

不同萃取剂测定茶叶中氯噻啉残留量的方法比对

Comparative study of the effects of different extractants on the detection of imidaclothiz residue in tea

李青¹ 郭明义² 梁军¹ 袁晓¹ 李丽君¹ 曹小彦¹

LI Qing¹ GUO Ming-yi² LIANG Jun¹ YUAN Xiao¹ LI Li-jun¹ CAO Xiao-yan¹

(1. 广电计量检测(湖南)有限公司, 湖南长沙 410205; 2. 长春市食品药品监测中心, 吉林长春 130033)

(1. Hunan GRG Metrology & TEST Co., Ltd., Changsha, Hunan 410205, China;

2. Changchun Food & Drug Administration, Changchun, Jilin 130033, China)

摘要:采用高效液相色谱法,分别以正己烷、乙腈、丙酮、正己烷-乙腈(体积比1:1)、乙腈-丙酮(体积比1:1)、正己烷-乙酸乙酯(体积比1:1)作为萃取剂,对测定茶叶中氯噻啉残留量的方法进行比对分析。结果表明:6种萃取剂对茶叶中的氯噻啉均有较好的萃取率,并且杂质干扰较少。在萃取体积为20 mL时萃取效果最为理想;样品加标平均回收率分别在82.3%~100.7%, 85.8%~101.1%, 85.9%~95.2%, 82.3%~101.3%, 82.4%~100.5%, 88.6%~102.3%, 相对标准偏差均小于10%。其中复合萃取剂的萃取能力较优,而正己烷-乙酸乙酯(体积比=1:1)萃取能力最强,稳定性也较好。

关键词:氯噻啉;高效液相色谱;茶叶;萃取剂

Abstract: Imidaclothiz residue in tea was determined by high performance liquid chromatography (HPLC), using different extractants including hexane, acetonitrile, acetone, hexane-acetonitrile (v : v = 1 : 1), acetonitrile-acetone (v : v = 1 : 1) and hexane-ethyl acetate (v : v = 1 : 1). The results indicate that all the extractants displayed excellent extraction capability of imidaclothiz residue in tea and insignificant interference on the accuracy. Under the optimized extraction volume (20 mL), the recovery rates were 82.3%~100.7%, 85.8%~101.1%, 85.9%~95.2%, 82.3%~101.3%, 82.4%~100.5%, 88.6%~102.3%, with the relative standard deviations are less than 10%, respectively. Moreover, mixed solvent showed improved extraction capability and the highest extraction capability and promoted stability were approached by using hexane-

ethyl acetate (1 : 1) as coextractants.

Keywords: imidaclothiz; HPLC; tea; extractant

氯噻啉(imidaclothiz)是中国农药技术公司自行研制开发的一种硝基亚甲基烟碱类杀虫剂^[1],在柑橘蚜虫、十字花科蔬菜蚜虫、水稻飞虱、温室白粉虱、茶树叶蝉等病虫害防治方面有着很好的效果。目前新烟碱类杀虫剂对蜜蜂形成急性毒害,可能会对蜜蜂种群的生存和发展带来不可接受的影响^[2],欧盟已经开始对部分新烟碱类杀虫剂进行限制使用。目前对氯噻啉残留量测定的方法有高效液相色谱法^[3-6],高效液相色谱-串联质谱法^[7-8]、气相色谱-串联质谱法^[9],其研究过程的前处理大部分需要经过固相萃取柱进行净化,有关提取试剂的研究都只比较了几种常规的单一提取试剂^[10-12]。近年来 QuEChERS^[13-14]方法在农药中应用比较广泛,但是其成本也相对较高。本研究拟对茶叶中氯噻啉测定的前处理进行优化,分别采用正己烷、乙腈、丙酮3种纯试剂,以及正己烷-乙腈(体积比1:1)、乙腈-丙酮(体积比1:1)、正己烷-乙酸乙酯(体积比1:1)3种混合试剂,作为萃取溶剂对茶叶中氯噻啉进行萃取,通过对萃取时间、萃取体积及萃取回收率几个方面进行分析,选择一种提取效率高、杂质干扰少的提取试剂。

1 材料与方法

1.1 仪器

超高效液相色谱仪:L-30A型,日本岛津公司;

氮吹仪:UGC-24C系列,北京优晟联合科技有限公司;

超声仪:KQ-300DB系列,昆山市超声仪器有限公司;

电子天平:BT125D系列,德国赛多利斯公司;

离心机:LD4-2D系列,北京京立离心机有限公司;

涡旋混合仪:Vortex Genie 2系列,上海苑奇科学仪器有

作者简介:李青,男,广电计量检测(湖南)有限公司中级工程师,硕士。

通信作者:曹小彦(1973—),女,广电计量检测(湖南)有限公司研究员级高级工程师,博士。E-mail:caoxy@grgtest.com

收稿日期:2017-10-13

限公司；

超纯水仪:Ultra-pure Wster Sytem 系列,湖南科尔顿水务有限公司。

1.2 试验材料

甲醇、乙腈:色谱纯,德国默克公司；

正己烷、乙酸乙酯:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司；

丙酮:色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

磷酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司；

实验室用水:18.25 MΩ 超纯水,超纯水仪制备。

1.3 标准品与配制

氯噻啉标准物质:纯度≥95.0%,上海安谱实验科技股份有限公司；

标准溶液的配制:取 10.0 mg 标准物质于 10 mL 容量瓶,加乙腈溶解并定容至刻度,配制成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液。吸取不同体积的标准储备液用乙腈稀释成浓度为 0.05,0.10,0.20,0.50,0.80 μg/mL 的标准使用液。

1.4 色谱条件

色谱柱:Agilent C₁₈ (5 mm×25 mm×0.45 μm);流动相:甲醇+乙腈+0.1%磷酸溶液=10:25:65(体积比);检测波长:270 nm;柱温:35℃;进样体积:10 μL。

1.5 样品处理

准确称取 1.00 g 样品,加入 20 mL 正己烷-乙酸乙酯(体积比 1:1)混合溶剂,涡旋混合 1 min,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min,准确移取 10 mL 上清液于比色管,在 40℃ 水浴条件下氮吹干,用乙腈溶解残留物并定容至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜,滤液供高效液相色谱测定。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化

2.1.1 流动相选择 分别对比甲醇+水(体积比 25:75)、乙腈+水(体积比 35:65)、甲醇+乙腈+0.1%磷酸水溶液

(体积比 10:25:65)3 种流动相组合的峰型和杂质分离效果,结果表明,在以甲醇+乙腈+0.1%磷酸水溶液(体积比 10:25:65)作为流动相时,氯噻啉的峰型最好,在样品测定时其杂质的分离效果较佳,最终选择其作为氯噻啉测定的流动相,氯噻啉标准物质色谱图见图 1。

2.1.2 检测波长的选择 通过对 DAD 二极管阵列检测器所得氯噻啉标准溶液的光谱进行分析,其在 270 nm 处具有最大吸收波长,杂质峰的干扰较少,比对 270 nm 附近多个波长下氯噻啉标准溶液峰面积(见表 1),结果表明,在 270 nm 波长下,氯噻啉标准溶液的峰面积最高,氯噻啉标准物质光谱图见图 2。

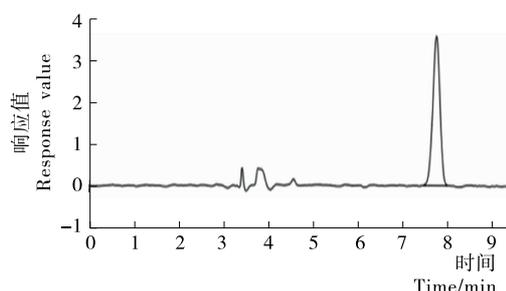


图 1 氯噻啉色谱图

Figure 1 The chromatogram of imidaclothiz

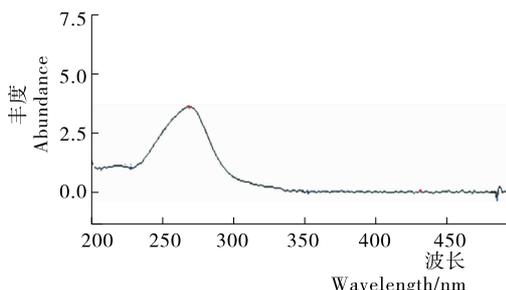


图 2 氯噻啉标准物质光谱图

Figure 2 The spectrogram of imidaclothiz

表 1 氯噻啉标准溶液各波长峰面积响应值

Table 1 Response value of peak area of each wavelength of imidaclothiz standard solution

波长/nm	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275
峰面积	45 568	47 786	49 046	49 620	49 869	49 988	49 887	49 705	49 782	49 266	48 304

2.2 萃取时间的影响

称取等质量的茶叶样品多份,加入相同质量浓度的标准溶液,用等体积的萃取剂分别超声 5,10,15,20,25,30 min,测定的回收率数据见图 3。试验结果表明,当超声时间超过 15 min 后,萃取效果会显著提高,但超声时间越长提取出来的杂质越多,溶液颜色变化也非常明显,综合考虑萃取效果和杂质干扰问题,最终选择超声 20 min 为最佳萃取时间。

2.3 萃取体积的影响

称取多份茶叶空白样品,分别加入 1 mg/kg 的氯噻啉标准溶液,各萃取剂分别移取 5,10,15,20,25,30 mL 的溶液进行提取,其回收率见表 2。由表 2 可知,随着萃取剂体积的增加,回收率增加较快,当萃取体积为 20 mL 时,各萃取剂回收

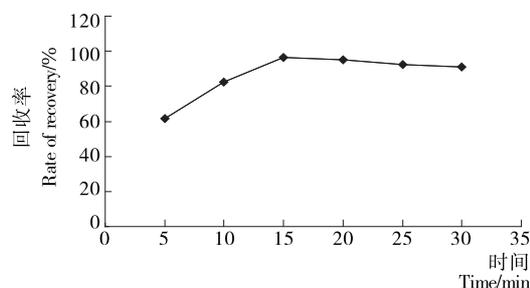


图 3 不同萃取时间回收率数据

Figure 3 Different extraction time recovery rate data

率最大,当萃取体积超过 20 mL 后,萃取回收率变化不大且有降低的趋势。因此,选择 20 mL 作为萃取剂的萃取体积。

2.4 样品的测定

选取绿茶作为试验样品,按照 2.3 和 2.4 的条件进行前处理提取后对样品空白和样品加标测定。从图 4 可以看出,各萃取剂萃取效果和杂质干扰差异较大,其中正己烷-乙酸乙酯(体积比 1:1)萃取剂萃取出的杂质最少,目标物的萃取效果最为理想。

2.5 回收率和精密度

称取一定质量的茶叶样品,样品中加入不同浓度的标准溶液,配制成 0.5,1.0,1.5,2.0,3.0,5.0,10.0 mg/kg 不同浓度加标样品,每个质量浓度的样品称取 3 份,分别用正己烷、乙腈、丙酮、正己烷-乙腈(体积比 1:1)、乙腈-丙酮(体积比 1:1)、正己烷-乙酸乙酯(体积比 1:1)进行提取,按 2.1 的方法测定,计算各质量浓度加标样品的回收率,见表 3。由表 3 可

知,各萃取剂不同浓度 3 份样品的回收率相对标准偏差均低于 10%;各萃取剂的回收率都在 80%~110%,其中正己烷-乙酸乙酯的平均回收率最高。

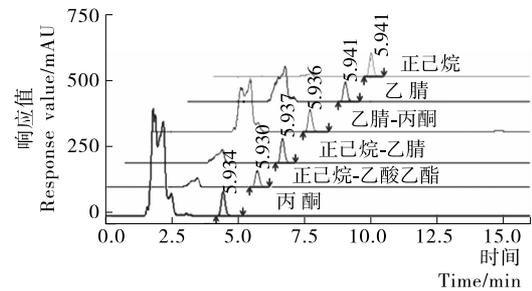


图 4 样品加标色谱图

Figure 4 Standard chromatogram of sample

表 2 各萃取剂不同萃取体积回收率数据

Table 2 Recovery rate data of different extraction volume of each extractant

萃取剂/ mL	回收率/%					
	正己烷	乙腈	丙酮	正己烷-乙腈 (体积比 1:1)	乙腈-丙酮 (体积比 1:1)	正己烷-乙酸乙酯 (体积比 1:1)
5	43.5	42.1	46.7	44.9	41.8	43.6
10	55.6	51.6	54.8	58.2	53.6	54.9
15	78.6	81.3	82.3	80.3	79.2	77.3
20	92.8	93.5	91.8	92.3	92.8	93.6
25	91.2	90.3	89.1	90.5	90.1	90.7
30	88.3	88.1	87.2	88.1	86.7	87.4

表 3 各萃取剂不同加标浓度回收率数据

Table 3 Different spiked concentration of extractant recovery data

加标浓度/ (mg · kg ⁻¹)	回收率/%					
	正己烷	乙腈	丙酮	正己烷-乙腈 (体积比 1:1)	乙腈-丙酮 (体积比 1:1)	正己烷-乙酸乙酯 (体积比 1:1)
0.5	82.3	85.8	85.9	83.7	82.4	88.6
1.0	85.9	88.0	86.1	85.7	88.6	100.4
1.5	92.4	101.1	89.6	95.8	91.5	102.3
2.0	100.7	90.2	89.8	101.3	100.5	99.6
3.0	91.8	86.3	91.7	94.4	95.7	101.8
5.0	91.3	88.3	95.2	92.2	92.3	99.5
10.0	84.3	97.1	87.3	82.3	84.2	98.6

3 结论

本试验对比了正己烷、乙腈、丙酮、正己烷-乙腈(体积比 1:1)、乙腈-丙酮(体积比 1:1)、正己烷-乙酸乙酯(体积比 1:1)6 种萃取剂对茶叶中氯噻啉的萃取能力。以 270 nm 为波长,甲醇+乙腈+0.1%磷酸溶液为流动相对氯噻啉进行测定,通过对萃取时间、萃取体积进行比对后选择 20 mL 萃取剂体积、超声萃取 20 min 对茶叶中氯噻啉进行提取试验,结果表明,6 种萃取剂对氯噻啉都有较好的响应,并且杂质干扰较少,样品加标平均回收率分别为 82.3%~100.7%,85.8%~101.1%,85.9%~95.2%,82.3%~101.3%,82.4%~100.5%,88.6%~102.3%。因此,6 种萃取剂对氯噻啉都有较好的萃取能力,组合试剂萃取能力较优,其中正己烷-乙酸乙

酯(体积比 1:1)萃取能力最强,稳定性较好。

参考文献

- [1] 万有葵,文保元,王庆林. 农药毒性博览[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1986: 3-4.
- [2] 段丽芳,李贤宾,柯昌杰,等. 欧盟新烟碱类农药限用政策对我国农药相关产业的风险分析[J]. 农药科学与管理, 2013, 34(9): 15-20.
- [3] 侯如燕,卞红正,赵秀霞,等. 固相萃取-液相色谱测定复杂基质蔬菜中 9 种烟碱类残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(1): 58-63.
- [4] 王志敏,雷雨,陆雪芳. 氯噻啉的高效液相色谱分析[J]. 南通大学学报: 自然科学版, 2005, 4(2): 23-24.

(下转第 77 页)

6.2.3 活塞料仓压杆稳定性校核 活塞料仓的截面惯性矩:

$$I_p = \frac{\pi D_{om}^4}{64} \left(1 - \frac{D_{im}^4}{D_{om}^4}\right) = \frac{3.14 \times 0.057^4}{64} \times \left(1 - \frac{0.035^4}{0.057^4}\right) =$$

$4.44 \times 10^{-7} \text{ m}^4$ 。

活塞仓体开孔后的最小截面积:

$$A_{\min} = \frac{1.413 \times 10^5}{230 \times 10^6} = 6.14 \times 10^{-4} \text{ m}^2。$$

在最大开孔下的惯性半径:

$$i_p = \sqrt{\frac{I_p}{A_{\min}}} = \sqrt{\frac{4.44 \times 10^{-7}}{6.14 \times 10^{-4}}} = 0.0269 \text{ m}。$$

活塞料仓可简化为一段铰支,一段固定,因此取其长度因素 $\mu = 0.70$,单节有效长度 $l_p = 55 \text{ mm}$,则活塞料仓的压杆柔度:

$$\lambda = \frac{\mu l_p}{i_p} = \frac{0.70 \times 0.055}{0.0269} = 1.43。$$

由于 $\lambda < \lambda_p = \sqrt{\frac{\pi^2 E}{\sigma_p}}$, $\lambda < \lambda_s = \frac{a - \sigma_s}{b}$,因此活塞料仓

圆筒不会发生失稳现象,即压杆稳定。

7 结论

为提高萃取效率,实现不同压力下的分级连续萃取,设计了活塞料仓链式的连续萃取器,提供了一种连续萃取的工艺实现方式,设备过程可靠,制造方便。与双螺旋进给料方式相比,这种活塞料仓链式的连续进卸料装置能有效解决固体萃取物在进卸料过程中遭受破坏和易堵塞问题,同时不同料仓内的压力可实现萃取过程中压力逐级增加后逐级降压的过程,实现萃取物不同组分分级连续萃取,与单一压力的连续萃取设备相比,萃取范围更广。本次研究未完全考虑流体温度对密封和萃取效果的影响,下一步可在常见的萃取温度范围内(40~60℃)进行试验,得出温度对密封压力和磨损行程的关系,选择不同材料组合密封,优化密封结构及萃取设备结构。对更高压力范围(50~100 MPa)和更大直径的活塞密封研究和萃取器设计也需要更多的试验,在萃取物是固体粉料情况下对动密封的影响也是一个关键研究点,可考虑设计新型的密封结构对抗固体粉料的影响从而实现有效

密封,实现超临界流体的连续高效萃取。

参考文献

- [1] 王艳艳,王团结,宋娟.超临界流体萃取技术与装置研究[J].中国制药装备,2011(3):28-34.
- [2] 于娜娜,张丽坤,朱江兰,等.超临界流体萃取原理及应用[J].化工中间体,2011(8):38-43.
- [3] 张思,谢红旗,刘雪辉,等.超临界及亚临界萃取澳洲薄荷挥发性成分的对比[J].食品与机械,2016,32(10):137-139.
- [4] 赵丹,尹洁.超临界流体萃取技术及其应用简介[J].安徽农业科学,2014,42(15):4772-4780.
- [5] 刘艳.超临界流体萃取在植物有效成分提取中的应用[J].渭南师范学院学报,2012,27(10):69-73.
- [6] 李贵贤,曹彦伟,李昱,等.超临界流体技术在煤焦油加工中的研究进展[J].化工进展,2015,34(10):3623-3629.
- [7] 韩玉刚,汪小舟.超临界流体萃取技术的发展及应用[J].广东化工,2014,41(12):104-105.
- [8] WAYNE R, LAXMAX S. Dynamic supercritical fluid extraction system: US, 4898673[P]. 1990-02-06.
- [9] 刘欣,银建中,丁信伟.超临界萃取工艺流程与研究现状和发展趋势[J].化工装备技术,2002,23(2):14-18.
- [10] TOPOLKARACV V A, MCENEANY R J, SCHOLL N T, et al. Oil absorbing material and processes of recycling absorbent articles to produce the same: US, 8550386[P]. 2013-08-13.
- [11] 王威强,刘燕,崔玉良,等.超临界流体连续萃取装置:中国,200410036423.5[P]. 2004-11-30.
- [12] 周瑞强.进口往复压缩机填料密封装置国产化改造[J].润滑与密封,2008,33(8):102-104.
- [13] 吴丹. O 形圈基础知[EB/OL]. (2011-04-16)[2017-03-13]. <https://wenku.baidu.com/view/bbe406d7b14e852458fb573c.html>. 2011.04.16.
- [14] 刘萌,王青春,王国权.橡胶 Mooney-Rivlin 模型中材料常数的确定[J].橡胶工业,2011(58):241-245.
- [15] 温皓白.超临界流体连续萃取关键技术研究[D].济南:山东大学,2015:40-43.
- [16] 王威强,刘燕,李爱菊,等.高压超高压连续固体物料萃取和灭菌装置:中国,200510042542.6[P]. 2005-03-04.

(上接第56页)

- [5] 张丽芬.氯噻啉在甘蓝中残留分析方法的研究[J].河北北方学院学报:自然科学版,2004(2):60-63.
- [6] 贺敏,贾春虹,余平中,等.水稻中氯噻啉的高效液相色谱残留分析方法[J].农药,2009,48(4):285-286.
- [7] 刘松南,赵新颖,董晓倩,等. QuEChERS 净化-液相色谱-串联质谱法测定茶叶中氯噻啉[J].色谱,2015,33(11):1205-1209.
- [8] 陆小磊,叶美君,周卫龙.超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中氯噻啉的残留量[J].农药,2014(11):825-828.
- [9] 高智席,吴艳红,敖克厚,等.水果中甲霜灵和氯噻啉的固相萃取-反相高效液相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2012,29(3):258-259.
- [10] 仲伶俐,胡莉,雷绍荣,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定

茶叶中6种农药残留[J].食品安全质量检测学报,2016,7(5):2081-2086.

- [11] 吴晓刚,陈孝权,肖海军,等.超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法检测茶叶中8种杀虫剂残留[J].农药学报,2013,15(6):655-660.
- [12] 楼正云,汤富彬,陈宗懋,等.高效液相色谱法检测茶叶中噻虫嗪残留量[J].分析试验室,2009,28(b05):76-78.
- [13] 孙志高,盛冉,郝静梅,等. QuEChERS—高效液相色谱法检测柑桔中毒死蜱、吡虫啉和残杀威农残[J].食品与机械,2017,33(6):68-72.
- [14] 曹慧,郑军科,黄丽英,等. QuEChERS—UPLC/MS/MS 快速测定茶叶中的草甘膦和氨甲基磷酸[J].食品与机械,2016,32(4):84-87.