

农药残留快速检测样品前处理技术汇总

-----转载

前言,借助有效仪器手段,类似 Gd-16 高速研磨均质仪、Auto NE24 全自动氮吹浓缩仪、Auto HG24 全自动均质器、微波萃取仪、固相萃取仪等等,提高提取效率,提高自动化水平,减少劳动强度,节省溶剂用量,保护操作人员身体健康,是前处理技术快速发展的目的和动力。

食品是人类赖以生存和发展的物质基础,粮食、蔬菜和水果是人们生活必备食品,食品的安全问题既是最基本的质量要求,也是关系到人民健康和国计民生的重大问题。但是由于在农业生产中农药被大量的使用,一部分农药会直接或间接残存于谷物、蔬菜、果品、畜禽产品、水产品中以及土壤中。人类在食用了被农药污染的食品、粮食、水果及蔬菜后,残留在其中的农药会积累在体内,引发疾病,严重危害了人民健康和生命安全。另外,由于农药残留问题引发的各国之间的贸易纠纷也时有发生。因而,农药残留检测技术一直是国际农产品和食品安全研究领域的一个热点。食品中农药残留的分析是在复杂的基质中对低浓度待测组分进行定性和定量分析,通常需经过样品制备、纯化富集、分离检测和综合分析等步骤。农药残留量测定中的样品前处理主要包括萃取和净化等步骤。提取是将样品中的农药溶解分离出来的操作步骤,而由于某些样品组成复杂,提取后往往还需经过净化步骤才能达到待测物与干扰杂质分离。本文综述了近年来食品中农药残留分析中的固相萃取、固相微萃取、微波辅助萃取和超临界流体萃取等样品前处理技术。这些新技术的共同特点是:节省时间、减轻劳动强度、节省溶剂、减少样品用量、提高提取或净化效率和提高自动化水平。

1.样品前处理技术

1.1 固相萃取

固相萃取法主要用于液相色谱分析中样品前处理,其原理是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品的基体和干扰化合物分离,然后再利用洗脱液洗脱或加热解吸附,达到分离和富集目标化合物的目的。根据固相萃取柱中填料的不同,SPE 主要可分为以下几种类型: 1)正相固相萃取:柱中填料都是极性的,如硅胶、氧化铝和硅镁吸附剂等,用来萃取(保留)极性物质。 2)反相固相萃取:柱中填料通常是非极性的或是弱极性的,如 C8、C18 和苯基柱等,所萃取的目标化合物通常是中等极性到非极性的化合物。 3)离子交换型固相萃取:柱中填料是带电荷的离子交换树脂,如 NH3 所萃取的目标化合物是带电荷的化合物。此外,也可以利用抗原抗体反应或配体,受体结合的原理制备亲和型固相萃取,可进行选择性洗脱。但是抗体和受体的制备比较困难,对有机溶剂敏感,所以在实际应用上受到限制。固相萃取操作步骤包括柱预处理、加样、洗去干扰组分和回收待测组分四个部分。其中加到萃取柱上的样品量取决于萃取柱的尺寸、类型、待测组分的保留性质以及待测组分与基质组分的浓度等因素。SPE 的另一种分离情况是杂质被保留在柱上,待测组分通过柱。样品被净化但不能富集待测组分,也不能分离保留性质比待测组分更弱的杂质,即净化不完全。与传统的液液萃取法相比,固相萃取克服了液/液萃取技术及一般柱层析的缺点,具有待测组分的高回收率,并能有效地将待测组分与干扰组分分离,萃取过程简单快速、溶剂省、重现性好,一般分析只需 5~10min,是液/液萃取法的 1/10,所需溶剂也只有液液萃取法的 10%,并减少了杂质的引入,减轻了有机溶剂对人身和环境的影响。

1.2 固相微萃取

固相微萃取技术是在固相萃取技术基础上发展起来的一种萃取分离技术,它克服固相萃取吸附剂孔道易堵塞的缺点,是一种无溶剂,集采样、萃取、浓缩和进样于一体的样品前处理新技术。固相微萃取装置类似普通样品注射器,由手柄和萃取头两部分组成。萃取头是一根涂有不同固定相或吸附剂的熔融石英纤维,石英纤维接不锈钢针,外套不锈钢管(用来保护石英纤维),纤维头可在不锈钢管内伸缩。固相微萃取的萃取模式主要可分为两种:直接法,即将石英纤维暴露在样品中,主要用于半挥发性的气体、液体样品萃取;顶空法,将石英纤维放置在样品顶空中,主要用于挥发性固体或废水水样萃取。固相微萃取包括吸附和解吸两个过程,即样品中待测物在石英纤维上的涂层与样品间扩散、吸附、浓缩的过程和浓缩的待测物解吸附进入分析仪器完成分析的过程。吸附过程中待测物在涂层与样品之间遵循相似相溶原则,平衡分配。这一步主要是物理吸附过程。固相微萃取比其他任何提取技术都快,一般只需 15min(固相萃取需 1h,而液/液萃取需 4~8h),而且只需少量样品。目前固

相微萃取主要与 GC /MS 联用,用来分析环境、医药、食品和动植物样品中挥发和半挥发性农药残留量。

1.3 微波辅助萃取

微波辅助萃取是 1986 年匈牙利学者 Ganzler 等人通过利用微波能萃取土壤、食品、饲料等固体物中的有机物,提出了一种新的少溶剂样品前处理方法。微波辅助萃取技术是对样品进行微波加热,利用极性分子可迅速吸收微波能量的特性来加热一些具有极性的溶剂达到萃取样品中目标化合物,分离杂质的目的。与传统的振荡提取法相比,微波辅助萃取具有高效、安全快速、试剂用量小和易于自动控制等优点,适用于易挥发物质如农药等的提取,并可同时进行多个样品的提取。微波辅助萃取中溶剂的选择非常重要,直接影响到萃取结果。由于非极性溶剂介电常数小,对微波透明或部分透明无法进行萃取分离。因此在微波萃取时,要求溶剂必须具有一定的极性,对待测组分有较强的溶解能力,对后续测定的干扰较少。此外也应考虑溶剂沸点因素。常用的萃取剂有:甲醇、乙醇、丙酮、乙酸甲苯、二氯乙烷和乙腈等有机溶剂。用苯、正己烷等非极性溶剂萃取时必须加入一定比例的极性有机溶剂。微波辅助萃取的最佳参数除了萃取溶剂外,还包括了萃取设备、萃取温度及时间的选择。操作中要求控制溶剂温度使其不沸腾,且在该温度下待测物不分解。实验结果表明,由于萃取回收率随时间的延长而增长的幅度不大,可忽略不计。而萃取回收率在一定的温度范围内随温度增加而增加,且各物质的最佳萃取回收率温度都不同。

1.4 超临界流体萃取

所谓超临界流体是指处于临界温度和临界压力的高密度流体。这种流体介于气体和液体之间,兼具二者的优点。超临界流体萃取是指利用处于超临界状态的流体作为溶剂对样品中待测组分的萃取方法。在选用超临界流体萃取萃取剂时应考虑:临界条件是否容易达到、溶解能力的大小、萃取剂的毒性和腐蚀性对装置是否有影响、价格等因素。最常用的超临界流体为 CO₂,它具有无毒、无臭、化学惰性、不污染样品、易于提纯、超临界条件温和等特点,是萃取热不稳定的非极性物质的良好溶剂。但 CO₂ 属非极性溶剂,在萃取极性化合物时具有一定的局限性;实际应用时,通过加入少量的改进剂如 NH₃、NO₃、CCLF₃ 等极性化合物来改善萃取效果。超临界流体萃取的流程由萃取与分离两过程组成,影响超临界流体萃取效率的因素,除了萃取剂的选择外,主要还有:

- 1) 压力的影响。当流体处于超临界状态且温度一定的条件下,密度的变化将引起溶质溶解度的同步变化从而改变萃取的效果。因为萃取压力为密度的重要参数之一可通过调压途径提高萃取效率。并可根据待测组分在流体中的溶解度大小,使其先后在不同的压力范围内被萃取。
- 2) 温度影响。温度对萃取效果的影响较为复杂,由于温度的变化将影响流体密度和待测物的蒸气压的变化。在临界点附近低压范围区,升温虽使待测物蒸气压略微升高,但由于流体密度的急剧下降,导致萃取剂溶剂化能力的减弱。相反,在高压范围区,升高温度使待测组分蒸气压迅速增加,改善了萃取效率。
- 3) 改性剂的影响。选择良好的溶剂不仅有利于提高待测物的溶解度,而且有利于提高分离的选择性。用 CO₂ 为萃取剂制样分析新鲜蔬菜试样时发现,不用改性剂时甲胺磷农药的回收率范围仅为 45%-82%,加入甲醇为改性剂则回收率提高到 90%-114%。常用的改性剂有 NH₃、NO₂ 和 CCLF₃ 等。

1.5 凝胶渗透色谱技术

凝胶渗透色谱技术是根据溶质(被分离物质)分子量的不同,通过具有分子筛性质的固定相(凝胶),使物质达到分离。凝胶渗透色谱法最初主要用来分离蛋白质,但随着适用于非水溶剂分离的凝胶类型的增加,凝胶渗透技术应用于农药残留量净化得以发展。凝胶渗透色谱的最佳参数主要决定于载体、溶剂的选择。载体凝胶渗透色谱是具有分离作用的关键,其结构直接影响仪器性能及分离效果。因此,要求载体具有良好的化学惰性、热稳定性、一定的机械强度、不易变形、流动阻力小、不吸附待测物质、分离范围广(取决于载体的孔径分布)等性质。同时分离效果还与载体的粒度大小和填充密度有关。为了扩大分离范围和分离容量,一般选择几种不同孔径的载体混合装柱,或串联装有不同载体的色谱柱,其中载体的粒度越小、越均匀、填充得越紧密越好。良好的溶剂有利于提高待测物质的溶解度,避免操作时因分析对象的改变而更换溶剂。由于凝胶渗透色谱为液体色谱,则要求溶剂的熔点在室以下,而沸点应高于实验温度,且溶剂的粘度小,以减小流动阻力。另外溶剂还必须具备毒性低、易于纯化、化学性质稳定及不腐蚀色谱设备的特点。此外,分离效率除了载体、溶剂的选择以外,还包括合适的温度和溶质的化学性质的影响。与吸附柱色谱等净化技术相比,凝胶渗透色谱技术具有净化容量大、可重复使用、适用范围广、使用自

动化装置后净化时间缩短、简便、准确等优点。

2.食品中农药残留前处理技术的发展前景 样品的前处理是农药残留量检测过程中重要的步骤之一,它对保证测定结果的准确性和可靠性,减少对色谱柱和检测仪器的污染,提高检测效率都具有重要的影响。不同的前处理技术有其各自的优缺点和适用范围,在实际工作中,应根据待测样品种类和基质、测定结果要求和检测仪器的不同,并结合实际条件选用合适的样品前处理方法。未来农药残留量检测的样品前处理技术的发展方向应该是尽可能的快速、精确、环保和高度自动化,以尽可能的避免样品转移的损失,减少各种人为因素的偶然误差。

3.讨论 不同的前处理技术有其各自的优缺点和适用范围,我们在实际工作中,应根据待测样品种类和基质、测定结果要求和检测仪器的不同,并结合实际条件选用合适的样品前处理方法。