

快速溶剂萃取 - 气相色谱法测定黑芝麻中多种有机磷农药

游辉¹ 于辉² 武彦文^{1*} 祖文川¹ 刘聪¹ 杨寅¹ 陈舜琮¹

(¹北京市理化分析测试中心国产科学仪器应用示范中心 北京 100089; ²北京吉天仪器有限公司 北京 100016)

摘要 建立了黑芝麻中5种有机磷农药残留的快速分析方法。以乙腈作为溶剂,采用快速溶剂萃取仪萃取,净化后气相色谱检测。结果:提取温度80℃,提取压力10 MPa,加热5 min,静态提取5 min,循环2次,可对样品中5种有机磷农药进行有效提取。5种有机磷农药的检测限为0.021 mg/kg(乐果)~0.038 mg/kg(甲基对硫磷)。当试样中有机磷农药的添加浓度分别为0.05和0.1 mg/kg时,回收率为88.2%~104.5%。方法的最低检测限和添加回收率均符合农药残留分析的要求。

关键词 快速溶剂萃取;有机磷农药;气相色谱;

中图分类号 O657

Determination of Organophosphorus Pesticide in Black Sesame by Accelerated Solvent Extraction-Gas Chromatography

You Hui, Yu Hui, Wu Yanwen, Zu Wenchuan, Liu Cong, Yang Yin, Chen Shuncong

(¹ Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Application & Demonstration Center for Homegrown Scientific Instruments, Beijing, 100089, China; ² Beijing Titan Instruments Co., Ltd, Beijing, 100016)

Abstract A rapid method has been developed to determine several residues of organophosphorus pesticide in black sesame. The samples were extracted with acetonitrile by accelerated solvent extraction, and determined by gas chromatography after purification. The optimized extracting condition was under the temperature 80°C and the pressure was 10 MPa, 5 min static extraction, heating 5 min and cycling 2 times. The limits of detection (LODs) ranged from 0.021 mg/kg (dimethoate)~0.038 mg/kg (Methyl parathion). The recoveries ranged from 88.2% to 104.5% in blank samples spiked with 0.05 and 0.1 mg/kg of 5 organophosphorus pesticides. The LOQs and the recoveries of the method can satisfy the requirement of pesticide residue analysis.

Key words Organophosphorus pesticide; Accelerated solvent extraction (ASE); Gas chromatography (GC)

有机磷杀虫剂(OPPs)具有广谱、高效、残留毒期短等特点,主要应用于水果、蔬菜、棉花和粮食作物,由于其毒性高、使用广泛,其污染也日益严重。因此,世界各国都提高了食品中有关农药的残留限量标准^[1-3]。目前,有机磷农药残留的检测主要采用气相色谱法,食品中有机磷农药分析的前处理方法主要有液-液萃取(LLE)、超临界流体萃取(SFE)、固相萃取(SPE)等^[4-6]。需要使用大量有机溶剂,步骤繁琐、耗时过长。

快速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE),是一种在高温高压下萃取样品中有机组分的新方法,它通过维持体系的高压状态,使溶剂在高温下不发生汽化,克服了普通萃取法萃取时提取温度的限制。通过仪器和程序控制,样品的提取和分离都可以自动完成,从而缩短样品的提取时间,提高提取效率^[7-8]。加速溶剂萃取技术具有溶剂用量少、提取时间短和高度自动化的优点,已被美国EPA收录

为处理固体样品的标准方法之一,并已应用于土壤、食品、药物等样品中残留物的提取^[9-10]。但由于在高温高压下萃取,许多提取物质对后续的测定产生干扰,通常需要额外的净化步骤去除干扰。本文建立一种快速溶剂萃取法提取,采用气相色谱法测定黑芝麻中有机磷农药残留的方法。此法提取简便,效率高,检测限和回收率能满足定量测定的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

APLE-2000快速溶剂萃取仪(北京吉天仪器有限公司),GC-4000A型气相色谱仪(北京东西分析仪器有限公司)。

5种有机磷农药标准样品:乐果、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、敌敌畏(国家环保总局标准样品研究所),石英砂,乙腈,佛罗里硅土,石油醚、乙酸乙酯、

收稿日期:2010-02-22

基金资助:北京市自然科学基金资助项目(7102021);科技部创新方法工作专项资助项目(2008IM041400,2009IM033200)

作者简介:游辉,男,硕士,研究方向为仪器分析方法研究

通讯作者:武彦文,女,副研究员,研究方向是中药与食品的分析方法研究

无水硫酸钠(优级纯),黑芝麻样品(市售)。

1.2 样品处理

1.2.1 样品提取

快速溶剂萃取法提取,称取 5.0 g 黑芝麻样品与硅藻土混合研磨(1 : 1, w/w),装入 33 mL 萃取池,空隙用石英砂填满,开始萃取。萃取条件:溶剂为乙腈,温度 80 °C,压力 10 MPa,加热 5 min,静态提取 5 min,循环 2 次,用乙腈快速冲洗样品,氮气吹扫收集全部提取液。提取结束后,转入浓缩瓶中,在水浴 40 °C 的旋转蒸发仪中浓缩至干,取下后再加入 5 mL 乙腈,浓缩至 1 mL。

1.2.2 净化与浓缩

净化柱的制备:在规格为 10 × 200 mm 的玻璃层析柱中装入约 1 cm 高的无水硫酸钠,然后装入 5 g 润湿的弗罗里硅土,最后再装入约 1 cm 高的无水硫酸钠。

净化与浓缩:首先加入约 20 mL 石油醚对净化柱进行淋洗,并保证柱表面留有少量液体。然后将 1.2.1 的样品浓缩液加入净化柱,接着小心加入 100 mL 石油醚和乙酸乙酯(95 : 5)的洗脱液洗脱净化柱,收集洗脱液于蒸馏瓶中,浓缩近干,最后定容至 1 mL,供气相色谱分析。

1.3 色谱分离条件

色谱柱:HP-5MS (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm) 石英毛细管柱;NPD 检测器;载气:氮气;进样口温度:200 °C;检测器温度:340 °C;柱温采用程序升温:初始温度 60 °C,以 20 °C/min 程序升温至 180 °C,持续 4 min,再以 35 °C/min 升温至 200 °C,保持 1.14 min;采用不分流进样,进样量为 1 μL,分流阀打开时间 0.75 min。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的选择

2.1.1 提取溶剂的选择

丙酮和乙腈都具有极性大、穿透力强的特点,对有机磷农药的提取效果比较好。但黑芝麻样品脂肪含量比较高,丙酮容易将大量脂肪提取出来,不利于提取液的浓缩和净化,用乙腈为提取溶剂,提取液中脂肪的含量较少,因此本方法选用乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 萃取温度的选择

萃取时提高温度即增加了溶剂进入样品基体的

扩散,降低溶剂与样品基体之间的表面张力,从而使溶剂溶解待测物的容量增加,也就使得萃取量增加。本文在 60 °C、80 °C、100 °C 下分别提取样品中农药残留,结果表明:萃取温度在 80 °C 下可以提取完全,而温度再高萃取效率没有明显提高。

2.1.3 萃取时间和次数

增加静态萃取时间给扩散带来更长的时间,可提高萃取效率。而采用多次循环比一次循环的效果好。实验结果表明静态萃取时间 5 min,循环 2 次可达到较理想的萃取效果。

根据上述研究表明:利用 ASE 提取黑芝麻中的有机磷农药残留,萃取条件对萃取效率有较大影响。其中,影响萃取效率较大的是溶剂的选择,其次是静态萃取时间和次数以及温度的选择,压力对萃取效率的影响较小。

2.2 线性关系、范围和检出限

将有机磷农药标准溶液配制成组分浓度为 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6 和 1.0 mg/L 的混合标准溶液在 1.3 色谱条件下进样分析,得到有机磷农药的进样浓度与 GC-NPD 的响应线性关系和线性回归方程(见表 1)。

表 1 5 种有机磷农药的标准曲线

农药名称	线性方程	相关系数
敌敌畏Dichlorvos	$y = 0.0003x + 0.0076$	0.9990
乐果Dimethoate	$y = 0.0003x + 0.0112$	0.9992
甲基对硫磷Methyl parathion	$y = 0.0003x + 0.0065$	0.9987
马拉硫磷Malathion	$y = 0.0002x + 0.0073$	0.9990
对硫磷Parathion	$y = 0.0002x + 0.0038$	0.9989

以 3 倍信噪比计算仪器的检测限,计算出敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷的检出限分别为 0.034 mg/kg, 0.021 mg/kg, 0.035 mg/kg, 0.038 mg/kg, 0.030 mg/kg。能满足定量分析的要求。

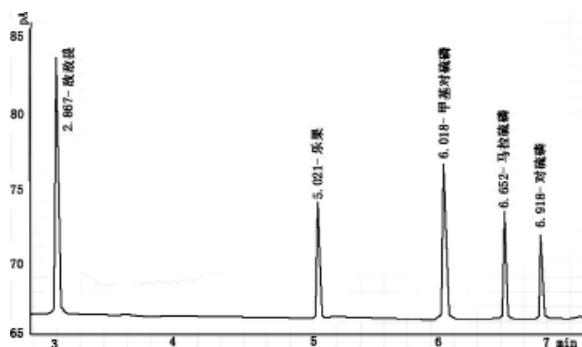


图 1 5 种有机磷农药标准品的气相色谱图
(5 种农药的浓度均为 0.05 mg/kg)

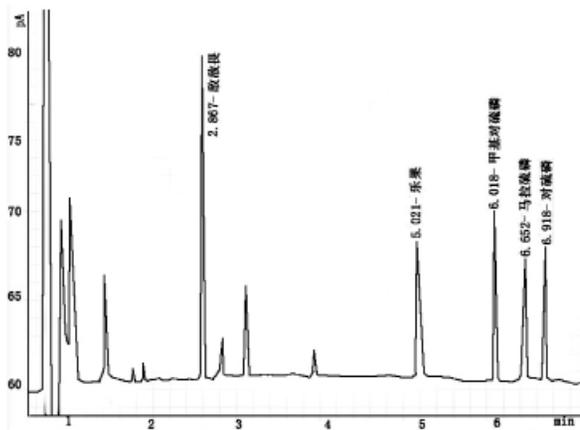


图2 样品中添加5种有机磷农药的气相色谱图
(5种农药的浓度均为0.05 mg/kg)

2.3 加标回收率与精密度

称取黑芝麻样品,分别加入浓度为0.05 mg/kg, 0.1 mg/kg两个水平的有机磷农药混合标准溶液,平衡24 h后,按上述前处理和检测方法测定有机磷农药的添加回收率,每个添加浓度重复6次,结果见表2。回收率为88.2%~104.5%,6次平行检测结果的相对标准偏差(RSD)最小为3.2%,最大为7.1%。实验表明,在所选用的仪器条件下,同一试样的重现性较好,不同添加水平的有机磷农药回收率有一定的差异;随着添加浓度水平的提高,回收率有上升的趋势。

表2 有机磷农药在空白黑芝麻样品中的加标回收率 (n=6)

标准物质	0.05 mg/kg		0.1 mg/kg	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
敌敌畏Dichlorvos	90.6	4.8	95.3	5.1
乐果Dimethoate	88.2	6.5	90.3	5.6
甲基对硫磷Methyl parathion	95.5	7.1	100.5	5.2
马拉硫磷Malathion	89.6	5.3	98.5	3.2
对硫磷Parathion	102.0	3.2	104.5	5.8

3 结论

本实验建立的黑芝麻中多种有机磷农药残留分析方法,采用全自动ASE提取手段,简化了实验步骤,基本上实现了样品前处理的自动化,从而提高了工作效率,简化了操作程序,降低了杂质干扰;同时减少了有机溶剂的使用量,减轻了实验废弃物对环境的压力;并且使气相色谱的测定结果更为准确可靠、灵敏度也更好,适合同类样品的高通量检测。

参考文献

- [1] 仲维科,郝骥,樊耀波等. 食品农药残留分析进展[J]. 分析化学,2000,28(7): 904-910
- [2] 傅可文. 农业环境中的化学污染[M]. 北京: 农业出版社,1985: 207
- [3] 中华人民共和国农业行业标准. 无公害食品大豆[S]. NY/5310-2005. 北京: 中国农业出版社,2005.1-8
- [4] 崔艳红,巨天珍,曹军,等. 加速溶剂提取法测定蔬菜中的多环芳烃和有机氯化物[J]. 农业环境科学学报,2003,22(3): 364-367
- [5] 杨云,张卓珉,李攻科. 微波辅助萃取/气相色谱-质谱联用分析蔬菜中的有机磷农药[J]. 色谱,2002, 20(5): 390-393
- [6] Majors R E. An overview of sample preparation methods for solids[J]. LC-GC, 1999, 17(6): S8-S13
- [7] 胡小宁,王承霞. 果蔬中有机磷和氨基甲酸酯类农药的快速检测[J]. 农药,2007, 46(5): 326-327
- [8] 张宁,安徽. 果蔬中有机磷农药残留快速检测方法研究[J]. 农业科学,2005,33(8): 1471-1472
- [9] 杨柳,王贵禧,樊金拴等. SPME-GC联用在鸭梨有机磷农药残留测定中的应用[J]. 西北林学院学报,2006,21(6):170-173
- [10] 李元平,王大宁,唐英章. 食品中农用化学品残留检测方法[M]. 北京: 国家质检总局食品安全局、中国检验检疫科学研究院, 2006.483-496