

微波萃取气相色谱法测定白菜中有机磷农药的研究

梁鹏, 于艳, 孟辉* (1. 辽东学院化工系, 辽宁丹东118003; 2. 辽东学院实验中心, 辽宁丹东118003)

摘要 建立了微波辅助萃取-气相色谱法测定白菜中有机磷农药的分析方法, 并与捣碎提取法进行比较, 结果表明, 微波辅助提取法优于捣碎提取法, 且操作简便、省时省溶剂、对环境无污染。方法回收率在98.9%~106.7%, RSD为3.0%~5.9%, 检出限为0.015 mg/kg, 能满足当前蔬菜、水果中有机磷残留的检测要求。

关键词 微波辅助萃取; 气相色谱法; 有机磷农药; 白菜

中图分类号 Q657.7+1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)04-00961-02

MAE GC Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Cabbage

LIANG Peng et al (Department of Chemical Engineering, Eastern Liaoning University, Dandong, Liaoning 118003)

Abstract The analytic method of determination of organophosphorus pesticide residues in cabbage with microwave-assisted extraction (MAE) and gas chromatographic (GC) was set up. The result showed that MAE GC excelled Cob extraction and the operation was simple. It was auto, no pollution and economical. The recovery rate ranged from 98.9% to 106.7%. The RSD was 3.0%~5.9%. And the detecting limit was 0.015 mg/kg. It could meet the determination demand of organophosphorus pesticides in vegetables and fruits.

Key words Microwave-assisted extraction; Gas chromatographic; Organophosphorus pesticides; Cabbage

有机磷农药(OPS)作为一类高效、广谱的杀虫剂被广泛用于农业的病虫害防治中。但有机磷农药毒性很大, 甚至有剧毒, 如果使用不当或防范不周, 将对人体和环境造成严重危害。其残留通过食物链, 会出现一次性急性反应或在人体内积累而致畸、致癌、致突变^[1]。因此, 要严格控制有机磷农药在蔬菜等作物上的使用量。

农药残留的提取、净化等样品前处理是农药残留分析的核心。在现代农药残留分析中, 样品的净化多采用固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、微波辅助萃取(MAE)、基质固相分散萃取(MSPE)、超临界流体萃取(SFE)等技术^[2]。其中MAE具有升温速度快、加热均匀、选择性好、溶剂用量少、绿色环保^[3]等特点, 目前已被人们用于测定土壤中的扑草净^[4]和烟草中的致癌物质^[5]。笔者采用微波辅助萃取-气相色谱法测定白菜中有机磷农药含量, 为蔬菜、水果中有机磷残留的检测提供理论依据。

1 材料与方**1.1 仪器与试剂**

1.1.1 仪器。GC-14A气相色谱仪(日本岛津); 火焰光度检测器(P滤光片); N2000色谱工作站(浙江大学); RE-52AA型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); N-Evap112氮吹仪(Organon Associates, Inc. 美国); MARS-5微波消解仪(美国CEM公司); DS-1组织捣碎机(上海标本模型厂); 电子天平。

1.1.2 试剂。对硫磷(Parathion)、毒死蜱(Chlorpyrifos)标准溶液, 浓度均为100 mg/L, 由农业部环境保护科研监测所提供; 丙酮、二氯甲烷、无水硫酸钠、氯化钠, 均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 色谱条件。色谱柱为HP-5(30 m×0.32 mm, 0.25 μm)。石英毛细管柱色谱柱温度: 初始温度150℃, 然后以10℃/min升温至240℃, 保持10 min; 进样口温度240℃, 检测器温度250℃。载气N₂纯度99.999%, 载气流量25 mL/min, 空气流量100 mL/min, 氢气流量75 mL/min, 进样1 μL, 无分流进样。

1.2.2 标准曲线。配制0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 μg/mL的对硫磷、毒死蜱混合标准溶液, 取1 μL进样, 测定峰面积, 以峰面积对质量浓度作曲线。

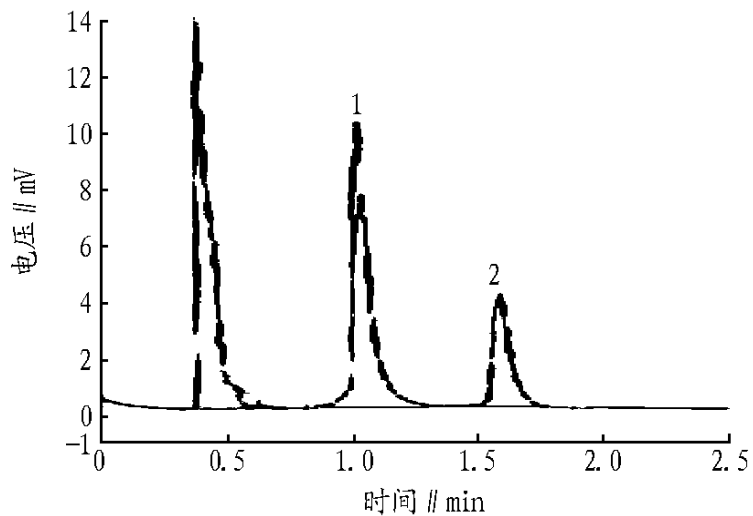
1.2.3 样品提取。

(1) 捣碎提取法。称取20.00 g白菜置于200 mL烧杯中, 加入20 mL水和50 mL丙酮(提取液总体积为70 mL), 用组织捣碎机提取1~2 min。匀浆液用布氏漏斗减压抽滤, 从滤液中取20 mL移至250 mL分液漏斗中。

向滤液中加入3~5 g氯化钠, 使溶液处于饱和状态, 猛烈振摇2~3 min, 静置10 min, 使丙酮从水相中盐析出来。水相用20 mL二氯甲烷振摇2 min, 再静置分层。将丙酮与二氯甲烷提取液合并, 经装有5~10 g无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水后加入150 mL圆底烧瓶中, 再以20 mL二氯甲烷分数次洗涤容器和无水硫酸钠, 洗涤液也并入烧瓶中, 用旋转蒸发器浓缩至8 mL, 于40℃下用氮吹仪吹至1.0 mL。

(2) 微波萃取法。称取3.000 g试样于微波萃取内罐中, 加入15 mL二氯甲烷, 在微波功率600 W、微波压力1.38 MPa及80℃的条件下萃取10 min。经装有5~10 g无水硫酸钠的玻璃漏斗脱水后, 装入150 mL圆底烧瓶中, 再以20 mL二氯甲烷分数次洗涤容器和无水硫酸钠, 洗涤液也并入烧瓶中, 旋转蒸发至8 mL, 于40℃下用氮吹仪吹至1.0 mL。

1.2.4 样品测定。按“1.2.1”的色谱操作条件, 待仪器稳定后, 连续进样。利用保留时间定性(图1), 外标法定量, 进样



注: 1 为对硫磷; 2 为毒死蜱。

图1 2种有机磷农药标准品色谱

作者简介 梁鹏(1965-), 女, 辽宁丹东人, 副教授, 从事应用化学教学与研究。* 通讯作者。

收稿日期 2006-10-31

量为 1 μ l。

2 结果与分析

2.1 微波萃取条件的选择 萃取溶剂的用量、萃取时间、萃取温度、微波功率、微波压力等是影响微波萃取回收率的主要因素。试验表明,当设定微波功率 600 W、微波压力 1.38 MPa、微波温度 80 $^{\circ}$ C、溶剂用量 15 ml、萃取时间 10 min 时,萃取回收率最好。

2.2 提取方法的选择 试验比较了微波萃取法与捣碎提取法的加标回收率,结果见表 1。由表 1 可知,微波萃取法的回收率高于捣碎提取法。

2.3 标准曲线和检出限 按“1.2.2”的方法绘制标准曲线,并取线性关系试验中 0.1 μ g/ml 的溶液,用二氯甲烷稀释 15 倍,并以 $S/N = 3$ 确定毒死蜱、对硫磷的最低检出限,结果见表 2。由表 2 可知,毒死蜱与对硫磷的标准曲线相关系数均在 0.999 以上,说明方法的线性关系良好。由表 2 还可知,2 种农药的检出限均为 0.015 ng/kg。

表 1 微波萃取法与捣碎提取法加标回收率的比较

	含量 μ g/g	加标 μ g	微波萃取法		捣碎法	
			回收率 %	RSD% n=7	回收率 %	RSD% n=7
毒死蜱	0.262	0.50	98.9	5.9	87.6	6.0
		1.00	100.9	5.1	92.1	5.0
对硫磷	0.082	0.50	101.2	3.4	88.6	4.8
		1.00	106.7	3.0	79.7	6.2

表 2 标准曲线和检出限

	标准曲线方程	相关系数 R	检出限 ng/kg
毒死蜱	$Y = 568.518 C + 2.999$	0.999 8	0.015
对硫磷	$Y = 879.118 C - 0.322$	0.999 3	0.015

2.3 方法的精密度 在白菜中,分别加入浓度为 0.5 μ g 和 1 μ g 的 2 种有机磷农药混合标准液,按上述方法规定的条件和步骤进行测定,设 7 份平行样,测定结果见表 1。由表 1 可知,微波萃取法变异系数(RSD)为 3.0%~5.9%,捣碎提取法 RSD 为 4.8%~6.0%,说明微波萃取法精密度良好。

3 结论

建立了微波萃取气相色谱法检测白菜中有机磷农药,并与捣碎提取法进行比较。结果表明,微波萃取法具有灵敏度高、准确度高、净化效果好、适用性广等特点,可以作为一种常规测定方法。

参考文献

- [1] 纽伟民. 有机磷农药检测方法综述[J]. 南京: 江苏食品与发酵, 2001, 3(1): 58-61.
- [2] CONAWAY J E. New trend in analytical technology and methods for pesticide residue analysis[J]. J Assoc Off Anal Chem, 1991, 74(5): 715-717.
- [3] 徐杨, 朱建华, 恽之瑜, 等. 微波辐照同时分离烟草中亚硝酸和氮氧化物[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 286-288.
- [4] XIONG GOUHUA, TANG BAOMING, HE XIAOQING, et al. Comparison between using aqueous and organic solvents for microwave assisted extraction of triazines from soil[J]. Talanta, 1999, 48: 333-339.
- [5] KREUZIGER R, KONECKE K, BANFADIR M. Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil[J]. J of biochemical and biophysical methods, 2000, 43(1/3): 403-409.