

关键字

Envirobeads
EnviroSep-ABC
凝胶渗透色谱
GPC
GPC AutoPrep 2000
橄榄油
农药
RapidVap

在 2004 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出, 芝加哥市, 依利诺
斯州, 2004 年 3 月
7-12 日



在 GC/XSD 或 GC/PFPD 分析农药之前 采用 GPC AutoPrep 2000 系统净化 橄榄油的方法

摘要

采用由苯乙烯-二乙烯苯共聚物填充柱子的凝胶渗透色谱 (GPC) 被广泛用于在气相色谱 (GC)、GC/质谱 (MS) 或高效液相色谱 (HPLC) 分析农药和其它环境污染物之前, 从食品和环境基质中去除高分子量的共提取物。OI 分析仪器公司的 GPC AutoPrep 2000 系统 (图 1) 使目标分析物中干扰共提取物的分离完全自动化。这个系统采用自动进样器注入样品提取物, 将净化后的组分收集到多种样品收集容器中。

本研究评估了 GPC AutoPrep 2000 系统在农药分析之前用于橄榄油净化的性能。研究中使用二氯甲烷和正己烷 (50: 50 体积比) 混合物从橄榄油中提取农药。该混合溶剂也用做 GPC 净化过程中的移动相。GPC 净化之后, 采用一台 Labconco RapidVap® N2 系统 (图 2) 将提取后的样品吹干。用分析用的适当溶剂重新溶解样品。样品分析采用配有检测含氯农药的卤素专用检测器 (XSD™) 和含磷和含硫农药的分析用的脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 的 GC 进行, 以及配置一个用于。测定了检测几种农药的回收率。



图 1 OI 分析仪器公司的 GPC AutoPrep 2000 系统

简介

GPC 是一种体积排斥的净化工艺,采用有机溶剂和憎水性的凝胶(主要是一种交联的苯乙烯-二乙烯苯共聚物)来分离大分子。GPC 是一种高效的快速提取净化方法,用于在分析之前从样品提取物中去除大分子重量的干扰物质,例如:脂类、蛋白质、颜料、天然树脂和细胞成分。

快速提取 GPC 净化广泛用于在采用 GC、GC/MS 或 HPLC 分析农药之前制备食品和环境样品。FDA 农药分析手册(第 1 卷, 304 节)推荐在利用 GC 或 GC/MS 分析农药和 PCB 之前采用 GPC 从分析物中分离油中的脂肪和含脂肪的食品。如果含有大量脂肪物质的样品提取物被注射到 GC 或 HPLC 的柱子,注入入口和柱头就很容易被污染,导致回收率降低以及色谱峰变差。

OI 分析仪器公司的 GPC AutoPrep 2000 系统使 GPC 的净化过程实现了全自动化。GPC AutoPrep 2000 系统采用一台自动进样器,既可以注入样品提取物,也可以将净化后的组分收集到多种样品收集容器中。系统的特点是模块化设计以及电气阀驱动装置。样品提取物加入注射器泵,清洗泵和清洗槽消除了样品间的残留影响。整个系统通过一台安装了 WinSEP™ GPC 控制软件的计算机进行控制,这是一个基于 Windows 的程序,包括强大的质量监测程序。

本研究评估了 GPC AutoPrep 2000 系统在农药分析之前用于净化橄榄油的性能。样品分析采用配有用于含氯农药的卤素专用检测器(XSD™)和含磷和含硫农药的分析用的脉冲式火焰光度检测器(PFPD)的 GC,选择 XSD 和 PFPD 检测器主要在于它们对人们关心的分析物的极高选择性和灵敏度。

实验

材料

所有的溶剂在玻璃容器中蒸馏以适合于 HPLC、GC、农药残留分析以及分光光度计的检测。所有的化学品为 ACS 试剂级纯度。GPC 的校准标准按照 USEPA 方法 3640A 制备,含有玉米油、邻苯二甲酸酯、甲氧滴滴涕、二萘嵌苯和硫。农药标准可以从 OI 分析仪器公司(College Station, TX)或 Restek 公司(Bellfonte, PA)购买到。高纯的橄榄油可以从 Bertolli USA 公司(Englewood Cliffs, NJ)购买到。橄榄油的工作溶液通过将橄榄油加入到 50:50 的二氯甲烷和正己烷混合物中,得到 0.1g/mL 的橄榄油浓度。橄榄油工作溶液再分别加入不同浓度的 FAPAS® 9 系列的有机磷(OP)农药混合物一个 g-BHC(林丹)或 OI 分析仪器公司的农药标准(部件号 234023)。

GPC 净化

橄榄油中的农药采用 GPC 进行净化,设备为 GPC AutoPrep 2000,配置一根 700mm * 25mm 的玻璃柱子,含有 33 克 Envirobeads® S-X3 树脂。系统采用 5mL 的采样环,5mL/min 的流速,移动相为 50:50 的二氯甲烷和正己烷混合液。GPC 柱子既可以按照 FDA 农药分析手册,第一卷 304 C5 章节中的内容洗脱脂肪和农药,或者按照 USEPA 方法 3640A 中的描述采用校准标准和紫外检测器进行校准。按照 FDA 方法每 2 分钟分段收集(图 3)。收集的分段溶液蒸发至干燥,然后既可称重(作为橄榄油空白),也可重新配制在乙酸乙酯中,注入到 GC。校准采用 USEPA 方法 3640A,一个 GPC 校准标准(如上所述),一台 OI 分析仪器公司的、设置为 254nm 的 UVD-1000 紫外检测器和 WinSEP 软件(图 4)。根据紫外图形,



图 2 RapidVap N2 蒸发系统

柱子的洗脱收集在邻苯二甲酸酯洗脱之前以及玉米油洗脱之后开始（图 5）。洗脱收集在二萘嵌苯之后停止。GPC 净化之后，收集的分段液采用 Labconco 公司的 RapidVap N2 蒸发并重新配制于适当的溶剂中，用于 GC 分析。

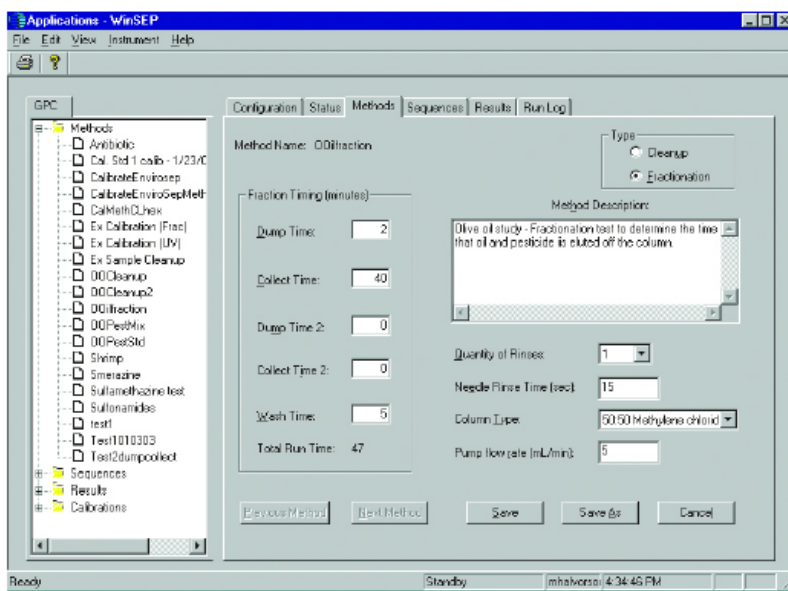


图 3 WinSEP 方法屏幕显示了洗脱油和农药的分段参数

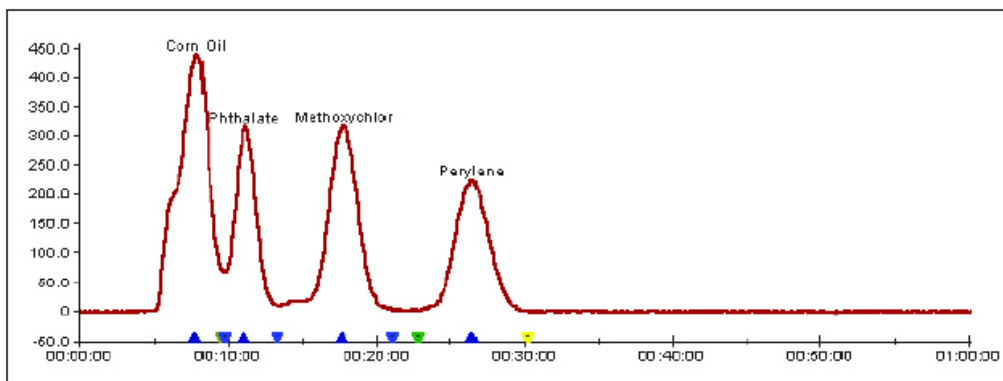


图 4 采用 Envirobeads SX-3 柱子，以 50: 50 的二氯甲烷和正己烷作为移动相，流速为 5mL/分钟，WinSEP 软件和 UVD-1000 紫外检测器（254nm, 1.000AUPS）得到的一个 USEPA 校准标准的典型色谱图

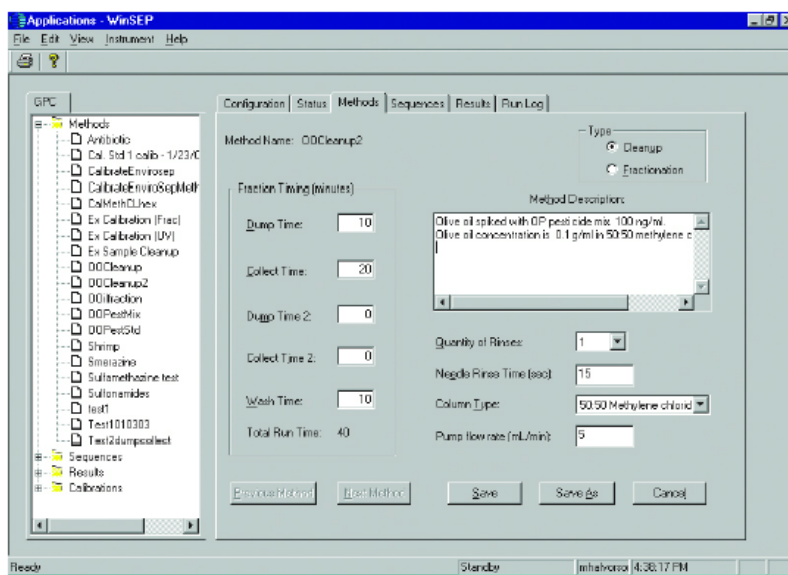


图 5 WinSEP 方法屏幕显示了橄榄油净化的分段参数

GC 分析

农药样品采用一台配置了 OI 分析仪器公司的 5360 型卤素特殊检测器 (XSD) 和 Agilent HP5 柱子 (30m * 0.320mm, 0.25 μm 膜厚) 的 Agilent® 6850 系列 GC, 和一台配置了两个 OI 分析仪器公司的、分别配置为磷和硫模式的 5380 型脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 和 Agilent HP5 柱子的 Agilent 6890 系列 GC 进行分析。

结果

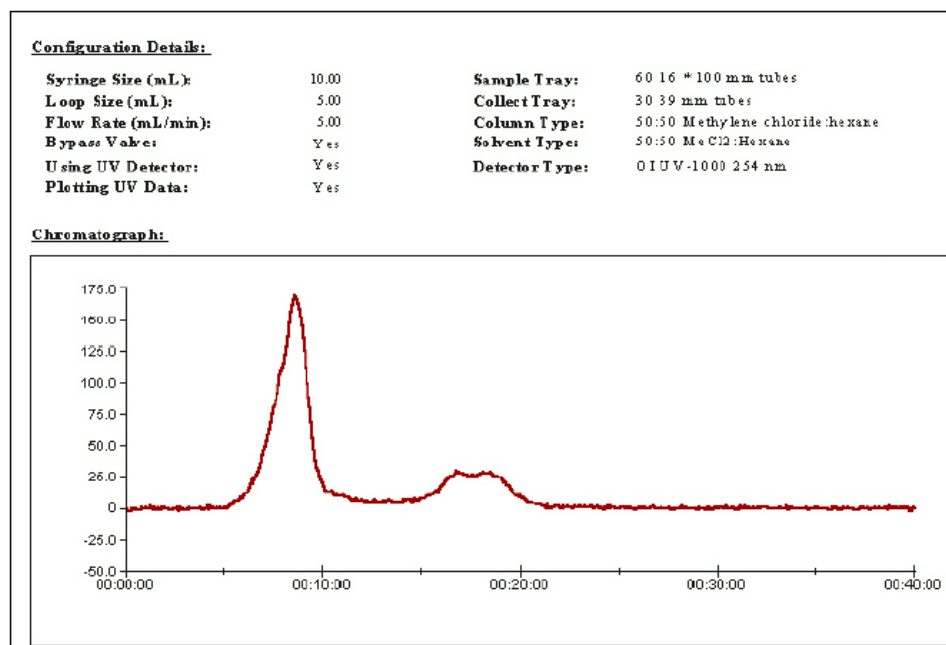


图 6 采用 Envirobeads SX-3 柱子, 以 50: 50 的二氯甲烷和正己烷作为移动相, 流速为 5mL/分钟, WinSEP 软件和 UVD-1000 紫外检测器 (254nm, 1.000AUFS) 得到的橄榄油色谱图。第二个较宽的峰不会影响到农药的回收率, 随橄榄油的配制时间和曝光量而增加。

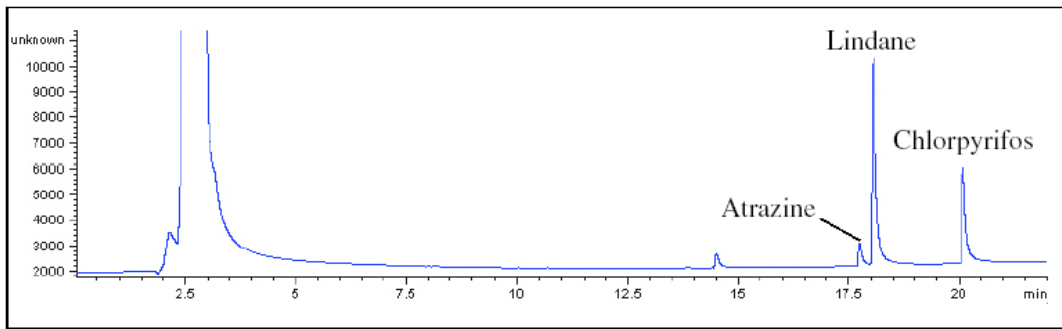


图7 一个含有偶氮苯、甲拌磷（或三九一一）、莠去津、林丹、二嗪农和毒死蜱的混合标准。XSD只检测含有卤素，例如含氯的物质。

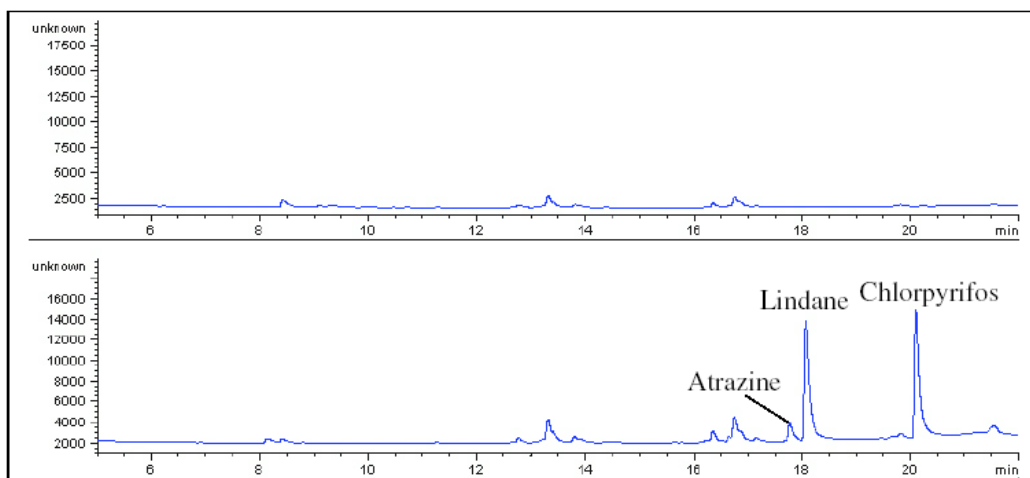


图8 橄榄油在 GPC 净化之后的 GC/XSD 色谱图。上面的色谱显示了不添加农药的样品结果。底下的色谱显示了添加了农药混标的样品结果（偶氮苯、甲拌磷、莠去津、林丹、二嗪农和毒死蜱）。注：XSD 的特点是检测含有卤素的物质。

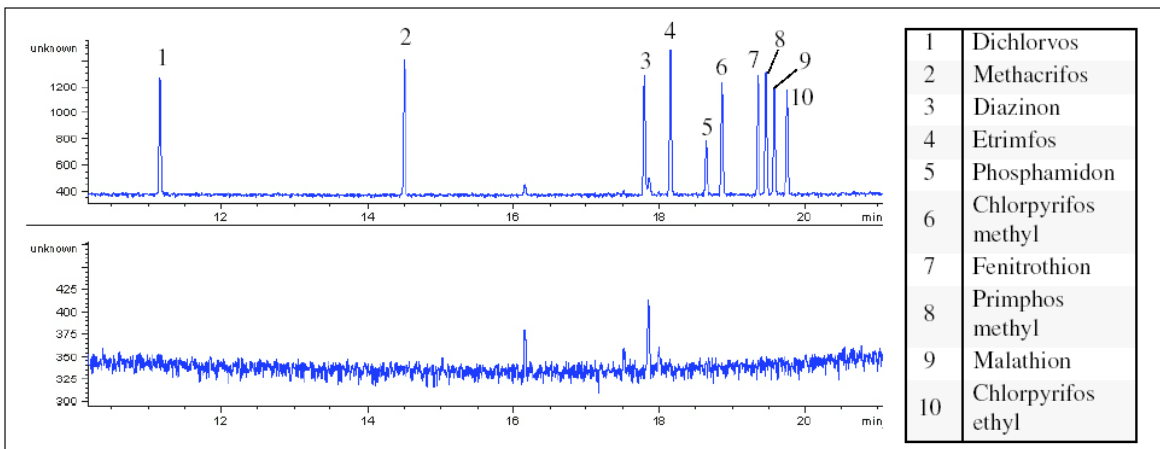


图9 橄榄油在 GPC 净化之后的 GC/PFPD 色谱图。上面的色谱显示了添加 50ng/mL 的 FAPAS 9 系列 OP 1 号混合物的样品结果。底下的色谱显示了橄榄油空白在 GPC 净化之后的色谱图

表 1 橄榄油中林丹（500ng/mL）的回收率（次数=3）

回收浓度 (ng/mL)	% 回收率
429	85.8
432	86.4
467	93.4

结论

GPC AutoPrep 2000 系统是在农药分析之前用于橄榄油净化的高效和强有力的工具。由分段收集校准 GPC 柱子对比于采用一个 GPC 校准标准和设置为 254nm 的紫外检测器，得到色谱结果没有差别。评估采用不含氯的溶剂用于橄榄油的 GPC 净化进行农药分析的有效性研究正在进行当中。XSD 提供对于含氯农药的灵敏和专用的检测。而 PFPD 得到优异的有机磷农药检测。

Agilent 是 Agilent 技术公司的注册商标

Envirobeads 是 Bio-Rad 实验室公司的注册商标

FAPAS 是英国环境食品和乡村事务部中央科学实验室的注册商标

RapidVap 是 Labconco 公司的注册商标

Windows 是 Microsoft 公司的注册商标



P.O. Box 9010
College Station, Texas 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com