

农残检测前处理中常见七大方法

1. 索氏提取法(自动索式提取)

索氏提取法是一种经典萃取方法，在当前农药残留分析的样品制备中仍有着广泛的应用。美国环保署(EPA)将其作为萃取有机物的标准方法之一(EPA3540 C);国标方法中也用使用索式提取法作为提取方法。由于是经典的提取方法，其它样品制备方法一般都与其对比，用于评估方法的提取效率。索氏提取方法的主要优点是不需要使用特殊的仪器设备、且操作方法简单易行，很多实验室都可以得以实现、使用成本较低。主要的缺点是溶剂消耗量大、耗时也较长、需冷凝水等。

索氏提取中玻璃材质的脂肪提取器是比较容易损坏的玻璃器皿之一，尤其是提取器外壁的虹吸回流管很容易破损，在实验操作中应小心谨慎一些；

决定索氏提取效率的因素除了提取溶剂之外，还有就是提取溶剂的回流次数(在某种程度上可以说是提取时间)，一般实验室中使用的水浴锅温度分布不是很均匀、提取用的圆底烧瓶的瓶壁厚薄不一均会造成的回流速率的差异；一般在实验中水浴的温度不能过高以防止暴沸造成目标物的损失；

在索氏提取中，装样品一般都是用滤纸筒，不宜使用金属的筛筒(会造成部分农药目标物的分解，如Fe可能会造成某些有机氯农药分解)。此外，应注意滤纸筒在装样之后与提取器的匹配，尤其须注意纸筒不能堵塞虹吸回流管。

实验中所使用的索氏提取器不宜过大，否则溶剂蒸气到达提取器之前由于环境空气的冷凝作用而减少(特别是冬天等环境温度较低的时候)，从而减缓了提取效率，使得提取耗时过长。

由于索氏提取是一个相对开放的提取体系，因此在提取操作中还应注意防止产生污染；实验操作中最好将冷凝管顶端进行覆盖。索氏提取管的清洗，一般可以用铬酸洗液进行清洗，去离子水(可以在使用前多准备一些用正己烷萃取一下备用)在清洗干净、烘干或者风干。

索氏提取中还有一种自动索氏提取法(Automated Soxhlet Extraction Method)，EPA3541也有标准方法。相比与索氏提取，自动索氏提取法具有提取时间较快、操作自动化、溶剂可以回收等有点。由于该方法本人没有使用过，因为只能根据资料简单陈述这些。

2. 振荡提取和组织捣碎法(匀浆法)

振荡提取和组织捣碎法(匀浆法)，这两种提取方法相对更为简单，一般对植物样品、食品，尤其是含水量较高的新鲜样品，如蔬菜、水果等使用时较为方便简单。这两种方法也不需要特设的设备，普通的振荡器，离心机、Auto HG-12匀浆机等均可使用；

这两种在很多农药残留分析的标准方法中均有使用，如GB/T5009系列方法和日本的“JAP肯定列表检测方法—食品中残留农药兽药饲料添加剂检测方法”。

在这两种方法中，一般使用的提取溶剂以极性溶剂居多，标准方法中以使用乙腈居多。由于这些样品中含水量一般都较高的，如果使用单一的非极性溶剂提取，由于疏水性强，浸润或渗透样品的能力有限，会造成提取效果的降低。

振荡法和和 GD-16 组织捣碎法(匀浆法)以及后面提到的超声提取、微波提取等方法中，还有一个重要前处理步骤，即固液分离。实现这个步骤可以用过滤(抽滤)和离心等操作进行。过滤可以用简单的滤纸进行，也可以用助滤剂进行抽滤。如果使用离心分离时，应注意防止容器的破碎。

在这两种提取方法中，为了避免液体转移产生的损失，一般都是直接从提取液中抽取部分液体用以后续的操作。

3. 超声波提取法

超声波提取具有不需要加热、操作简单、节省时间和提取效率高等优点，目前在农药残留分析的样品前处理中也有广泛的应用，如 EPA3550 方法。

超声波提取一般有利用超声波清洗器提取的，也有专门针式提取器。无论是哪种提取设备，都是利用了超声波的“空化”作用。超声波提取的特点很明显，不需要加热，这个尤其适用于热不稳定性目标物的提取。

目前实验室使用较多的还是超声波清洗器作为提取仪器。一般在超声波提取之前应该将待提取样品用提取溶剂浸泡一段时间，使之相互充分的接触、渗透。在超声波提取中，最好都是使用混合提取溶剂，分步骤提取，以提高目标物的提取效率。超声波提取法对玻璃容器也有一定的要求，如果玻璃容器的质地不好，有裂隙等，在提取过程中很容易破裂，因此在选择玻璃器皿时应特别注意。

有机溶剂在使用超声波提取时，挥发性会增强，所以要注意提取容器不能密闭，应有一定的空间。

使用超声波清洗器进行提取，需注意在整个超声容器中超声波场的分布是不均匀的，类似在波场的分布中有死角，这会使得部分样品的提取效率显著下降，从而导致重现性较差。

超声波提取所需要的溶剂量较大，一般都是分步提取、过滤。虽然操作简单但是操作的劳动强度较大，而且需要进行过滤等步骤将提取溶剂与样品分离。

4. 超临界流体萃取法

超临界流体萃取具有耗时短、消耗有机溶剂少等优点，所以在农药残留分析样品前处理中，特别在食品及中草药有效成分等天然药物成分的提取中有较多的应用；早期超临界流体萃取色谱仪用于萃取时所需要设置的条件等都较多。如需要二氧化碳、低温冷却设备(乙二醇冷却剂)、加入改性剂(提高极性化合物的溶解度)、压力设置、收集溶剂等等。

现在的超临界流体萃取仪器(如美国 ASI)有了很大的改进，仪器的性能、功能、体积等都有了较大的改进。由于需要使用特殊的设备和耗材，目前国内用 SFE 分析农药残留的文献还是相对其他方法较少。

超临界流体萃取最大的优点是有机溶剂的使用(基本不用或者极少使用),而且很容易实现对一些大分子化合物、热敏性和化学不稳定性物质的提取。当然设备成本是很多实验室必须考虑的问题。

5. 加速溶剂提取法

加速溶剂提取法被美国环保署选定为标准方法(EPA3545)。加速溶剂提取很容易实现自动化(顺序提取),目前,在对土壤和生物样品中农药残留分析的前处理上都有应用。

虽然加速溶剂提取相比索氏提取和超声波提取等方法,消耗溶剂较少、自动化程度高、操作相对简便,但加速溶剂萃取最大的问题就是分析成本,即仪器和耗材相对较贵(特别是滤膜,一次性的),一般的实验室难以承受。

加速溶剂提取的效率较高,但是一般的共提物也相对较多,这样会影响后续的净化操作。目前,已经有在线净化的报道,即在样品的下面装入净化所需的吸附剂,达到提取-净化的目的。但是,对不同的样品和农残目标物的检测,具体的方法需有多次实验确定。

ASE 自动化程度高、操作简单,参数的设置也较为容易,而且在后续操作中自动过滤,这大大减轻了实验者的劳动强度,也避免了目标物的损失。ASE在提取水分含量较高的样品时,不能用无水硫酸钠脱水(主要是防止结块,堵塞管路)。对于样品量的要求,应该结合各个体积大小的萃取池装填样品,不能装填过多或者过于紧密,否则会影响萃取的效率。同样,由于是高温提取,对于一些容易热解的目标物是不太适宜的。

此外,加速溶剂提取装置还是很好的研究亚临界水萃取的仪器。

6 微波萃取法

微波萃取就是通过分子极化和离子导电两个效应对物质直接加热,且加热均匀(目前的理论有微波热效应和非热效应的,具体就不在此讨论了)。根据微波的作用原理,微波萃取需要极性溶剂,但是一般都是混合溶剂提取。国内微波萃取的文献也相对较多一些,也能从某种程度上说明这种方法的适用性。微波萃取主要有两种方式:敞开式和密闭式。

一般的家用微波炉,其微波的发生都是脉冲形式的,如果从实验现象来看的话,就是在微波断开时的瞬间溶剂会有强烈的暴沸现象产生。家用微波炉的炉腔中微波场的分布是不均匀的(通过转动盘来克服这个问题)。

关于能否用改装的家用微波炉进行微波萃取实验,这个问题也是讨论较多的。个人认为可行性可以暂且不讨论,可以先从敞开微波萃取实验本身来看:首先,在使用微波萃取时,应该有搅拌装置,最好是使用磁力搅拌器,一则使得提取溶剂在最快的时间内达到温度平衡,避免由于微波场分布不均匀带来的弊端;二则搅拌对提取的效率也有一定的提高。其次,对于实验来说,需要较为精确的温度控制系统,这是一个难点,因为目前的测温方法(热电偶、热电阻、光纤、红外等)在这种微波萃取方式中的应用都有其局限性;就是说,提取器中

溶剂的实际温度很难及时的表观和控制。从这两点来看，如果要改装的话，还是很麻烦的。

在使用非脉冲微波萃取时，暴沸现象就可以避免了，主要是微波的连续供给，不会形成一个极大脉冲。

微波萃取还有一个问题就是微波分解，因为微波不仅对溶剂而且对目标物本身也有作用；但是在实际使用中，只要微波的功率设置合理，其分解目标物的影响是在可接受范围内的。微波提取的效率需通过微波的功率、萃取的溶剂比例、萃取时间、萃取温度等来进行优化。

由于是高压、高温条件，密闭微波萃取装置在萃取效率，萃取时间、消耗溶剂等方面比常压微波萃取更胜一筹，由于萃取的环境是高压、温度也是较高的，有点类似加速溶剂萃取的作用；故此，提取的效率、提取的时间和消耗的溶剂都由于常压萃取。但是，密闭微波萃取的令人困扰的问题就是控温的问题，也引出了安全问题。由于不是每个萃取罐都是有温度或压力控制的（不知道目前有没有产品有相关的功能），当每个萃取罐中的样品组分有所差异时，可能对温度或压力产生一定的变化。

由于是微波萃取的温度相对较高，所以对目标物而言，热不稳定性农药是不适用的；敞开式微波萃取实验的操作有些类似超声波萃取，可以分步萃取，也需要借助过滤等方式实现液固分离；微波萃取的提取效率较高，而且对样品，如植物中色素的共提现象要小一些，这样能使净化稍微容易一些。

相对而言，敞开式微波萃取在处理样品量的方面比密闭萃取要稍逊一些。一般常压微波萃取一次只能萃取一个样品，并需要冷凝水冷却提取溶剂，而密闭微波萃取可以多个样品同时萃取。目前国内的微波仪器就有微波消解、萃取一体的产品。

7 基质固相分散技术

基质固相分散技术：MATRIX SOLID-PHASE DISPERSION (MSPD) 是将样品（固态或者液态）直接与适合反相键合硅胶（如 C18、C8 等）一起混合和研磨（现在已经扩大到其他材料了，如硅藻土等），使样品本均匀分布于固体相颗粒表面制成半固体装柱，然后采用类似 SPE 的操作进行洗涤和洗脱。

其优点如下：

依靠填料颗粒的机械剪切力和 C18 等填料的去杂作用，是样品匀浆和提取在同一过程中完成，不需要溶剂和除杂步骤；

C18 等能够破坏脂质的细胞膜，使细胞成分释放并在填料中重新分布；样品基质和待测组分均匀分布在填料中，样品的各种成分按照相似相溶规律在填料表面的键合相中依极性高低进行溶解和分布；

组分的保留与填料、样品基质和溶剂有关；

MSPD 样品处理速度快，溶剂用量少，同时样品量也少，因此要求检测方法（仪器）具有较高的灵敏度。

常用的检测方法有：酱油中氯丙醇的测定、苹果汁中农药多组分测定、持久性化合物(多氯联苯)等的提取测定等等。