

固相微萃取技术在农药残留检测中的应用进展

郭彦军 张晓伟 徐燕

(河北石家庄市农产品质量检测中心 石家庄 050021)

摘要 本文主要研究固相微萃取技术在农药残留检测中的应用进展,对固相微萃取技术的特点、重要部件的选择进行总结,针对不同萃取方式和萃取条件对测试结果的影响进行综述,并介绍近年来固相微萃取与其他分析仪器联用在农药残留检测领域的应用与展望。

关键词 固相微萃取 SPME 农残 应用 综述

随着人类环境意识的不断增强,农药残留对环境的污染日益受到人们关注。而在环境有机污染物的检测中,样品预处理是一个影响分析结果准确性和灵敏度的重要因素。

传统的样品预处理例如液液萃取、索氏萃取等均需使用大量有机溶剂引起环境和人员污染,且操作繁琐。固相微萃取(Solid Phase Micro-Extraction, SPME)是20世纪90年代发展起来的无溶剂样品预处理技术,最早由加拿大 Waterloo 大学的 Pawliszyn 提出^[1, 2],1994年被应用在农药检测中。该方法所需装置简单,易于操作,节省通常要占分析过程70%样品前处理时间,并且无需有机溶剂,是一种绿色、快速、简单的样品前处理技术,目前在加拿大等国已部分应用到国家标准方法。本文对近年来固相微萃取技术的发展进行综述,对该项技术的推广和提升具有一定指导意义。

1 固相微萃取装置

固相微萃取由萃取头和手柄两部分组成。萃取头是萃取的最关键部件,由表面涂有固定相或吸附剂的熔融石英纤维制得,目前商品化产品的表面涂层主要有(85 μm polyacrylate (PA), 100 μm polydimethylsiloxane (PDMS), 65 μm PDMS-divinylbenzene (PDMS-DVB), 65 μm Carbowax DVB (CW-DVB), 75 μm Carboxen-PDMS (CAR-PDMS), 65 μm PEG/DVB 等。

2 固相微萃取与其他样品前处理方法比较

固相微萃取与传统的样品前处理技术相比是有一定的优势(见表1)。从表1中可以看出,传统的预处理方式液液萃取分析步骤较多,费时费力,分析物转移的步骤中可能会有样品损失,而且使用大量有毒有机溶剂^[3, 4]。固相萃取要只能测定不挥发性或半挥发性物质,具有使用局限性^[5]。而固相

表1 液液萃取(LLE),固相萃取(SPE)和固相微萃取(SPME)处理方式的比较

液液萃取(LLE)	固相萃取(SPE)	固相微萃取(SPME)
向样品中加入有机溶剂振荡萃取	样品过膜除颗粒物	对样品使用 SPME 装置进行萃取
分离水相和有机相	对固相萃取柱洗脱	在仪器中对样品进行解析分析
蒸发浓缩有机溶剂分析测定	蒸发浓缩有机溶剂分析测定	得分析物
		行解析分析

微萃取(SPME)技术操作时间短、样品量小、无需萃取溶剂、适于分析挥发性与非挥发性物质等优点,这些优点决定固相微萃取广泛的应用前景。

3 固相微萃取的采样方式

SPME 技术集样品预处理和进样于一身,按照采样的方式可分为直接固相微萃取(D-SPME)和顶空固相微萃取(HS-SPME)2种。其中,D-SPME将纤维直接插入样品溶液中进行萃取,达到分配平衡后即可取出进行色谱分析;HS-SPME不是直接将纤维插入溶液中而是在液上进行顶空萃取,可避免基体干扰和提高分析度,目前使用最为普遍。

4 固相微萃取影响因素

4.1 萃取头固定相

SPME 技术遵循相似相溶原理,在萃取头固定相选择方面综合考虑分析组分在各相中的分配系数、极性与沸点。Ignacio 等研究 PDMS、PA、PDMS-DVB、CAR/PDMS、CW/DVB 对三嗪类、有机磷、有机氯等 52 种农药的提取效果,结果表明,PDMS/DVB 对三嗪类农药提取效果最好,PA 和 PDMS/DVB 对有机磷农药的提取效果最好,这 5 种涂层对有机氯农药都有很好的提取效果^[6]。目前常用固定相及适用试样(见表2)。也有人对固相微萃取装置的商业萃取头进行改进或利用其它的材料开发各种新型涂层,提高萃取的效率。如张道

表 2 常用固定相及适用试样

固定相类型	涂层厚度 (μm)	萃取分析物种类	应用
PDMS	100	挥发性物质	苯, 有机合成农药等
	30	非极性半挥发性物质	苯系物等
	7	中极性和非极性 (半挥发性物质)	多环芳烃等
PA	85	极性半挥发性物质	均三氯苯类苯酚
CW/DVB	65	极性非挥发性物质	芳草胺, 除草剂
PDMS/DVB	60	极性挥发性物质	胺, 芳香族碳氢化合物
CW-TPR	50	表面活性剂	阴离子表面活性剂

注: PDMS为聚二甲基硅氧烷; PA为聚丙烯酸酯; CW/DVB为聚乙二醇/二乙烯基苯; PDMS/DVB为聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯; CW-TPR为聚乙二醇-模板树脂。

宁^[7]等人首次利用聚甲基乙烯基硅氧烷 (Polymethylvinylsiloxane, PMVS) 做涂层, 并使用顶空 SPME 方法与气相色谱联用对其性能进行评价结果表明, PMVS 涂层对有机物有较强的吸附能力。

4.2 萃取温度与时间

随着温度升高, 亨利系数也增大, 分子运动速度加快, 可以加快分析物的扩散速度, 萃取的平衡时间缩短, 但是温度的增加也会导致分析物在涂层上的分配系数减小, 萃取量不一定增加, 因此, 萃取的最佳温度, 通常需要在实际的操作条件中进行优化^[8, 9]。

萃取时间取决于很多因素, 最主要的就是分配系数和分析组分在涂层上的扩散速度, 其他如样品量, 容器体积, 样品基质, 温度等对萃取时间也有影响。萃取的初始阶段分析组分富集速度较快, 随着时间增加, 样品采集量随之增加, 逐渐达到平衡, 但是富集速度越来越慢。一般来说, 需要作一个样品采集-时间曲线, 选曲线接近平缓的最短时间作为样品采集时间, 这样兼顾萃取的重现性和减少耗时, 这个时间一般在 5 ~ 60min, 但也有特殊情况。

4.3 混匀方式

固相微萃取的萃取过程是一个分析物从样品到涂层的扩散分配过程, 分析物的扩散速度直接影响萃取的效率和速度, 所以一些能使分析物扩散速度加快的方法, 如电磁搅拌, 高速匀浆或超声波作用等经常被使用^[10]。电磁搅拌可使样品均匀, 尽快达到平衡, 提高萃取效率; 高速匀浆速度远高于电磁搅拌, 效果更好, 可以节约更多的萃取时间; 超声辅助更有利于样品萃取, 但是相对来说电磁搅拌设备最简单, 所以一般都使用电磁搅拌。但是搅拌也不是对所有的样品都使用, 需要对具体的样品进行试验才能决定。

4.4 离子强度

向溶液中加入 NaCl, Na₂SO₄ 等无机盐可以提高离子强度, 降低无机物溶解度, 起到盐析作用,

从而促进对分析组分的萃取, 但是并不适用于所有组分, 如 Boyd-Boland 在对 22 种含氮杀虫剂检验中发现, 多数组分在加入氯化钠后会明显提高萃取效果, 但对恶草灵、乙氧氟甲草醚等农药无效^[11]。加无机盐的量需要根据具体试样和分析组分来确定^[12]。

5 应用

5.1 SPME-GC/MS 联用技术

SPME-GC 联用配备 MS、NPD、FID 和 ECD 等检测器是最常使用的方法, 方法的检出限可达到 10⁻⁹~10⁻¹² 水平, 准确度及 RSD 均可得到保证^[13]。

W.F.Ng 等采用 HS-SPME 测定土壤中有有机磷农药。当采用 GC/FID 检测时, 方法检出限分别为马拉硫磷和对硫磷 143ng/g, 甲拌磷、二嗪农和乙拌磷 28.6ng/g。当采用 GC/MS 检测时, 方法检出限分别为马拉硫磷和对硫磷 28.6ng/g, 甲拌磷、二嗪农和乙拌磷 14.3ng/g。试验结果表明, 沙土较含腐殖质较多的土壤提取效果好, 准确度高, 线性相关度好^[14]。

Boyd-Boland 等^[11]人对水中 60 种农药通过 SPME-GC 法进行同时测定, 并使用聚丙烯酸酯和聚二甲基硅氧烷进行比较, 方法检出限达 ng/L, 相对标准偏差 2%~20%。他们对被污染的地下水及土壤样品进行实测, 分析结果与常规 LLE 方法一致。

Gonzlez Rodriguez 等利用 SPME-LP-GC-MS/MS 联用技术检测牛奶样品中的 40 多种农药, 并比较顶空萃取和直接萃取方法的优劣及各种实验条件对萃取结果的影响。研究结果表明, 利用直接萃取法将奶样稀释、酸化后的萃取效果最好。用低压气相色谱质谱检测器检测。方法的检出限为 0.02~1.0Lg/L, 其添加回收率在 81%~110% 之间, RSD 低于 12%^[15]。

李庆等采用 SPME-GC/MS 联用测定灌溉水中的残留甲胺磷, 以 100 μm PDMS 为固定相, 活化

1h, 萃取时间为 25min, 萃取温度为 22℃, 其检出限为 0.024 μg/L^[16]。

Rodrigues 等利用 DI-SPME-GC-MS 技术检测作物中的有机氯农药(六氯苯, 林丹, 4,4'-DDE 狄氏剂, 异狄氏剂, 七氯, 环氧七氯, 4,4'-DDT) 优化试验结果为: 采用 100 μm PDMS 为固定相 50℃ 萃取 60min。对各种有机氯农药(除林丹外) 方法的检出限为 0.2~2.0ng/g, 回收率在 90%~108% 之间, RSD 低于 17%^[17]。

5.2 SPME-HPLC 联用技术

WangZhi 等用 HS-SPME-HPLC/DAD 技术分析草莓中各种农药(甲硫威、敌草胺、苯氧威、乙嘧吩磺酸酯), 采用 60 μm 厚的 PDMS/DVB 为固定相, 室温下萃取 45min, 在 HPLC 中解吸。方法的线性范围为 0.05~2.0mg/kg, 线性相关度良好, 相对标准偏差为 2.92%~9.25%^[18]。

6 展望

SPME 技术自提出到现在已经有 10 多年, 应用领域日趋增大, 其高效、快速、简便的优点已得到大家共识, 今后 SPME 技术发展趋势: (1) 研制更多新型涂层和涂渍技术的改进。目前可供 SPME 使用的固定相涂层种类不多, 限制它的应用范围和联用技术。发展高选择性、高稳定性和高效的固定相涂层材料是 SPME 方法研究的重要方向之一。还需要针对不同的应用领域发展不同类型的涂层。(2) 使装置自动控制系统更趋完善和成熟。目前, 多数 SPME 的应用工作停留在实验室内, 如何对 SPME 装置及外围设备进行改进, 使其适应工业和野外自动采样和检测将是 SPME 的研究方向。

参考文献

- 1 ArthurCL, PawliszynJ. solid-phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal. Chem, 1990, 62: 2145
- 2 ArthurCL, KillamL M, BuchdzKD, PawliszynJ. Automation and

- optimization of solid-phase microextraction[J]. Anal. Chem, 1992, 64: 1960
- 3 Heather Lord and Janusz Pawliszyn, Evolution of solid-phase microextraction technology, Journal of Chromatography A, 2000, 885: 153 ~ 193
- 4 D. Barcelo, Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water, Journal of Chromatography A, 1993, 643: 117
- 5 N. Masqué, R. M. Marcé, F. Borrull, New Polymeric and other Types of Sorbents for Solid-Phase Extraction of Polar Organic Micropollutants from Environmental Water, Trends Anal. Chem. 1998, 17(6): 384
- 6 Ignacio Valor. J Sep Sci [J]. 2001, 24: 39 ~ 48
- 7 张道宁, 吴采樱等. 固相微萃取中高分子涂层的研究 [J], 色谱, 1999, 7(1): 10 ~ 13
- 8 Zhang Zh Y, Pawliszyn, Analysis of organic compounds in environment samples by headspace solid-phase microextraction, J High Resol Chromatogr, 1993, 16: 689~692
- 9 Wang Y W, Bonilla M, Mcnain H M. Solid-phase microextraction associated with microwave assisted extraction of food products. J High Resol Chromatogr, 1997, 20(4): 213~216
- 10 S. Motlagh, J. Pawliszyn. On-line of Flowing Samples Using Solid-phase microextraction-Gas Chromatography, Anal. Chim. Acta, 1993, 284: 265 ~ 273
- 11 Boyd-Boland A A, Pawliszyn J B. Solid-phase microextraction of nitrogen-containing herbicides. J Chromatogr A, 1995, 704: 163 ~ 172
- 12 Fisher C, Fisher U. Analysis of cork taint in wine and cork materia at olfactory subthreshold level by solid-phase microextraction. J Agric Food Chem, 1997, 45: 1995 ~ 1997
- 13 Chai M, Arthur CL, Pawliszyn J. Analyst [J]. 1993, 118(12): 1501 ~ 1505
- 14 W F Ng, Mui Jun Karen Teo. Analytical and Bioanalytical Chemistry [J]. 1999, 363(7): 673 ~ 679
- 15 M J Gonzalez-Rodriguez. Analytical and Bioanalytical Chemistry [J]. 2005, 382(1): 164 ~ 172
- 16 李庆. 固相微萃取 (SPME) /GC/MS 测定灌溉水中的残留甲胺磷 [J], 分析试验室, 2002, 21(5): 28 ~ 30
- 17 Rodrigues M V N. Chromatographia [J]. 2005, 6(3): 291 ~ 297
- 18 Wang Zhi, Bernard Hennion, Louise Urruty, et al. Food Additives & Contaminants [J]. 2000, 17(11): 915 ~ 923

Development of SPME in the detection of residual pesticides

Guo Yanjun Zhang Xiaowei Xu Yan

(Shijiazhuang Quality Examination Center of Agricultural Products, Shijiazhuang 050021)

Abstract The development and application of SPME is mainly studied in the detection of residual pesticides, summarizes the characteristic of the solid-phase microextraction technic and the selection of the key parts, and reviews the testing effect about different extraction modes and extraction condition. Introduces recent years's view and application about the SPME combining with other analysis instruments in the detection of residual pesticides.

Key words Solid-phase microextraction SPME Residual pesticides Application Review