

苹果中5种氨基甲酸酯类农药的超临界流体萃取及其气相色谱法测定

刘 瑜 庄无忌 邱月明

(中国进出口商品检验技术研究所 北京 100025)

提要 提出了一种采用超临界流体萃取技术对苹果中5种氨基甲酸酯类农药进行萃取及用气相色谱检测的方法。实验以二氧化碳作为超临界流体,加入3%的甲醇作为改性剂,对3种惰性载体和加入硅藻土的苹果基体的超临界萃取条件进行了选择,以气相色谱配以氮磷检测器检测5种氨基甲酸酯类农药,取得了满意的结果,回收率为88%~98%。

关键词 气相色谱法,超临界流体萃取,氨基甲酸酯类农药,苹果

1 前言

超临界流体萃取(SFE)技术与传统使用的样品萃取方法如索氏提取法或超声波提取法等相比具有分析速度快、费用低、溶剂消耗量少和可以减少环境污染等优点,因此近年来在分析化学中的应用明显增加^[1]。在很多情形下,SFE对于从各种固态基体中萃取分析物的回收率相当于或优于传统的萃取方法^[2-9]。在本工作中,我们使用3种惰性载体进行了捕集条件的选择,对萃取条件进行了讨论并通过在苹果样品中加入一定量的硅藻土来减小样品的流动性,从而提高了回收率和精密密度。

2 实验部分

2.1 苹果样品的制备

苹果样品是从市场上购买的富士苹果。将苹果切块在食品加工器中粉碎,称取5g样品,加入约1.5g硅藻土充分搅拌,放置10min后将其放入7mL的样品萃取管中,此时苹果在样品管中不呈流动态。将待分析物(每种约10 μ g)添加到苹果基体中,放置20min令溶剂挥发后将样品管头上的螺口盖仔细拧紧。这5种氨基甲酸酯类农药是异丙威、苯噻威、克百威、抗蚜威和甲萘威。

2.2 SFE

使用超临界流体萃取仪(Model 7680T, Hewlett Packard)配有一个圆盘传送带,可以允许8个样品顺序萃取;二氧化碳作为固相冷阱的冷却气(北京酒精厂);超临界流体采用高纯二氧化碳(99.999%,北京氧气厂)。萃取过程:在一定的萃取压力下,首先进行

静态萃取,切换阀控制超临界态的二氧化碳从萃取管的两端流入管中,使样品浸泡在超临界流体中平衡而不流出萃取管;之后,系统开始动态萃取过程,此时超临界态的二氧化碳流过样品管,将萃取物带出并在固体冷阱上冷却。萃取结束后,用溶剂将吸附在冷阱上的待测物淋洗下来并用带密封盖的收集瓶收集。萃取回收率的计算是基于标准和待测物的峰面积之比。所有的实验数据均重复进行3次或4次。

2.3 气相色谱法分析

实验使用的是配有氮磷检测器(NPD)的气相色谱仪(Model 5890 Series, Hewlett Packard),色谱柱为长25m、内径0.32mm、膜厚0.17 μ m的毛细管柱(HP-1 Cross-linked Methyl Silicone Gum)。柱头压为96.53kPa,进样口和检测器的温度分别为250 $^{\circ}$ C和295 $^{\circ}$ C。分离采用程序升温:起始温度为55 $^{\circ}$ C保持1min,而后以20 $^{\circ}$ C/m in的速度上升到155 $^{\circ}$ C,保持0.5min。最后以15 $^{\circ}$ C/m in的速度上升到250 $^{\circ}$ C。

3 结果和讨论

3.1 SFE方法

(1)改性剂的使用 超临界流体萃取过程一般分为三步^[10]。待测物要充分地从样品基体中分离出来溶进超临界流体中(第一步),此时待分析物与样品基体之间的相互作用起着关键的控制作用,加入改性剂改变超临界流体的极性可改善分析物从基体分离的效率。实验表明,当使用惰性载体脱脂棉进行萃取时,改性剂的加入与否对回收率没有影响。但在实际样品检测时,在萃取管底部加入3%的甲醇作为改性剂,可以提高回收率和改善精密密度。

(2)捕获条件的选择 超临界萃取过程的后两步则是待测物要充分地被超临界流体带出样品管并

在固相或液相或固相加液相上被收集。本实验的捕获冷阱是不锈钢固相冷阱。采用惰性基体脱脂棉(克服第一步中的分子力)进行了不同冷阱温度下的回收试验。实验表明,冷阱温度对回收率有很大的影响,当冷阱温度超过 45℃ 时,回收率有明显的下降(见表 1),在 20℃ 到 35℃ 之间时可得到较好的回收率。用甲醇或乙酸乙酯作为淋洗溶剂均得到较好的回收效果。

表 1 不同捕获温度下的回收率(%)

Table 1 SFE recoveries at different trapping temperature(%)

分析物 Analyte	冷阱温度 Trapping temperature(℃)			
	20	25	35	45
异丙威 Isoproc carb	102	107	90	69
苯噁威 Bendiocarb	112	99	99	90
克百威 Carbofuran	114	96	100	76
抗蚜威 Pirim icarb	99	97	93	63
甲萘威 Carbaryl	105	111	108	104

(3) 三种惰性载体的比较 采用脱脂棉、硅藻土和无水硫酸钠在冷阱温度为 25℃ 时进行加入回收试验,得到了较满意的结果(见表 2)。

表 2 3 种惰性基体中的加入回收率

Table 2 SFE recoveries from three spiked inert matrix (trapping temperature 25℃)

分析物 Analyte	回收率 Recovery(%)		
	棉花棒 defatted cotton	硅藻土 diatomaceous earth	无水硫酸钠 anhydrous sodium sulfate
异丙威 Isoproc carb	107	93	101
苯噁威 Bendiocarb	99	94	105
克百威 Carbofuran	96	93	99
抗蚜威 Pirim icarb	97	89	100
甲萘威 Carbaryl	111	105	103

表 3 SFE 方法的实验条件

Table 3 Optimized carbamate pesticides SFE method

萃取流体 (Extraction fluid)	3% MeO CO ₂
萃取温度 (Extraction temperature)	70℃
压力 (Pressure)	34.1MPa
密度 (Density)	0.82× 10 ³ g/L
流速 (Flow rate)	1.0mL/min
平衡时间 (Equilibration time)	3min
萃取时间 (Extraction time)	20min
喷嘴温度 (Nozzle temperature)	55℃
冷阱温度 (Trapping temperature)	25℃
冷阱材料 (Trapping packing)	不锈钢(stainless steel)
淋洗溶剂 (Rinse solvent)	MeOH
淋洗体积 (Rinse volume)	1.0mL
淋洗速度 (Rinse rate)	2.0mL/min

(4) 萃取条件的选择 我们进行了加入回收实验以选择不同的压力/温度比的最佳结合。当二氧化碳的密度为 0.82kg/L 时,随着压力从 23.4MPa 变

到 34.1MPa,则温度从 50℃ 变到 70℃。在此范围内,温度和压力的改变对这三种惰性基体萃取的回收率影响不大。实验表明,静态萃取时间从 1 到 5min 对回收率没有影响,而大于 10min 的动态萃取时间所得到的回收结果比较好。所选的超临界流体萃取方法的实验条件列于表 3。

3.2 苹果样品的加入回收试验

苹果样品被粉碎后呈一定的流动性,直接放入萃取管中进行萃取时,所得到的回收率较低,且重现性不好,在收集的萃取液中还出现了不透明的物质。为了提高回收率,使苹果样品在萃取管中固定住,我们分别试验在样品中加入硅藻土和无水硫酸钠。试验表明,加入硅藻土的效果较好,能形成较为均匀的固形物。在 5g 样品中加入 1.5g 硅藻土所形成的状态较好。实验结果和色谱图见表 4 和图 1。

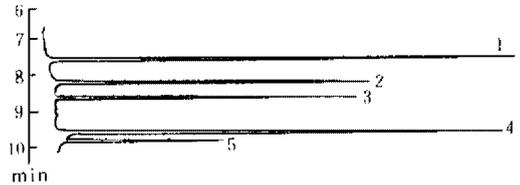


图 1 苹果基体中 5 种氨基甲酸酯农药的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 5 carbamate pesticides extracted from apple

1. 异丙威, 2. 苯噁威, 3. 克百威,

4. 抗蚜威, 5. 甲萘威。

1. isoproc carb, 2. bendiocarb, 3. carbofuran,

4. pirim icarb, 5. carbaryl.

表 4 苹果基体中氨基甲酸酯农药的回收率

Table 4 Recoveries of carbamate pesticides from spiked apple matrix

分析物 Analyte	添加量 Added (μg/g)	空白值 Sample (μg/g)	实测平均值 Found (μg/g)	回收率 Recovery (%)	标准偏差 RSD (%)
异丙威 Isoproc carb	1.86	0.0	1.68	90.5	5.47
苯噁威 Bendiocarb	1.99	0.0	1.91	96.0	12.10
克百威 Carbofuran	2.29	0.0	2.17	95.0	4.83
抗蚜威 Pirim icarb	2.11	0.0	1.87	88.5	2.70
甲萘威 Carbaryl	1.89	0.0	1.84	97.5	4.24

4 结论

苹果样品的超临界萃取实验结果表明,硅藻土是用于固定有流动性样品的一种较好的惰性基体。

超临界萃取在使用固相冷阱捕集时, 冷阱温度对捕集效率有较大的影响。在实际样品萃取前, 使用惰性载体进行捕集条件的选择是十分必要的。

参 考 文 献

- 1 Hawthorne S B. *Anal Chem*, 1990; **62**: 633A
- 2 Hawthorne S B, Miller D J. *J Chrom atogr Sci*, 1986; **24**: 258
- 3 Wright B W, Wright C W, Gale R W *et al.* *Anal Chem*, 1987; **59**: 38
- 4 Hawthorne S B, Miller D J. *Anal Chem*, 1987; **59**: 1705
- 5 Lopez-Avila V, Dodhiwala N S, Beckert W F. *J Chrom atogr Sci*, 1990; **28**: 468
- 6 King J W, Johnson J H, Friedrich J P. *J Agric Food Chem*, 1989; **37**: 951
- 7 Campbell R M, Meunier D M, Cortes H J. *J Microcolumn Sep*, 1989; **1**: 302
- 8 Richards M, Campbell R M. *LC-GC Int*, 1991; **9**: 358
- 9 Snyder J L, Grob R L, McNally M E *et al.* *Anal Chem*, 1992; **64**: 1940
- 10 Hawthorne S B, Miller D J, Burford M D *et al.* *J Chrom atogr*, 1993; **642**: 301

Supercritical Fluid Extraction of Five Carbamate Pesticides in Apple and Their Analysis by Gas Chromatography

Liu Yu, Zhuang Wuji and Qiu Yueming

(China Import & Export Commodity Inspection Technology Institute, Beijing, 100025)

Abstract Carbon dioxide modified with 3% methanol was used to extract five carbamate pesticides from apple in a supercritical fluid extraction (SFE) system. Defatted cotton was used as an inert matrix to determine the appropriate trapping temperature which was chosen as 25°C in our experiment in consideration of both achieving high collection efficiencies and saving CO₂. Extraction conditions for the SFE were investigated to determine the influence of different extraction parameters, such as, extraction pressure/temperature, static and dynamic extraction time, and collection solvent by using two inert matrices, anhydrous sodium sulfate and diatomaceous earth. The conditions at 50°C and 23.4MPa, 3 m in static followed by 20 m in dynamic extraction were found to be the optimum conditions for collection of the five carbamate pesticides spiked at a level of 2µg/g. Mass recoveries of the 5 carbamate pesticides averaged between 88% and 98%. The experiment demonstrated that the addition of diatomaceous earth to smashed apple samples is more applicable in order to avoid the reduction of analytes. Temperature programmed gas chromatograph coupled with nitrogen-phosphorous-detector (GC-NPD) was used to detect the nitrogen-containing pesticides in the analytes.

Key words gas chromatography, supercritical fluid extraction, carbamate pesticides, apple

