

快速检测技术在烟草农药残留检测中的应用效果分析

叶仲力 黄廷俊^{通讯作者} (福建中烟工业有限责任公司, 福建 厦门 361021)

摘要: 在对烟草农药残留进行检测时, 快速检测技术的作用十分明显。此次论文也从酶抑制法、光谱法、免疫分析法以及生物传感器等方法着手, 对其在烟草农药残留检测过程中的原理以及研究进展进行了分析。

关键词: 农药残留; 快速检测技术; 烟草农药; 应用

现代农业在农药的广泛使用下也得到了广泛应用, 获得了十分可观的经济效益, 但是也给土壤环境以及烟草制品带来了带来一定程度的污染。烟叶原料来源广泛, 收购后即随生产环节与消费者建立关联, 因此从源头上把控农药施用、快速准确地判断农药残留是否超标, 是亟需考虑的问题。一般来说, 色谱法、质谱法以及波谱法都是十分常见的检测方法, 其次还会涉及酶抑制法、免疫分析法以及生物传感器等相关检测方法。传统检测方法虽然有着较高的灵敏度和准确度, 但是应用的效率和成本均不及现有的快速检测方法。在检测工作开展中逐渐引入现场快速检测技术, 能够直接出具检测结果, 工作效率大幅提高, 也最大程度保障卷烟消费者的安全。

1 酶抑制法

酶抑制法就是借助酶的基本功能团, 对某种物质产生影响, 导致酶活力发生变化或者是丧失的一种新型检测模式。当下利用酶抑制法开展快速检测的酶类型主要包括丁酰胆碱酯酶或是乙酰胆碱酯酶, 这两种酶类是氨基甲酸酯, 属于有机磷在农药当中的作用靶标。虽说对应的分子结构存在差异, 但是在对害虫进行防治时涉及的原理却是同样的, 都能在一定程度上抑制酶的活性, 且最终的抑制力在很大程度上决定于农药的残留量。罗俊霞^[1]利用试剂盒的方法以及国标中两种比较常见的处理方法, 对 50 种现有的有机磷农药的残留情况进行了详细测评。最终结果显示国标方法对样品的处理时最终的检出率较低, 当农药浓度达到一定程度以后, 酶的活性也会全部抑制。因此底物浓度、酶类、显色剂等都是对酶抑制法测定农药残留量的主要影响因素, 若要提升检测准确性就要在测定过程中控制上述条件。

2 生物传感器法

所谓生物传感器, 就是转化器与生物敏感元件互相结合形成的一种装置, 借助特定的转化器, 把待测的化学活性物质以及敏感元件进行连接, 发生反应, 从而让这种测试结果能够转换成物理化学信号。通过对应的数值变化实现农药残留量的检测, 这也是当下农药快速检测的热点之一, 无论是在检测反应时间、灵敏度还是自动化程度方面都有着十分显著的优势, 可以根据生物分子在原件上的敏感程度以及信号转换器的不同, 把这类检测器分成免疫生物传感器、酶生物传感器以及电化学传感器等, 一般用于测定氨基甲酸酯、有机磷等。Crew 等^[2]从六大类型的乙酰胆碱酯酶入手, 制备了生物传感器, 这类传感器可以在 6min 以内对毒虫畏、敌敌畏以及马拉硫磷等有机磷农药进行检测。这类传感器的应用也能同时检测多种有机磷农药, 也是当下比较常见的检测方法。Wang 等^[3]人制备了非标记免疫生物传感器, 对硫磷进行测定, 最终检出限为 0.08 μg /

L, 线性范围为 0.17~32.50 μg /L, 这样的结果与气相色谱检测结果保持一致。此外, 免疫生物传感器存在制备简单、特异性好等优势, 但存在较高的开发成本, 且在检测时仅针对单一农药, 无法对复合农药进行检测。

3 光谱法

光谱法最主要的作用原理就是把调制后的光线与检测物质互相接触, 使被检测物质在外界刺激的条件下产生光谱, 在收集光谱特征的基础上对农药残留量进行检测。该检测方法是一种无损害、检测过程简单的方法, 检测手段存在特征性强、速度快等众多优势, 目前应用最广泛的光谱技术包括拉曼光谱法、红外光谱法以及荧光光谱法等。刘翠玲等^[4]人在测定混合液中的毒死蜱时, 主要利用的是红外光谱法, 最终结果显示, 样品的检测化学值与预测值存在十分良好的一致性, 能够把含有毒死蜱的混合液与不含毒死蜱的混合液进行区分。拉曼光谱法最主要的作用机理就是借助分子振动谱的不同, 对物质进行有效识别, 且农药分子由于结构不同, 其产生的振动谱也会存在差异, 并且能够在特定情况下产生特征信号峰。利用该方法对农药进行检测时, 会产生不同的拉曼光谱数据, 技术人员可以通过评判模型以及数据库对农药残留量进行分析。刘文涵等^[5]用激光拉曼光谱对辣椒表面留存的甲基毒死蜱进行测定, 结果也显示最终的残留量与拉曼光谱特征峰存在比较明显的关系。翟晨^[6]在测定苹果中啶虫脒、溴氰菊酯时, 利用的主要是拉曼光谱技术, 两组物质的征峰十分明显, 说明拉曼光谱法可适用于农药残留量检测。

4 免疫分析法

所谓的免疫分析法, 是一种可以把抗原与抗体互相结合的一种检测方法, 可以测定农药的定性定量问题, 这种检测方法存在十分明显的特异性与选择性。酶联免疫吸附试验 (ELISA) 也是当下应用较为广泛的方法, 能对 60 多种农药检测, 市场上已经应用了包括有机磷、氨基甲酸酯类杀虫剂和除草剂在内的几十种商用试剂盒^[7]。

刘莹^[8]制备了有机磷胶体金条, 用于测定 9 种有机磷农药残留, 包括菲硝离子、甲基对硫磷和对硫磷, 最低检出限为 0.25mg/kg。楼小华^[9]建立了一种快速检测烟叶中三唑酮残留的胶体金试验条, 结果表明, 三唑酮的检出限为 1mg/kg, 检测时间 5~10min, 与气相色谱串联质谱结果比较, 符合率达到 98%, 与多菌灵、甲霜灵无交叉反应, 吡虫啉等农药具有较高的特异性。

综上所述, 目前我国在检测农药残留时最常见的方法包括高效液相色谱法、气相色谱法与色谱质谱联用法等, 其检测结果十分稳定, 准确率较高, 能够对多种农药进行同时检测。虽然有着灵敏度高、重复性好 (下转第 79 页)

好的分离,该方法重现性较好,可用于多晶硅生产用三氯氢硅中含碳杂质甲基氯硅烷的分析测定。

通过配有 FID 检测器的气相色谱,可以实现对三氯氢硅中总碳含量的检测,但无法实现对各甲基硅烷含量的准确测量,而通过 GC-MS 可以很好的实现三氯氢硅中各甲基硅烷含量的准确检测,为多晶硅生产工艺准确控制碳含量提供更有效的指导作用。

4 结论

多晶硅用三氯氢硅的检测方法经过多年改进和发展,日趋成熟和完善,对工艺生产的质量控制起到了重要的指导作用,在光伏级多晶硅生产过程中,起到了极大的作用,但目前的检测方法对于低含量杂质以及生产电子级多晶硅的三氯氢硅检测方面,存在着一定的缺陷和不足,无法满足电子级多晶硅的三氯氢硅检测需求,改进和提升高纯度三氯氢硅检测,指导电子级多晶硅工艺生产和质量控制,将是下一步检测方法改进和提升的主要任务。

参考文献:

- [1] 黄云龙,刘彤,王金福.气相缩合法合成苯基三氯硅烷[J]. 化学反应工程与工艺,2012,28(02):164-167.
- [2] 陈其国.多晶硅还原沉积优化研究[C]//中国光伏大会暨展览会、中国可再生能源学会、江苏省光伏产业协会,2010.
- [3] 刘培东,余思明,李立本等.硅中的氮氧复合物和碳氧复合物[J]. 半导体学报,1992(11):698-703.
- [4] 方昕,沈文忠.多晶硅中的氧碳行为及其对太阳电池转换效率的影响[J]. 物理学报,2011,60(8):789-800.
- [5] 杨裴,范国强,白莹等.三氯氢硅气相色谱分析条件研究[J]. 无机盐工业,2012,44(9):51.
- [6] 郑华荣,刘英杰,柯尊斌等.气相色谱法测定三氯氢硅中氯硅烷含量[J]. 现代冶金,2013(6):20-22.
- [7] 方志青,张明时,林野,等.气相色谱法测定四氯化硅的纯度[J]. 理化检验(化学分册),2011,47(5):528-529.
- [8] 温文兵,孙红艳,祁娜.影响气相色谱法分析三氯氢硅的因素讨论[J]. 中国氯碱,2014(1):31-32.
- [9] 褚连青,魏利洁.ICP-AES 法测定三氯氢硅中七种杂质[J]. 现代仪器,2009(5):54-55.
- [10] 陈黎明,太阳能级多晶硅用三氯氢硅中金属杂质的检测方法[J]. 上海计量测试,2017(25):48-49.
- [11] 刘帅峰,黄国强.氯硅烷中痕量磷杂质的检测方法及应用[J]. 化工进展,2018,37(1):406-413.
- [12] 姜士兵.ICP-MS 法测定高纯三氯氢硅中磷元素研究[J]. 中国检验检测,2018(1):9-11.
- [13] 尹敏,程远梅,童孟.多晶硅中碳杂质的来源及控制方法探讨[J]. 中国化工贸易,2014,6(25):151-152.
- [14] 邓丰,唐正林.多晶硅生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [15] Abhilash P C, Jamil S, Singh N. Matrix solid-phase dispersion extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices[J]. Journal of Chromatography A,2007,11(1-2):43-47.
- [16] 刘英杰,刘新军,郑华荣,柯尊斌.气相色谱法测定高纯三氯氢硅中的总碳含量[J]. 中国无机分析化学,2017,7(1):60-62.
- [17] 沈立俊,杨红燕,赵建为.气相色谱-质谱法测定三氯氢硅中甲基二氯硅烷的方法研究[J]. 湖南有色金属,2014,30(2):65-68.
- [18] 顾宗珍,董银利,潘姝言.一种氯硅烷中甲基氯硅烷含量检测方法探讨[J]. 工程技术(全文版),2016(5):301.
- [19] 程远梅,翁博丰,刘亚南,等.合成三氯氢硅中聚氯硅烷与甲基氯硅烷形态分析[J]. 化学通报,2014,77(3):274-277.
- [20] 时文翠,陈卫东,李爱民.甲基氯硅烷中 M2、M1、M3、MH 的气相色谱定量分析[J]. 有机硅材料,2000,14(3):22-24.
- [21] 杨红燕.气相色谱-质谱法同时测定高纯三氯氢硅中 4 种甲基氯硅烷的方法研究[J]. 分析仪器,2019,1(1):80-92.
- [3] WANG J J, CHEN D, YAN X, et al. Label-free immunosensor based on micromachined bulk acoustic resonator for the detection of trace pesticide residues[J]. Sensor Actual B-Chem, 2014,190,378-383.
- [4] 刘翠玲,隋淑霞,吴静珠,等.近红外光谱技术检测溶液中毒死蜥含量试验[J]. 农业机械学报,2009,40(1):129-131.
- [5] 刘文涵,张丹,等.激光拉曼光谱内标法测定红辣椒表面的农残甲基毒死蜥[J]. 光谱实验室,2012(4):2059-2062.
- [6] 翟晨.基于拉曼光谱的苹果中农药残留种类识别及浓度预测的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015(8):67-68.
- [7] 曾俊源,崔巧利,等.直接竞争酶联免疫吸附分析法测定桃熏戊菊酯的残留量[J]. 农药学报,2014,16(1):61-65.
- [8] 刘莹.有机磷农药的胶体金免疫层析快速检测试纸条的研制[D]. 上海:上海师范大学,2009.
- [9] 楼小华,高川川,朱文静,等.胶体金免疫层析法快速检测烟叶中三唑酮残留量[J]. 中国烟草学报,2016,29(1):8-14.

(上接第 76 页)的优势,但是处理过程繁杂、成本高,无法对产品的安全性能做出有效保障以及评价。随着社会的不断发展,很多低成本且快捷简便的农药残留检测方法也横空出世。目前,关于农药快速检测技术与烟草融合的文獻资料很少,但是人们对其给予的关注度也在不断提升,我们有理由相信未来快速检测技术将会在烟草农药残留检测中得到广泛应用。

参考文献:

- [1] 罗俊霞,符建伟,李德瑜,等.微波处理-气相色谱法测定蒜薹中多种有机氯、拟除虫菊酯类农药残留[J]. 分析实验室,2008,27(z1):172-175.
- [2] CREWA, LONSDATED, BYRED N, et al. A screen-printed, amperometric biosensor array incorporated into a novel automated system for the simultaneous determination of organophosphate pesticides[J]. Biosens Bioelectron, 2011,26(6):2847-2851.