维普资讯 http://www.cqvip.com

茶叶有机氯及菊酯类农药检测方法的改进

钟艳梅
(嘉应学院生物系 梅州 514015)

摘 要 茶叶有机氯及菊酯类农药残留检测样品净化处理中,通过利用真空减压抽滤装置,建立一种快速、简便、经济的检测方法,可大大缩短样品处理时间,提高工作效率。

关键词 茶叶;有机氯农药;菊酯类农药;检测方法改进

Improvement detection of organic chlorine and tyrethrin pesticides in tea

Zhong Yanmei
(Department of biology, Jia Ying university, Meizhou, 514015)

Abstract The pretreatment detection method of organic chlorine and tyrethrin pesticides in tea generally use liquid - liquid extraction (LLE). The pretreatment time of single sample always need about 4 ~ 6h. In the paper I used the vacuum decompress to replace LLE. The experiment showed it was a simple and low - cost method. It could reduce the pretreatment time and improve the efficiency.

Key words Improvement of inspection; organic chlorine; tyrethrin pesticides; tea

有机氯及菊酯类农药残留量检测,样品前处理方法均采用液液萃取法,但传统的液液萃取法样品处理复杂、处理时间长,一般单样处理时间需要 4 ~ 6h,这对于茶叶商品贸易中要求快速测定是极不适应的,因此建立一种简便、快速、经济的检测方法,缩短样品处理时间,实现农药快速检测是必要的。本文通过利用真空减压抽滤装置,加快洗脱液的洗脱速度,单样处理时间从 4 ~ 6h 缩短至 1 ~ 1.5h,从而实现农药快速检测。

1 材料与方法

1.1 仪器与药品

(1)仪器:

HP - 5890 气相色谱(美国安捷伦公司)、电子扑获检测器、N2000 色谱工作站、真空泵、层析柱(2 × 30)

(2)药品:

正已烷、石油醚、乙酸乙酯、佛罗里硅土、无水碳酸钠、六六六、滴滴涕、氰戊菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯、三氯杀螨醇(由中国标准物质中心提供)

(3)标准溶液的配制:

100 mg/ml 六六六、滴滴涕标准溶液用正已烷稀释成 0.02mg/L 标准溶液;氰戊菊酯、氯氰菊酯、联苯菊酯、溴氰菊酯、三氯杀螨醇用正已烷稀释成 0.4mg/L 标准溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 实验条件

色谱柱:HP - 5,30 × 0.32mm 毛细管柱;

柱温:程序升温:160℃ $\xrightarrow{5℃/min}$ 220℃ $\xrightarrow{20℃/min}$ 270℃;

检测器温度:280℃,气化室温度:300℃;

载气:氮气,流速:3.0ml/min。不分流。

1.2.2 实验步骤

(1)层析柱的活化

佛罗里硅土 160℃烘烤 4h 活化,放置干燥器中备用。

(2)层析柱制备

在层析柱中从下到上依次加入无水硫酸钠和佛罗里硅土分别为 1cm 和 4cm,填实,柱下端连接真空减压抽滤装置,接口处用胶塞密封固定。用 9:1 的石油醚和乙酸乙酯混合液的淋洗,用真空泵抽滤洗脱液(真空度为 0.6MPa),洗脱完毕弃洗脱液。

(3)样品制备

称取 2.5g 粉碎的茶叶,用 15ml 正已烷震荡提取 30min,收集提取液,再重复提取 2 次各 15min ,合并提取液,用旋转蒸发器浓缩至 1.00ml,把样液加入层析柱内,开启真空泵,加入 9:1 的石油醚和乙酸乙酯洗脱液进行洗脱,洗脱时间大约为 30min,消耗洗脱液大约 100ml,收集洗脱液,用旋转蒸发器浓缩后用乙酸乙酯定容至 1.00ml,待用。

(4)样品测定

取制备好的样液 1.00μl,注入气相色谱仪,根据保留时间确定各组分峰,根据峰面积,用外标定量法计算出各组分含量。

2 结果与讨论

采用真空减压抽滤装置,能加快净化洗脱时间,提高工作效率,实现农残快速检测的目的。

2.1 洗脱剂的选择

收稿日期:2003 - 3 - 11

维普资讯 http://www.cqvip.com

洗脱剂的选择直接关系到检测结果的回收率。溶剂极性太弱,造成洗脱物质复杂,得不到纯化效果;溶液极性过强,有些组分不易被洗脱。实验表明,用 9:1 的石油醚和乙酸乙酯洗脱效果最好。

2.2 精密度试验

用标准混合液进样 1.00μl,重复进 8 次,得出各组分相对标准偏差(RSD),见表 1。

表 1 方法的精密度

序号	组分名称	次数	平均值	相对标准偏差	相对标准偏差(%)
1	α-666	8	0.0196	0.0201	2.21
2	β-666	8	0.0194	0.0269	2.97
3	γ-666	8	0.0190	0.0196	2.15
4	δ-666	8	0.0198	0.0242	3.02
5	PP-DDE	8	0.0194	0.0231	2.23
6	OP-DDT	8	0.0194	0.0134	1.62
7	PP-DDD	8	0.0189	0.0108	1.18
8	PP-DDT	8	0.0196	0.0179	1.89
9	三氯杀螨醇	8	0.386	0.0215	2.36
10	联苯菊酯	8	0.388	0.0228	2.42
11	氯氰菊酯	8	0.394	0.0312	2.51
12	氰戊菊酯	8	0.401	0.0235	2.64
13	溴氰菊酯	8	0.402	0.0301	2.56

2.3 添加标准样品回收率实验

取茶叶样品先测出各种农残值,然后加入标准样品测定其回收率,实验表明回收率均在 85% 以上,具体见表 2。

表 2 回收率测定结果表

序号	组分名称	样品含量	加标样量	测定值	回收率
1	α-666	0.000	0.02	0.0186	93.00
2	β-666	0.0014	0.02	0.0204	95.00
3	γ-666	0.000	0.02	0.0186	96.00
4	δ-666	0.000	0.02	0.0190	95.00
5	PP-DDE	0.0016	0.02	0.0194	97.00
6	OP-DDT	0.00	0.02	0.0189	94.50
7	PP-DDD	0.0018	0.02	0.0192	87.00
8	PP-DDT	0.00	0.02	0.0186	93.00
9	三氯杀螨醇	0.00	0.4	0.3842	96.05
10	联苯菊酯	0.00	0.4	0.3902	97.55
11	氯氰菊酯	0.00	0.4	0.3758	93.95
12	氰戊菊酯	0.00	0.4	0.3654	91.35
13	溴氰菊酯	0.00	0.4	0.3466	85.65

3 结论

本文对茶叶农残检测样品前处理方法进行改进,采用真空减压装置,加快净化速度,但不影响其回收率,从而达到快速测定、提高工作效率的目的。

参 考 文 献

1 申继忠.农药残留分析样品前处理新技术简介[J].农药科学与管理,1998,21(3):17~19.
2 诸思燕.固相萃取有机氯农药及菊酯类农药气相色谱法的研究[J].食品科学,2001,(8):74~75.
3 李本昌等.农药残留量实用检测方法手册[M].北京:化学工业出版社,2001.

(上接第 93 页)

冷却,加 2ml 碘化钾溶液,摇匀,立即用 0.002mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色,加入 1ml 淀粉指示液,继续滴定至蓝色刚消失即为终点。

1.6 计算

$$X = V * C * 21.15 * 1000/M$$

式中 X - 样品中碘的含量,mg/kg;

V - - 样品消耗硫代硫酸钠标准溶液毫升数,ml;

C - 硫代硫酸钠标准溶液的实际浓度,mol/L;

M - 样品质量,g;

21.15 - 与 1.00ml 硫代硫酸钠标准溶液(C = 1.000mol/L)相当的碘的质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 消化条件

按文献[3],以 2mol/L 的 KOH 溶液处理样品最为理想。样品加标后处理,回收率为 88% ~ 98%,说明了该方法的准确性和可行性。结果见表 1。

2.2 滤液煮沸至无色后,再继续煮沸 5min 最为合适,不宜加热过长时间,以防止碘酸分解,并应该立即冷却,以减少碘的损失。

表 1 样品检测结果及回收率(n = 4)

样品名称	样品中碘含量(mg/kg)	相对标准偏差(%)	取样量(g)	加入碘量(mg)	测得碘量(mg/kg)	回收率(%)
海苔	16.8	3.6	2.0171	0.050	41.6	97.6
紫菜	96.8	3.0	2.0044	0.100	143	92.6
海带	878	2.2	0.2050	0.050	1093	88.1

注:测定海苔含碘量时用 0.001mol/L 硫代硫酸钠标准溶液进行滴定。

参 考 文 献

1 卫生部食品卫生监督检验所.食品卫生标准使用手册.理化检验方法(第一辑)[M].281~282
2 黄伟坤等编著.食品检验与分析[M].中国轻工业出版社,1989,198
3 张爱梅,王怀生等.分析化学[J].《分析化学》编辑委员会出版,1996,24(6):691