

莴苣中29种有机氯及拟除虫菊酯类农药的测定

关键字

全自动固相萃取；气相色谱-质谱法；有机氯；拟除虫菊酯

介绍

近年来我国农业病虫害的不断发生甚至部分地区虫害的加重，造成农业生产中农药使用量的快速增加。但农药残留也造成了很大的负面影响，如人体食用有残留农药的蔬菜后会对体内的胆碱酯酶有抑制作用，阻断神经递质的传递，引起肌肉麻痹造成中毒而引起的毒性作用。许多农药特别是有机氯类农药结构稳定，在生物体内酶难于降解，所以积存在动、植物体内的有机氯农药分子消失缓慢。由于这一特性，它通过生物富集和食物链的作用，环境中的残留农药会进一步富集和传递。通过食物链进入人体的有机氯农药能在肝、肾、心脏等组织中蓄积。而且这类农药脂溶性大，在体内脂肪中的蓄积作用更加突出。蓄积的残留农药也能通过母乳排出，或转入卵蛋等组织，影响后代。

本文参考《NY/T 761-2008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》用乙腈提取莴苣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分离，取乙腈层浓缩后用正己烷溶解，用睿科Fotector Plus全自动固相萃取系统进行净化，洗脱液经浓缩后供GC/MS检测，外标法定量。当加标浓度为0.05 mg/kg时，回收率在80~110%之间，RSD值小于15%。说明本方法能够准确、有效地测定莴苣中的29种有机氯及拟除虫菊酯类农药。

1. 仪器、耗材与试剂

仪器、耗材

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Raykol AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪

Raykol Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站

Raykol AH-30 全自动均质器

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪
 HP-5MS (30m×250 μm×0.25 μm) 气相色谱柱
 湘仪, 转速不低于 4000r/min 离心机
 佛罗里硅土柱 (RayCure Florisil, 1g/6 mL, RC-204-16945)

试剂与溶液

分别称取适量的标准品, 用丙酮溶解, 配制成 1000 mg/L 的单一农药标准储备液, -18 °C 保存。
 乙腈 (色谱纯, TEDIA), 丙酮 (色谱纯, TEDIA),

正己烷 (色谱纯, TEDIA), 氯化钠 (AR, Kermel)。
 10%的丙酮/正己烷溶液: 取 10 mL 丙酮与 90 mL 正己烷混合。

2. 标准曲线配置

使用睿科 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站实现标准品的全自动化配置, 可将母液 (1000 mg/L) 通过工作站的配液模式, 配置成浓度为 10 mg/L 的混合中间液, 紧接着可通过程序设置, 吸取该工作液, 配置一条浓度分别为 0.01 mg/L, 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.2 mg/L 和 0.5 mg/L 的

标准工作曲线。

序号	命令	源液位	源液浓度	源液体积(mL)	目标位	目标浓度	目标体积(mL)	溶剂	洗针溶剂
1	配液	A1-29	1000.00	1.00	A41	10.00	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
2	直接稀释	A41	10.00	1.00	A42	1.00	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
3	直接稀释	A42	1.00	1.00	B1	0.01	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
4	直接稀释	A42	1.00	1.00	B2	0.05	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
5	直接稀释	A42	1.00	1.00	B3	0.10	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
6	直接稀释	A42	1.00	1.00	B4	0.20	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
7	直接稀释	A41	10.00	1.00	B5	0.50	1.00	丙酮/正己烷/1:9	丙酮/正己烷/1:9
8	方法结束								

图-1. Auto Prep 200 液体工作站配标程序

3. 样品提取与前处理

样品前处理

准确称取 10 g 粉碎后的莴苣样品, 加入 20mL 乙腈, 用睿科 AH-30 全自动均质进行均质。匀浆好的样品经 4000 r/min 离心 5 min, 上清液转移至另一 50 mL 离心管中, 加入 5~7 g 氯化钠, 盖上盖子, 剧烈震荡 1 min, 4000 r/min 离心 5 min, 使水相

和有机相分层。

准确吸取 10 mL 有机相到玻璃试管中, 用睿科 AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪在 50 °C、2 psi 条件下氮吹至近干, 加入 2.0 mL 正己烷溶解残渣, 待净化。

固相萃取净化条件

表-1 固相萃取净化条件

全自动固相萃取仪	睿科 Fotector Plus
固相萃取柱	Florisil (RayCure, 1g/6mL)
淋洗	正己烷
洗脱	10%的丙酮/正己烷溶液

将佛罗里硅土固相萃取柱 (Florisil) 安装在全自动固相萃取仪上, 分别用 5mL 10%的丙酮/正己

烷溶液, 5 mL 正己烷以 2 mL/min 的速度活化, 以 1 mL/min 速度上样, 用 2 mL 正己烷清洗样品瓶, 收集流出液, 最后用 5 mL 10%的丙酮/正己烷溶液洗脱。收集洗脱液用睿科 AutoEVA-60 全自动氮吹平行浓缩仪浓缩至小于 1 mL, 用 10%的丙酮/正己烷溶液定容到 1 mL 供 GC/MS 检测。具体步骤见图

-2。

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	清洗样品通道	正己烷				2.4
2	活化	丙酮正己烷1:9	有机废液	2	5	3.1
3	活化	正己烷	有机废液	2	5	3.1
4	上样		收集	1	2	2.4
5	清洗样品瓶	正己烷	收集	40	2	2.9
6	洗脱	丙酮正己烷1:9	收集	1	5	5.6
7	气推		收集	1	2	2.4
8	气推		有机废液	60	10	1
9	结束					
10						

图-2. Fotector Plus 固相萃取净化方法

4. 检测条件

气相色谱-质谱联用条件

进样量: 1 uL

进样口温度: 280 °C, 不分流进样

柱流速: 1.5 ml/min, 恒流模式

升温程序: 起始温度 60 °C 保持 1 min; 以 30 °C /min 升温至 180 °C; 再以 2 °C/min 升到 230 °C, 保持 5 min; 再以 10 °C/min 升到 290 °C, 保持 7 min。

传输线温度: 280 °C

离子化方式: EI, 70 eV

离子源温度: 230 °C

四级杆温度: 150 °C

采集方式: SIM 选择离子扫描。具体参数见表

-2。

溶剂延迟时间: 8 min

表-2. 29 种农药的定量离子和定性离子

化合物名称	英文	保留时间	定量离子	离子 2	离子 3
p, p'-DDE	p, p'-DDD	24.987	246	318	248
p'p-DDT	p'p-DDT	31.018	235	237	165
p, p'-DDD	p, p'-DDE	28.125	235	237	165
o'p-DDT	o'p-DDT	28.239	235	237	165
六氯苯	Hexachloro-Benzene	12.163	284	286	282
α-六六六	alpha-HCH	11.977	181	183	219
β-六六六	beta-HCH	12.936	181	183	219
δ-六六六	π-Lindane	13.281	181	183	219
γ-六六六	Lindane	14.503	181	183	219
狄氏剂	Dieldrin	25.353	263	277	265
七氯	Heptachlor	16.652	100	272	237
艾氏剂	Aldrin	18.657	263	261	265
异狄氏剂	Endrin	26.871	263	281	265
α-硫丹	Endosulfan I	23.466	237	241	239
β-硫丹	Endosulfan II	27.715	195	237	241
氯菊酯	Permethrin	40.86, 41.13	183	165	163
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	42.29, 42.39	199	163	206
氟氰戊菊酯	Tau-fluvalinate	43.422	199	157	181
胺菊酯	Tetramethrin	35.267, 36.09	164	123	165

甲氰菊酯	Fenpropathrin	36.539	181	265	280
氰戊菊酯	Phenvalerate	44.70, 45.246	125	167	181
溴氰菊酯	Deltamethrin	46.818	181	253	251
氯氰菊酯	Cypermethrin	42.87, 42.633 42.97, 43.084	163	181	165
阿特拉津	Atrazine	12.62	200	215	202
异菌脲	Iprodione	35.021	314	187	244
乙烯菌核利	Vinclozolin	15.509	212	198	285
三唑酮	Triadimefon	18.933	208	181	128
腐霉利	Procymidone	21.685	283	98	285
丁草胺	Machette	22.946	176	160	188

色谱图

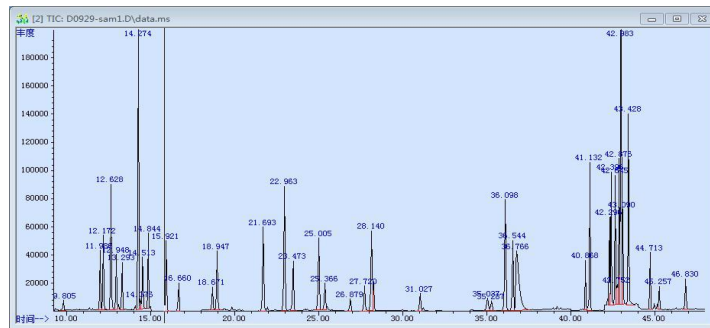


图-3.29 种农药标准品总离子流图 (0.5 mg/L)

5. 方法可行性验证

取莒荻样品 10 g, 添加标准品 (50 μ L, 1 mg/L) 进行上述样品前处理过程, 实验结果如下表-3 所示。回收率在 80~110%之间, RSD 值小于 15%, 符合回收率以及相对标准偏差的要求。

表-3 加标回收率及 RSD 值

序号	化合物	R1	R2	R3	Avg (%)	RSD
1	α -六六六	107.1	99.4	102.7	103.0	3.9
2	六氯苯	94.4	86.1	102.1	94.2	8.0
3	阿特拉津	104.7	98.5	98.1	100.4	3.7
4	β -六六六	112.9	105.7	101.3	106.6	5.9
5	δ -六六六	110.5	103.1	101.2	104.9	4.9
6	γ -六六六	109.7	102.4	102.8	105.0	4.1
7	乙烯菌核利	103.4	104.0	100.9	102.8	1.6
8	七氯	103.7	97.4	103.5	101.5	3.6
9	艾氏剂	99.5	94.3	101.6	98.5	3.8
10	三唑酮	103.6	97.5	93.2	98.1	5.2
11	腐霉利	103.5	101.7	103.6	103.0	1.1
12	丁草胺	102.0	101.2	108.6	103.9	4.1
13	α -硫丹	106.8	102.5	101.8	103.7	2.7
14	p, p'-DDD	87.2	95.2	75.0	85.8	11.9
15	狄氏剂	105.4	101.4	101.1	102.6	2.4
16	异狄氏剂	100.7	96.8	104.8	100.8	4.0
17	β -硫丹	107.2	105.3	104.0	105.5	1.6
18	p, p'-DDE	101.0	101.8	99.5	100.8	1.2
19	p, p'-DDT	81.5	80.3	85.1	82.3	2.5

20	o, p'-DDT	86.1	79.0	96.0	87.0	9.8
21	异菌脲	90.5	89.0	87.2	88.9	1.6
22	胺菊酯	89.9	96.0	84.4	90.1	5.8
23	甲氰菊酯	97.3	99.4	110.6	102.4	7.2
24	氯菊酯	98.4	96.5	105.7	100.2	4.9
25	氟氯氰菊酯	104.3	107.1	107.3	106.2	1.7
26	氯氰菊酯	97.3	99.4	100.6	99.1	1.7
27	氟戊氰菊酯	93.0	94.2	109.2	98.8	9.0
28	氰戊菊酯	95.9	95.8	106.4	99.4	6.1
29	溴氰菊酯	101.5	105.0	107.6	104.7	3.0

6. 结果与讨论

在将乙腈浓缩至近干时，需要把握好浓缩程度，剩余乙腈过多会造成净化时过多的杂质被洗脱；而如果乙腈全部被蒸干则会极大的影响部分目标物的回收率。一般情况下以看不到明显流动的乙

腈为准。

洗脱液浓缩时，浓缩体积不能小于 0.5 mL，否则易挥发的农药（如六六六等）会损失，造成回收率降低。

7. 总结

采用 AH-30 全自动均质器及 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪搭配 AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪及 Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站的前处理方法，该实验的准确性、重复性均满足要求，说明此方法能够用于《NY/T 761-2008 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》对莴苣中 29 种有机氯和拟除虫菊酯农药的测定。

采用 AH-30 全自动均质器高通量，可兼容不同体积规格的离心管。只要设置好方法，一键完成样品均质并自动清洗刀头。Fotector Plus 高通量全

自动固相萃取仪对样品进行检测能同步进行 6 个样品净化，连续自动处理 60 个样品，做样通量高。Auto Prep 200 全自动液体样品处理工作站可实现混标、标准曲线的自动配置，全程无需人为值守，让实验人员远离有毒有害的化学物质，保护身体健康。AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪处理通量高，60 个样品可同时进行氮吹，实验平行性好；而且采用氮吹针自动追随液面的设计，无需手动调节氮吹针且耗气量小，省时省力。本解决方案可大幅度减少了工作人员的工作量，提高工作效率。



全自动液体样品处理工作站
标液配制



全自动均质器
均质



高通量全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年9月版