

采用睿科 Fotector Plus 全自动固相萃取技术

同时测定水果蔬菜中 71 种农药残留

1 前言

农药的不合理使用造成的农产品农药残留污染问题引起人们的普遍重视。有机氯杀虫剂是 20 世纪 80 年代崛起的一类农药，这类农药具有高效、低毒、低残留的优点，目前在蔬菜种植中广泛应用。大量使用农药造成对食品的严重污染和残留量的积累，可引起人体多种急慢性中毒，甚至致癌、致畸和致突变。因此，对农产品特别是蔬菜的检测必要的。目前，对蔬菜中的有机氯检测气相、气质联用技术；但蔬菜中基质效应比较严重，影响仪器的灵敏度和使用寿命。本文采用 GB/T 19648-2006《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定》的方法，以极性比较大的乙腈为提取剂，浓缩后经过固相萃取柱二次净化，最后用正己烷定容，再通过气质联用进行定性和定量。该方法具有较高的灵敏度、准确度和精密度。

2 试验部分

2.1 仪器与试剂

睿科 Fotector Plus 全自动固相萃取仪，色谱柱：Agilent HP-5MS，30 m x 250 μm x 0.25 μm 。固相萃取柱 Sep-Pak NH₂、ENVI-carb，甲苯、正己烷、乙腈均为色谱纯（Sigma，美国），氨水、三氯乙酸为分析纯（国药，上海），超纯水（Merck Millipore Aquelix 5，德国）。

2.2 样品处理

取样品 5g，加入 15mL 乙腈，15000r/min 均质 1min，4200r/min 离心 5min，重复提取一次，合并上清液，旋转蒸发浓缩至约 1mL，待净化。

2.3 样品净化

向 carb 柱中加入 2g 无水硫酸钠，将其连接在氨丙基柱上方，用 10mL 乙腈+甲苯（3+1）活化固相萃取柱，将浓缩液转移至固相萃取柱中，并用 2mL 乙腈+甲苯（3+1）清洗鸡心瓶，重复两次，用 25mL 乙腈+甲苯（3+1）淋洗固相萃取柱，收集所有流出液，40℃水浴旋转蒸发至 0.5mL，加入 5mL 正己烷转换溶剂，重复一次，加入 10 μL 内标，用正己烷定容至 1mL，上 GC/MS 检测。Fotector Plus 运行程序见下图 1。

No	Command	Solvent	Output	Push speed	Volume	Time
1	Sample path wa...	CH3CN-C7H8 (3:1)	Waste1	60	5	0.1
2	Syringe washing	CH3CN-C7H8 (3:1)		60	2	0
3	Condition	CH3CN-C7H8 (3:1)	Waste1	2	10	5
4	Sample loading		Collector	2	7	3.5
5	Vials washing	CH3CN-C7H8 (3:1)	Collector	60	5	0.1
6	Rinse	CH3CN-C7H8 (3:1)	Collector	2	10	5
7	Elute	CH3CN-C7H8 (3:1)	Collector	2	10	5
8	End					

图 1 Fotector Plus 运行程序

2.4 检出限、精密度、回收率

71 种农药在浓度范围 0.1-1mg/L 线性良好，可以满足定量分析的需要。在空白基质样品

中添加不同含量的 71 种农药的混合标准溶液，按照 2.3 步骤进行加标回收率实验。每个添加浓度平行重复 4 次操作，测定精密度，结果见表 1，图谱见图 2。

表 1 不同浓度下回收率与精密度

名称	线性方程	线性范围 /μg.L ⁻¹	相关系数	加标水平 /μg.L ⁻¹	RSD/%	平均回 收率/%
敌敌畏	Y=4.92E+2.16	75.00-1000	r=0.997	0.10	8.45	60.69
				0.25	1.66	70.34
异丙威	Y=6.72E+3.68	25.00-1000	r=0.998	0.10	1.62	81.35
				0.25	1.65	102.12
仲丁威	Y=7.35E+3.61	25.00-1000	r=0.997	0.10	3.00	86.38
				0.25	2.43	103.62
灭线磷	Y=1.84E+1.26	25.00-1000	r=0.993	0.10	3.23	81.27
				0.25	2.88	102.34
A-六六六	Y=2.13E+3.30	12.50-1000	r=0.998	0.10	4.73	88.21
				0.25	2.20	96.60
甲拌磷	Y=7.09E+3.81	12.50-1000	r=0.993	0.10	4.53	90.18
				0.25	2.38	94.97
治螟磷	Y=3.26E+1.55	12.50-1000	r=0.998	0.10	4.64	80.59
				0.25	1.80	102.28
内吸磷	Y=1.12E+5.73	100.00-1000	r=0.999	0.10	0.00	0.00
				0.25	0.00	0.00
B-六六六	Y=2.53E+5.52	12.50-1000	r=0.997	0.10	2.26	88.39
				0.25	3.90	100.80
C-六六六	Y=2.53E+5.52	12.50-1000	r=0.999	0.10	2.26	88.39
				0.25	6.50	97.83
五氯硝基苯	Y=9.82E+3.89	25.00-1000	r=0.999	0.10	1.04	78.22
				0.25	2.20	92.83
地虫硫磷	Y=2.91E+1.56	12.50-1000	r=0.997	0.10	5.21	80.15
				0.25	3.06	99.67
特丁硫磷	Y=4.41E+2.42	25.00-1000	r=0.997	0.10	3.82	83.11
				0.25	2.90	100.45
噻霉胺	Y=1.37E+1.06	12.50-1000	r=0.997	0.10	2.17	88.38
				0.25	2.84	108.58
D-六六六	Y=1.84E+1.40	12.50-1000	r=0.991	0.10	3.79	93.70
				0.25	1.73	107.50
二嗪磷	Y=2.64E+1.14	25.00-1000	r=0.998	0.10	22.78	89.12
				0.25	2.78	105.72
氯唑啉	Y=6.46E+6.57	12.50-1000	r=0.996	0.10	5.62	92.57
				0.25	8.21	109.96
抗蚜威	Y=8.71E+4.35	25.00-1000	r=0.999	0.10	2.64	97.65
				0.25	3.74	99.40

续表 1 不同浓度下回收率与精密度

名称	线性方程	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相关系数	加标水平 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	平均回 收率/%
七氯	Y=1.31E+5.30	35.00-1000	r=0.999	0.10	2.83	98.57
				0.25	2.24	99.40
甲基对硫磷	Y=6.43E+5.23	50.00-1000	r=0.995	0.10	2.21	84.07
				0.25	0.32	97.32
甲基毒死蜱	Y=1.20E+9.20	12.50-1000	r=0.992	0.10	1.44	89.51
				0.25	0.77	100.52
乙草胺	Y=2.50E+1.06	25.00-1000	r=0.999	0.10	2.56	86.13
				0.25	2.46	107.49
乙炔菌核利	Y=1.46E+4.42	12.50-1000	r=0.999	0.10	6.93	89.44
				0.25	3.01	108.07
甲草胺	Y=2.85E+1.21	35.00-1000	r=0.999	0.10	2.84	90.83
				0.25	1.88	104.08
甲霜灵	Y=4.45E+2.02	35.00-1000	r=0.995	0.10	1.19	107.10
				0.25	0.28	102.78
艾氏剂	Y=2.00E+4.04	25.00-1000	r=0.999	0.10	3.16	88.17
				0.25	2.81	94.41
异丙甲草胺	Y=6.61E+1.92	12.50-1000	r=0.999	0.10	3.17	87.37
				0.25	3.11	104.82
马拉硫磷	Y=1.91E+1.30	50.00-1000	r=0.992	0.10	5.69	89.13
				0.25	2.60	100.27
倍硫磷	Y=1.82E+1.23	12.50-1000	r=0.999	0.10	7.15	78.77
				0.25	4.64	101.82
毒死蜱	Y=2.48E+1.22	12.50-1000	r=0.997	0.10	3.12	96.55
				0.25	3.66	102.02
对硫磷	Y=2.36E+1.53	50.00-1000	r=0.994	0.10	4.77	93.51
				0.25	2.26	113.47
粉锈宁	Y=2.36E+1.56	25.00-1000	r=0.994	0.10	4.77	93.51
				0.25	2.26	113.47
水胺硫磷	Y=1.43E+5.38	25.00-1000	r=0.994	0.10	4.96	101.55
				0.25	4.74	105.87
二甲戊灵	Y=1.75E+1.30	50.00-1000	r=0.999	0.10	4.04	91.43
				0.25	4.15	94.74
啶硫磷	Y=3.15E+2.38	12.5-1000	r=0.993	0.10	3.32	100.32
				0.25	4.01	103.83
腐霉利	Y=2.89E+8.78	12.50-1000	r=0.999	0.10	4.37	111.31
				0.25	3.04	106.33
氟虫腈	Y=1.37E+8.12	100-1000	r=0.994	0.10	3.28	92.00
				0.25	8.54	83.30

续表 1 不同浓度下回收率与精密度

名称	线性方程	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相关系数	加标水平 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	平均回 收率/%
硫丹 A	Y=2.54E+1.75	75.00-1000	r=0.999	0.10	1.89	93.05
				0.25	4.37	104.48
OP-DDE	Y=8.47E+2.66	12.5-1000	r=0.998	0.10	2.93	90.19
				0.25	2.90	99.00
氯丹	Y=9.98E+1.26	25.00-1000	r=0.995	0.10	5.07	90.88
				0.25	2.31	100.05
丁草胺	Y=3.37E+2.37	25.00-1000	r=0.992	0.10	2.71	129.44
				0.25	5.46	100.10
狄氏剂	Y=6.74E+1.02	25.00-1000	r=0.993	0.10	3.65	89.81
				0.25	4.70	100.66
苯线磷	Y=5.33E+1.10	37.5-1000	r=0.999	0.10	2.21	111.22
				0.25	8.12	1006.94
丙溴磷	Y=2.62E+2.29	75.00-1000	r=0.994	0.10	3.94	96.48
				0.25	3.47	100.55
异狄氏剂	Y=6.28E+2.36	75-1000	r=0.993	0.10	1.68	103.56
				0.25	2.94	101.56
腈菌唑	Y=3.17E+2.61	12.50-1000	r=0.992	0.10	1.58	81.57
				0.25	3.78	105.01
噻嗪酮	Y=2.66E+1.04	25.00-1000	r=0.999	0.10	2.70	93.72
				0.25	5.43	106.28
硫丹 B	Y=5.33E+1.20	75.00-1000	r=0.998	0.10	2.46	94.91
				0.25	4.60	102.64
OP-DDD	Y=5.78E+7.70	12.5-1000	r=0.991	0.10	0.87	77.05
				0.25	4.58	100.51
乙硫磷	Y=1.00E+8.34	25.00-1000	r=0.992	0.10	4.49	94.59
				0.25	3.64	102.38
三唑磷	Y=2.63E+2.13	35.00-1000	r=0.995	0.10	14.38	102.88
				0.25	5.04	110.21
P,P-DDT	Y=1.08E+7.74	25.00-1000	r=0.998	0.10	1.92	114.38
				0.25	6.42	111.90
丙环唑	Y=1.16E+9.61	25.00-1000	r=0.992	0.10	0.58	100.49
				0.25	11.34	103.81
戊唑醇	Y=1.44E+1.27	35.00-1000	r=0.999	0.10	3.82	85.97
				0.25	13.35	101.03
亚胺硫磷	Y=1.10E+8.10	25.00-1000	r=0.999	0.10	5.50	96.21
				0.25	3.48	103.32

续表 1 不同浓度下回收率与精密度

名称	线性方程	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	相关系数	加标水平/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	平均回收率/%
异菌脲	Y=5.93E+4.89	50.00-1000	r=0.992	0.10	4.30	99.61
				0.25	3.22	105.08
溴螨酯	Y=1.29E+1.41	25.00-1000	r=0.995	0.10	5.44	106.78
				0.25	0.24	100.20
联苯菊酯	Y=1.10E+7.38	12.50-1000	r=0.993	0.10	5.85	97.37
				0.25	4.31	104.24
甲氰菊酯	Y=1.10E+7.38	25.00-1000	r=0.994	0.10	5.85	97.37
				0.25	4.31	104.24
灭蚁灵	Y=1.25E+8.19	12.50-1000	r=0.993	0.10	1.39	87.93
				0.25	2.90	100.34
伏杀硫磷	Y=1.14E+6.32	25.00-1000	r=0.995	0.10	3.31	97.54
				0.25	4.37	104.06
高效氯氟氰菊酯	Y=2.20E+1.24	50.00-1000	r=0.996	0.10	3.52	104.70
				0.25	2.09	108.00
氯菊酯	Y=2.20E+1.24	25.00-1000	r=0.997	0.10	16.86	82.31
				0.25	2.77	99.17
氟氯氰菊酯	Y=9.90E+5.45	100.00-1000	r=0.997	0.10	6.54	65.88
				0.25	0.53	117.28
氯氰菊酯	Y=6.97E+2.93	100.00-1000	r=0.995	0.10	1.96	81.79
				0.25	5.88	110.10
醚菊酯	Y=9.40E+3.56	12.50-1000	r=0.993	0.10	2.36	92.96
				0.25	1.84	102.87
氟胺氰菊酯	Y=3.76E+2.14	100.00-1000	r=0.994	0.10	4.44	116.43
				0.25	2.78	99.24
苯醚甲环唑	Y=4.45e-0.303	50.00-1000	r=0.992	0.10	3.01	102.88
				0.25	9.12	98.18
溴氰菊酯	Y=3.76E+2.14	75.00-1000	r=0.997	0.10	5.52	79.05
				0.25	1.39	100.41

3 总结

蔬菜水果样品基质复杂,色素种类比较多,干扰物大,给药物残留分析带来一定的难度。本方法采用乙腈提取, Reeko 全自动固相萃取仪活性炭-氨基小柱净化, GC/MS 检测, 回收率在 60-120% 之间, 满足同时检测蔬菜水果中 71 种农药残留的需要。

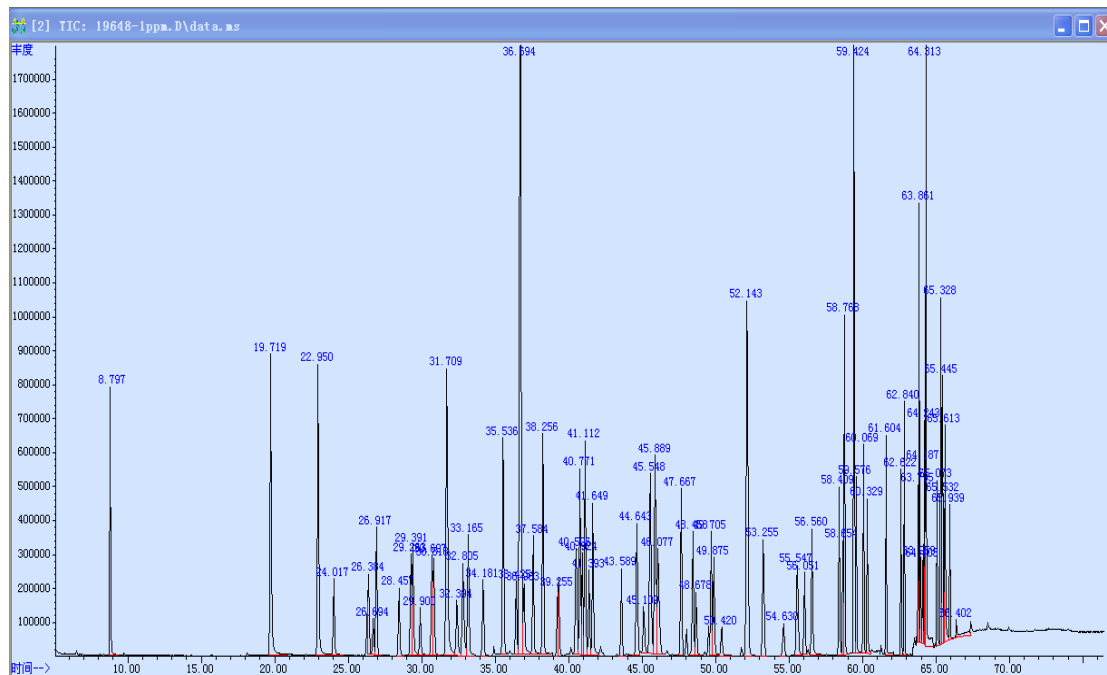


图 2 标准品 71 种农药图谱