

固相微萃取/二氧化锡气体传感器联用技术对果蔬中 有机磷农药残留的快速检测

黄行九 王连超 孙宇峰 孟凡利 刘锦淮*

(中国科学技术大学化学系,合肥 230026) (中国科学院智能机械研究所,合肥 230031)

摘 要 研究了固相微萃取(SPME)和二氧化锡气体传感器的联用技术对果蔬中有机磷农药残留乐果、氧乐果、甲胺磷、乙酰甲胺磷、马拉硫磷、敌百虫等的快速检测。结果表明,在 85℃ 下,解吸 8 min,二氧化锡气体传感器在 2 min 内完成对有机磷农药残留的快速检测。零解吸时间测量的甲胺磷的动态响应曲线表明,SPME/二氧化锡气体传感器联用技术对分析 SPME 的解吸平衡非常有利。

关键词 固相微萃取,二氧化锡气体传感器,有机磷农药

1 引 言

有机磷农药是我国目前生产最多、使用最广的一类农药。研究表明,果蔬中有机磷农药残留严重。有机磷农药是一种神经性毒物,在人体内长期蓄积滞留会引发慢性中毒,导致人体神经功能紊乱,发生出汗、迟钝、神经失常和语言失常等症状。更让人难以始料和防范的是,农药残留在人体内的蓄积,还会通过胚胎和人乳传给下一代,殃及后代的健康^[1]。

文献[2~5]曾报道,利用二氧化锡气体传感器对有机磷农药如敌百虫、乙酰甲胺磷和乐果采用了动态检测原理进行快速检测,获取了大量的反应信息,结合快速傅里叶变换(FFT)频谱分析和极坐标构建,较理想地实现敌百虫、乙酰甲胺磷和乐果的定性和定量检测,大大提高二氧化锡气体传感器对农药气体的选择性和稳定性。

固相微萃取(SPME)是一种基于吸附和解吸的样品前处理技术。近年来,SPME 与其他分析仪器的联用技术成为国内外分析科学家的研究热点,目前对农药检测 SPME 主要与 GC、GC/MS 和 HPLC 联用^[6~14]。本实验将 SPME 与 SnO₂ 气体传感器联用,以最常用的有机磷农药如敌百虫、乙酰甲胺磷、乐果、氧乐果、甲胺磷和马拉硫磷为研究对象,结合动态测试方法对果蔬中有机磷类农药残留进行快速检测。

2 实验部分

2.1 实验方法及样品准备

二氧化锡气体传感器的测试方法采用动态方法,即对传感器采用周期性变化的加热温度,如方波加热,半导体敏感材料的电阻必然随之产生规律性的变化,这个变化依赖于气体的本质特性,而不受外界条件的影响。因此,不同气体和不同浓度同种气体的电阻随温度的变化是不一样的,均存在其特征曲线。

缓冲溶液的配制:取 15.0 g Na₂HPO₄ · 12H₂O 和 1.59 g KH₂PO₄,加 500 mL 蒸馏水配制 pH 7.5 的缓冲溶液备用。果蔬中的农药残留用此溶液提取。

2.2 实验装置和分析条件

6890 型所相气谱仪(美国安捷伦公司)。图 1 是 SPME/SnO₂ 联用技术对农药残留的检测装置图。空气为载气,固定流速为 10 mL/s;样品经 SPME 进样器解吸进入测试室(体积为 2500 mL);采用 HP 6035A 型直流稳压电源和 HP 3325B 型信号发生器,输出频率为 0.02 Hz、幅度为 5 V 的方波信号以保证传感器在一定的温度调制范围工作;信号采集与数据储存由启天 2000 6C/1G 微型计算机控制,采集速度 2 点/s,2 min 左右完成特征峰测量。

2.2.1 萃取条件 萃取头类型:PDMS, 100 μm;萃取方式:直接浸泡 10 min,超声波振荡;解吸时间

8 min, 温度 85℃; 试样量: 15 mL; 溶液: 4% NaCl (pH 7.5)。

2.2.2 色谱条件 色谱柱: DB17(30 m × 0.25, 0.25 mm); 载气: He(150 kPa); 柱温: 50℃(1 min)

20℃/min → 120℃ — 5℃/min → 280℃; 进样方式: 冷柱头进样; 检测器的温度: 300℃; 检测器: FID; OCI 温度:

50℃ — 150℃/min → 280℃; 压力程序: 150 kPa — 5 kPa/min → 350 kPa。

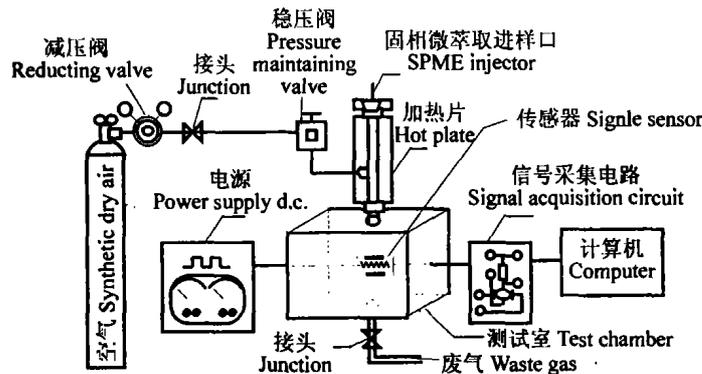


图 1 SPME/二氧化锡气体传感器联用实验装置图

Fig. 1 Experimental scheme of solid phase microextraction (SPME) coupled with tin oxide gas sensor

3 结果与讨论

图 2 是按照 SPME 的操作条件对果蔬中敌百虫、乙酰甲胺磷、乐果、氧乐果、甲胺磷和马拉硫磷进行萃取后, SnO_2 气体传感器的动态响应信号。可以看到, 各种农药残留在传感器上的动态响应均有其特征峰, 2 min 则可以完成 4 个周期特征峰的测量。显然, 检测速度显著提高。同时, 对不同浓度的农药残留, 动态响应给出的特征峰的面积也不同。根据不同峰面积可以完成定量分析; 也可以根据对特征峰进行 FFT, 结合极坐标构建完成定量分析^[4]。

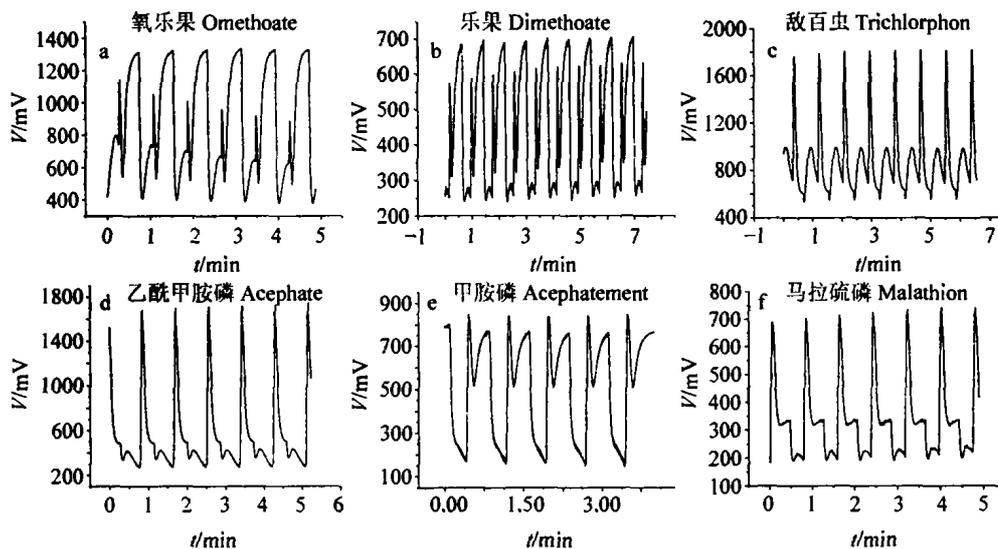


图 2 不同农药残留在二氧化锡气体上的动态响应曲线

Fig. 2 The dynamic response curves of different pesticide residue under identical extraction time

同样萃取条件下的 SPME/GC 分析结果表明, 萃取头 280℃ 下解吸 8 min, 6 种农药残留的相对保留时间分别为: 甲胺磷 7.11 min, 乙酰甲胺磷 8.07 min, 敌百虫 11.14 min, 氧乐果 14.21 min, 乐果 16.55 min, 马拉硫磷 21.24 min。显然, 用 SPME/ SnO_2 气体传感器联用技术能实现对农药残留的快速检测。

为了分析农药残留在萃取头上的解吸平衡情况, 研究了零解吸时间开始测量时传感器对甲胺磷的动态响应信号(如图 3 所示, 解吸温度为 85℃)。从图中可以看出, 大约 10 min 左右, 在本实验条件下,

解吸基本达到平衡。当改变解吸温度,传感器同样可以给出类似的响应信号。同时,在图3中也可以观察到萃取头的解吸全过程,可以一步得到解吸平衡时间,对研究 SPME/SnO₂ 联用技术的工作条件优化非常有利。而在 SPME/GC、GC/MS 和 HPLC 联用技术中,解吸平衡的分析需几步才能完成^[9]。

诚然,SPME/SnO₂ 联用技术对农药残留的快速检测还有许多工作条件,如农药的选择、萃取头的选择、溶液 pH 值、萃取温度及萃取时间等有待深入研究。

致谢 中国科学技术大学理化实验中心色谱室提供的色谱分析。

References

- 1 Wu J C, Tragas C, Lord H, Pawliszyn J. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 976: 357 ~ 367
- 2 Huang X J, Liu J H, Shao D L, Pi Z X, Yu Z L. *Sensors and Actuators B*, **2003**, 96: 630 ~ 635
- 3 Huang X J, Wang L C, Sun Y F, Meng F L, Liu J H. *Sensors and Actuators B*, **2004**, 99: 330 ~ 335
- 4 Huang Xingjiu (黄行九), Meng Fanli (孟凡利), Liu Jinhuai (刘锦淮), Pi Zongxin (皮宗新), Yu Zengliang (余增亮). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(9): 1262 ~ 1266
- 5 Huang X J, Liu J H, Pi Z X, Yu Z L. *Sensors*, **2003**, 3: 361 ~ 370
- 6 Yao Z W, Jiang G B, Liu J M, Wei C. *Talanta*, **2001**, 55: 807 ~ 814
- 7 Magdic S, Pawliszyn J. *J. Chromatogr. A*, **1996**, 723: 111 ~ 122
- 8 Lopez F J, Pitarch E, Egea S, Beltran J, Hernández F. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 433: 217 ~ 226
- 9 Lambropoulou D A, Sakkas V A, Hela D G, Albanis T A. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 963: 107 ~ 116
- 10 Henriksen T, Svensmark B, Lindhardt B, Juhler René K. *Chemosphere*, **2001**, 44: 1531 ~ 1539
- 11 Boussahel R, Bouland S, Moussaoui K M, Baudu M, Montiel A. *Water Research*, **2002**, 36: 1909 ~ 1911
- 12 Geng Yu (耿昱), Guo Yinlong (郭寅龙). *Analysis and Testing Technology and Instruments* (分析测试技术与仪器), **2001**, 7: 230 ~ 235
- 13 Yi Jun (易军), Li Yunchun (李云春), Gong Zhenbin (弓振斌). *Progress in Chemistry* (化学进展), **2002**, 14 (6): 415 ~ 424
- 14 Deng Hua (邓华), Zhu Pengling (朱彭龄). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2001**, 29 (5): 601 ~ 605

Fast Detection of Organophosphor Pesticide Residue in Vegetable by SnO₂ Gas Sensor Coupled with Solid Phase Microextraction

Huang Xingjiu¹, Wang Lianchao¹, Sun Yufeng¹, Meng Fanli², Liu Jinhuai^{*2}

¹(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

²(Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Fast detection of organophosphor pesticide residue such as dimethoate, omethoate, acephatemet, acephate, malathion, trichlorphos in vegetable by tin oxide gas sensor coupled with solid phase microextraction (SPME) was investigated. Experimental results showed that the pesticide residue were detected in 2 min the conditions in this study (the desorption temperature was 85°C and the time was 8 min). The dynamic response of acephatemet showed that SnO₂/SPME was beneficial to analysis the desorption equilibrium of SPME.

Keywords Solid phase microextraction, SnO₂ gas sensor, organophosphor pesticide

(Received 22 March 2004; accepted 19 July 2004)

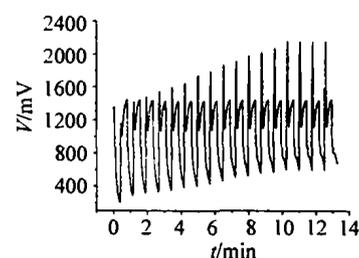


图3 甲胺磷的 SPME/SnO₂ 气体传感器联用技术解吸平衡分析

Fig. 3 The response to acephatemet of solid phase micro-extraction (SPME)/SnO₂ coupled technique