

采用 Fotector 全自动固相萃取仪分析蔬菜中 29 种有机氯及拟除虫菊酯类农药

摘要: 本方法参照 NY/T 761-2008 用乙腈提取试样中的有机氯及拟除虫菊酯类农药, 加入氯化钠使提取液中乙腈与水盐析分离, 取乙腈层浓缩后用正己烷溶解, 应用 Reeko Fotector Plus 全自动固相萃取系统, 使用佛罗里硅土柱分离、净化, 淋洗液经浓缩后, 使用 GC/MS-SIM 检测; 当加标浓度为 0.5mg/kg 时, 29 种农药平均回收在 82%~106%之间, Rsd 小于 18.6%, 符合检测要求。

关键词: 有机氯 拟除虫菊酯 Fotector 固相萃取系统 GC/MS

1. 试剂、仪器及其器材

1.1 试剂

1.1.1 29 种农药标准品, 用正己烷稀释至 5 μ g/mL, -20 $^{\circ}$ C 保存;

表 1.1 30 中农药标准品

名称	英文	化学式	分子量	名称	英文	化学式	分子量
p,p'-DDD	p, p'-DDD	C14H10Cl4	318	氯菊酯	Permethrin	C21H20Cl2O3	390
p'p-DDT	p' p-DDT	C14H9Cl5	352	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	C22H18Cl2FNO3	433
p,p'-DDE	p, p'-DDE	C14H8Cl4	316	氟胺氰菊酯	Tau-fluvalinate	C26H22ClF3N2O3	502
o'p-DDT	o' p-DDT	C14H9Cl5	352	胺菊酯	Tetramethrin	C19H25NO4	331
α -六六六	alpha-HCH	C6H6Cl6	288	甲氰菊酯	Fenpropathrin	C22H23NO3	349
β -六六六	BETA-HCH	C6H6Cl6	288	氰戊菊酯	Phenvalerate	C25H22ClNO3	419
δ -六六六	π -Lindane	C6H6Cl6	288	溴氰菊酯	Deltamethrin	C22H19Br2NO3	503
γ -六六六	Lindane	C6H6Cl6	288	氯氰菊酯	Cypermethrin	C22H19Cl2NO3	415
狄氏剂	Dieldrin	C12H8Cl6O	378	阿特拉津	Atrazine	C8H14ClN5	215
七氯	Heptachlor	C10H5Cl7	370	异菌脲	Iprodione	C13H13Cl2N3O3	329
艾氏剂	ALDRIN	C12H8Cl6	362	乙烯菌核利	VINCLAZOLIN	C12H9Cl2NO3	285
异狄氏剂	ENDRIN	C12H8Cl6O	378	三唑酮	Triadimefon	C14H16ClN3O2	293
α -硫丹	Endosulfan I	C9H6Cl6O3S	404	腐霉利	Procymidone	C13H11Cl2NO2	283
β -硫丹	Endosulfan II	C9H6Cl6O3S	404	丁草胺	Machette	C17H26ClNO2	311
六氯苯	Benzene, hexachloro-	C6Cl6	282				

1.1.2 乙腈(色谱纯, TEDIA)

1.1.3 丙酮(色谱纯, TEDIA)

1.1.4 正己烷(色谱纯, TEDIA)

1.1.5 丙酮+正己烷=10+90

1.1.6 氯化钠(分析纯, 140 $^{\circ}$ C, 烘烤 4 小时)

1.2 仪器及耗材

- 1.2.1 佛罗里硅土固相萃取小柱 (Florisol), 1000mg/6mL
- 1.2.2 Reeko Fotector Plus 自动固相萃取仪
- 1.2.3 氮气吹干装置
- 1.2.4 GC/MS Agilent 7890A-5975C EI 源

2. 实验方法

2.1 样品制备: 取 500g 莴苣, 选取可食部分将其切碎, 用粉碎机粉碎, 称取 25g, 加入适量的标准品。

表 2-1 样品信息

样品	S1	S2	S3	S4	S5
基底	莴苣	莴苣	莴苣	莴苣	莴苣
加标浓度 $\mu\text{g/mL}$	0.5	0.5	0.5	0.5	0
备注				基底加标	空白

2.2 前处理方法

- 2.2.1 准确称取 25g 样品加入 50mL 乙腈, 高速均质 2min。
- 2.2.2 匀浆后的样品经 4000r/min 离心 5min 后上清液转移另一 50mL 的离心管中, 加入 5~7g 氯化钠, 盖上盖子, 剧烈震荡 1min, 4000r/min 离心 5min, 使水相和有机相分层。
- 2.2.3 准确吸取 10mL 有机相到 FotectorPlus 自动固相萃取仪样品管中, 于 60°C 下氮气吹至近干, 加入 2.0mL 正己烷溶解残渣, 漩涡震荡, 备用;
- 2.2.4 将佛罗里硅土固相萃取小柱 (Florisol) 安装在 FotectorPlus 自动固相萃取仪柱架上, 分别用 5mL 丙酮+正己烷=10+90, 5mL 正己烷以 2mL /min 的速度活化, 以 1mL /min 速度上样, 用 5mL 的丙酮+正己烷=10+90 清洗样品瓶, 用 5mL 丙酮+正己烷=10+90 淋洗固相萃取柱, 收集上样流出液和淋洗液, 于水浴 50°C 下浓缩至小于 5mL, 用丙酮+正己烷=10+90 定容到 5mL 供 GC/MS 检测。

表 2-2 Fotector plus 固相萃取系统程序

序号	命令	溶剂	输出	流速	体积	时间
1	清洁样品路径	10%丙酮正己烷		60	3	1.3
2	活化柱子	10%丙酮正己烷	废液处理1	2	5	2.9
3	活化柱子	正己烷	废液处理1	2	5	3.1
4	装入样品		收集器	1	2	2.4
5	冲洗样品瓶	10%丙酮正己烷	收集器	100	5	5.9
6	冲洗柱子	10%丙酮正己烷	收集器	1	5	5.4
7	气推		收集器	1	2	2.4
8	气推		废液处理1	30	5	0.7
9	结束命令					
10						

2.3 仪器条件

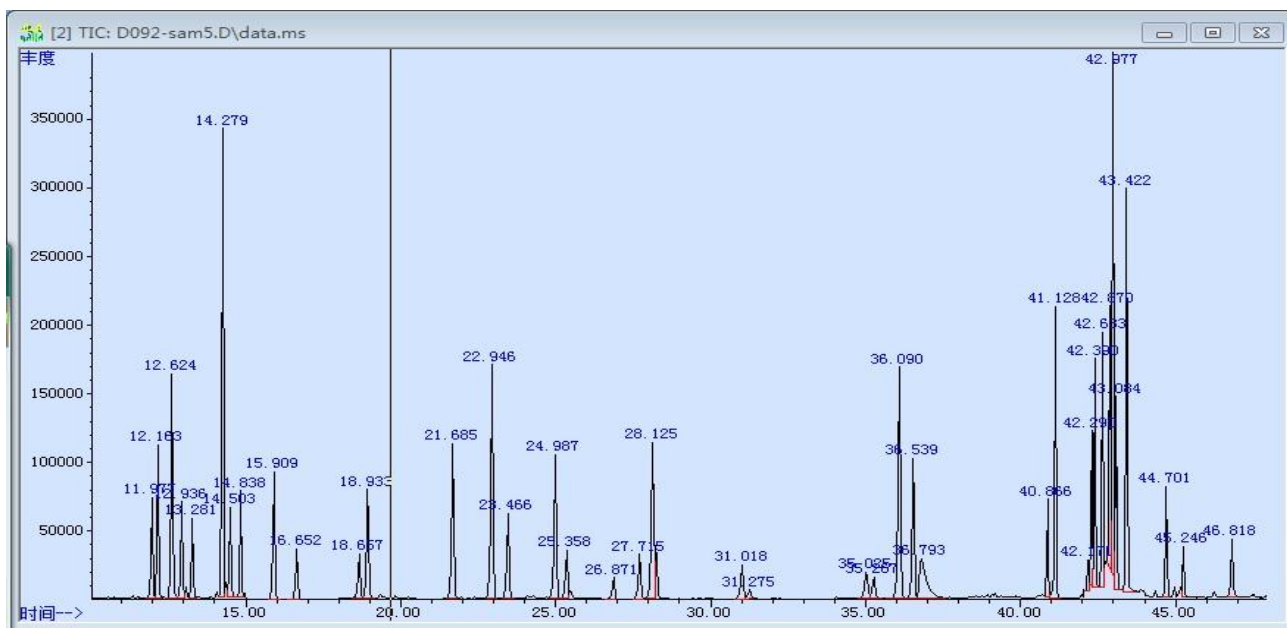
GC 程序升温程序：初始温度 60 °C，保持 1 min；以 30 °C/min 速度升温至 180 °C；以 2 °C/min 速度升温至 230 °C，保持 5 min；以 10 °C/min 速度升温至 290 °C，保持 7 min。

GC-MS 检测条件：进样口温度 280 °C，不分流进样，进样量 1.0 μL；载气为高纯 He 气，恒流模式，流速为 1.5 mL/min；电子轰击电离源（EI），离子源温度 230 °C，接口（传输线）温度 280 °C，质量分析器温度 150 °C，选择离子监测模式（SIM），电子倍增器检测电压 1576V。

表 2-3 GC/MS-SIM 参数

名称	英文	保留时间	分子量	定量离子	离子 2	离子 3
p,p'-DDE	p, p' -DDD	24.987	318	246	318	248
p'p-DDT	p' p-DDT	31.018	352	235	237	165
p,p'-DDD	p, p' -DDE	28.125	316	235	237	165
o'p-DDT	o' p-DDT	28.239	352	235	237	165
六氯苯	Benzene, hexachloro-	12.163	282	284	286	282
α -六六六	alpha-HCH	11.977	288	181	183	219
β -六六六	BETA-HCH	12.936	288	181	183	219
δ -六六六	π -Lindane	13.281	288	181	183	219
γ -六六六	Lindane	14.503	288	181	183	219
狄氏剂	Dieldrin	25.353	378	263	277	265
七氯	Heptachlor	16.652	370	100	272	237
艾氏剂	ALDRIN	18.657	362	263	261	265
异狄氏剂	ENDRIN	26.871	378	263	281	265
α -硫丹	Endosulfan I	23.466	404	237	241	239
β -硫丹	Endosulfan II	27.715	404	195	237	241
氯菊酯	Permethrin	40.864、41.128	390	183	165	163
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	42.29、42.39	433	199	163	206
氟氰戊菊酯	Tau-fluvalinate	43.422	502	199	157	181
胺菊酯	Tetramethrin	35.267、36.09	331	164	123	165
甲氰菊酯	Fenpropathrin	36.539	349	181	265	280
氰戊菊酯	Phenvalerate	44.701、45.246	419	125	167	181
溴氰菊酯	Deltamethrin	46.818	503	181	253	251
氯氰菊酯	Cypermethrin	42.874、42.633 42.977、43.084	415	163	181	165
阿特拉津	Atrazine	12.62	215	200	215	202
异菌脲	Iprodione	35.021	329	314	187	244
乙烯菌核利	VINCLAZOLIN	15.509	285	212	198	285
三唑酮	Triadimefon	18.933	293	208	181	128
腐霉利	Procymidone	21.685	283	283	98	285
丁草胺	Machette	22.946	311	176	160	188

表 2-4 基底加标-标准图谱



- | | | |
|------------------|---------------------|-------------------------|
| 1: α -六六六 11.977 | 11: 腐霉利 21.685 | 21: 异菌脲 35.025 |
| 2: 六氯苯 12.163 | 12: 丁草胺 22.946 | 22: 胺菊酯 35.267、36.09 |
| 3: 阿特拉津 12.624 | 13: α -硫丹 23.466 | 23: 甲氰菊酯 36.539 |
| 4: β -六六六 12.936 | 14: p,p'-DDE 24.987 | 24: 氯菊酯 40.866、41.128 |
| 5: γ -六六六 13.281 | 15: 狄氏剂 25.358 | 25: 氟氯氰菊酯 42.29、42.39、 |
| 6: δ -六六六 14.503 | 16: 异狄氏剂 26.871 | 26: 氯氰菊酯 42.87、42.633 |
| 7: 乙烯菌核利 15.909 | 17: β -硫丹 27.715 | 26: 氯氰菊酯 42.977、43.084 |
| 8: 七氯 16.652 | 18: p,p'-DDD 28.125 | 27: 氟氰戊菊酯 43.422 |
| 9: 艾氏剂 18.657 | 19: o,p'-DDT 28.239 | 28: 氰戊菊酯 44.701、45.246、 |
| 10: 三唑酮 18.935 | 20: p,p'-DDT 31.018 | 29: 溴氰菊酯 46.818 |

表 2-5 加标回收率图谱

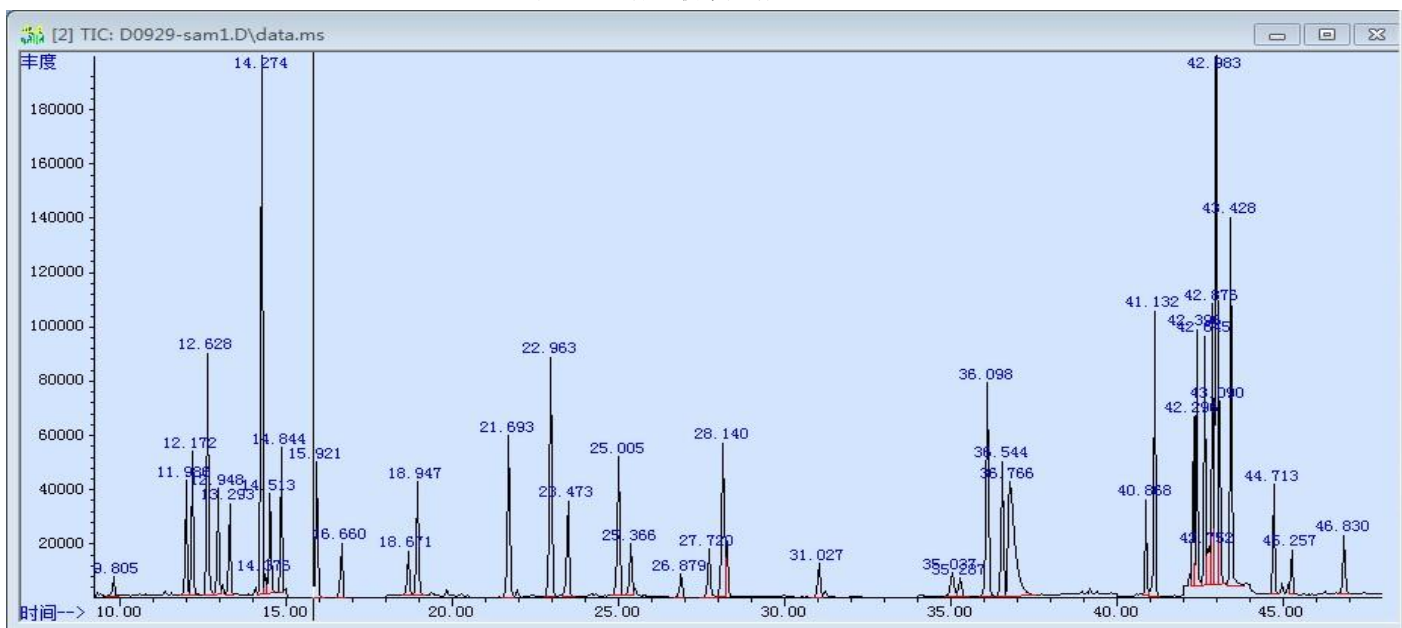
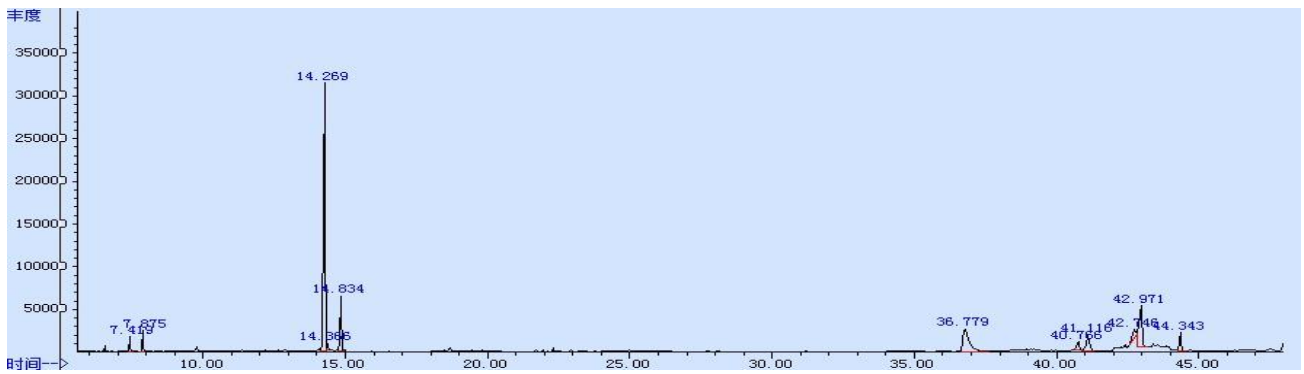


表 2-6 空白基质图谱



3. 讨论

3.1 实验结果

表 3-1 加标回收率

序号	化合物	回收率 Avg%	RSD
1	A-六六六	103.03	3.85
2	六氯苯	94.19	7.97
3	阿特拉津	100.44	3.67
4	B-六六六	106.62	5.86
5	D-六六六	104.92	4.93
6	R-六六六	104.98	4.13
7	乙烯菌核利	102.78	1.63
8	七氯	101.53	3.60
9	艾氏剂	98.46	3.76
10	三唑酮	98.10	5.23
11	腐霉利	102.95	1.08
12	丁草胺	103.93	4.07
13	α-硫丹	103.70	2.68
14	p,p'-DDD	85.78	18.06
15	狄氏剂	102.61	2.44
16	异狄氏剂	100.77	3.96
17	β-硫丹	105.51	1.63
18	p,p'-DDE	100.77	1.15
19	p,p'-DDT	82.31	2.51
20	o,p'-DDT	93.69	13.72
21	异菌脲	88.89	1.63
22	胺菊酯	90.08	5.80
23	甲氰菊酯	102.42	7.15
24	氯菊酯	100.16	4.87
25	氟氯氰菊酯	106.22	1.69
26	氯氰菊酯	99.08	1.68
27	氟戊氰菊酯	98.79	9.03
28	氰戊菊酯	99.38	6.09
29	溴氰菊酯	104.71	3.04

3.2 加标回收的讨论

1: 因为部分目标物有基底增强效果, 所以本实验用基底加标 (S4) 来指示基底效应, 并用 S/S4 来计算得到回收率, 其中 S 代表加标回收率样品, S4 代表基底加标样品。

2: 加标浓度在 0.5ppm 时, 回收率在 80%~110%之间, RSD 小于 20% (n=3), 是有效的检测结果。

3: p,p'-DDD 与 o,p'-DDT 无法完全分离, 所以造成这两种目标物的相对标准偏差较大的主要原因, 可以用柱效更高的色谱柱来解决。

4: 在将乙腈浓缩至近干时, 一定要把握好浓缩程度, 剩余乙腈过多会造成净化时过多的杂质被洗脱, 如果蒸干过久则会极大程度的影响部分目标物的回收率, 一般情况以看不到明显能够流动的乙腈为准。

4. 结论

本实验参考 NY/T 761-2008, 检测蔬菜莴苣中的 29 中农药残留, 采用 Reeko Fotector 固相萃取系统来净化, 并使用 GC/MS 来检测, 外标法定量, 回收率在 80%~110%之间, 除了 p,p'-DDD 与 o,p'-DDT 其他目标物的 RSD 小于 10, 能够准确有效地测定。