

两种凝胶色谱在农药残留分析中的应用比较

朱观良, 王臻, 吴诗剑, 陈蓓蓓
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要:介绍了凝胶色谱法的基本原理和工作方式及其在农药残留分析中的应用, 对比了传统的全自动凝胶色谱和在线凝胶色谱-质谱联用两种凝胶色谱仪的特点。通过土壤样品有机磷和有机氯农药加标回收试验, 表明两种凝胶色谱在农药残留分析中的净化效果差异不大, 而在线凝胶色谱-质谱联用在检测快速化、在线化和溶剂使用少量化、微量方面更具优势。

关键词:凝胶色谱; 在线凝胶色谱-质谱联用; 净化; 农药残留量分析

中图分类号: O652.6 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)01-0047-03

Comparison of Two Kinds of GPC Applied in Analysis of Pesticides

ZHU Guan-liang, WANG Zhen, WU Shi-jian, CHEN Bei-bei
(Shanghai Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: Basic principle and working of GPC as well as application for pesticide residues analysis were briefly described. Characteristics of traditional GPC and online GPC/MS were compared. The results of recovery tests showed no obvious differences between traditional GPC and online GPC/MS. Fast online detection and small volume of solvent would be competitive for online GPC/MS in the monitoring analysis.

Key words: GPC; On-line GPC/MS; Purification; Pesticide residue analysis

在对各类环境样品中的农药残留物作分析时, 一些特殊样品的萃取物中含有大量高分子物质, 如色素、油脂、糖等, 聚集在气相色谱(GC)进样口和分析柱上, 会造成色谱分离效率降低。当样品中待测物浓度较低时, 样品杂质会严重干扰目标化合物的测定^[1]。对于此类样品分析、处理不当, 不仅会导致测定数据不准确, 还有可能损坏分析仪器, 消耗大量人力、物力、财力。因此, 必须对样品进行有效的净化处理。凝胶色谱(GPC)净化作为一种有效的净化手段, 正越来越受到重视。目前市场上的凝胶色谱仪可以在样品分析前将特殊样品中的色素、油脂等大分子化合物分离、去除, 对分析中的干扰起到一定的排除作用, 并达到保护仪器的目的。今对传统的全自动凝胶色谱和在线凝胶色谱-质谱联用(GPC-GCMS)在农药残留分析中的应用进行了比较。

1 凝胶色谱法的基本原理和工作方式

凝胶色谱也被称为空间排阻色谱(SEC), 其原理是空间尺寸排阻的分离机理。根据样品中各组分分子大小不同, 流经不同大小的多孔填料时, 因滞留时间不同而达到分离, 从而实现不同相对分子质量物质的分离。样品用 GPC 柱净化、分离时, 油脂、色素等大分子物质(通常相对分子质量 > 600)首先流出, 随后流出的是农药、多氯联苯、半挥发性有机物、二噁英等(相对分子质量多在 200~400 之间)根据分离时间的差异, 大分子的油脂等杂质可以高效去除。在芳烃、有机氯化化合物的监测中, 凝胶色谱是除去类脂物较好的途径^[2]。

在实际应用中, 传统凝胶色谱将一定体积(5 mL)的样品萃取液经 GPC 柱净化后浓缩定容至 1 mL~5 mL, 封入进样小瓶中待用。在线凝胶色谱-质谱联用从萃取浓缩定容至 1 mL 的样品中抽取 10 μ L~20 μ L, 经 GPC 快速柱净化后制备体

收稿日期: 2011-05-18; 修订日期: 2011-10-28

作者简介: 朱观良(1986-), 男, 上海人, 助理工程师, 学士, 从事环境监测分析工作。

积为 100 μL ~ 200 μL , 全部进入大体积进样口 (PTV) 脱溶剂后质谱检测。

2 凝胶色谱技术在农药残留分析中的应用

农产品和食品中的农药残留分析属于痕量分析, 分析方法通常包括样品前处理和检测两部分。不同种类农药的性质差别较大, 且残留水平较低, 不同样品基质中的干扰物质也大不相同。因此, 农药残留分析方法比较复杂, 且具有一定难度。根据样品基质特点和待测农药性质, 利用各种前处理技术和设备, 在保证对目标分析物具有较好回收率的前提下, 尽可能去除干扰分析的各类杂质, 就是样品的前处理过程^[3]。凝胶色谱具有净化容量大、可重复使用、适用范围广、自动化程度高等特点, 随着适用于非水溶剂分离的凝胶类型的增加, 其在农药残留分析净化方面的应用得到了发展^[4]。

李继革等^[5]用凝胶色谱净化-毛细管气相色谱法同时测定了蔬菜中 23 种农药残留。杨惠琴等^[6]用在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱测定了食品中 7 种杀菌剂残留量, 一次性定性定量, 具有灵敏、快速、简便、重复性好等优点。曹磊等^[7]

在岛津色谱联用技术在日本农残分析中的应用中提到, 样品经简单的匀化提取, 即可进入自动分析系统, 具有良好的精密度和回收率, 方法简便、快速, 溶剂使用量少, 已用于蔬菜、水果和谷物中农药残留的分析。

3 两种凝胶色谱仪的特点

目前传统凝胶色谱净化系统的仪器型号主要有 J2 Scientific GPC AccuPrep MPS & AccuVap、LCTech GPC ULTRA 10836 等, 普遍存在以下问题:

①在样品净化过程中, 需要溶剂作为流动相, 因而溶剂消耗量较大, 一个样品需消耗 150 mL ~ 200 mL; ②净化时间较长, 约需 40 min ~ 1 h。

市场上还有一款在线凝胶色谱-质谱联用仪, 采用微型 GPC 柱, 净化时间约 10 min, 制备体积约 200 μL , 不需浓缩, 直接进质谱 PTV 进样口检测。该设备能有效解决传统凝胶色谱设备净化时间长、溶剂用量大的问题。

传统凝胶色谱仪与在线凝胶色谱-质谱联用仪的比较见表 1。

表 1 传统凝胶色谱仪与在线凝胶色谱-质谱联用仪的比较
Table 1 Instrument comparison between GPC and On-line GPC/MS

比较内容	传统凝胶色谱仪	在线凝胶色谱-质谱联用仪
净化时间	使用快速柱时, 约需 40 min ~ 1 h	GPC 柱微型化, 约需 10 min
溶剂使用体积	约 200 mL	约 1 mL
是否需要浓缩	上样体积 5 mL, 制备体积约 60 mL, 需浓缩	上样体积 20 μL , 制备体积约 200 μL , 不需浓缩
操作便捷度	样品净化后需手动进样并作结果分析, 操作较繁琐	样品净化与结果分析一体化, 降低分析人员工作强度
重复性	一个样品全部过柱净化, 操作失误会造成样品损失	一个样品可多次净化进样, 可进行重复性实验
可否供其他仪器分析	经浓缩后可供气相和液相分析, 适用范围广	全部进入质谱分析
检测方法	净化后的样品采用色谱或质谱分析	提供成熟的农药检测方法和谱库
检出限	需根据分析仪器的配置情况	PTV 进样口进样可降低检出限
局限性	适用于课题研究, 样品净化的工作效率较低	质谱联用为主体, 分析项目有局限性
与其他前处理设备联用	可与 ASE、SPE 配合使用	无法与 ASE、SPE 配合使用
耗材使用	中间转移时增加玻璃小瓶等耗材	无中间转移过程, 耗材使用少
中间损失	中间转移过程有损失	净化完直接进样, 中间过程损失小

4 两种凝胶色谱净化效果比较

4.1 加标回收试验

4.1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪, μECD 检测器, NPd 检测器; LCTech GPC ULTRA 10836 型凝胶色谱净化仪; Shimadzu 在线凝胶色谱-质谱联用仪。

市售有证有机磷农药混合标准溶液和有机氯

农药混合标准溶液, 分别用正己烷稀释配制成 100 mg/L 标准使用液; 正己烷、丙酮、乙酸乙酯, 农残级。

4.1.2 试验步骤

选取含油脂、色素的某建设项目农田土壤样品, 经超声波萃取浓缩后进行净化前测定。在样品萃取液中加入有机磷和有机氯标准使用液, 分别经

全自动传统凝胶色谱仪净化后进入气相色谱仪测定,或经在线凝胶色谱-质谱联用仪净化后直接测定,计算回收率。土壤样品称取两份做平行试验,加标质量浓度分别为 100 $\mu\text{g/L}$ 和 400 $\mu\text{g/L}$,结果见表 2。

表 2 两种凝胶色谱净化回收率比较 %

Table 2 Purification and spiked recovery comparison between GPC and On-line GPC/MS %

化合物	100 $\mu\text{g/L}$ 加标		400 $\mu\text{g/L}$ 加标	
	GPC	GPC - GCMS	GPC	GPC - GCMS
甲体 - 六六六	86.0	139	80.3	129
丙体 - 六六六	91.9	129	80.8	111
艾氏剂	104	107	70.4	89.5
乙体 - 六六六	88.3	124	80.4	118
丁体 - 六六六	90.7	123	82.8	113
环氧七氯	83.5	109	75.5	100
硫丹 I	91.7	100	79.9	79.8
γ -氯丹	81.0	118	72.1	103
α -氯丹	81.3	122	74.0	100
狄氏剂	83.2	106	70.7	85.5
硫丹 II	84.5	139	78.1	100
异狄氏剂酮	92.0	100	81.6	69.8
甲拌磷	69.2	120	122	107
乙拌磷	67.1	122	126	112
异稻瘟净	87.5	108	84.6	97.6
乐果	128	69.7	128	75.5
马拉硫磷	80.8	98.7	91.8	86.2
稻丰散	89.6	97.7	115	86.1
乙硫磷	103	143	132	124

4.2 讨论

(1) 从传统凝胶色谱净化样品的回收率来看,当加标质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时,有机氯化合物和有机磷化合物的回收率分别为 81.0% ~ 104% 和 67.1% ~ 128%;当加标质量浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 时,二者的回收率分别为 70.4% ~ 82.8% 和 84.6% ~ 132%。各有机氯化合物的回收率较为接近;个别有机磷化合物的回收率相对较高或较低,可能与其本身的稳定性有关。

(2) 从在线凝胶色谱-质谱联用净化样品的回收率来看,当加标质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 时,有机氯化合物和有机磷化合物的回收率分别为 100% ~ 139% 和 69.7% ~ 143%;当加标质量浓度为 400 $\mu\text{g/L}$ 时,二者的回收率分别为 69.8% ~ 129% 和 75.5% ~ 124%。

(3) 总体而言,两种凝胶色谱净化样品的回收率相差不大。传统凝胶色谱净化样品过程中的转移步骤较多,损失稍大;在线凝胶色谱-质谱联用的净化效果更稳定,重复性更好。

(4) 在线凝胶色谱-质谱联用在溶剂使用量、净化时间、减少实验室溶剂挥发污染、与质谱联用等方面具有优势,将是今后样品净化技术的发展趋势。而传统凝胶色谱净化样品的制备体积较大,可供气相色谱和液相色谱进样,分析质谱较难定量的化合物,也可供大型质谱进样分析如二噁英类化合物。

5 结语

凝胶色谱预处理技术可以分离、去除样品中油脂、色素等高分子物质,对分析仪器起到一定的保护作用。目前市场上所供应的传统凝胶色谱仪普遍存在的样品净化时间长、溶剂用量大、使用率不高等问题,在线凝胶色谱-质谱联用仪可以有效解决,但凝胶色谱与质谱“无缝”联用,在方法的开发与研究方面存在一定的局限性,整套仪器的价格也更高。从使用者的角度,相对于传统凝胶色谱仪,在线凝胶色谱-质谱联用仪的工作效率和仪器使用率较高。综上所述,两种凝胶色谱技术各有优缺点,净化效果差别不大,而快速检测、少量溶剂使用是未来监测分析的发展趋势,因而在线凝胶色谱-质谱联用技术更具优势。

[参考文献]

- [1] 曲健,郑兴宝. 有机氯农药和多氯联苯测定的样品净化方法[J]. 环境监测管理与技术 2008, 20(5): 59-60.
- [2] 王赞,杨嘉谟,万辉. 痕量有机氯化物分析中的样品预处理方法[J]. 环境监测管理与技术 2002, 14(5): 10-14.
- [3] 李晓娟. 凝胶色谱法在农药残留分析中的应用[D]. 北京: 中国农业大学 2005: 3.
- [4] 高梦南,王燕萍,唐红卫,等. 凝胶渗透色谱净化在土样有机氯测定中的应用[J]. 环境科学与技术 2006, 29(3): 38-40.
- [5] 李继革,宁静恒,周凯. 凝胶色谱净化-毛细管气相色谱法同时测定蔬菜中 23 种农药残留[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44: 637-639.
- [6] 杨惠琴,郭德华,李波,等. 在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱对食品中七种杀菌剂残留量的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 27(增刊): 140-142.
- [7] 曹磊,秦亚萍,HASHI Y. 岛津色质谱联用技术在日本农残分析中的应用[J]. 现代科学仪器 2005(1): 7-9.