

快速漩流浓缩仪用于多种农药残留分析

许泓 古珑 林安清 唐丹舟

(天津出入境检验检疫局 天津 300201)

摘要 介绍快速漩流浓缩仪装置的结构、工作原理、各种参数对回收率的影响以及在多种农药残留分析技术中的应用。

关键词 快速漩流浓缩仪 果蔬 多种农药残留分析

概述

食品中农药残留分析的前处理,一般包括样品均质、溶剂提取、净化、浓缩等步骤。其中溶剂浓缩方式对所测农药的回收率和分析效率有着重要影响。传统的浓缩方式用氮气流或 K-D 浓缩器,这二种方法前者低沸点农药易损失,后者浓缩用时较长。旋转薄膜蒸发器为当今残留分析实验室最为常用的浓缩设备,但它浓缩个别低沸点农药时,需严格控制操作条件,否则亦常常得不到满意的回收率。20 世纪 90 年代美国 Zymark 公司研究并制造出用于实验室溶剂浓缩的新装置—Turbo Vap 500。该仪器可替代传统的旋转蒸发器用于各种有机溶剂的浓缩,在某些方面优于旋转蒸发。由于其溶剂蒸发过程较温和,所以特别在浓缩低沸点农药时回收率一般比旋转蒸发器高,效率比 K-D 浓缩仪高。近年已在美国、德国等残留分析实验室应用于农药残留、芳胺等一些低沸点有机化合物分析前处理溶剂浓缩¹。

1 Turbo Vap 500 工作原理及参数²

1.1 Turbo Vap 500 的组成

浓缩器结构简图(见图 1)。该装置提供一个 500mL 体积的溶剂浓缩容器,在底部有一个小管径。当大部分溶剂蒸发后,感兴趣的物质收集其中。该装置托架上有上下两组孔,将浓缩容器紧紧地固定在装置上,并置于水浴中。在小管茎根部装置有光电传感器。容器设计为顶部开口的圆柱体,上接冷凝器,回收蒸发溶剂,顶端由电机带动风扇叶。非常适用于残留分析实验样品前处理时的溶剂浓缩。

1.2 Turbo Vap 500 的工作原理

Turbo Vap 500 工作原理图(见图 1)。马达带动高速旋转的风扇(4000~8000rpm)在整个封闭的圆柱形装置内形成空气的“螺旋气流”,螺旋气流产生的涡流作用在样品管内的溶剂表面,促进溶剂均匀、

连续不断地冲洗管壁,使提取液中的物质不会滞留在管壁上。部分溶剂蒸发上升进入冷凝器,冷凝器的管壁内通有流动的 5~10℃ 冷却水,溶剂碰到管壁后又重新被冷凝流入排液槽并沿回收溶剂排出口流出,经导液管流入废液瓶或是溶剂回收容器中。浓缩过程可由光电传感器控制结束点,也可选择设定时间程序或是手动停止。浓缩容器置于水浴中,根据溶剂性质可设定水浴温度和风扇的转速。

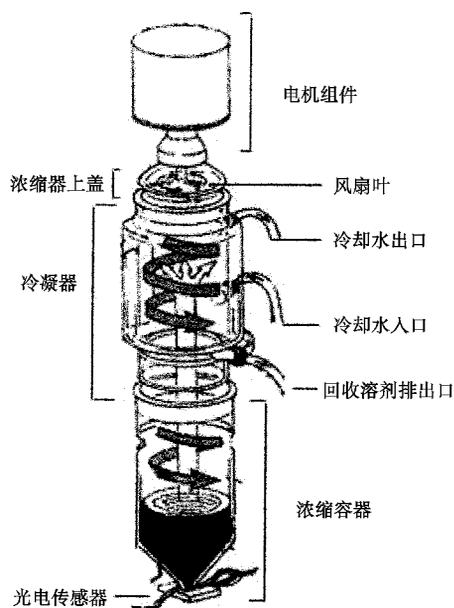


图 1 Turbo Vap 500 浓缩装置简图

1.3 影响 Turbo Vap500 工作的参数

1.3.1 风扇转速的影响 风扇的高速旋转形成气体螺旋涡流,转速越快涡流剪力越大,使溶剂的蒸发越快。风扇转速与溶剂蒸发所用时间的关系(见图 2)。但过高转速产生的强大涡流剪力会使溶液飞溅而损失分析的回收率。对于半挥发的被测物,要获得最好的回收率风扇的转速建议选用 4000rpm 或 5000rpm。

1.3.2 水浴温度的影响 浓缩容器的一半在水浴里,所以,水浴温度影响着浓缩时间和回收率。通常水浴温度控制范围从室温到 90℃。必要时也可通过

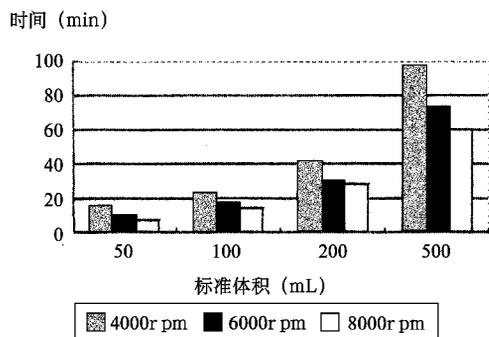


图2 Turbo Vap 500 风扇转速与蒸发溶剂体积和所用时间关系

溶剂 二氯甲烷;水浴温度 38 ;冷却器水温 6

蒸发冷凝使水浴温度低于室温。温度设定根据浓缩容器里溶剂沸点和被分析物性质而定。首先一定要保证水浴温度低于溶剂沸点温度,因为水浴温度若达到溶剂沸点,溶剂沸腾将影响传感器对终点指示。水浴温度高,蒸发速度快,回收率可能会因此而降低。

2 应用实验

近年发达国家要求对果蔬中检测农药残留项目多达一百多种,因而果蔬中多种农药残留检测技术发展较快^{3~5}。但应用 Turbo Vap 500 快速漩流仪作为浓缩技术的文献还未见报道。本文将 Turbo Vap 500 应用于果蔬中 107 种残留农药检测,并与传统旋转薄膜蒸发器进行了回收率对比。

2.1 仪器

GC-MS 联用仪:8000^{TOP}-VOYAGER (Finnigan 公司,美国),带有 EI 离子源,配置 AS 800 自动进样器。快速漩流浓缩仪:Turbo Vap 500 (Zymark 公司,美国)。旋转蒸发器:RE-52 (上海亚东生化仪器厂)。组织捣碎机:23BL79 (WARING 公司,美国)。高速均质器:ULTRA-TURRAXT25 (IKA 公司,德国)。分析天平:±0.1mg, A-120S (Sartorius 公司,德国)。冷却循环机:SL-1 型 (湖北检验检疫局)。离心机:LXJ64-01 (河北吴桥电机厂)。实验室常规玻璃器具 (略)。

2.2 试剂

所用试剂均为分析纯。氯化钠、无水硫酸钠 (650 °C 灼烧 4h,放入干燥器中冷却,备用)、丙酮、石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲苯。本实验选定 107 种农药作为分析的目标化合物,标准品分别购于国家标物中心,农业部环保中心,美国 ChemService 公司,日本关东化学公司,德国 Riedel-de-Han 公司和 Dr. Ehrenstorfer 公司。将标准品配成浓度为 1mg/mL 的储备液,根据实验要求再稀释成适当浓度的标准工作溶液。

2.3 测定步骤

2.3.1 提取和净化 取约 200g 有代表性果蔬样品,放入组织捣碎机中,捣碎并充分混匀,称取混匀后样品 10.0g 于 100mL 离心管中,加入 25mL 丙酮,高速均质 2min,在 3000rpm/min 下离心 5min,将上清液经过滤转移至一只 250mL 分液漏斗中,离心管中再加入 25mL 丙酮,重复前述操作,将上清液合并至 250mL 分液漏斗中。

加入 20mL 石油醚,20mL 二氯甲烷,用力振摇 1min,将下层水相转移至另一只分液漏斗中,上层有机相移至 250mL 具塞三角瓶中,向装有水相的分液漏斗中加入 2g NaCl,用力振摇至 NaCl 基本溶解,加 20mL ×2 二氯甲烷,用力振摇 1min,将下层有机相合并于三角瓶中。向三角瓶中加入足够量的无水硫酸钠,静置约 30min。

方法 1:将脱水后提取液经过滤,转移至快速漩流仪的浓缩瓶中,用 20mL ×2 二氯甲烷洗涤硫酸钠,一并转移至浓缩瓶中。设定快速漩流仪水浴温度为 30 °C、扇叶旋转速度为 4000rpm,冷凝套内循环水温度控制在 5 ~ 10 °C 之间,在此条件下浓缩至 1mL,供 GC-MS 分析。

方法 2:将提取液经过滤转移至旋转蒸发器的浓缩瓶中,用 20mL ×2 二氯甲烷洗涤硫酸钠,一并转移至浓缩瓶中。在 30 °C 水浴、冷凝器循环水温 5 ~ 10 °C、真空度约 0.001Mpa,浓缩近干,用 1mL 二氯甲烷洗涤蒸馏瓶,转移至小样品瓶内,供 GC-MS 分析。

2.3.2 GC-MS 测定

2.3.2.1 测定条件 GC:色谱柱 35ms (35% 苯基聚甲奎硅酮) 0.25mm(id) ×25m ×0.25μm,在分析柱与汽化室之间接 1m 预柱;柱温 50 (0) $\frac{20}{\text{min}}$ 120 (0) $\frac{3}{\text{min}}$ 280 (15min);高纯氦为载气,恒流 1mL/min;进样口温度 260 °C;接口温度 250 °C。进样方式不分流进样,1min 后分流阀、隔垫吹扫打开,进样 2μL。

MS:EI 方式电子能量 70eV,离子源温度 200 °C,检测电压 350V,全扫描检测质量范围为 50 ~ 550u,扫描时间 0.45s;选择离子检测根据被测物的保留时间,在对应的时间窗内设定特征离子,停留时间 0.02s。溶剂延时 5min。

2.3.3.2 测定 根据上述 GC、MS 条件,首先注入被测农药混合标准品溶液,其浓度约为 2μg/mL,确定被测农药的 R_t 值,并设置或校准被测农药检测离

子的时间窗。采用本实验条件,以 GC - MS 对本研究确定的 107 种农药检测所得到的总离子流 (TIC) 保留时间值 (Rt) (见表 1)。

2.4 快速漩流浓缩仪与旋转蒸发器浓缩 107 种农药回收率的对比

由于多种农药残留分析被测农药的沸点范围宽,如采用传统的旋转蒸发器进行浓缩操作易造成低沸点化合物的丢失。本实验采用 Turbo Vap 500, 尝试解决这一问题。表 1 对比方法 1 和方法 2 的回收率,方法是浓缩以苹果为基质,添加 2 μ g/mL 的农药混合标准品溶液的提取液。

表 1 快速漩流仪与旋转蒸发器浓缩 107 种农药提取液回收率的比较

Rt	英文名称	中文名称	回收率 %	
			方法 1	方法 2
7.052	Dichlorvos	敌敌畏	73.5	61.9
7.097	Methamidophos	甲胺磷	104.8	66.3
9.049	EPTC	丙草丹	97.1	67.6
11.226	Eutylate	丁草特	109.7	67.0
11.978	Acephate	乙酰甲胺磷	103.4	58.9
12.146	Trichlorfon	敌百虫	100.7	60.2
14.428	Isoprocarb	异丙威	97.7	65.2
14.685	Oxamyl	杀线威	85.9	61.0
16.584	BPMC	仲丁威	112.3	64.2
16.997	Demeton-methyl	甲基内吸磷	104.4	66.3
17.474	Ethoprophos	丙线磷	107.9	74.0
18.336	Chlorpropham	氯苯胺灵	102.4	70.6
18.666	Trifluralin	三氟草灵	98.3	73.7
18.822	Bendiocarb	恶虫威	95.3	77.6
19.263	Phorate	甲拌磷	70.0	71.0
19.272	-666	甲 - 六六六	71.3	78.6
19.923	Thiometon	二甲硫吸磷	98.0	75.1
20.483	Dirnethoate	乐果	98.1	76.1
20.502	Dimethipin	噻节因	97.7	75.7
20.924	PCNB	五氯硝基苯	100.6	80.2
21.107	Lindane(-666)	林丹	106.8	72.4
21.345	-666	乙 - 六六六	103.5	71.8
21.951	Terbufos	叔丁硫磷	103.9	72.9
22.685	Diazinon	二嗪磷	106.9	71.8
23.437	-666	丁 - 六六六	106.4	87.8
23.632	Etrinfos	乙噻硫磷	106.9	75.3
23.731	Terbacil	特氯啉	108.3	82.2
24.162	Pirimicarb	抗蚜威	100.4	80.1
24.529	Ethiofencarb	乙硫苯威	97.1	73.5
25.428	Metribuzin	噻草酮	99.1	88.6
25.658	Tolclofos-methyl	甲基托氯磷	96.8	82.1
25.712	Parathion-methyl	甲基对硫磷	106.0	84.2
25.749	Heptachlor	七氯	93.8	84.9
25.768	Alachlor	甲草胺	97.2	86.8
26.218	Carbaryl	甲萘威	88.3	89.4
27.355	Fenitrothion	杀螟硫磷	106.5	88.9
27.355	Priniphos-methyl	虫螨磷	108.6	94.3
27.529	Methiocarb	灭梭威	70.0	83.6
27.566	Dichlofluanid	苯氟磺胺	109.5	100.3
27.905	Aldrin	艾氏剂	103.1	73.5
28.089	Metolachlor	异丙甲草胺	110.0	90.4
28.19	Malathion	马拉硫磷	92.5	89.7
28.327	Chlorpyrifos	毒死蜱	101.0	85.7
28.355	Thiobencarb	杀草丹	104.9	78.5
28.511	Dimethylrinphos	甲基毒虫畏	100.2	83.0
28.63	Fenthion	倍硫磷	105.8	96.6
28.85	Parathion	对硫磷	89.6	100.0
28.952	Diethofencarb	敌粉威	87.5	109.7
29.116	Dicofol	三氯杀螨醇	101.5	102.0
30.337	Pendimethalin	二甲戊乐灵	105.1	87.3
30.475	Bentazone	苯达松	106.8	101.9
30.768	Penconazole	配那唑	110.0	102.7
30.997	Pyrfenox	啞斑肟	99.1	110.0
31.107	Isofenphos	稻士磷	94.6	76.9
31.217	Captan	克菌丹	102.4	87.6
31.217	Chlorfenvinphos	毒虫畏	109.8	104.7
31.42	Phenthoate	稻丰散	102.2	80.4
31.594	Folpet	灭菌丹	106.3	87.1
31.924	Triadimenol	三唑醇	106.4	80.9
31.988	Chinomethionat	灭螨猛	74.9	95.0
32.007	Triflumizole	特富灵	100.3	91.5
32.009	Fensulfothion	丰索磷	107.9	77.1
32.144	Methidathion	杀扑磷	107.5	91.4
32.786	Paclobutrazol	多效唑	108.0	93.2
33.043	Varnidothion	蚜灭多	103.3	110.0
33.41	Butamifos	丁胺磷	103.5	96.2
34.062	Imazalil	益灭菌唑	110.5	86.6
34.19	Flutolanil	氟酰胺	108.9	88.3
34.3	Dieldrin	狄氏剂	70.0	97.2
34.41	DDE	滴滴伊	107.8	96.4
34.97	Myclobutanil	灭克落	105.1	106.2
35.108	Flusilazole	氟硅唑	109.0	92.1
35.52	Endrin	异狄氏剂	110.0	92.3
35.603	Cinerin	瓜菊酯	104.2	107.4
35.778	Cyproconazole	环唑醇	97.1	99.4
36.613	Chlorobenzilate	乙酯杀螨醇	88.8	96.4
36.998	DDD	滴滴滴	97.6	90.9
36.998	o,p - DDT	滴滴涕	105.8	90.9
37.245	Ethion	乙硫磷	100.0	94.4
37.842	Jasmolin	茉莉菊酯	97.3	107.0
38.099	Pyrethrin	除虫菊酯	85.4	103.6
38.732	Edifenphos	敌瘟磷	106.3	108.3
39.007	Propiconazole	氧环三宝	98.2	109.9

续

Rt	英文名称	中文名称	回收率 %	
			方法 1	方法 2
39. 209	p,p-DDT	滴滴涕	102.3	98.5
40. 181	Tebuconazole	立克莠	92.6	110.0
40. 447	Captafol	敌菌丹	103.2	71.0
40. 447	Sethoxydim	稀禾啉	108.3	93.7
40. 778	Diflufenican	敌莠氟芬	100.8	96.8
42. 08	Iprodione	异菌脲	98.4	109.7
42. 3	EPN	苯硫磷	110.0	110.0
43. 475	Bifenox	甲羧除草醚	99.4	106.3
44. 943	Cinerin	瓜菊酯	101.2	108.9
45. 879	Fenarimol	氯苯嘧啶醇	102.3	107.3
46. 934	Jasmolin	茉莉菊酯	106.5	104.9
47. 127	Pyrethrin	除虫菊酯	107.7	107.4
47. 613	Cycloxydim	噻草酮	110.0	104.9
48. 237	Bitertanol	双苯三唑醇	106.8	110.8
48. 328	Permethrin	氯菊酯	110.0	101.2
48. 631	Pyidaben	达螨酮	84.8	110.0
48. 778	Prochloraz	丙氯灵	97.0	106.9
50. 64	Cyfluthrin	氟氯氰菊酯	101.7	108.6
51. 237	Cypermehrin	灭百可	102.5	110.0
51. 64	Quizalofop-ethyl	喹禾灵	109.3	110.0
53. 989	Fenvalerate	氰戊菊酯	82.5	86.9
54. 861	Fluvalinate	氟胺氰菊酯	110.0	103.4
55. 503	Difenoconazole	恶醚唑	100.6	110.0
56. 438	Deltamethrin	溴氰菊酯	109.5	74.0

从表 1 的数据可以看出,在一般条件下用旋转蒸发器浓缩时,甲基内吸磷(Rt 16.997)以前的各农药沸点相对较低,回收率较 Turbo Vap 500 浓缩的试样偏低,所以,本研究推荐采用方法 1。但是,旋转蒸发器浓缩等体积相同溶剂的试样的时间比 Turbo Vap 500 用时要短。在日常检验工作中,若检测的农药项目为表 1 中甲基内吸磷以后的农药,可以使用旋转蒸发器。进一步严格控制旋转蒸发器的浓缩条件,如适当降低水浴温度、冷却水温度、控制真空度不太高等,使回收率能稳定在 70% 以上时,表 1 中全部农药均可采用旋转蒸发器浓缩。

3 结语

通过以上对 TurboVap 500 的介绍和本文实验将其用于建立果蔬中 107 种农药残留分析方法可知,该仪器适合于半挥发农药残留分析,不仅浓缩效率高,且回收率亦能符合残留农药分析的规定。在残留分析中有着广泛的应用前景。

参考文献

- 1 UNITED STATES 1998
- 2 Zymark, TurboVap 500 Closed Cell Concentrator Operator's Manual, 1998
- 3 Hans - Jürgen Stan J. Chromatography A, 2000, 892, 347~377
- 4 Julie Fillion, Francois Sauv' Jennifer Selwyn J. AOAC, 2000, 83(3)
- 5 N, Pesticides amenable to gas chromatography: Multi Residue Method 1, 1996

Turbo Vap concentrator for multiresidue analysis of pesticides

Xu Hong Gu Long Lin Anqing Tang Danzhou

(Tianjin Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300201)

Abstract Turbo Vap concentrator is a mild device for multiresidue analysis of pesticides. In this paper, its structure, the theory and factors influencing recovery etc. are introduced.

Key words Turbo Vap concentrator Fruits and vegetables Multiresidue analysis of pesticides

(下接第 59 页)

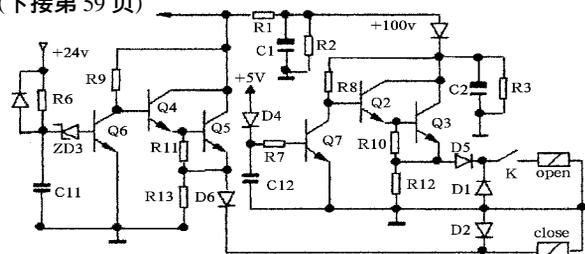


图 2 LV2 阀控制电路

当 C11 上电压充至 ZD3 的转折电压时, ZD3 被击穿。使得 Q6 导通, Q4、Q5 截止。由于 LV₂ 阀是自保持电磁阀, 所以仍然处于关闭状态。同时 Q7 导通, Q2、Q3 截止, LV₂ 阀 (Open 线圈) 不通电。V₁ 阀、V₂ 阀、V₃ 阀在程序控制下依次打开或关闭直至真空度达

到要求。关机时, V₁ 阀、V₂ 阀、V₃ 阀关闭, V₃ 阀的常闭触点 K 闭合。C2 电容上的电压使 Q₂、Q₃ 导通, 因此 LV₂ 阀 (Open 线圈) 通电打开, 让空气进入, 以防止机械泵中的油因负压而被吸入管道。在电路板用万用表电阻档测量 Q₂、Q₃ 晶体管, 发现 Q₃ 晶体管的发射极和集电极之间的正反向电阻均为无穷大, 换上新品后开机, 故障排除。

2.2 结论 由于 Q₃ 晶体管损坏, 导致关机时 LV₂ 阀不能打开, 负压将机械泵油吸入管道内引起故障。

参考文献

- 1 HATACDHI Service Manual For Model H600 Electron Microscope
- 2 李统平. 电镜故障及对策, 湖北: 湖北省电镜学会, 1983