

气相色谱法单塔双柱双检测器测定农产品中有机氯与拟除虫菊酯类农药残留应用探索

李翔, 黄阳成, 翁春英, 胡支向, 刘颖, 韦江峰

(柳州市农产品质量安全检测中心, 广西柳州 545001)

摘要: 气相色谱经加装双ECD检测器, 实现单塔双柱双检测器测定农产品中有机氯、拟除虫菊酯类农药残留, 在不须关机换色谱柱情况下实现双柱定性定量分析。该方法可节约大量定性分析时间, 通过百菌清、氯氟氰菊酯、三唑酮、氯氰菊酯的加标回收试验, 平均回收率为95.0%~102.5%, 相对标准偏差为1.88%~3.72%, 方法稳定可靠。

关键词: 气相色谱法; 单塔双柱双检测器; 有机氯; 拟除虫菊酯

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

文章编号: 2095-6819(2013)06-0109-04

New Method with Dual Detector Single Tower Two Column Gas Chromatography for Determination of Organochlorine and Pyrethroid Pesticide Residues in Agricultural Products

LI Xiang, HUANG Yang-cheng, WENG Chun-ying, HU Zhi-xiang, LIU Ying, WEI Jiang-feng

(Liuzhou Agricultural Products Quality and Safety Testing Center, Liuzhou 545001, China)

Abstract: A new method for determination of the organochlorine, pyrethroid pesticide residues in agricultural products. was developed through installation of dual ECD detector gas chromatography, single-tower double column dual detector. This method did not have to shut down to change the column for two column qualitative and quantitative analysis. The method could save a large number of qualitative analysis for chlorothalonil, cyfluthrin, triazolam tong, cypermethrin spiked recovery experiments. The average recovery of this method was 95.0% and 102.5%, relative standard deviation was 1.88% ~ 3.72%, showing this method is stable and reliable .

Keywords: gas chromatography; single-tower double column dual-detector; organochlorine; pyrethroid

在使用气相色谱仪进行农药残留定性检测工作中, 双柱定性工作需重复开关机进行更换色谱柱, 花费大量时间, 同时也容易引入操作误差和降低仪器寿命。对气相色谱仪进行单塔双柱双检测器改进, 一次进样即可双柱同时定性, 方便快捷稳定, 从而实现一台气相色谱仪达到2台仪器的使用效果。

使用气相色谱进行农药残留定性检测的常规方法是单塔单柱单检测器检测^[1-2], 其检测工作程序为: 先用一种极性气相色谱柱进样检测, 与在该色谱柱相同条件下农药标准保留时间相比较定性, 发现疑似农药残留成分需关机, 更换另一种极性色谱柱再次进

样, 与其色谱柱在相同条件下农药标准保留时间相比较, 如果2根不同极性色谱柱同时检出该种农药, 即可定性判定检出该农药。常规方法定性检测工作程序复杂, 花耗时间相对较长, 在用一种极性色谱柱检测发现疑似农药后需先将气相色谱仪降温后关机, 更换另一种极性色谱柱后再开机, 待仪器预热稳定后再进样确认目标物, 费时费力。

单塔双柱双检测器定性方法是在气相色谱单塔单柱单检测器检测模式稍加改进后完成, 即在气相色谱进样口端使用0.8 mm大口径石墨隔垫, 同时接入2根不同极性的色谱柱进入进样口端衬管处, 色谱柱另一端分别接相同类型和型号的检测器, 当样品通过自动进样器注入衬管后, 气化样品被平均分配到2根色谱柱中, 在相同的柱温变化条件下样品进入色谱柱

收稿日期: 2013-07-16

作者简介: 李翔(1980—), 男, 广西平乐人, 学士, 农艺师, 从事农产品质量安全检测和分析工作。E-mail: lixiangcom@tom.com

对应的检测器完成检测,气相色谱仪经过此改动即可实现单次进样完成农残检测样品组分双柱定性工作,节约了大量检测时间,极大地提高了检测速度^[9]。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

仪器:日本岛津 GC 2010plus 气相色谱仪,双ECD 检测器;梅特勒 PG603-S 电子天平;德国 IKA@T25 分散机;德国 N-EVAPTM111 氮吹仪;固相萃取柱,弗罗里矽柱,容积 6 mL。

试剂与标样:乙腈、丙酮为优级纯,氯化钠为分析纯;农药标样均从农业部环境保护科研监测所购买(1 mL, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),配制成浓度为 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的百菌清、氯氟氰菊酯、三唑酮、氯氰菊酯等各农药混合标准溶液。定量校准曲线序列分别为 0.020、0.050、0.100、0.200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度的各农药标准系列。

1.2 前处理加标过程

将确定无农药残留的大白菜蔬菜样本匀浆保存。准确称取 25 g 匀浆好的大白菜样品至 100 mL 烧杯中,准确添加 100 μL 、10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液,加入 50 mL 乙腈,在分散机上高速分散 2 min,分散液经漏斗滤纸过滤至 100 mL 含有 5 g 氯化钠的具塞量筒中,充分震荡 1 min 使滤液盐析分层,静置 30 min,取上层有机相 10 mL 移至 100 mL 烧杯中,将烧杯放到氮吹仪上吹至近干,加入 2.0 mL 正己烷,盖上铝箔,待净化。将弗罗里矽柱依次用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)、5.0 mL 正己烷预淋洗条件化,之后倒入待净化样品溶液,用 5.0 mL 丙酮+正己烷(10+90)分 2 次冲洗烧杯将滤液一并收集到 15 mL 刻度离心管,在水浴温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 下将样品溶液定容至 5.0 mL 待测,得到加标样品各农药成分计算理论浓度为 0.040 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

1.3 气相色谱仪器条件

1.3.1 色谱柱

A 柱:100% 聚甲基硅氧烷柱 DB-1, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ; B 柱:50% 聚甲基硅氧烷柱 DB-17, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 。

1.3.2 温度

进样口温度:200 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度:320 $^{\circ}\text{C}$;柱温:150 $^{\circ}\text{C}$ (保持 2 min) $\xrightarrow{6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}}$ 270 $^{\circ}\text{C}$ (保持 12 min)。

1.3.3 气体及流量

载气:氢气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速为 1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;辅助气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$,流速为 60 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3.4 进样方式

分流进样,分流比 10:1。

1.3.5 色谱分析

由自动进样器吸取 1.0 μL 标准混合溶液和净化后的样品溶液注入色谱仪中,以双柱保留时间定性,以 A 柱和 B 柱获得的样品溶液峰与标准溶液峰面积比较定量。

1.4 试验方法

1.4.1 定性分析

先分别进百菌清、氯氟氰菊酯、三唑酮、氯氰菊酯单标,记录其每个农药标准样品在相应极性色谱柱中的保留时间(RT),之后进前处理过的加标样品溶液,在相同条件下双柱测得的样品溶液中未知组分的保留时间(RT)分别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保留时间与标准溶液中某一农药的 2 组保留时间相差都在 ± 0.05 min 内的可认定为该农药。

1.4.2 定量分析

单塔自动进样器分别进不同浓度的混合标准溶液序列和样品溶液,通过不同极性柱子在相应的检测器形成的峰面积比较定量,样品溶液连续进样 6 针,从双 ECD 检测器定量结果分析单塔双柱双检测器分析方法定量结果的准确性。

2 结果与讨论

2.1 农药残留定性结果

经前处理过的加标大白菜样品溶液经单塔进样后分别进入(DB-1, DB-17)2 根不同极性色谱柱,在相应的 ECD 检测器中检出峰的保留时间(RT)与标准样品峰相一致,保留时间相差都在 ± 0.05 min 内,可以判定加标样品溶液检出百菌清、氯氟氰菊酯、三唑酮、氯氰菊酯 4 种农药残留。结果见图 1~图 2、表 1。

2.2 农药残留定量结果

按试验方法,进混合标准样品序列做标准曲线,之后连续进 6 针加标样品溶液,样品前处理加入 100 μL 、10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液,测定值计算理论浓度为 0.040 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,用标准曲线校准定量,结果见表 2。

从表 2 可以看出:ECD1、ECD2 6 次重复进样检测结果平行性很好,说明单塔双柱分流稳定,方法可信。定量结果与校准标准曲线相关,结果平均回收率为 95.0%~102.5%,相对标准偏差为 1.88%~3.72%,说明该方法定量的准确度和精密度均比较好。

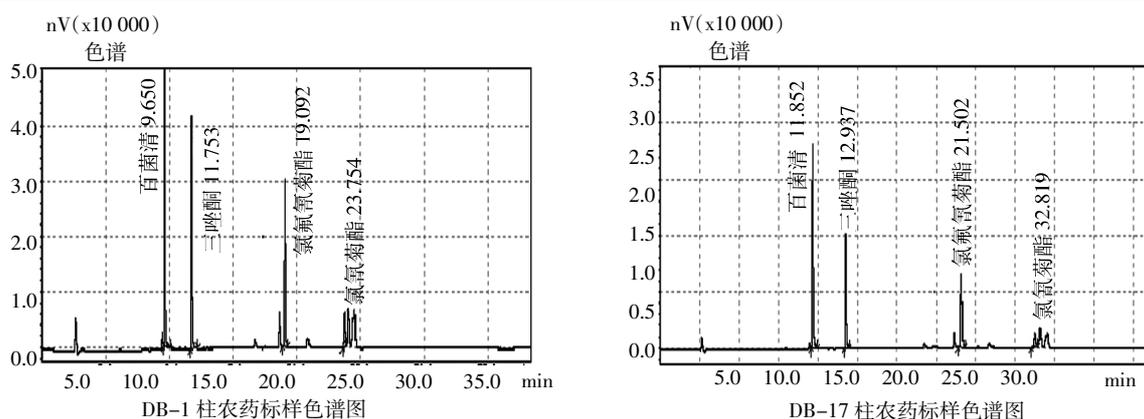
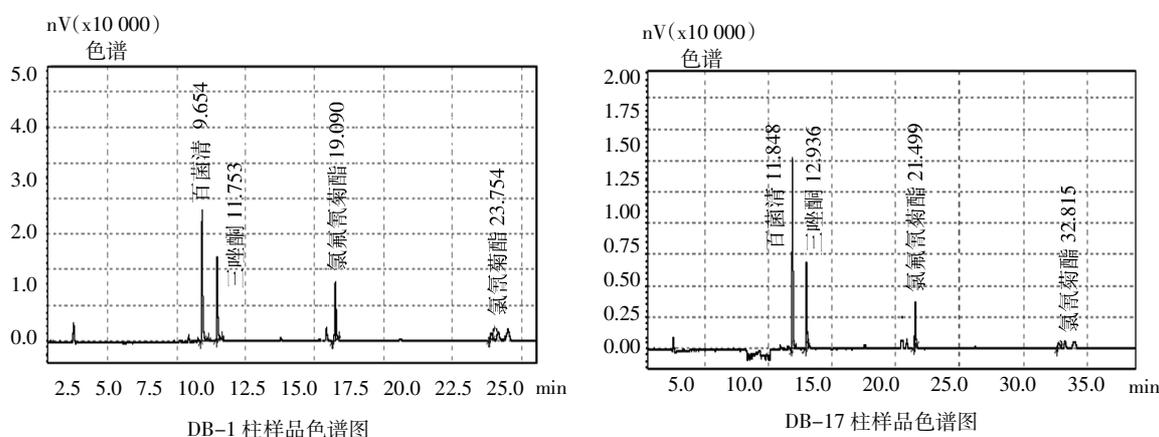


图1 标样色谱图



ECD1对应DB-1色谱柱,ECD2对应DB-17色谱柱。下同

图2 样品色谱图

表1 大白菜样品中有机氯、拟除虫菊酯类农药残留定性结果

保留时间	百菌清		三唑酮		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯	
	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2
标样 (RT)/min	9.650	11.852	11.753	12.937	19.092	21.502	25.754	32.819
样品 (RT)/min	9.654	11.848	11.753	12.936	19.090	21.499	25.754	32.815
判定	检出	检出	检出	检出	检出	检出	检出	检出

2.3 单塔双柱双检测器方法检出限验证

根据岛津气相色谱仪操作软件 GCsolution 的 QAQC 参数设定,软件可自动计算出单塔双柱双检测器的方法检出限。

其方法为对定量校准曲线序列各个浓度点进行重复进样,其中 0.020、0.050、0.100、0.200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 每个浓度点重复进样 4 次,分别从 2 个 ECD 检测器中选择色谱图中 3~5 min,步长为 0.5 min 的一段平稳的空白基线测性噪比,通过运行批处理表分别自动计算出 2 个色谱柱通道的方法检出限。

经比较(表 3),使用气相色谱仪单塔双柱双检测

器方法检测百菌清、三唑酮、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯 4 种农药时 2 个通道的方法检出限均符合 NY/T 761—2008 标准检出限要求,并且该方法检出限均低于国家标准最大允许残留限量值,完全满足农产品中有机氯、拟除虫菊酯类农药残留百菌清、三唑酮、氯氟氰菊酯、氯氰菊酯 4 种农药的检测要求。

3 结论

日本岛津 GC 2010plus 气相色谱仪在进样口端连接 2 根不同极性色谱柱分别接到对应的 2 台 ECD 检测器上,实现单塔双柱双检测器的应用,方法可使

表2 大白菜样品中有机氯、拟除虫菊酯类农药残留量测定结果

项目	百菌清		氯氟氰菊酯		三唑酮		氯氰菊酯	
	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2
第1针/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.038	0.041	0.040	0.042	0.039	0.039	0.039	0.041
第2针/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.039	0.043	0.038	0.041	0.039	0.040	0.041	0.040
第3针/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.036	0.040	0.038	0.040	0.040	0.041	0.038	0.042
第4针/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.038	0.041	0.036	0.040	0.037	0.040	0.038	0.041
第5针/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.039	0.042	0.037	0.040	0.039	0.040	0.039	0.040
第6针/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.037	0.041	0.039	0.041	0.037	0.039	0.038	0.041
平均值/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.038	0.041	0.038	0.041	0.038	0.040	0.039	0.040
平均回收率/%	95.0	102.5	95.0	102.5	95.0	100.0	97.5	100.0
RSD/%	3.07	2.58	3.72	1.99	3.22	1.88	2.99	2.62

表3 双柱通道的方法检出限与标准检出限、国家标准最大允许残留量比较($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

项目	百菌清		三唑酮		氯氟氰菊酯		氯氰菊酯	
	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2	ECD1	ECD2
方法检出限	0.002 154	0.002 032	0.001 074	0.001 110	0.002 891	0.002 875	0.002 587	0.002 498
标准检出限	0.003		0.001		0.005		0.003	
最大允许残留限量值 ^[5]	0.05		0.05		0.01		0.05	

单台气相色谱仪不需关机换色谱柱即可定性,同时省去仪器重新开机的预热时间,大大节约农产品中农药残留气相色谱法分析定性分析时间,提高检测效率,通过百菌清、氯氟氰菊酯、三唑酮、氯氰菊酯的加标回收试验,平均回收率为95.0%~102.5%,相对标准偏差为1.88%~3.72%,方法稳定可靠,同时也满足农产品中有机氯、拟除虫菊酯类农药检测相关标准的检测要求。

但该方法在安装双柱时须注意色谱柱的进样口端应使用0.8 mm大口径石墨隔垫,2根不同极性色谱柱安装时应保证在进样口端长短一致,都准确安装

至衬管正确位置,定量检测时确保双检测器基线波动幅度相差不能过大。

参考文献:

- [1] 王龙根,成强.大米中有机磷和氨基甲酸酯农药残留检测方法研究[J].安徽农业科学,2007,35(13):3783-3784.
- [2] 刘玉红,孙仕萍.蔬菜、水果中16种有机磷农药残留的气相色谱测定法[J].中国卫生检验杂志,2008,18(3):451-453.
- [3] 熊英,杨俊英,康月琼,等.蔬菜中13种有机磷农药残留量的双柱法气相色谱测定[J].西南农业学报,2009,22(2):528-531.