

多维气相色谱分析大蒜中的有机氯农药残留

No.GCMS-043

摘要： 本文建立了一种大蒜中有机氯农药残留的检测方法，通过采用多维气相色谱技术，有效解决了传统检测方法背景干扰较大，难以准确定性、定量的问题。

关键词： 大蒜 多维气相色谱 农药残留

大蒜是餐桌上的常见食品，属百合科，有很好的药用和保健价值；但其受农药残留影响较大，尤其是一些毒性较大的有机氯农药残留的影响更是不能忽略。如六六六、滴滴涕等有机氯农药尽管早已禁止使用，但由于其高效、低价的特性，在一些地区还有应用。有机氯农药检测多采用农业部方法NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机氯、有机磷、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》，将样品提取净化后采用气相色谱配合电子捕获检测器（GC-ECD）检测。但按此方法净化后进行分析时依然会有较强的干扰，影响待测物的定性和定量。这是由于大蒜中有很多硫化物，这些物质中硫原子的活性较高，能自发变成多种净化过程中不易除去的有机硫化物，导致检测时背景干扰较强。

本文采用多维气相色谱（MDGC）技术对大蒜中的5种有机氯农药进行分析，可以有效解决背景干扰问题，且具备良好的线性和精密度。

■ 实验部分

1、仪器

MDGC-2010多维气相色谱仪

2、系统介绍

MDGC-2010基于Multi Dean Switch多重切割技术，由两台GC（各含一个ECD检测器）构成双柱箱系统，每个柱箱内均有一根色谱柱，并通过全惰性切割单元连接。在第一根色谱柱上无法完全分离的组分，可以导入第二根色谱柱进一步分离和检测。

3、样品预处理步骤

将适量大蒜样品粉碎，制成待测样，称取5g样品，加入25mL乙腈，振摇1min，加入3gNaCl，离心5min。

将弗罗里矽柱依次用5.0 mL 丙酮+正己烷（10+90）、5.0 mL 正己烷预淋洗。当溶剂液面到达柱吸附层表面时，立即倒入5mL上述待净化溶液，用15 mL 刻度离心管接收洗脱液，用5 mL 丙酮+正己烷（10+90）冲洗烧杯后淋洗弗罗里矽柱，并重复一次。将盛有淋洗液的离心管置于氮吹仪上，在水浴温度50℃条件下，氮吹蒸发近干，用正己烷定容至1.0 mL，准备进样。

将50.00 μg/mL的有机氯农药标准品（包括α-666、β-666、δ-666、O.P-DDT、P.P'-DDT），用正己烷稀释为0.02、0.10、0.20、1.00 μg/mL共4个浓度级别的标准溶液。

4、分析条件

载气: N₂

进样口压力: 181.7kPa

进样口温度: 260 °C

模式: 分流

进样时间: 1.5min

进样量: 1.0uL

色谱柱1: Rtx-CLPesticides I

30 m × 0.25 mm I.D. df=0.25 μm

柱1温度程序: 60°C (2 min) -20 °C/min-180 °C (0 min)

-10 °C /min-260°C (1 min)

-20 °C/min-305°C (10.75min)

检测器1: ECD

检测器1温度: 310°C

补充气: 25 mL/min

电流: 0.5nA

色谱柱2: RTX-CLPesticides II

30 m × 0.25 mm I.D. df=0.2 μm

柱2温度程序: 60°C (5min) -20°C/min-210°C (10min)

-30 °C/min-270°C (5.5min)

检测器2: ECD

检测器2温度: 310 °C

补充气: 30mL/min

电流: 1.0nA

切割压力: 122.0kPa

切割程序: 13.50 ~ 13.84 min

14.31 ~ 14.58 min

14.70 ~ 15.10 min

■ 结果与讨论

1、未切割谱图

1.1 未切割时检测器1谱图

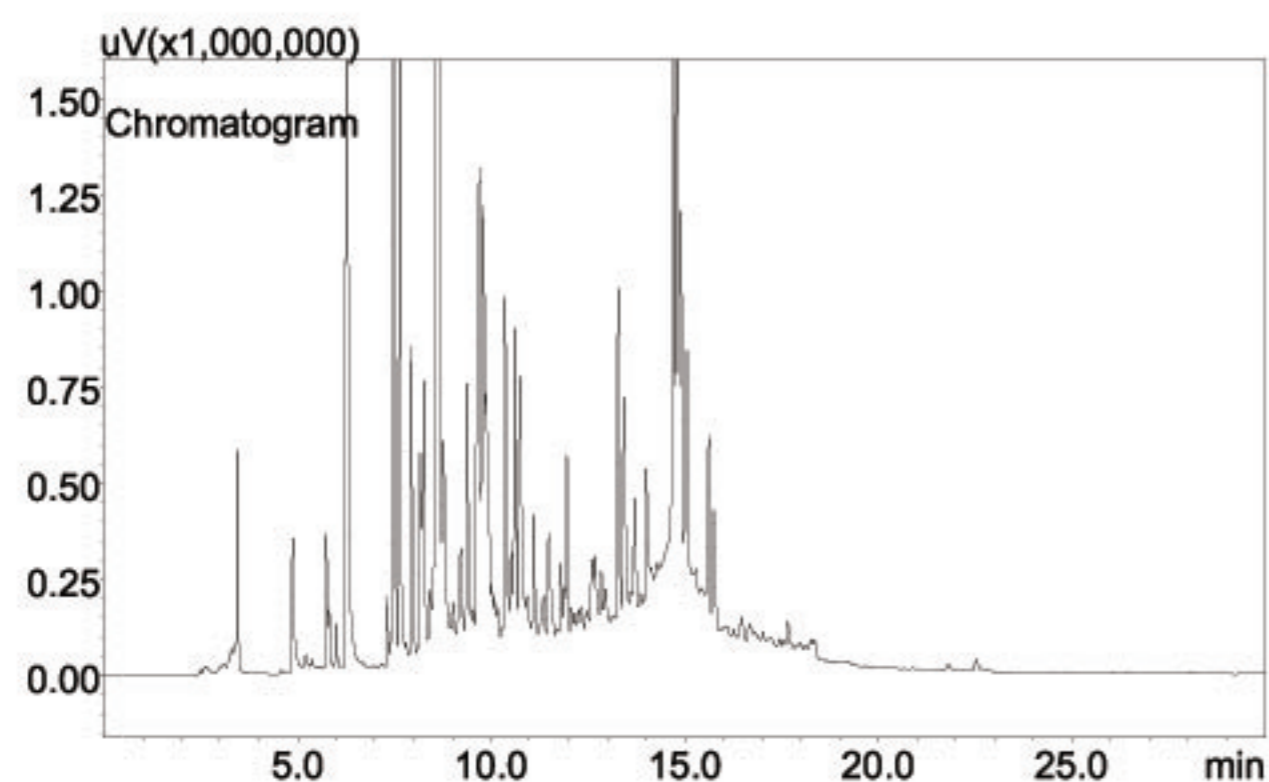


图1 大蒜空白基质色谱图

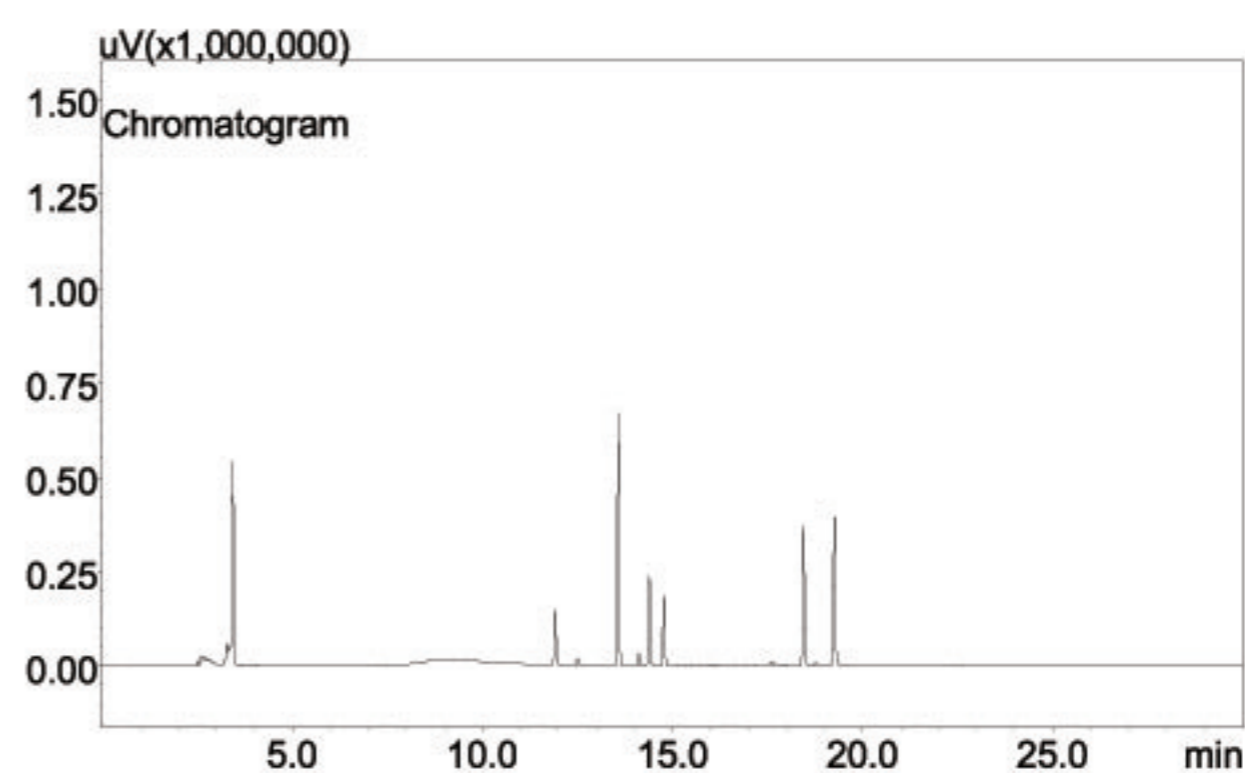


图2 标准品色谱图 (0.20 μg/mL)

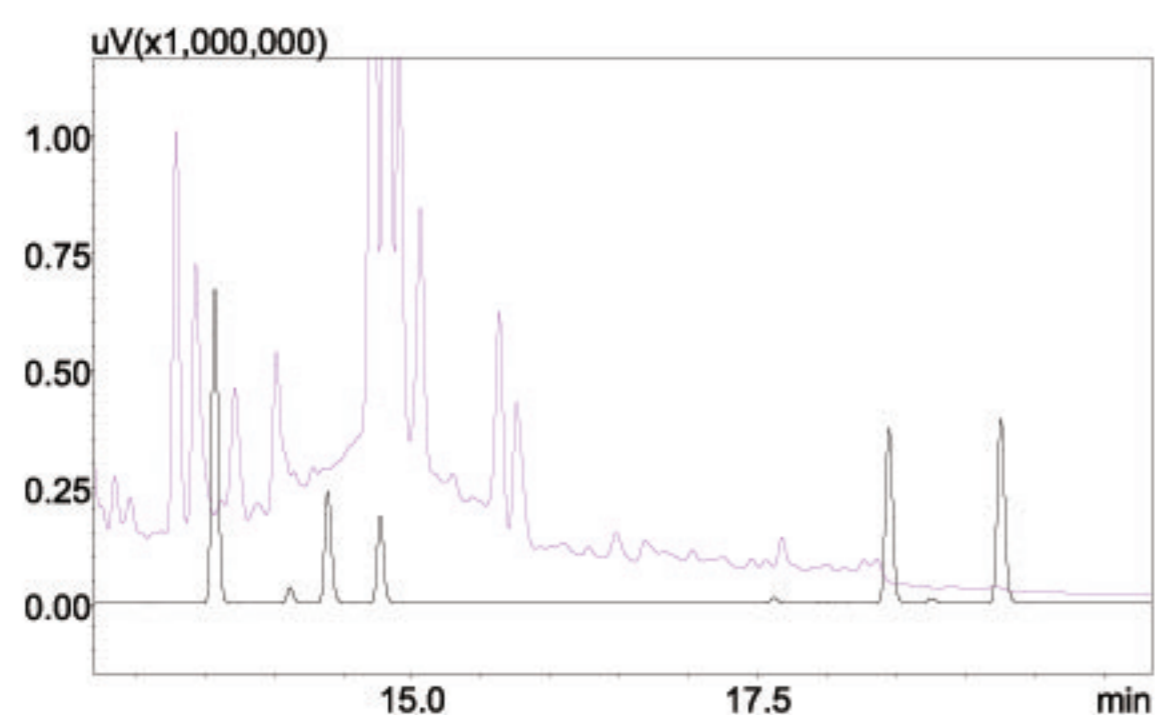


图3 谱图对照 (粉红色为空白基质)

1.2 切割后谱图

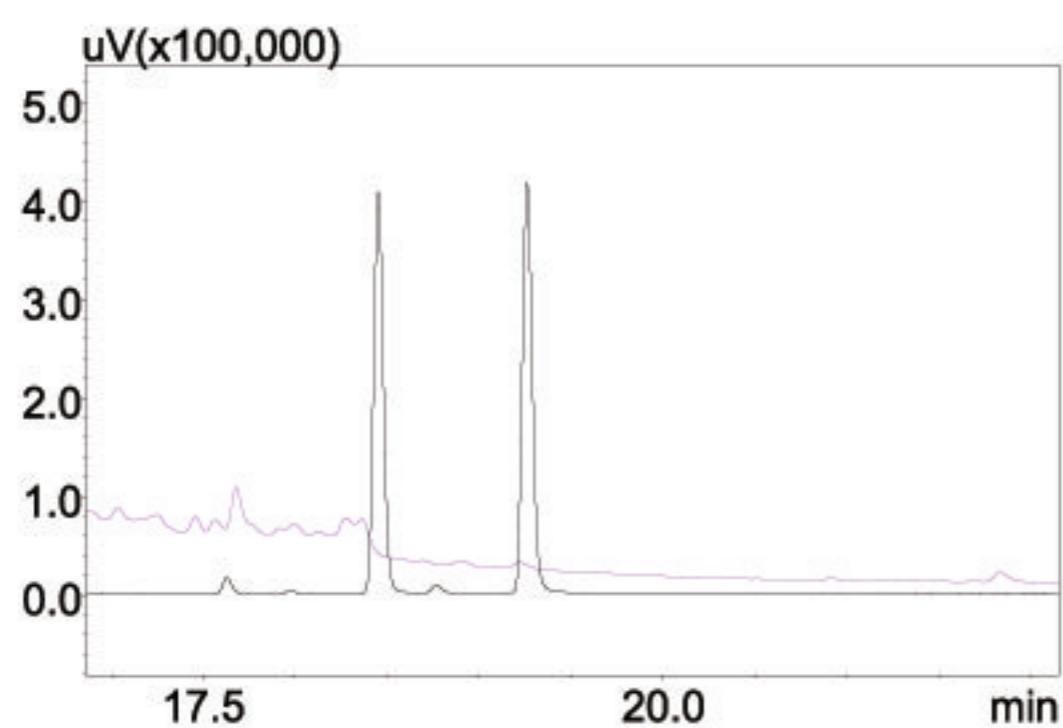


图4 检测器1对照谱图 (粉红色为空白基质)

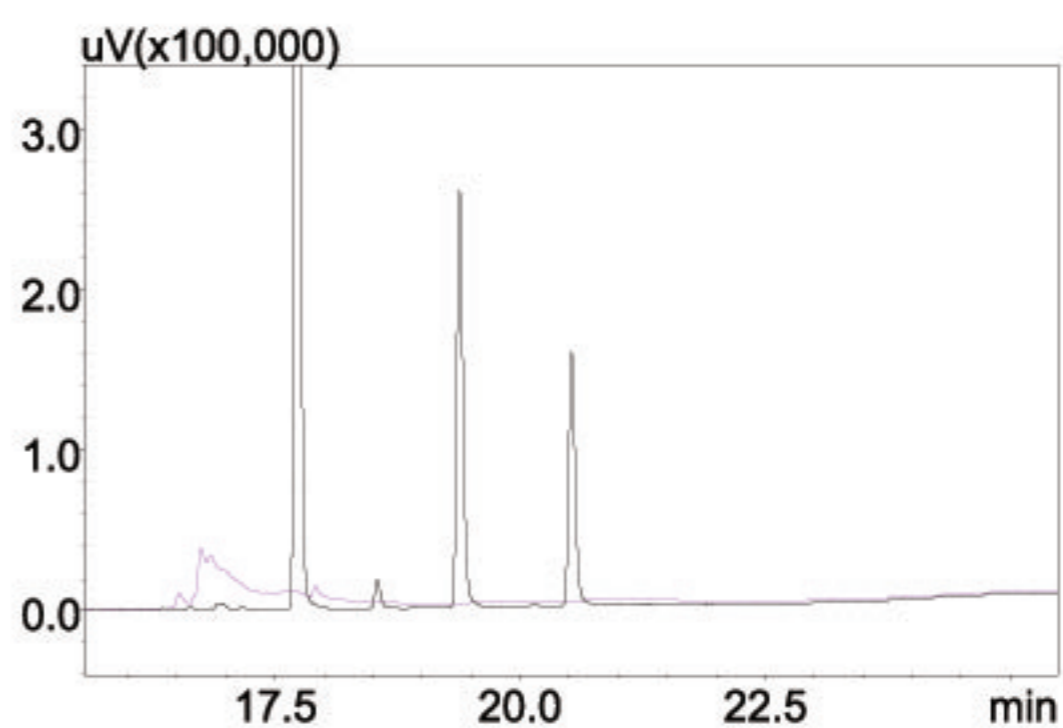


图5 检测器2对照谱图 (粉红色为空白基质)

2、线性

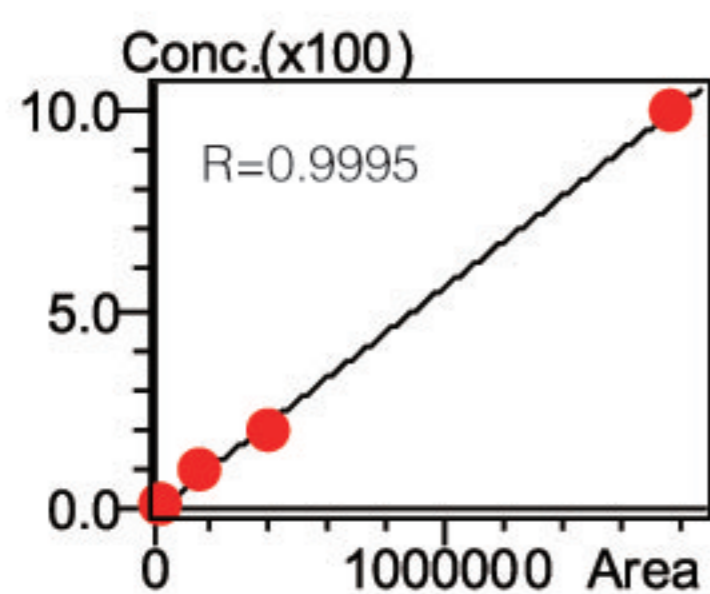


图6 O.P-DDT校准曲线

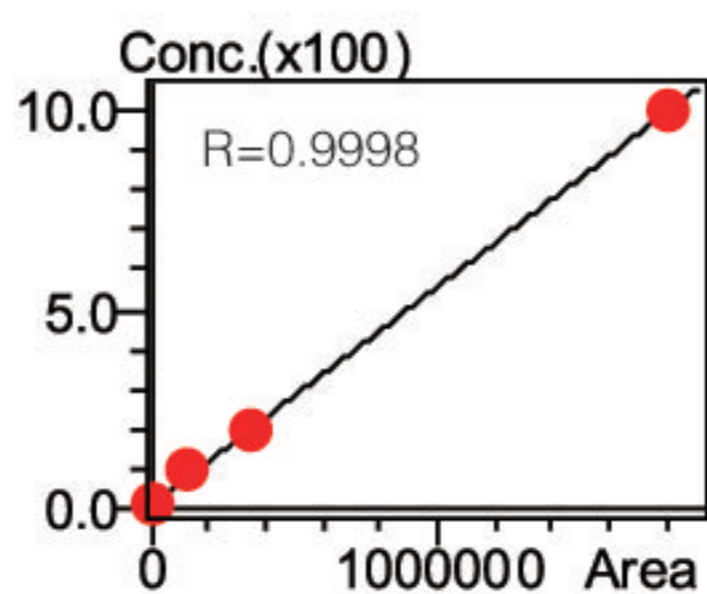
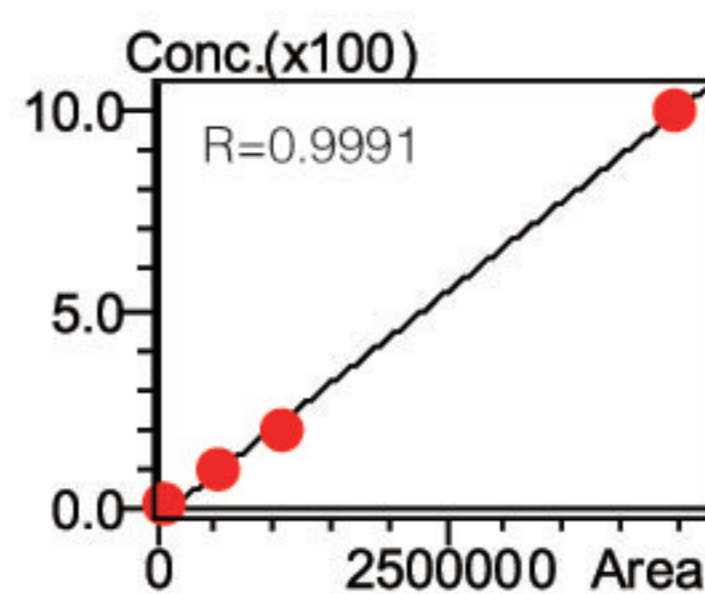
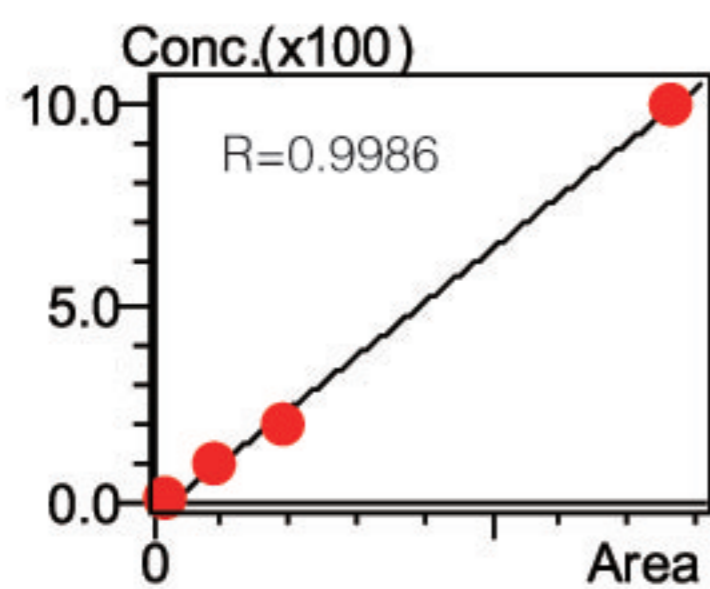
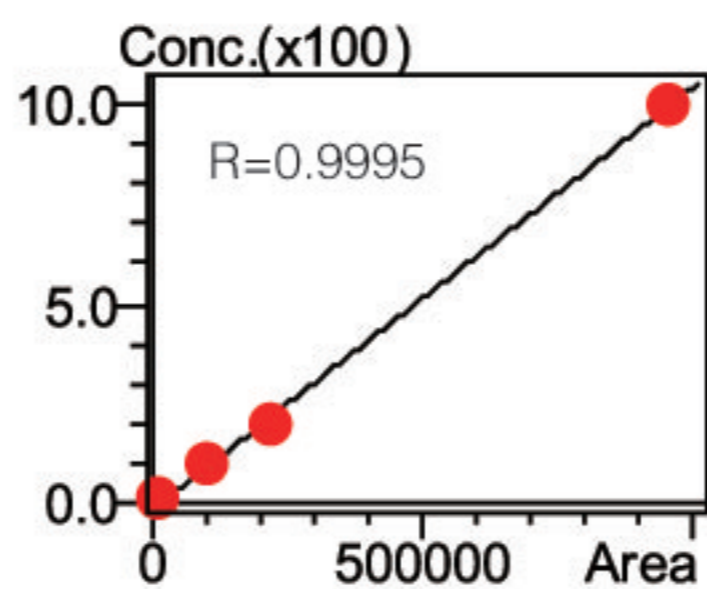


图7 P.P'-DDT校准曲线

图8 α -666校准曲线图9 β -666校准曲线图10 δ -666校准曲线

3、系统精密度测试

空白基质中添加0.50 mg/kg有机氯农药标准品，按上述方法处理后，5次进样进行系统精密度测试。

3.1 对照谱图

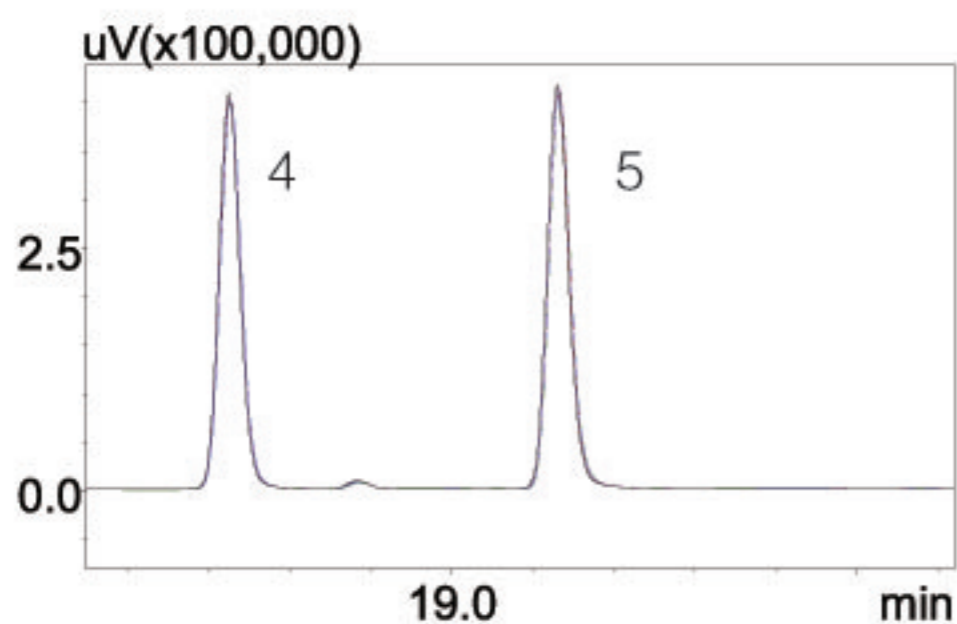


图11 检测器1对照谱图

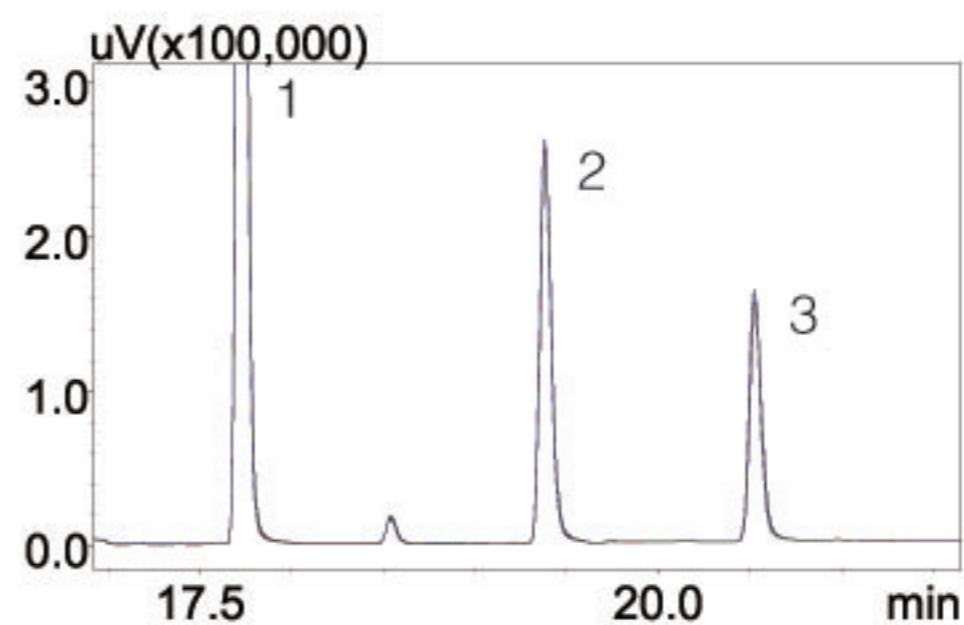


图12 检测器2对照谱图

峰面积和保留时间重现性 (检测器1)

	化合物	保留时间(min)		峰面积	
		平均值	RSD% (n=5)	平均值	RSD% (n=5)
1	O,P-DDT	18.4515	0.008	1488938	0.17
2	P,P'-DDT	19.2633	0.009	1568314	0.98

峰面积和保留时间重现性 (检测器2)

	化合物	保留时间(min)		峰面积	
		平均值	RSD% (n=5)	平均值	RSD% (n=5)
3	α -666	17.7260	0.009	3244364	0.77
4	β -666	19.3801	0.008	1142881	0.38
5	Δ -666	20.5238	0.010	726325	0.64

4、参考检出限

以3倍噪声为基准计算检出限，结果如下：

序号	化合物名称	检出限 (mg/kg)
1	O.P-DDT	0.0005
2	P.P'-DDT	0.0007
3	α -666	0.0001
4	β -666	0.0003
5	δ -666	0.0007

■ 结论

多维色谱技术可以很好的解决大蒜中有机氯农药残留检测时背景干扰较强的问题。在0.02~1.00 μ g/mL浓度范围内线性良好，相关系数在0.99以上。以0.50mg/kg添加样品计算精密度，各组分峰面积相对标准偏差均在1%以内，保留时间相对标准偏差均在0.01%以内，精密度良好。