

固相萃取-毛细管气相色谱法测定小白杏中拟除虫菊酯类农药多残留

庞新安^{1,2}, 晋玉霞^{1,2}, 刘文杰^{1,2}, 马玲^{1,2}, 张利莉^{1,2}

(1. 新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护利用重点实验室, 新疆 阿拉尔 843300)

(2. 塔里木大学生物技术研究开发中心, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要: 应用固相萃取技术和毛细管气相色谱法, 并采取程序升温模式和不分流进样方式在 μ -ECD检测器上同时测定小白杏样品中四种拟除虫菊酯类农药多残留组分。测定结果表明: 四种拟除虫菊酯类农药分离效果较好, 其线性范围较宽, 并在此浓度范围内与峰面积呈良好的线性关系; 同时方法的最小检测限低于 $0.6 \mu\text{g/L}$ ($0.214\sim 0.594 \mu\text{g/L}$), 相对标准偏差均小于10% (2.48%~8.05%), 其加标回收率在76.46%~102.96%之间。因此, 本研究建立的方法简便、快速、经济, 具有良好的灵敏度、精密度和准确度, 可以满足小白杏样品中拟除虫菊酯类农药多残留检测要求, 同时对其他果品中拟除虫菊酯类农药多残留分析具有一定的参考价值。

关键词: 固相萃取; 毛细管气相色谱; 小白杏; 拟除虫菊酯; 农药多残留

中图分类号: TS207.5*3; 文献标识码: A; 文章篇号: 1673-9078(2007)04-0079-04

Determination of Pyrethroid Pesticide Residues in Small White Almond by Capillary Gas Chromatography and Solid Phase Extraction

PANG Xin-an^{1,2}, JIN Yu-xia^{1,2}, LIU Wen-jie^{1,2}, MA Ling^{1,2}, ZHANG Li-li^{1,2}

(1. Xinjiang Production & Construction Corps Key Laboratory of Protection and Utilization of Biological Resources in Tarim Basin, Alar 843300, China) (2. Tarim University Biological Technology Research & Development Center, Alar 843300, China)

Abstract: Solid phase extraction and capillary gas chromatography were applied to the determination of four pyrethroid pesticide residues in small white almond samples. The results showed that four kinds of pyrethroid pesticides were separated from each other, and the liner range of standard curve was broad. The minimum detection limit, the relative standard deviation, and the recovery rates of the method were lower than $0.6 \mu\text{g/L}$ ($0.214 \mu\text{g/L}\sim 0.594 \mu\text{g/L}$), less than 10% (2.48%~8.05%), and between 76.46%~102.96%, respectively. The method was simple, rapid, economical and had high sensitivity, accuracy and precision. It was suitable for the determination of pyrethroid pesticide residues in small white almond samples as well as in other fruits.

Keywords: solid phase extraction; capillary gas chromatography; small white almond; pyrethroids; multi-pesticide residues

拟除虫菊酯(Pyrethroids)是一类具有广谱、高效、低毒和生物降解等特性的合成杀虫剂^[1], 是近年来较广泛应用的农药, 但由于其抗性与环境安全性等问题而被列为多种农产品农药残留重点检测对象^[2]。目前, 拟除虫菊酯类农药残留检测多用气相色谱法和高效液相色谱法^[3,4], 但测定步骤非常繁琐, 样品前处理较为复杂而不能满足大批量样品多组分快速测定要求^[5]。

固相萃取(SPE)是根据液相色谱分离、解析、浓缩等原理, 使样品溶液混合物通过固定相后, 样品中待测组分则保留在固定相中, 再利用洗脱液洗脱或加热解吸附, 达到分离待测化合物的目的^[6]; 该方法简便, 能在短时间内处理大量样品, 且能有效去除样品中杂质的干扰, 是公认的用于液体样品浓缩、富集最为有效的前处理技术之一^[7]。本文采用固相萃取技术并结合毛细管气相色谱法, 建立了一种结果准确、回收稳定、样品处理简便净化效果好的小白杏中四种拟除虫菊酯类农药多残留气相色谱检测方法。

1 实验部分

收稿日期: 2006-10-15

基金项目: 新疆生产建设兵团博士基金资助项目(2004)

作者简介: 庞新安, 讲师, 硕士, 研究方向为现代仪器分析与农产品品质检测

通讯作者: 张利莉教授

1.1 仪器与试剂

Agilent-6890N气相色谱仪, 配 μ -ECD检测器, 配色谱工作站(美国Agilent公司); 组织捣碎机(江苏省江阴科研器械厂), 匀浆机(IKA-WERKE公司), 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司)。

丙酮(AR), 石油醚(AR), 氯化钠(AR); 无水硫酸钠(AR): 550 °C烘4 h, 放入干燥器内冷却后密封保存备用; 弗罗里硅土: 60~100目, 620 °C灼烧4 h, 放入干燥器内冷却后密封保存备用, 用时加5%水减活。

农药标准品: 三氟氯氰菊酯(纯度>98.0%), 氯氰菊酯(纯度>91.0%), 氰戊菊酯(纯度>99.5%), 溴氰菊酯(纯度>99.0%), 以上标准品均购自美国。

1.2 色谱条件

色谱柱: DB-1701 弹性石英毛细柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 柱室温度(程序升温模式): 起始温度130 °C, 保持0.5 min, 以35 °C/min升至200 °C, 保持1 min, 以15 °C/min升至260 °C, 保持25 min; 进样口温度: 260 °C; 检测器温度: 280 °C; 载气: 氮气(99.999%), 流速2.0 ml/min, 恒流; 尾吹: 氮气(99.999%), 流速25.0 ml/min; 进样量: 1.0 μ L, 采用不分流进样方式。

1.3 实验方法

1.3.1 样品提取

称取20.0 g已粉碎混匀的小白杏试样于125 mL广口瓶中, 加入60.0 mL丙酮, 匀浆10min, 过滤到250 mL的分液漏斗中, 用少量丙酮洗涤广口瓶及滤纸数次, 加入100.0 mL 10%氯化钠溶液, 振荡摇匀, 用

20.0 mL, 20.0 mL, 20.0 mL石油醚萃取三次, 合并提取液, 过无水硫酸钠层, 于旋转蒸发仪浓缩近干备用待净化。

1.3.2 样品净化

先用5.0 mL石油醚-丙酮混合液(9:1, V/V)活化Florisil固相萃取小柱, 再使用石油醚洗涤浓缩瓶数次, 并将洗涤液加到已活化好的固相萃取小柱上, 调节流速使其逐滴流下, 用石油醚-丙酮混合液(9:1, V/V)淋洗小柱, 收集洗脱液共15.0 mL, 于旋转蒸发仪浓缩近干, 用少量石油醚多次溶解洗涤, 定容到2.0 mL, 供气相色谱分析。

1.3.3 样品测试

在上述操作条件下, 待仪器基线稳定后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进样, 并采用外标法与标准组分比较定量。

2 结果与分析

2.1 色谱条件

在多组分农药残留测定中, 其气相色谱条件十分重要, 本文采取程序升温模式(起始温度130 °C, 保持0.5 min, 以35 °C/min升至200 °C, 保持1min, 以15 °C/min升至260 °C, 保持25 min)和不分流进样方式进行四种拟除虫菊酯农药多组分测定, 其结果见图1。

图1测定结果表明, 四种拟除虫菊酯类农药在此色谱条件下分离效果好, 分析时间短, 具有较好的分析质量, 因此适合进行多组分检测。

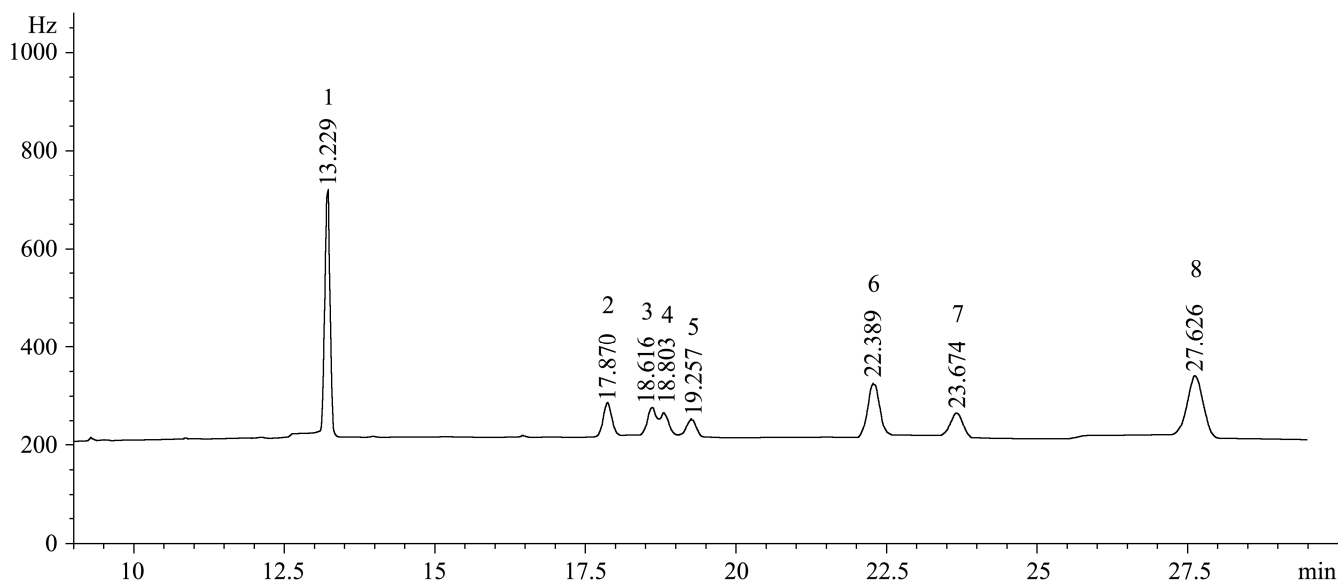


图1 四种拟除虫菊酯类农药标准色谱图

Fig.1 Standard chromatograms for four pyrethroids

1-三氟氯氰菊酯; 2-5-氯氰菊酯; 6~7-氰戊菊酯; 8-溴氰菊酯

2.2 标准曲线

先将含四种拟除虫菊酯类农药标准储备液配制成浓度为 0.008 μg/mL、0.02 μg/mL、0.05 μg/mL、0.08 μg/mL、0.1 μg/mL、0.5 μg/mL、1.0 μg/mL 的混合标准溶液系列;待仪器基线稳定后,运用上述分析条件,各取 1.0 μL 注入气相色谱仪内,测量峰面积与保留时间;以浓度(C)为横坐标(x)、峰面积(A)为纵坐标(Y)绘制标准曲线,并利用峰面积与浓度进行线性回归。四种拟除虫菊酯类农药标准品回归方程及其相关系数见表 1。结果表明,四种拟除虫菊酯类农药线性关系良好(0.008 μg/mL~1.0 μg/mL),其相关系数为 0.9969~0.9998,可以作为定量分析依据。

表 1 四种拟除虫菊酯类农药标准曲线回归方程

Table 1 Regression equation of standard curve for four pyrethroids

化合物	回归方程	相关系数
三氟氯氰菊酯	Y=90451.6830x-365.3807	0.9998
氯氰菊酯	Y=53839.3758x-446.1602	0.9997
氰戊菊酯	Y=41166.5356x-912.2711	0.9969
溴氰菊酯	Y=98970.0781x-3279.1567	0.9993

注:浓度范围为 0.008~1.0 μg/mL

2.3 精密度与检测限

按照上述色谱操作条件对浓度为 0.1 μg/mL 拟除虫菊酯混合标准溶液平行测定五次以进行精密度试验,计算相对标准偏差;同时配置一系列低浓度的拟除虫菊酯单项标准溶液在选定色谱条件下进样,以三倍噪声(S/N=3)计算最小检测限。四种拟除虫菊酯类农药

标准品相对标准偏差与最小检测限测定结果见表 2。

表 2 四种拟除虫菊酯类农药相对标准偏差与最小检测限

Table 2 Relative standard deviation (RSD) and Minimum detection limit (MDL) for four pyrethroids

化合物	相对标准偏差 (RSD, %) (n=5)	最小检测限 (MDL, μg/L) (S/N=3)
三氟氯氰菊酯	2.48	0.214
氯氰菊酯	5.24	0.299
氰戊菊酯	5.20	0.350
溴氰菊酯	8.05	0.594

表 2 结果表明,四种拟除虫菊酯类农药相对标准偏差均小于 10%,表明分析仪器具有较好的精密度,同时最小检测限低于 0.6 μg/L,符合国家标准要求。

2.4 加标回收率

测定方法准确度可用全过程标准添加回收率来衡量,先取小白杏样品测出四种拟除虫菊酯类农药残留量的本底值,然后加入适量农药标准品,测定其加标回收率,即回收率试验是在小白杏样品中分别添加 0.1 μg/mL、0.05 μg/mL 的含四种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液,按上述方法进行处理和测定,计算回收率。小白杏空白样品色谱图和加标样品色谱图见图 2、图 3,其加标回收率见表 3,测定结果表明,四种拟除虫菊酯类农药加标回收率在 76.46%~102.96%之间,均满足定量分析要求,并且大剂量的加标回收率好于小剂量的加标回收率。

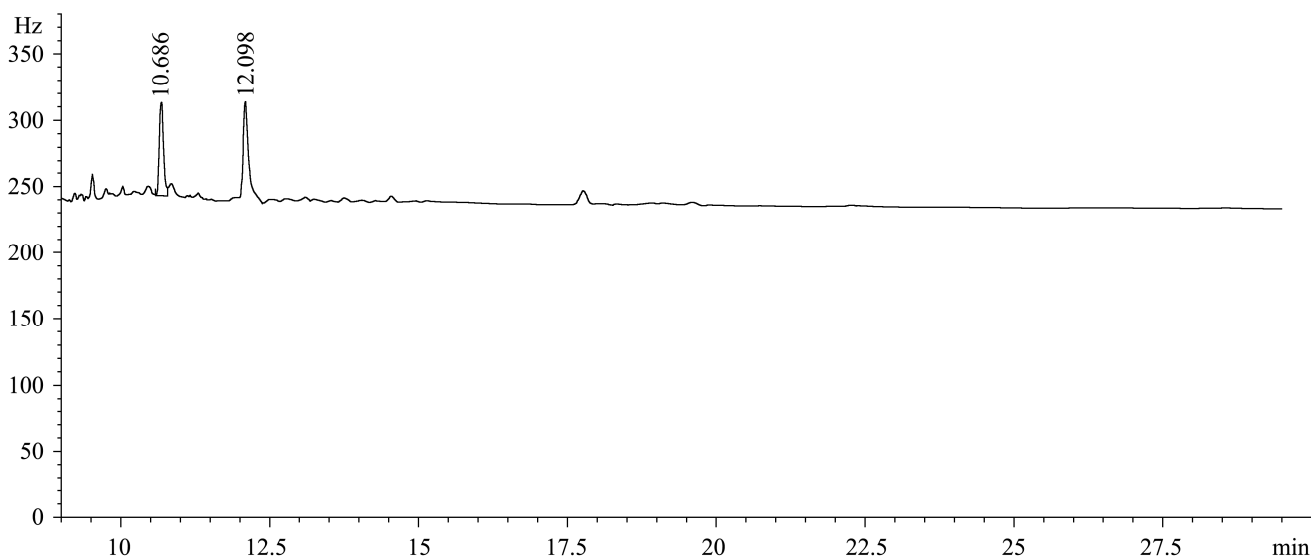


图 2 小白杏空白样品色谱图

Fig.2 Chromatograms for no-pyrethroids in small white almond samples

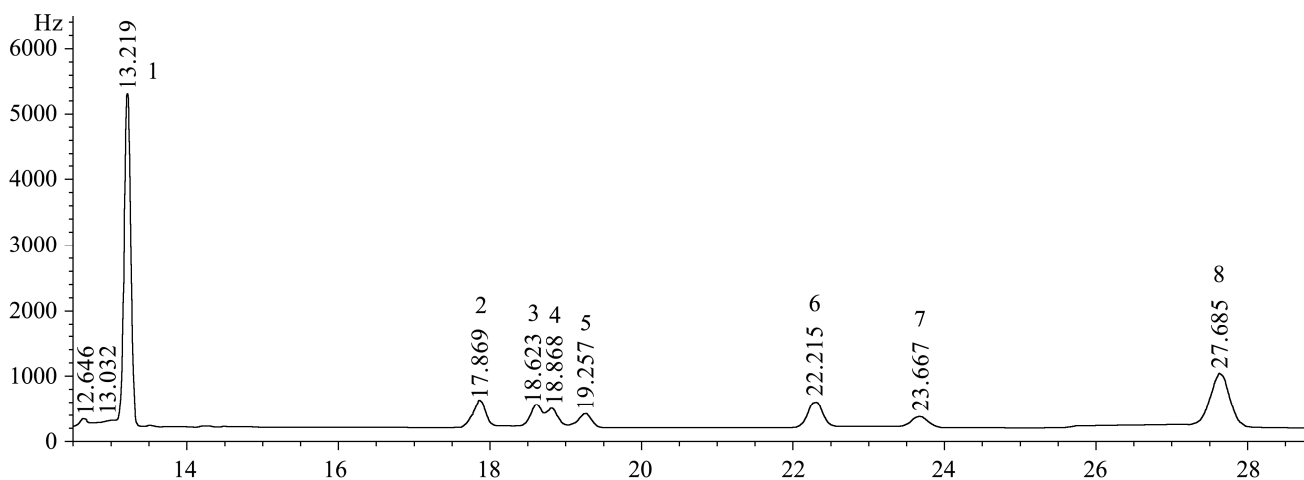


图3 小白杏加标样品色谱图

Fig.3 Chromatograms for four pyrethroids in small white almond samples

1-三氟氯氰菊酯; 2-5 氯氰菊酯; 6, 7-氰戊菊酯; 8-溴氰菊酯

表3 四种拟除虫菊酯类农药在小白杏样品中加标回收率

Table 3 Recovery rate for four pyrethroids in small white almond samples

化合物	本底值 ($\mu\text{g/mL}$)	添加量 ($\mu\text{g/mL}$)	实测值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)
三氟氯氰菊酯	未检出	0.1	0.10090	100.90
	未检出	0.05	0.04315	86.30
氯氰菊酯	未检出	0.1	0.10296	102.96
	未检出	0.05	0.05008	100.16
氰戊菊酯	未检出	0.1	0.10024	100.24
	未检出	0.05	0.04780	95.60
溴氰菊酯	未检出	0.1	0.08790	87.90
	未检出	0.05	0.03823	76.46

3 结论

采用固相萃取技术并结合毛细管气相色谱法在 $\mu\text{-ECD}$ 检测器上同时测定小白杏样品中四种拟除虫菊酯类农药多残留组分。方法线性范围较宽, 最小检测限符合国家标准要求, 相对标准偏差均小于10%, 其加标回收率在76.46%~102.96%之间。本研究所建立的方法简便、快速、经济, 具有良好的灵敏度、精密度和准确度, 可以满足小白杏样品中拟除虫菊酯类农

药多残留检测要求, 同时对其他果品中拟除虫菊酯类农药多残留分析具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] 陈剑刚, 朱克先, 张亦庸, 范晓军, 谭爱军. 固相萃取-气相色谱-质谱联用测定水体中拟除虫菊酯残留. 现代预防医学, 2005, 32(6): 648-650.
- [2] 张存政, 徐金男, 骆爱兰, 刘贤进. 菊酯类农药在梨中的多残留测定方法研究. 现代农药, 2004, 3(4): 16-18.
- [3] Chen Z M, Yan Y H. Chromatographic methods for the determination of pyrethrin and pyrethroid pesticide residues in crops, foods and environmental samples. Chromatogr. A, 1996, 754: 367-395.
- [4] 李云春, 易军, 弓振斌, 张水坝, 郑文慧. 反相高效液相色谱法测定茶叶中氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留. 厦门大学学报(自然科学版), 2003, 42(1): 78-82.
- [5] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册(第1卷). 北京: 中国农业科技出版社, 1995.
- [6] 骆爱兰, 余向阳, 等. 拟除虫菊酯类农药残留分析研究进展. 江苏农业学报, 2004, 20(2): 120-125
- [7] 王立, 汪正范, 牟世芬, 丁晓静. 色谱分析样品处理. 北京: 化学工业出版社, 2001, 84-97