

顶空—固相微萃取—气相色谱法测定黄瓜中9种有机磷农药

◆叶慧星 陶 昆 曹巧巧 蔡 辉 黄晓欢 王琳佳

(嘉兴职业技术学院 农业与环境学院 浙江嘉兴 314036)

摘要: 该研究建立了顶空固相微萃取—气相色谱法测定黄瓜中9种有机磷农药的分析方法。获得优化的最佳条件为: 搅拌速度500r/min, 萃取时间10min, 萃取温度60℃。9种有机磷农药的平均加标回收率达到89%~112%, 相对标准偏差(RSD)均<10%。

关键词: 顶空; 固相微萃取; 气相色谱; 黄瓜; 有机磷农药

有机磷农药, 是指含磷元素的有机化合物农药。其在农业生产中的广泛使用, 导致在农作物中发生不同程度的残留。有机磷农药与人体发生大剂量或反复接触之后, 会出现一系列中毒症状如出汗、语言失常等, 严重者会出现呼吸麻痹, 甚至导致死亡^[1]。在我国, 黄瓜的种植方式分为大棚种植和露地栽培。在栽培过程中, 广大农户选择性价比高的有机磷农药。长期食用有机磷农药残留的黄瓜会增加患肺癌的几率, 损伤神经系统, 影响人体的正常生殖功能^[2]。而在有机磷农药检测中, 主要的前处理方法有液—液萃取(LLE^[3])、超临界流体萃取(SFE)、固相萃取(SPE)^[4]等。固相微萃取(SPME)是近年发展起来的一种无溶剂快速技术, 具有简便、灵敏和重复性好等优点^[5]。这种技术正在农药残留检测领域中广泛应用。

本实验研究了顶空固相微萃取(HS-SPME)与气相色谱联用, 合并萃取、富集和色谱分析过程一步完成, 建立了一个测定黄瓜中9种有机磷农药的简便、灵敏度较高的方法。这9种选择测定的有机磷农药分别为: 敌敌畏、甲基对硫磷、速灭灵、对硫磷、二嗪磷、乐果、倍硫磷、毒死蜱、杀螟硫磷。此方法显示有较高的准确度和精密度, 为黄瓜中有机磷农药的残留研究提供了一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器

岛津GC2010 PLUS型气相色谱仪, 配火焰光度检测器(FPD)带分流/不分流进样口; Talboys Professional 磁力加热搅拌器(17.8cm陶瓷面板); 聚二甲基硅氧烷(PDMS, 100 μ m)萃取头及手柄(美国Supelco公司); T10高速匀浆机(德国IKA公司)。

1.2 主要试剂与实验用水

质量浓度为0.1mg/mL的9种有机磷农药(敌敌畏、速灭灵、甲基对硫磷、对硫磷、乐果、二嗪磷、毒死蜱、倍硫磷、杀螟硫磷)混合标准品溶液(国家标准总局); 色谱纯甲醇, 氯化钠为分析纯; 实验用水为一级水。

1.3 实验材料

实验用黄瓜购于某地大润发超市。称取去皮黄瓜肉100g, 加100mL水置于高速匀浆机进行匀浆。取样品液2.0mL加入1.0g氯化钠, 用本法进行测定。

1.4 实验方法

1.4.1 色谱条件。色谱柱: SE-30石英毛细管柱(30m \times 0.25mm \times 0.33 μ m); 采用程序升温方式进样分析: 初温150℃, 保持2min后以6℃/min升温至250℃; 进样口温度: 260℃; 载气柱流速为2.0mL/min, 尾吹气流量28mL/min; 进样不分流2min后分流, 分流比为30:1; FPD检测器温度: 280℃。

1.4.2 顶空固相微萃取方法。于12mL安瓿瓶中加入10 μ L有机磷农药混合标准液、2.0mL样品基质溶液, 然后放入3.8cmPTFE涂层磁力搅拌子, 密封安瓿瓶放入70℃水中进行水浴。萃取头经260℃进样口活化5min后, 向下推置针头于瓶内液面上方顶空处, 离样品液面高度为1.0cm, 在磁力搅拌器500r/min条件下萃取10min。萃取完成后, 直接插入进样口随载气进入色谱柱经火焰光度检测器测定。

2 结果与讨论

2.1 萃取头选择。根据有机磷农药强极性的性质, 本实验选取膜厚为85 μ m的PA商用萃取头。

2.2 萃取条件优化

2.2.1 搅拌速率与萃取头在顶空中的高度。取混合标准品10 μ L, 用10mL水稀释作为实验样品。搅拌速度分别为300、400、500、600、7000r/min, 在恒温60℃下萃取10min后, 在GC进样口解吸5min后色谱分析, 从色谱数据分析, 搅拌速度定为

500r/min, 萃取头在顶空中高度为1.0cm处可得到理想的萃取效果。

2.2.2 萃取时间。本实验考察了萃取时间为5、10、15、20min的峰面积变化。出于实验周期及工作效率的考虑, 萃取时间定为10min。

2.2.3 萃取温度。通过水中有机磷农药的萃取来优化顶空固相微萃取的温度。萃取时间定为10min, 分别考察40~70℃萃取温度对萃取效率变化的影响。数据分析得出温度60℃时萃取效果最佳, 故选取萃取温度为60℃。

2.3 方法评价

2.3.1 线性回归分析。分别吸取稀释倍数为2~100倍的有机磷农药混合标准液10 μ L于12mL安瓿瓶中, 加2.0mL黄瓜果肉基质溶液, 按优化条件进行顶空固相微萃取后, 供气相色谱测定。

2.3.2 准确度和精密度试验。取空白样品按优化条件进行加标回收试验, 取高、低两个加标水平, 分别加入10 μ L和20 μ L混合标准溶液, 平行测定5次, 结果列于表1。待测组分平均回收率均在89%~112%之间, 5次平行测定的相对标准偏差RSD小于10%, 相对标准偏差和回收率均满足痕量分析的要求。

表1 加标样品测定结果(n=5)

组分	高添加水平(20 μ g \cdot kg ⁻¹)		低添加水平(10 μ g \cdot kg ⁻¹)	
	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)
敌敌畏	94.2	3.40	89.4	8.65
甲基对硫磷	91.7	4.76	99.8	4.32
速灭灵	90.7	7.43	97.7	4.90
对硫磷	111.2	7.56	94.2	2.47
乐果	95.0	4.08	94.9	7.09
倍硫磷	109.3	8.90	96.7	6.93
毒死蜱	99.0	8.02	89.7	5.76
杀螟硫磷	101.5	5.59	93.2	5.23
二嗪磷	98.4	8.87	92.9	7.22

3 结束语

固相微萃取将传统的液—液萃取的繁琐操作优化为一步完成萃取、富集和色谱进样, 是一种简便快速、无溶剂消耗的萃取浓缩技术, 其精密度和准确度均能满足测定要求, 可用于测定黄瓜中的有机磷农药组分。

参考文献:

- [1] 刘小琼, 王晓媛, 李庆聪, 戴余波, 李金涛. 有机磷类农药残留检测技术研究[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(01): 17-19, 30.
- [2] 马昕. 农药残留检测研究进展[J]. 青海农林科技, 2018(03): 56-59.
- [3] 丁明, 钟冬莲, 汤富彬, 等. 固相萃取/液质联用测定竹笋中丁烯氟虫腈农药残留研究[J]. 分析测试学报, 2013, 32(3): 372-376.
- [4] 董春洲, 王文芳. 顶空固相微萃取气相色谱法测定马铃薯中有机氯农药[J]. 中华预防医学杂志, 2006, 40(5): 364-367.
- [5] 董春洲, 王文芳. 顶空固相微萃取气相色谱法测定萝卜中有机氯农药及类似物[J]. 化学分析计量, 2007, 16(2): 17-19.

基金项目: 2017年浙江省大学生科技创新项目, 编号2017R471010。

作者简介: 叶慧星, 女, 1998年4月, 研究方向为食品安全与检测。

通讯作者: 陶昆, 女, 1978年1月, 硕士, 高级实验师, 研究方向为食品安全与检测。