

# SPE/GC-ECD 检测黄瓜中有机氯农药残留

北京莱伯泰科仪器有限公司

有机氯农药(Organochlorine Pesticides)是一种广谱、高效、廉价的农药，曾在世界范围内广泛使用。但是，有机氯农药稳定性好，且容易在食物链中蓄积，最终进入人体并对人体产生慢性毒害。由于此类农药的理化性质稳定，半衰期较长，容易形成残留，因此有机氯农药超标现象时有发生。本文参照 NY761-2008 采用固相萃取对黄瓜样品进行前处理，采用 GC-ECD 进行检测，建立了一套黄瓜中有机氯农药残留的检测方法，操作方便，回收率较好。

## 1、 实验部分：

### 1.1 仪器与试剂

Sepline-4 全自动固相萃取系统（莱伯泰科有限公司，美国波士顿）

GC-ECD

漩涡混合器

氮吹仪

匀浆机

乙腈（色谱纯，Fischer 公司）

丙酮（AR. 北京化学试剂厂 重蒸后使用）

正己烷（AR. 北京化学试剂厂 重蒸后使用）

氯化钠（AR. 北京化学试剂厂 140℃烘烤 4h）

固相萃取柱（Labtech Florisil 1000mg/6mL）

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 试样制备

按照 GB/T 8855 提取黄瓜样品，经缩分后，将其切碎，充分混匀放入食品加工机粉碎，制成待测样品。放入分装容器中，于-20℃~-16℃条件下保存，备用。

#### 1.2.2 提取

准确称取 25.0g 处理好的黄瓜试样放入匀浆机中，加入 50.0ml 乙腈，在匀浆机中高速匀浆 2min 后用滤纸过滤，滤液收集到装有 5~7g 氯化钠的 100ml 具塞量筒中，收集滤液 40ml~50ml，盖上盖子，震荡 1min，在室温下静至 30 分钟，使乙腈相和水相分层。

#### 1.2.3 净化

在 100ml 具塞量筒中吸取 10ml 乙腈溶液，在氮吹仪上，在 80℃下吹至进干，加入 2.0ml 正己烷，待净化。

采用 LabTech Sepline-4 全自动固相萃取系统进行固相萃取净化操作。

A、将 Florisil 固相萃取柱放在 Sepline-4 全自动固相萃取系统的 SPE 柱支架上。

B、溶剂管路 1 放入装有丙酮：正己烷=10:90 溶剂的溶剂瓶内，并对管路进行填充。

C、在 Sepline-4 全自动固相萃取系统 PC 控制软件的方法设置界面设置固相萃取方法如下：

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址：北京空港工业区

电话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真：010-80486354(总部)/64974268(市场)



图 1 SPE 方法设置界面

D、将待净化样品放在样品瓶内，并放置在相应的样品加上。

E、编辑运行批表，开始样品净化操作。

将收集到的净化后样品放在氮吹仪上，在 50℃ 下氮吹蒸发至小于 5.0ml，用正己烷定容至 5.0ml，在漩涡混合器上混匀，待分析。

### 1.3 检测仪器的检测条件

#### 1.3.1 色谱条件

气相: GC-ECD

色谱柱: TM-Pesticide 1 30m×0.53mm×1.0um

柱温程序: 170℃ 保持 1 分钟，以 5℃/min 的速度升温至 210℃，然后以 2℃/min 的速度升温至 230℃，保持 10min

进样口温度: 280℃

检测器温度: 300℃

分流比: 不分流

进样量: 1 uL

在上述色谱条件下，得到色谱图如下：

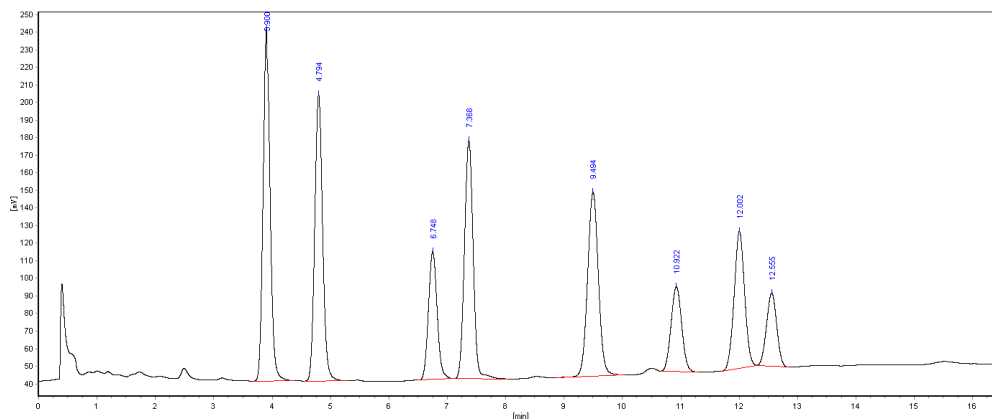


图 2 8 种有机氯农药的 GC-ECD 色谱图

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址: 北京空港工业区

电话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)

## 2、 结果与讨论:

### 2.1 标准曲线和检测限

#### 2.1.1 标准曲线

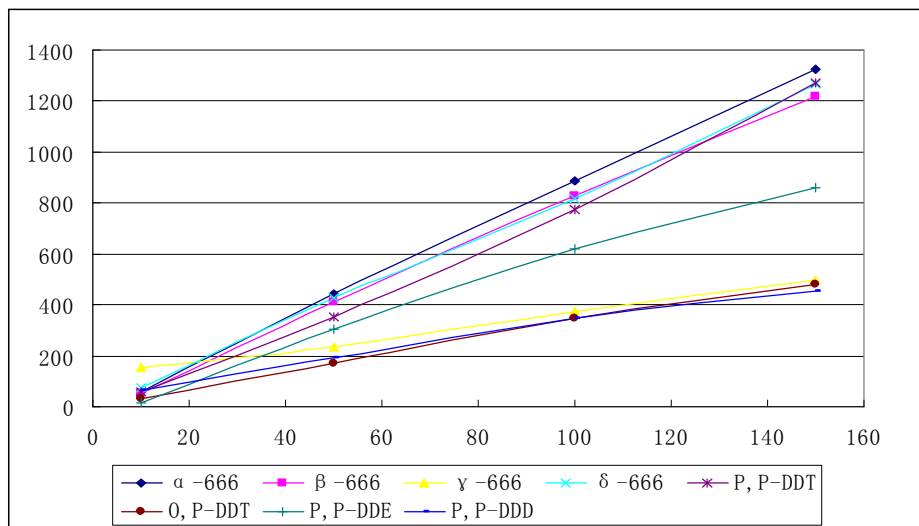


图 3 8 种有机氯回归曲线

以进样浓度为横坐标(X)，峰面积为纵坐标(Y)计算标准曲线回归方程和线性范围。在 10ppb-150ppb 范围内具有良好的线性,线性方程分别为:  $\alpha$ -666:  $y = 9.0287x - 21.465$ ,  $R^2 = 0.9996$ ;  $\beta$ -666:  $y = 8.3155x - 15.119$ ,  $R^2 = 0.9993$ ;  $\gamma$ -666:  $y = 2.4953x + 120.71$ ,  $R^2 = 0.9965$ ;  $\delta$ -666:  $y = 8.4382x - 8.4691$ ,  $R^2 = 0.9994$ ; P,P-DDT:  $y = 8.655x - 57.722$ ,  $R^2 = 0.9958$ ; O,P-DDT:  $y = 3.2334x + 7.0878$ ,  $R^2 = 0.996$ ; P,P-DDE:  $y = 6.0085x - 14.612$ ,  $R^2 = 0.9922$ ; P,P-DDD:  $y = 2.8035x + 46.326$ ,  $R^2 = 0.9903$ 。

### 2.2 加标回收率精密度

#### 2.2.1 加标回收率

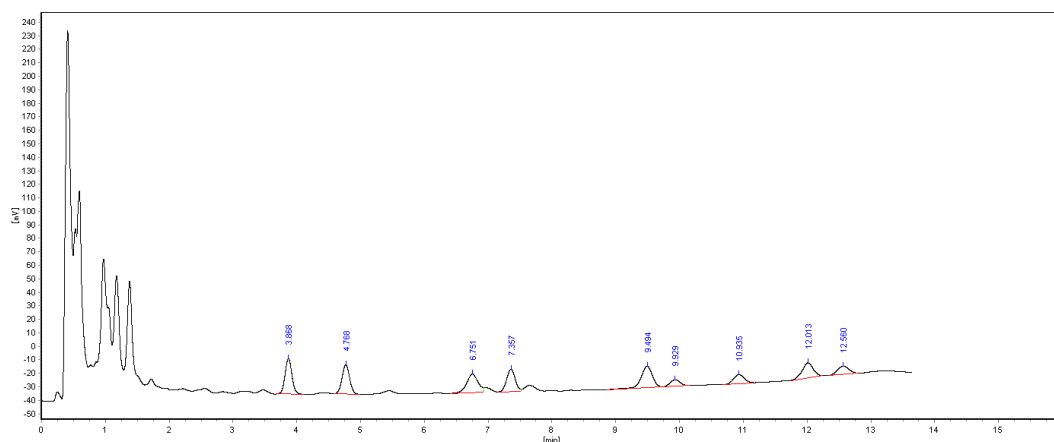


图 4 黄瓜样品 8 种有机氯农药标准加入 GC-ECD 色谱图

采用添加回收实验来考查方法准确度,测定食品中有机氯农药加标回收实验结果见表 1。

表 1 黄瓜样品 8 种有机氯农药不同水平标准添加的回收率

| 序号 | 类别            | 添加量 (mg/kg) | 测得量 (mg/kg) | 回收率 (%) |
|----|---------------|-------------|-------------|---------|
| 1  | $\alpha$ -666 | 30          | 25.18       | 83.93   |
|    |               | 60          | 55.19       | 91.98   |
|    |               | 120         | 100.91      | 84.09   |
| 2  | $\beta$ -666  | 30          | 25.46       | 84.86   |
|    |               | 60          | 51.84       | 86.41   |
|    |               | 120         | 110.29      | 91.90   |
| 3  | $\gamma$ -666 | 30          | 25.55       | 85.18   |
|    |               | 60          | 48.74       | 81.24   |
|    |               | 120         | 97.07       | 80.90   |
| 4  | $\delta$ -666 | 30          | 26.05       | 86.84   |
|    |               | 60          | 49.82       | 83.03   |
|    |               | 120         | 96.42       | 80.35   |
| 5  | P, P-DDT      | 30          | 27.22       | 90.72   |
|    |               | 60          | 52.40       | 87.33   |
|    |               | 120         | 103.20      | 86.00   |
| 6  | O, P-DDT      | 30          | 27.89       | 92.98   |
|    |               | 60          | 54.83       | 91.38   |
|    |               | 120         | 102.98      | 85.82   |
| 7  | P, P-DDE      | 30          | 25.89       | 86.31   |
|    |               | 60          | 49.20       | 82.01   |
|    |               | 120         | 96.59       | 80.49   |
| 8  | P, P-DDD      | 30          | 25.55       | 85.17   |
|    |               | 60          | 48.11       | 80.19   |
|    |               | 120         | 99.13       | 82.61   |

### 2.2.2 精密度

采用加标样品,经 SPE 处理,并用 HPLC 分析,连续分析 3 次,以峰面积计算精密度如下表:

表 2 黄瓜样品 8 种有机氯农药标准添加的精密度

| 序号      | $\alpha$ -666 | $\beta$ -666 | $\gamma$ -666 | $\delta$ -666 | P, P-DDT | O, P-DDT | P, P-DDE | P, P-DDD |
|---------|---------------|--------------|---------------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| 1       | 210.0         | 179.1        | 163.6         | 161.7         | 191.7    | 84.4     | 124.9    | 86.5     |
| 2       | 214.9         | 185.6        | 174.2         | 160.7         | 189.5    | 84.3     | 132.9    | 84.6     |
| 3       | 198.7         | 178.5        | 173.1         | 156.2         | 191.8    | 78.8     | 136.4    | 74.7     |
| RSD (%) | 4.0           | 2.2          | 3.4           | 1.8           | 0.7      | 3.9      | 4.8      | 7.7      |

## 2.3 样品测定结果

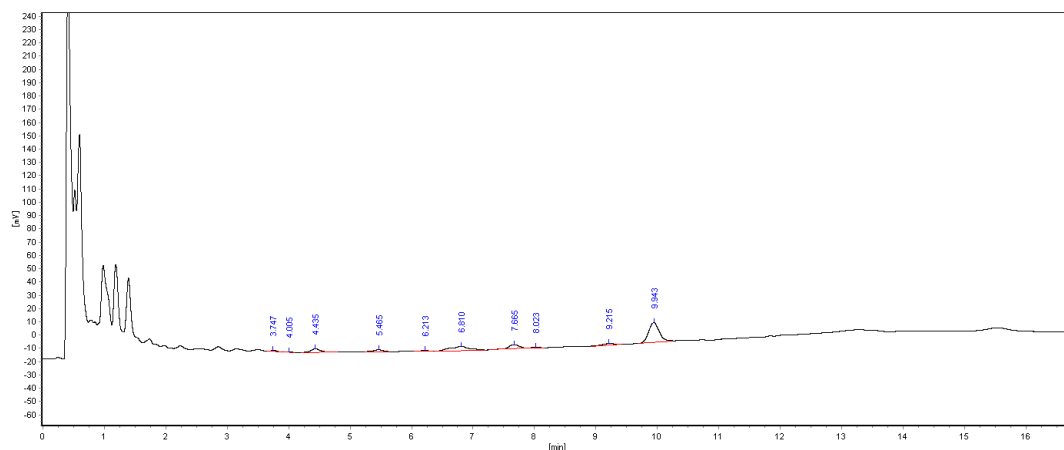


图5 黄瓜样品经固相萃取净化后的 GC-ECD 色谱图

## 3、 结论:

本文建立了固相萃取净化/GC-ECD 测定黄瓜样品中有机氯农药残留的分析方法。回收率 80.19%~91.98% 之间, 精密度 $<7.7\%$ 。实验结果表明, 该方法准确可靠, 操作方便。

## 参考文献

[1] NY/T761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定

撰稿人: 马忠强 宋博

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址: 北京空港工业区

电 话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)