

工作简报

超滤净化-气相色谱-质谱法测定鸡肉中四种有机氯农药的残留量

宓捷波, 王云凤, 陈其勇, 常春艳, 彭扬思, 葛宝坤
(天津出入境检验检疫局 动植物与食品检测中心, 天津 300456)

摘要: 鸡肉样品经乙腈提取, 所得提取液再经能截留相对分子质量为 1 000 道尔顿物质的超滤膜净化后, 采用气相色谱-质谱法测定鸡肉中 4 种有机氯农药艾氏剂、狄氏剂、三氯杀螨醇、乙酯杀螨醇 4 种有机氯农药的含量。在优化的超滤条件下, 4 种有机氯农药的测定下限(10S/N)均为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 超滤; 气相色谱-质谱; 有机氯农药; 鸡肉

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-4020(2010)07-0748-03

GC-MS Determination of Four Residual Organochlorine Pesticides in Chicken After Purification by Ultrafiltration

MI Jie-bo, WANG Yun-feng, CHEN Qi-yong, CHANG Chun-yan, PENG Yang-si, GE Bao-kun

(Testing Center for Animals, Plants and Foodstuffs, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300456, China)

Abstract: The sample of chicken was extracted with acetonitrile, and the extract obtained was purified by ultrafiltration membrane to intercept those substances with relative molecular mass $\geq 1\ 000$ Da. The contents of the 4 organochlorine pesticides including aldrin, dieldrin, dicofol and chlorobenzilate, in the sample solution, were determined by GC-MS. Under the optimized conditions of ultrafiltration, values of lower limit of determination (10S/N) of 4 organochlorine pesticides obtained were $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Keywords: Ultrafiltration; GC-MS; Organochlorine pesticides; Chicken

在农药残留检测中, 选择合适的前处理可在一定程度上降低杂质干扰, 提高检测性能。常用的前处理方法主要有固相萃取法(SPE)、加速溶剂萃取法(ASE)、凝胶渗透色谱法(GPC)等。由于农药的相对分子质量一般小于 500 道尔顿(Da)^[1], 而样品基质中色素、油脂等干扰杂质的相对分子质量均很大, 所以可以采用凝胶渗透色谱法利用相对分子质量不同实现农药分子的分离提取。目前, 自动化凝胶渗透色谱仪已经得到应用, 但在实际操作中, 凝胶渗透色谱往往需要较大体积的上样量和平衡、洗脱

溶剂, 给处理过程造成一定的不便^[2]。超滤是近年来迅速发展的一种膜透过法分离技术, 只需施加一定的加压(0.1~0.5 MPa)^[3], 即可实现不同相对分子质量物质的分级分离, 在食品饮料、化工电子和生物环境等领域有着广泛的应用^[4-5], 且其截留相对分子质量范围为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 道尔顿, 完全可以满足农药与杂质分离的相对分子质量要求, 如已有报道利用超滤配合液相色谱检测了农产品中药物残留^[6], 以及用超滤-液相色谱-质谱法测定了织纹螺中河豚毒素^[7]。本工作用乙腈提取鸡肉基质中有机氯农药, 并借助截流相对分子质量为 1 000 道尔顿超滤膜, 用超滤技术对提取液中农药进行分离, 配合气相色谱-质谱检测, 用超滤净化-气相色谱-质谱法测定鸡肉中艾氏剂、狄氏剂等 4 种有机氯农药的残留量, 并与凝胶渗透色谱结果进行了比较。

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 天津市自然科学基金资助(08JCYBJC2100)

作者简介: 宓捷波(1978-), 男, 浙江慈溪人, 工程师, 博士, 主要研究方向为仪器农药残留检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

HP6890 series 气相色谱-质谱仪, 配备 7683B series 自动进样器, Anke GL-12B 离心机, Model 8050 超滤杯, N-EV AP112 氮吹仪, Laborota 4001 旋转蒸发器。

混合标准储备溶液: 称取狄氏剂、艾氏剂、乙酯杀螨醇和三氯杀螨醇标准品各 10 mg, 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用甲苯溶解并定容至刻度, 分别移取上述标准溶液 1 mL 混合配成 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合标准储备溶液, $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光保存。

乙腈、正己烷均为色谱纯, 氯化钠为分析纯, 试验用水为去离子水。

1.2 仪器工作条件

色谱条件: DB-1701 色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.15 \text{ } \mu\text{m}$), 载气流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样口温度 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $1 \text{ } \mu\text{L}$, 不分流进样, 0.75 min 后打开分流阀。柱程序升温: 初始温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min , 以 $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min 。

质谱条件: 电子轰击源 (EI) 70 eV , 离子源温度 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 接口温度 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用选择离子监测模式, 每种农药选择一个离子为定量离子, 3~4 个离子为定性离子。艾氏剂定量离子为 263, 定性离子为 263, 265, 293; 三氯杀螨醇定量离子为 139, 定性离子为 139, 141, 250; 狄氏剂定量离子为 263, 定性离子为 263, 277, 380; 乙酯杀螨醇定量离子为 251, 定性离子为 152, 251, 255。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的提取与超滤净化

称取鸡肉样品 5.0 g 于 100 mL 烧杯中, 加入氯化钠 5 g 和乙腈 20 mL , 高速均质 1 min 。以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 5 min , 上清液转移至鸡心瓶中, 于 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发至约 5 mL , 加入水 2 mL , 混匀。

截留相对分子质量为 1000 道尔顿的膜预先经水浸泡 1 h , 再以乙腈-水 (5+2) 混合溶液平衡, 装入超滤杯内。将上述提取溶液转入超滤杯内, 通氮气施加 0.25 MPa 压力, 接收过滤液于 10 mL 比色管内。滤完后在超滤杯内加入乙腈-水 (5+2) 混合溶液 3 mL , 洗涤过滤, 合并两次过滤液。在过滤液中

加入氯化钠至过饱和, 使溶液分层, 将乙腈层转入试管, 于 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干, 以正己烷 1 mL 溶解残渣。

1.3.2 样品的测定

在空白样品基质处理液中加入一定体积的混合标准储备液, 配制成 $0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 系列混合标准溶液, 经测定后绘制标准工作曲线。测定时将每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值与标准品进行比较, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 超滤条件的选择

由于超滤膜在纯乙腈 (或甲醇) 条件下易发生卷曲, 试验了乙腈与水的配比分别为 9:1, 5:2, 5:5 时, 对膜卷曲和过滤速率的影响。结果表明: 乙腈与水的配比为 5:2 时, 超滤膜不卷曲, 且过滤速率快, 试验选择乙腈-水 (5+2) 混合溶液作为超滤溶液。在提取溶剂的选择上, 虽然甲醇也可作为农药提取试剂, 但考虑到甲醇与水混溶后, 不易分离或蒸干; 而乙腈只需经过盐析便可实现乙腈相与水相分离, 试验选择以乙腈作为超滤前的提取溶剂。

比较了超滤压力分别为 $0.1, 0.2, 0.25, 0.3 \text{ MPa}$ 时, 对过滤速率的影响。试验选择施加 0.25 MPa 超滤压力, 整个超滤过程可在 2 h 内完成, 且回收率稳定。

2.2 样品经超滤与未超滤色谱行为对比

试验取提取液直接蒸至近干以正己烷定容, 过滤后上样, 4 种有机氯农药的色谱图见图 1(a)。另取提取液按试验方法进行超滤处理后所得的 4 种有机氯农药色谱图见图 1(b)。

从图 1 可以发现: 测定未经处理的提取液时, 杂质信号大, 干扰严重, 无法获得所测成分的信号; 而超滤后, 大多数杂质被除去, 图中无明显的干扰信号, 所测目标信号的峰形、强度均有很大改善, 所以样品经超滤前处理后对测定 4 种有机氯农药有很大的改善。

2.3 线性范围及测定下限

在空白基质提取液中添加系列混合标准溶液, 在仪器工作条件下进行测定。结果显示: 4 种有机氯农药的质量浓度在 $0.05 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与其峰面积呈线性关系。测定下限以在空白鸡肉样品中添加标准的方法进行测定, 4 种有机氯的测定下限 ($10S/N$) 为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

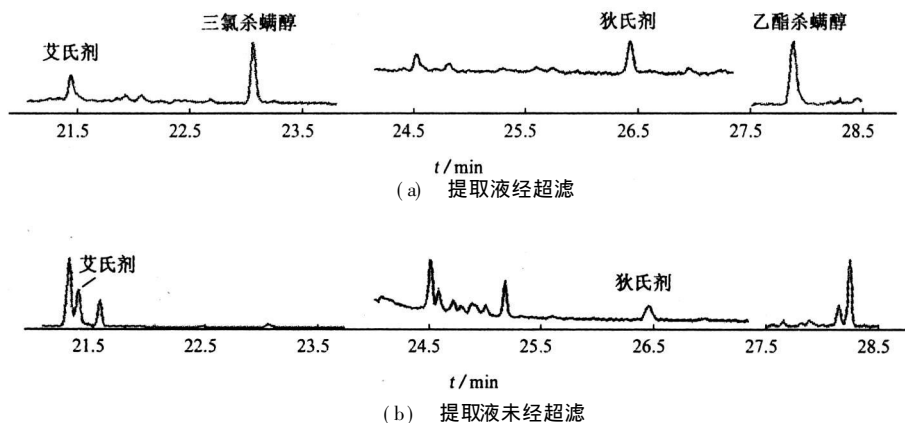


图1 提取液经超滤(a)和未经超滤(b)处理的选择离子色谱图

Fig. 1 Selected ion chromatogram of the extract after (a) and before (b) purification by ultrafiltration

2.4 回收率和精密度

在空白鸡肉样品中添加 $0.01, 0.05, 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 3个浓度的混合标准溶液,按试验方法对加标样品进行处理,在仪器工作条件下进行测定,结果见表1。

表1 回收及精密度试验结果($n=6$)

Tab. 1 Results of recovery and precision tests

农药	加标量 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收量 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
艾氏剂	0.01	0.004 0	39.5	8.2
	0.05	0.038	76.0	6.9
	0.1	0.082	82.3	7.2
三氯杀螨醇	0.01	0.002 6	25.7	5.6
	0.05	0.040	79.2	7.8
	0.1	0.088	87.5	6.5
狄氏剂	0.01	0.003 6	36.2	7.8
	0.05	0.035	71.3	6.3
	0.1	0.086	86.0	5.5
乙酯杀螨醇	0.01	0.003 3	32.7	6.9
	0.05	0.037	74.1	7.3
	0.1	0.089	89.2	4.6

由表1可以看出: $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水平的添加回收率较低,在试验过程中,经过加大过滤溶液体积、调整压力和增加滤洗次数等条件优化,均没有明显的改善。这种低浓度添加时,回收率低的现象在文献[6]中也有所报道,可能是由于超滤过程中滤膜表面的浓差极化效应^[3]造成膜表面形成溶质凝胶层,影响了膜的透水过程;此外,由于超滤系统本身的沾附及防滤干设计也可能造成滤过损失,在试验中也发现密封圈附近常有少量液体残余,无法完全滤干。但试验最终确定的测定下限($10S/N$)为

$0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对标准偏差均小于10%,符合残留分析要求。

2.5 超滤与凝胶渗透色谱的比较

取样品提取液分别以凝胶渗透色谱法和按试验方法进行样品前处理,相应的前处理条件比较见表2。

表2 GPC与超滤前处理条件的比较

Tab. 2 Comparison of pretreatment condition of GPC and ultrafiltration

前处理方式	浸泡及平衡时间 /h	操作持续时间 /min	溶剂消耗量 /mL
GPC	4~8(或过夜)	20	>100
超滤	1	120	<20

由表1可知:GPC实现仪器化后,流速可达 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;而超滤由于操作压力小,流速较慢,整体过滤时间远大于GPC,但GPC初始平衡时间短。

所以,与GPC相比,超滤具有快速、节省试剂、小型化、易操作的特点,尤其超滤杯(或管)可以轻易实现大批量同时操作,有利于农药残留的筛选检测,而GPC由于填充柱本身的体积限制,在批量化同时处理上存在不足,所以,与GPC相比,超滤具有一定的优越性和应用潜力。

参考文献:

- [1] 赖穗春,王富华,邓义才,等.国内外农药残留分析技术研究现状与发展[J].广东农业科学,2006,1:76-77.
- [2] 刘咏梅,王志华,储晓刚.凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用[J].分析测试学报,2005,24(2):123-127.

(下转第753页)

量的荧光强度, 单位为 $kcps/1\%$)。磷、锆、锰和铁的虚拟定值数据见表 2。

表 2 磷、锆、锰和铁的虚拟定值结果

Tab. 2 Results of det'n of P, Zr, Mn and Fe by virtual value method

元素	I	拟定含量 $w/\%$	拟定荧光强度
P	24	0.015	0.36
Zr	33	0.10	3.3
Mn	34	0.20	6.8
Fe	28	0.30	8.4

2.2.2 硅的背景当量定值

IC10 合金中含有高含量的钼, 它的 $M\alpha$ 、 $M\beta$ 线分别列在硅两侧背景值测定位置, 使得背景值不能测定, 所以硅不能用虚拟定值测定。试验采用背景当量定值测定硅的含量, 用不含钼的同类合金进行测定, 结果表明: 硅的峰高与背景比随含量的变化不大, 硅的质量分数在 0.2% 时, 净荧光强度加上背景荧光强度后的总荧光强度约为 2.68 $kcps$ 。在登记标样荧光强度前拟定硅的质量分数为 0.2%, 不扣除背景, 登记强度后用拟定荧光强度 2.68 $kcps$ 来替换登记强度时的荧光强度, 由计算机软件自动给出灵敏度系数。用背景当量方法测定未知样时, 由于没有扣除背景强度, 在硅的实际含量较低时, 测定值会大于实际值; 当实际含量接近拟定值 0.2% 时, 结果很准确; 若硅的实际含量高于 0.2%, 测定值会稍小于实际值。在大批量的生产检验中, 若不要求测定元素的准确值, 而只要求小于控制含量上限值时, 也可用此方法, 可节省测量时间。

2.3 精密度和准确度

按试验方法对 IC10 合金样品连续测定 11 次, 经统计处理, 得出各元素的平均值和相对标准偏差 (RSD), 并与湿化学法分析结果进行对比, 结果见

表 3。

表 3 精密度和准确度结果 ($n=11$)

Tab. 3 Results of precision and accuracy

元素	测定平均值 $w/\%$	RSD $/\%$	湿化学法 $w/\%$
W	4.96	0.28	4.96
Ta	6.83	0.17	6.84
Hf	1.54	0.31	1.53
Mo	1.48	0.33	1.48
Zr	0.020	1.59	0.019
Co	11.96	0.15	11.98
Fe	0.11	0.52	0.11
Mn	0.08	0.89	0.08
Cr	6.93	0.19	6.92
P	0.006	1.97	0.006
Si	0.10	1.78	0.09
Al	5.71	0.25	5.72

试验结果表明: 主量元素测定值的相对标准偏差均小于 0.35%, 控制限元素测定值的相对标准偏差小于 2.0%, 分析结果与湿化学分析结果相符, 用该方法分析 IC10 合金的化学成分, 分析结果准确, 方法可行。

感谢岛津公司应用技术顾问权义宽研高工的帮助。

参考文献:

- [1] 梁钰. X 射线荧光光谱分析基础[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 98-102.
- [2] 黄近丹. X 射线荧光外标实验校正法测定铂材料中 4 种主要元素[J]. 冶金分析, 2001(6): 44-46.
- [3] ASTM E 1622 Standard practice for correction of spectral line overlap in wavelength-dispersive X-ray spectrometry[S].

(上接第 750 页)

- [3] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 207-264.
- [4] 黄阿根, 董瑞建, 葛庆丰. 超滤用于茶树花多酚纯化工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(8): 158-162.
- [5] 黄瑾辉, 曾光明, 方瑶瑶, 等. 基于复配胶团的强化超滤处理含镉废水[J]. 中国环境科学, 2007, 27(3): 317-321.
- [6] HATAKEYAMA E, KAJITA H, SU GAWARA T,

- et al. Simultaneous determination of pesticides in agricultural products by LC/MS/MS using clean-up with ultrafiltration[J]. Shokuhin Eisergaku Zasshi, 2006, 47(4): 137-145.
- [7] 骆和东, 贾玉珠, 朱宝平. 固相萃取-超过滤-液相色谱/质谱联用法测定纺织螺中的河豚毒素[J]. 色谱, 2007, 25(6): 917-921.