

蔬菜水果农残检测中不同固相萃取前处理装置试验对比

聊城市农业农村局 吴怀英 张 静

摘要: 随着科技的发展,实验室全自动设备越来越多,本试验就全自动固相萃取设备和手动设备进行比较。蔬菜水果农残检测试验过程中,采用全自动固相萃取装置,能够准确控制各步骤液体流速,重现性好,一次可处理60个样品,处理一个样品平均约1.5min,而且不用手动进行繁琐地操作,达到无人值守的效果,操作过程减少了人为误差,精确度高,效率高。采用全自动固相萃取装置减少了人为因素产生的误差,保证结果的准确度,同时节省人力、减少了药品对实验室人员的危害。

关键词: 农残检测;固相萃取;前处理;精确度;效率

随着科技的发展,实验室全自动仪器越来越多,实验室农残前处理添置了全自动匀浆机,全自动固相萃取仪和全自动氮吹仪,全自动匀浆机有相关实验文献,全自动匀浆机结果要好于普通匀浆机结果。本试验主要就全自动固相萃取装置和手动装置处理效果进行比较,手动固相萃取装置人工操作,步骤繁琐,效率低,且需人员不停地操作,人为因素多,本实验目的就是通过对比试验,找出全自动仪器其优势所在,以便充分利用新仪器,提高实验室全自动化程度,提高工作效率。

一、供试试剂及材料

乙腈、丙酮(重蒸)、正己烷(重蒸)、氯化钠(140℃烘烤4h)、农药标准溶液和黄瓜。

二、仪器设备

安捷伦7890A气相色谱仪(ECD检测器),ReekoAH-30全自动均质器,ReekoFotectorPlus全自动固相萃取仪(60位),ReekoAutoEVA-60全自动氮吹仪,手动固相萃取装置,食品加工机,分析实验室常规仪器。

三、试验设计

试验设置自动固相萃取和手动固相萃取两种方式,每种方式分设0.1mg/kg和0.2mg/kg两个浓度加标回收处理,试验共4个处理、每个处理三个重复,对实验结果进行平均值、相对标准差和

回收率比较。

四、测定

(一)样品前处理

参照NY/T761-2008操作步骤,样品净化步骤采用固相萃取装置,将弗罗里矽柱依次用5.0mL丙酮+正己烷(10+90)、5.0mL正己烷预淋洗,条件化,倒入待净化液,再每次用5.0mL丙酮+正己烷(10+90)冲洗待净化液容器后淋洗弗罗里矽柱两次,其中一组采用ReekoFotectorPlus全自动固相萃取仪进行萃取,另一组采用手动固相萃取装置进行萃取。其他步骤处理方法相同。

(二)色谱条件

色谱柱:50%聚苯基甲基硅氧烷DB-17,30m×0.53mm×1.0μm。温度:进样口温度200℃,6℃/min检测器温度320℃,柱温150℃(保持2min)270℃(保持12min)。气体与流量:载气和辅助气为氮气,纯度≥99.999%,流速分别为1mL/min和60mL/min。进样方式:分流进样,分流比10:1。

(三)色谱分析

分别吸取1.0μL标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中,以保留时间定性,以样品溶液面积和标准溶液峰面积比较定量。

表1 全自动固相萃取装置试验结果

农药种类	加标 0.1mg/kg						加标 0.2mg/kg					
	X1-1	X1-2	X1-3	\bar{x}_1	RSD/%	P/%	X2-1	X2-2	X2-3	\bar{x}_2	RSD/%	P/%
甲氰菊酯	0.0952	0.0923	0.0911	0.0929	2.24	92.9	0.2154	0.2144	0.2120	0.2140	0.81	107.0
氯氰菊酯	0.0911	0.0932	0.0984	0.0942	3.97	94.2	0.1934	0.1897	0.1922	0.1918	0.98	95.9
氰戊菊酯	0.0937	0.0971	0.0910	0.0939	3.23	93.9	0.1883	0.1898	0.1943	0.1908	1.65	95.4
溴氰菊酯	0.0942	0.0978	0.0974	0.0965	2.03	96.5	0.1981	0.1999	0.1994	0.1991	0.46	99.6

表2 手动固相萃取装置试验结果

农药种类	加标 0.1mg/kg						加标 0.2mg/kg					
	y1-1	y1-2	y1-3	\bar{y}_1	RSD/%	P/%	y2-1	y2-2	y2-3	\bar{y}_2	RSD/%	P/%
甲氰菊酯	0.0901	0.0892	0.0861	0.0885	2.40	88.5	0.2087	0.2062	0.2046	0.2065	1.00	103.3
氯氰菊酯	0.0981	0.0935	0.0879	0.0932	5.52	93.2	0.1869	0.1954	0.1912	0.1912	2.22	95.6
氰戊菊酯	0.0877	0.0941	0.0843	0.0887	5.61	88.7	0.1848	0.1803	0.1896	0.1849	2.52	92.5
溴氰菊酯	0.1008	0.0951	0.0934	0.0964	4.05	96.4	0.1948	0.1981	0.1953	0.1960	0.90	98.0

五、结果计算

测得的样品溶液中未知组分的保留时间 (RT) 与标准溶液在同一色谱柱上的保留时间 (RT) 相比较, 如果样品溶液中某组分的保留时间与标准溶液中某一农药的保留时间相差在 $\pm 0.05\text{min}$ 内则可认定为该农药。试样中被测农药残留量以质量分数 w 计, 单位以毫克每千克 (mg/kg) 表示。

$$W = \frac{V1 \times A \times V3}{V2 \times A_s \times m} \times \rho$$

式中 ρ —标准溶液中农药的质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L)。

A—样品溶液中被测农药的峰面积。

A_s —农药标准溶液中被测农药的峰面积。

V1—提取溶剂总体积, 单位为毫升 (mL)。

V2—吸取出用于检测的提取溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

V3—样品溶液定容体积, 单位为毫升 (mL)。

M—试样的质量, 单位为克 (g)。

六、试验结果

X、Y 表示浓度单位 mg/kg, RSD 表示相对标准偏差, P 表示加标回收率。

从上述试验结果看: 利用全自动固相萃取装置加标 0.1mg/kg 结果平均值分别为: 甲氰菊酯, 0.0929mg/kg; 氯氰菊酯, 0.0942mg/kg; 氰戊菊酯, 0.0939mg/kg; 溴氰菊酯, 0.0965mg/kg。相对标准差分别为: 2.24%、3.97%、3.23%、2.03%, 相对标准差范围 2.24% ~ 3.97%。加标回收率分别为: 92.9%、94.2%、93.9%、96.5%, 加标回收率范围 92.9% ~ 96.5%。利用手动固相萃取装置结果平均值分别为: 甲氰菊酯, 0.0885mg/kg; 氯氰菊酯, 0.0932mg/kg; 氰戊菊酯 0.0887mg/kg; 溴氰菊酯, 0.0964mg/kg。相对标准差分别为: 2.40%、5.52%、5.61%、4.05%, 相对标准差范围 2.40% ~ 5.61%。加标回收率分别为: 88.5%、93.2%、88.7%、96.4%, 加标回收率范围 88.5% ~ 96.4%。利用全自动固相萃取装置加标 0.2mg/kg 结果平均值分别为: 甲氰菊酯, 0.2140mg/kg; 氯氰菊酯, 0.1918mg/kg; 氰戊菊酯, 0.1908mg/kg; 溴氰菊酯, 0.1991mg/kg。相对标准差 RSD 分别为: 0.81%、0.98%、1.65%、0.46%, 相对标准差范围 0.46% ~ 1.65%。加标回收率分别为: 107.0%、95.9%、95.4%、99.6%, 加标回收率范围 95.4% ~ 107%。利用手动固相萃取装置结果平均值分别为: 甲氰菊酯, 0.2065mg/kg; 氯氰菊酯, 0.1912mg/kg; 氰戊菊酯, 0.1849mg/kg; 溴氰菊酯, 0.1960mg/kg。相对标准差分别为: 1.00%、2.22%、2.52%、0.9%, 相对标准差范围 0.9% ~ 2.52%。加标回收率分别为: 103.3%、95.59%、92.46%、98.02%, 加标回收率范围 92.46% ~ 103.3%。

七、结论

从上述结果可以看出, 无论是从测定的平均值、相对标准差还是加标回收率上和它们的范围区间比较, 利用全自动固相萃取装置对样品的处理结果四种药品都不同程度地优于用手动固相萃取装置处理的结果, 结果准确度高, 且效率高。可以在实验室用全自动固相萃取装置代替手动固相萃取装置。

八、建议

建议有条件的实验室使用全自动固相萃取设备, 其优点是效率高, 准确度高, 节省人力, 减少有毒有害物质对人体的伤害。

参考文献:

[1] 钱正, 裔群英, 丁立彤等. 农业科学 (J). 蔬菜水果农残检测中不同均质器前处理对比试验, 2015 (2): 14-15.

[2] 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定. 中国农业出版社, 2008: 14-25.