

GC 法测定麸炒苍术配方颗粒中有机氯农药残留

GC-161

摘要：本文利用岛津公司的 Nexis GC-2030 气相色谱仪，建立了一种麸炒苍术配方颗粒中有机氯农药残留的方法。9 种有机氯混合标准品在 1~250 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好，相关系数均达到 0.997 以上。最低浓度点混合标准品连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 2.70%。在添加水平为 0.1 mg/kg 的条件下，平均加标回收率分布在 71.13%-118.01% 之间。该方法能够有效的测定麸炒苍术中有机氯农药残留。

关键词：气相色谱仪 麸炒苍术 有机氯农药残留

北苍术为菊科多年生草本植物，其根茎入药应用历史悠久，具有健脾燥湿、发汗解表、明目、祛风、辟秽气的功效。“麸炒”是一种将净制或切制后的药物用麦麸熏炒的方法，用这种方法可以缓和药物本身辛燥之性，增强其健脾作用。麸炒苍术配方颗粒表面黄色或焦黄色，香气浓烈。

有机氯是在药品中普遍存在、残留量多的农药，尽管我国在 1983 年就禁止使用包括六六六、滴滴涕在内的有机氯农药，但由于有机氯农药的长期残留特性，在上个世纪六七十年代广泛使用之后，部分土壤中的有机氯含量依然较高，也会影响到种植的中药。

药典委员会制定的质量标准公示稿《麸炒苍术（北苍术）配方颗粒》规定，本品中含总六六六（ α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC 之和不得过 0.2 mg/kg；含总滴滴涕（pp-DDE、pp'-DDD、op'-DDT、pp'-DDT 之和）不得过 0.2 mg/kg；五氯硝基苯不得过 0.1 mg/kg。本文参照 2020 年版《中国药典》中《2341 农药残留量测定法》第一法建立了麸炒苍术配方颗粒中 9 种有机氯农药残留量的测定方法。该方法采用气相色谱法（ECD 检测器）检测，具有良好的重复性，回收率好，适合该品种中 9 种有机氯农药残留量的监控。

■ 实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

1.2 分析条件

GC 条件：

色谱柱：SH-Rtx-1701 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：100 $^{\circ}\text{C}$ _ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 220 $^{\circ}\text{C}$ _ 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

流速控制方式：恒线速度方式

线速：43.8 cm/s

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

检测器：ECD

检测器温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电流：1.5 nA

ECD 尾吹气类型：N₂

尾吹气流量：15 mL/min

■ 样品前处理

样品前处理步骤见图 1 所示。

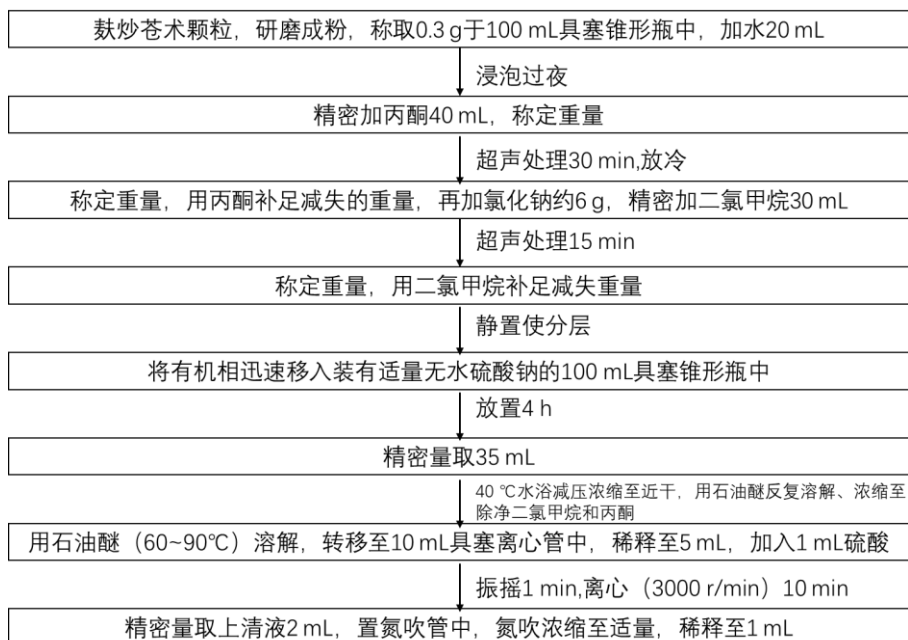


图 1 样品前处理步骤

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

以石油醚（60~90°C）为溶剂，配制浓度为 10 μg/L 的 9 种有机氯农药混合标准溶剂，色谱图见图 2，相关化合物信息见表 1。

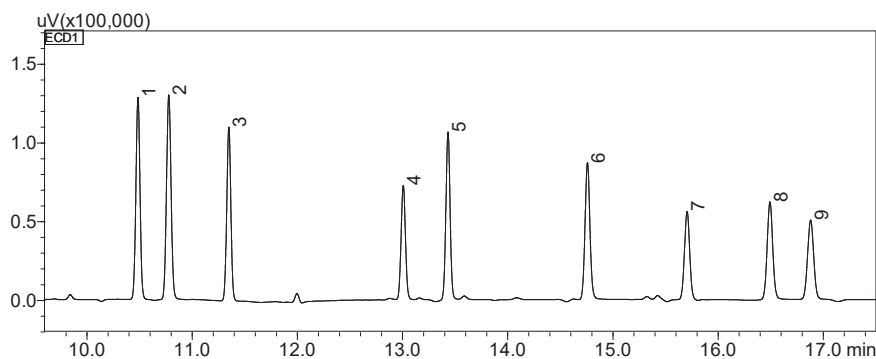


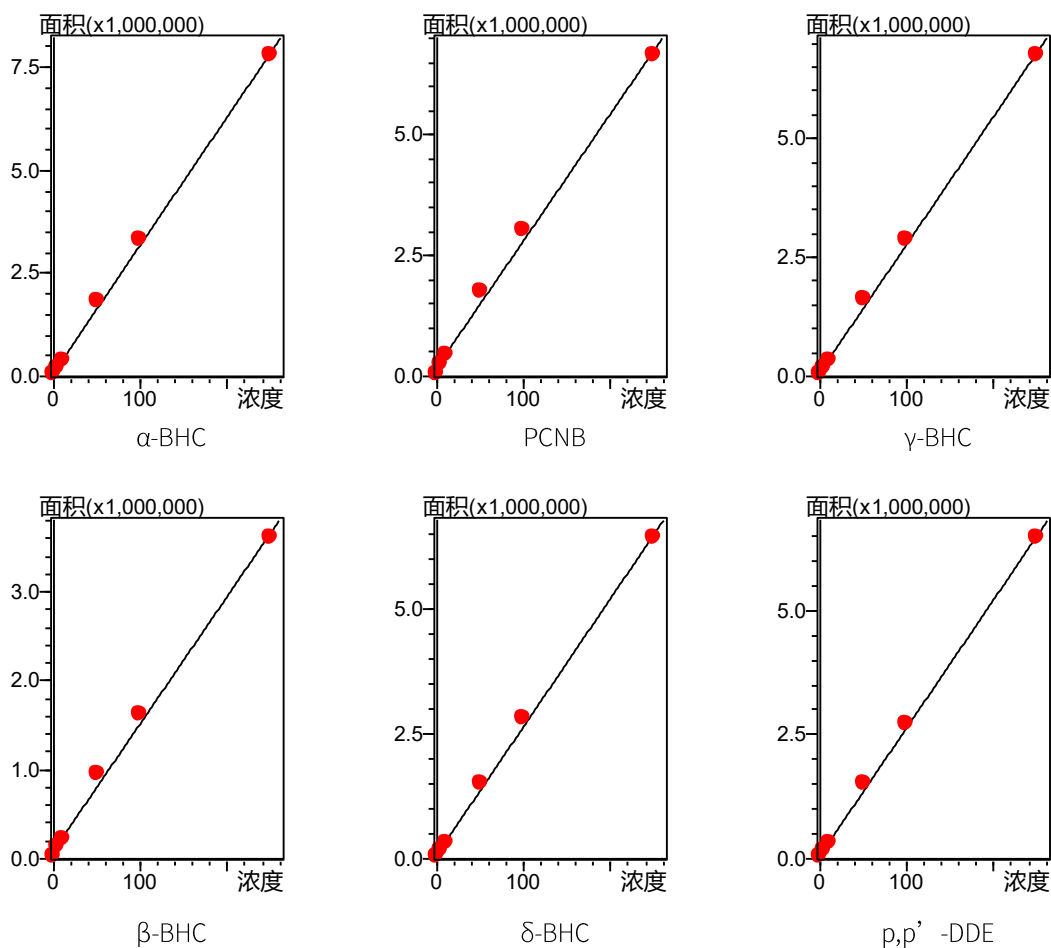
图 2 9 种有机氯农药色谱图

表 1 有机氯农药化合物信息

No.	中文名称	组分名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	α -六六六	α -BHC	319-84-6	10.489
2	五氯硝基苯	PCNB	82-68-8	10.781
3	γ -六六六	γ -BHC	58-89-9	11.353
4	β -六六六	β -BHC	319-85-7	13.011
5	δ -六六六	δ -BHC	319-86-8	13.437
6	p,p' -滴滴伊	p,p' -DDE	72-55-9	14.763
7	o,p' -滴滴涕	o,p' -DDT	789-02-6	15.710
8	p,p' -滴滴滴	p,p' -DDD	72-54-8	16.497
9	p,p' -滴滴涕	p,p' -DDT	50-29-3	16.885

3.2 标准曲线和检出限

精密量取 9 种有机氯农药混合标准溶液适量，用石油醚（60~90℃）为溶剂配制 1.0、5.0、10、50、100 和 250 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准品溶液，上机分析。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线，如图 3 所示。根据浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 标液数据，以 3 倍信噪比（RMS）计算 9 种有机氯农药检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。



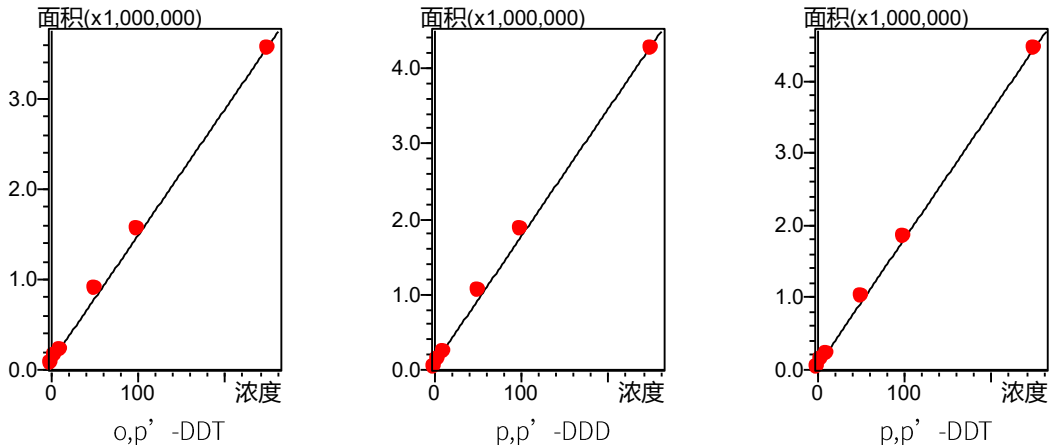


图3 农药标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (μg/L)
1	α-BHC	0.9994	0.1
2	PCNB	0.9979	0.1
3	γ-BHC	0.9991	0.1
4	β-BHC	0.9979	0.2
5	δ-BHC	0.9991	0.2
6	p,p' -DDE	0.9994	0.2
7	o,p' -DDT	0.9991	0.2
8	p,p' -DDD	0.9987	0.2
9	p,p' -DDT	0.9996	0.3

3.3 重复性实验

取 1 μg/L 标准品溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，测定结果见表 3。

表3 重复性实验结果 (n=6)

No.	组分名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD%
1	α-BHC	45740	45634	45036	45867	46197	46964	1.40
2	PCNB	46179	45248	43256	45389	45527	45066	2.18
3	γ-BHC	30608	30328	30419	30920	31385	31507	1.61
4	β-BHC	31226	29592	29653	30473	30968	31070	2.37
5	δ-BHC	40299	38636	39342	40199	40779	40806	2.14
6	p,p' -DDE	30982	32388	31829	32890	33293	32178	2.52
7	o,p' -DDT	93745	94042	91444	96734	96714	98504	2.70
8	p,p' -DDD	25199	25082	24996	25051	25373	25583	0.89
9	p,p' -DDT	22784	22840	22635	23363	23998	24003	2.65

3.4 加标回收率

取麸炒苍术空白样进行加标实验，9种有机氯农药加标量均为0.1 mg/kg，同样方法制备3个平行样，连续进样，考察加标回收率和RSD，测定结果见表4。

表4 加标回收率结果

No.	组分名称	加标量 mg/kg	结果 1 mg/kg	结果 2 mg/kg	结果 3 mg/kg	平均回收 率 %	RSD%
1	α -BHC	0.1	0.08	0.09	0.09	87.13	2.75
2	PCNB	0.1	0.08	0.08	0.08	80.99	2.84
3	γ -BHC	0.1	0.07	0.07	0.07	71.13	1.40
4	β -BHC	0.1	0.11	0.11	0.11	110.57	1.95
5	δ -BHC	0.1	0.11	0.11	0.11	110.26	2.18
6	p,p' -DDE	0.1	0.11	0.11	0.11	110.74	2.88
7	o,p' -DDT	0.1	0.11	0.11	0.11	109.29	2.73
8	p,p' -DDD	0.1	0.12	0.12	0.12	118.01	2.68
9	p,p' -DDT	0.1	0.12	0.11	0.12	116.82	2.61

3.5 麸炒苍术样品测试

取麸炒苍术颗粒按图1步骤进行前处理，GC上机分析。样品谱图如图4所示，实际样品测试结果显示，该样品中未检出待测的9种有机氯农药。

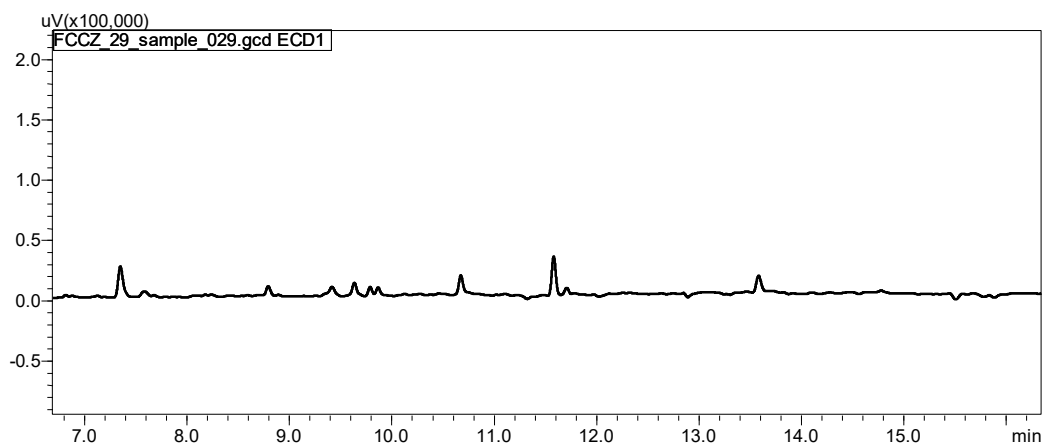


图4 麸炒苍术颗粒样品色谱图

■ 结论

本方法采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪检测中药配方颗粒麸炒苍术中9种有机氯农药残留量，9种有机氯浓度在1 - 250 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在0.997以上。9种溶剂混合标准品溶液(1 $\mu\text{g/L}$)连续进6次平行样，峰面积RSD均小于2.70%，精密度良好。在添加水平为0.1 mg/kg的条件下，平均加标回收率分布在71.13%-118.01%之间，符合药典中规定的70%~120%的要求。采用该方法对市售麸炒苍术配方颗粒检测，9种农药均未检出。该方法能够用于测定麸炒苍术颗粒中9种有机氯残留含量的测定。

岛津应用云

