤中 3 种 QACs 化合物的含量(表 1)。结果表明,所有样品中均同时检出 3 种 QACs 化合物,含量在 0.22 ~ 0.36 mg/kg 之间。图 8 为水稻土样品及加标色谱图。3 种目标化合物在不同实际样品中的加标(0.2, 0.5 和 1.0 mg/L)回收率在 76% ~ 113% 之间,相对标准偏差在 1.1% ~ 12.9% 之间,达到分析测定的要求。

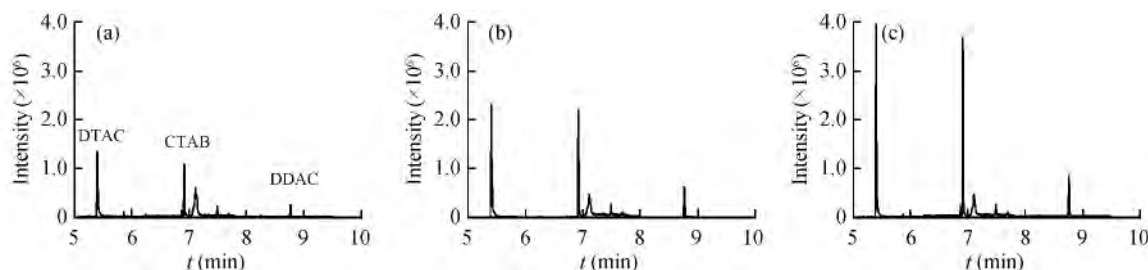


图 8 矿区周边水稻土样品(a), 0.5 mg/L QACs 混合标准(b), 0.5 mg/kg QACs 水稻土加标色谱图(c)

Fig. 8 Chromatograms of (a) paddy soil, (b) 0.5 mg/L QACs mixture standards and (c) paddy soil spiked with 0.5 mg/kg QACs standards

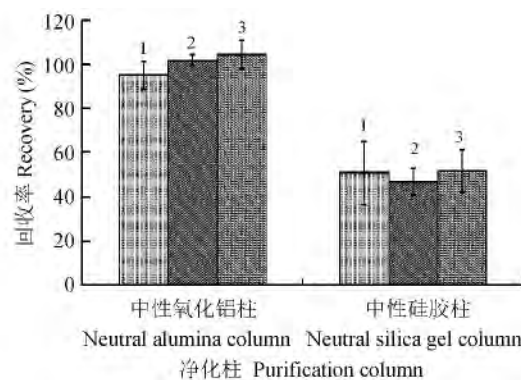


图 7 不同净化柱对土壤中 3 种 QACs 化合物回收率的影响

Fig. 7 Effects of different purification columns on recovery of three QACs

1. DTAC; 2. CTAB; 3. DDAC.

表 1 土壤及尾矿分析

Table 1 Analytical results of ore tailing and soil samples and recovery of standard addition for three QACs

土壤样 Soil sample	加标量 Added (mg/kg)	测定值 Found (mg/kg)			回收率 Recovery (% , n=3)		
		DTAC	CTAB	DDAC	DTAC	CTAB	DDAC
水稻土 Paddy soil	0.0	0.32	0.26	0.24			
	0.2	0.50	0.48	0.43	91.7 ± 9.6	113.8 ± 7.5	99.4 ± 2.5
	0.5	0.79	0.76	0.73	94.9 ± 4.8	100.8 ± 6.2	98.4 ± 3.9
	1.0	1.27	1.28	1.29	95.6 ± 0.7	102.2 ± 2.3	104.9 ± 6.6
赤红壤 Lateritic red soil	0.0	0.21	0.16	0.24			
	0.2	0.37	0.32	0.41	79.5 ± 6.0	80.7 ± 7.2	85.9 ± 10.3
	0.5	0.67	0.66	0.72	81.4 ± 7.9	89.9 ± 8.7	86.6 ± 4.9
	1.0	0.99	0.90	1.13	77.9 ± 6.8	74.4 ± 6.1	89.7 ± 6.1
尾矿 1 Tailing 1	0.0	0.35	0.31	0.28			
	0.2	0.51	0.49	0.45	80.6 ± 12.9	90.1 ± 8.3	87.0 ± 4.5
	0.5	0.77	0.74	0.69	82.7 ± 7.4	85.8 ± 4.9	82.9 ± 4.9
	1.0	1.26	1.15	1.13	90.3 ± 1.6	84.1 ± 3.1	85.5 ± 1.6
尾矿 2 Ore tailing 2	0.0	0.31	0.35	0.31			
	0.2	0.50	0.50	0.31	93.0 ± 7.3	76.3 ± 10.6	81.0 ± 12.4
	0.5	0.73	0.79	0.72	82.2 ± 5.0	88.2 ± 7.7	83.0 ± 3.7
	1.0	1.10	1.23	1.25	78.3 ± 2.9	87.6 ± 2.7	94.6 ± 3.2
尾矿 3 Ore tailing 3	0.0	0.36	0.22	0.22			
	0.2	0.53	0.38	0.39	88.7 ± 10.4	79.0 ± 9.4	72.2 ± 3.3
	0.5	0.83	0.68	0.60	94.5 ± 9.4	90.4 ± 8.8	76.2 ± 6.7
	1.0	1.20	1.07	1.00	83.9 ± 3.7	84.7 ± 4.5	77.9 ± 5.4

References

- ZHANG Yue-Jun, ZHAO Xiao-Lei. *Fine Chem. Icals.*, **2010**, 27(12): 1146 – 1227
张跃军, 赵晓蕾. 精细化工, **2010**, 27(12): 1146 – 1227
- Sarkar B, Megharaj M, Xi Y, Krishnamurti G S R, Naidu R. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 184: 448 – 456
- Jing G, Zhou Z, Zhou J. *Chemosphere*, **2012**, 86: 76 – 82
- Martinez-Carballo E, Sitka A, Gonzalez-Barreiro C, Kreuzinger N, Fuerhacker M, Scharf S, Gans O. *Environmental Pollution*, **2007**, 145: 489 – 496
- LIU Zhuang-Jun, CHEN Wei-Dong, ZHU Feng-Ying, WANG Fu. *Journal of Analytical Science*, **2006**, 22(3): 312 – 314
刘壮峻, 陈卫东, 朱凤英, 王复. 分析科学学报, **2006**, 22(3): 312 – 314
- Ismail Z Z, Tezel M, Pavlostathis S G. *Water Research*, **2010**, 44: 2303 – 2313
- Tezel U, Pierson J A, Pavlostathis S G. *Water Research*, **2006**, 40(6): 3660 – 3668
- Merino F, Rubio S, Pérez-Bendito D. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 998: 143 – 154
- Martinez-Carballo E, Sitka A, Gonzalez-Barreiro C, Kreuzinger N, Fuerhacker M, Scharf S, Gans O. *Environmental Pollution*, **2007**, 146: 543 – 547
- LI Yan-Wen, HUANG Xian-Pei, WU Xiao-Lian, XIANG Lei, ZHAN Xiao-Jing, LI Zi-Jun, WEN Hong-Fei, ZHONG Fang-Long, MO Ce-Hui, HONG Ai-Hua. *Chinese J. Anal. Chem*, **2013**, 41(1): 88 – 92
李彦文, 黄献培, 吴小莲, 向垒, 詹晓静, 李梓君, 温宏飞, 钟方龙, 莫测辉, 洪爱华. 分析化学, **2013**, 41(1): 88 – 92
- ZHANG Feng-Xiu. *Organic Chemistry*, Beijing: Science Press, **2013**: 107 – 202
张凤秀. 有机化学. 北京: 科学出版社, **2013**: 107 – 202
- LI Yong-Xin, ZHANG-Hong, MAO Li-Sha. *Chinese Journal of Chromatography*, **2003**, 21(5): 476 – 479
李永新, 张宏, 毛丽莎. 色谱, **2003**, 21(5): 476 – 479
- Garcia Falcon M S, Gonzalez Amigo S, Lage Yusty M A. *Food Additives and Contaminants*, **1999**, 16(1): 9 – 14

Simultaneous Extraction and Determination of Three Quaternary Ammonium Compounds in Soil by Ultrasonic Extraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry

XIANG Lei^{1,2}, ZHENG Mei-Jie¹, WANG Xiong-Ke¹, LI Yan-Wen^{1,2}, MO Ce-Hui^{*1},
CAI Quan-Ying¹, HUANG Xian-Pei^{1,2}, WU Xiao-Lian^{1,2}, ZHAO Hai-Ming^{1,2}

(Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutions¹, Department of Ecology, Jinan University 510632, China)

Abstract An analytical method was developed for the simultaneous extraction and determination of three quaternary ammonium compounds (QACs) in soil samples using ultrasonic extraction and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). The qualitative and quantitative analysis of the three analytes dodecyltrimethyl ammonium chloride (DTAC), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) and didodecylmethyl ammonium chloride (DDAC) were conducted by application of EI mass spectra and selected ion monitoring (SIM). Characteristic ions of the QACs were m/z 58 (DTAC and CTAB) and m/z 212 (DDAC). To achieve optimum extraction efficiency, several impact factors including types of extractants, pH of extraction, concentration of linear alkylbenzene sulfonates (LAS), extraction times and content of purification column were investigated. Methanol with pH 3.5 and 40 $\mu\text{g/L}$ LAS solution were selected as extractant. Soil sample was extracted by treated methanol each 10 mL for 20 min every time. Extract of the soil sample was purified by neutral alumina column with 4 cm in length and 1 cm in diameter, and then was determined by GC–MS. Good linear relationships of all the three QACs were obtained in the range of 0.02–2.0 mg/L. The limits of determination (LOD, $S/N = 3$) was 1.2–4.5 $\mu\text{g/kg}$. The method was used to analyse real soil samples (paddy soil, lateritic red soil, and ore tailings) collected from a mining district in south China. Results of determination exhibited the concentrations of the three analytes in real soil samples ranged from 0.24 mg/kg to 0.41 mg/kg, and their recoveries ranged from 76% to 113% with relative standard deviations (RSD) of 1.1%–12.9% in three different spiked concentrations of 0.2, 0.5 and 1.0 mg/kg.

Keywords Soil; Ultrasonic extraction; Gas chromatographic mass spectrometry; Quaternary ammonium compounds

(Received 20 March 2014; accepted 10 July 2014)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41071211, 41173101, 41301337)