

气相色谱 - 双塔进样系统检测蔬菜等农作物中有机氯及拟除虫菊酯类农药

GC-043

摘要：建立了气相色谱 - 双塔进样系统分析蔬菜等农作物中有机氯及拟除虫菊酯类农药的方法。样品经乙腈提取，佛罗里硅土小柱净化后，用 GC 分离和检测。有机氯及拟除虫菊酯类农药在 0.02~0.2 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，样品加标回收率在 65~120% 之间，0.1 mg/L 有机氯及拟除虫菊酯类农药标样连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5.0%，精密度良好。

关键词：气相色谱 双塔进样系统有机氯农药拟除虫菊酯类农药蔬菜

农产品（食品）的安全性问题是当今全球关注的焦点之一，而农产品中的农药残留又是其中一个非常重要和突出的问题，并成为制约我国蔬菜及其制品出口的主要问题，如何利用检测技术，更快、更有效的控制残留量问题，是打破这一贸易壁垒的关键。

传统的检测方法一般采用气相色谱单柱单检测器进行检测，由于蔬菜等农作物本身含有的一些物质也会在仪器有响应，因此不可避免发生假阳性现象，而通过双柱双塔系统则可进行双流路同时进样，两根不同极性的柱子同时分离，双检测器同时检测，提高了目标化合物定性与定量的准确度，缩短了阳性样品的验证时间。

本文参照《NY/T 761-2008 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》标准，采用 GC-2010Plus 双塔双柱系统，双 ECD 检测器对蔬菜等农作物中的有机氯及拟除虫菊酯类农药残留进行检测，方法简单，定性定量更加准确可靠。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪 / 双塔进样系统

1.2 分析条件

检测器：ECD

色谱柱：

流路 1：DB-17 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

流路 2：DB-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温：80°C (1 min)_20°C /min_180°C_10°C /min
_230°C (4min)_5°C /min_270°C (20 min)

进样口温度：260°C

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：36 cm/sec

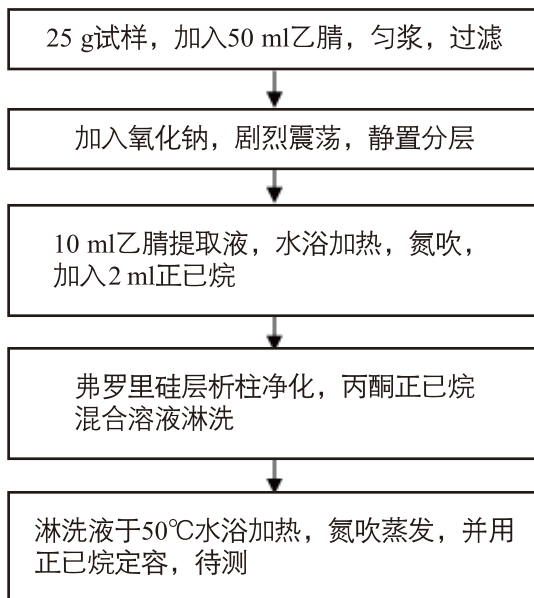
进样方式：不分流

检测器温度：300°C

检测器电流：0.5 nA

尾吹：40 mL/min

样品前处理



结果与讨论

3.1 农药标准谱图

取 1 μL 有机氯拟除虫菊酯混合标准溶液进样，得到农药标准溶液色谱图，如图 1（流路 1）、图 2（流路 2）所示。

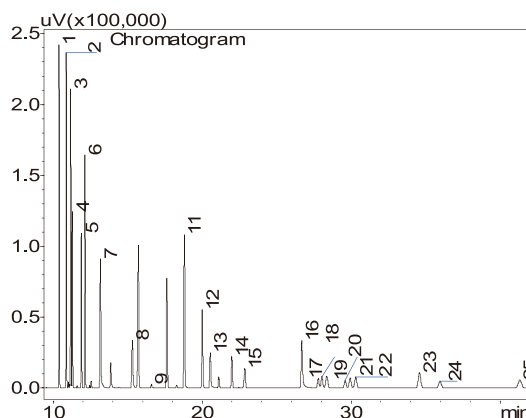


图 1 流路 1 农药标准色谱图

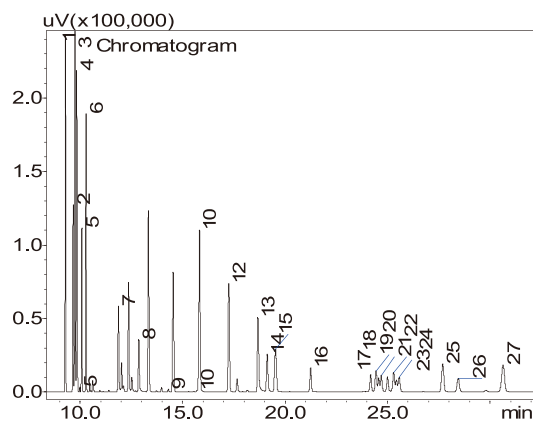


图 2 流路 2 农药标准色谱图

表 1 流路 1 和流路 2 农药组分名称及出峰时间

流路 1					
ID	化合物名称	保留时间 (min)	ID	化合物名称	保留时间 (min)
1	α -666	10.381	14	甲氰菊酯	21.989
2	5-氯硝基苯	10.863	15	氯氟氰菊酯 (1,2)	22.862
3	γ -666	11.163	16	啶虫脒	26.689
4	β -666	11.271	17	氟氯氰菊酯 (1)	27.777
5	百菌清	11.878	18	氟氯氰菊酯 (2)	28.029
6	δ -666	12.117	19	氟氯氰菊酯 (3,4)	28.356
7	三唑酮	13.157	20	氯氰菊酯 1	29.588
8	腐霉利	15.302	21	氯氰菊酯 (2)	29.933
9	p,p'-DDE	16.573	22	氯氰菊酯 (3,4)	30.311
10	p,p'-DDD	18.796	23	氰戊菊酯 (1)	34.592
11	o,p'-DDT	18.795	24	氰戊菊酯 (2)	35.974
12	p,p'-DDT	19.999	25	溴氰菊酯	41.330
13	联苯菊酯	20.536			

流路 2					
ID	化合物名称	保留时间	ID	化合物名称	保留时间
1	α -666	9.280	14	联苯菊酯	19.128
2	β -666	9.658	15	甲氰菊酯	19.527
3	5-氯硝基苯	9.750	16	氯氟氰菊酯 (1,2)	21.250
4	γ -666	9.840	17	氟氯氰菊酯 (1)	24.175
5	百菌清	10.081	18	氟氯氰菊酯 (2)	24.430
6	δ -666	10.289	19	氟氯氰菊酯 (3)	24.567
7	三唑酮	11.869	20	氟氯氰菊酯 (4)	24.692
8	腐霉利	12.868	21	氯氰菊酯 (1)	24.997
9	p,p'-DDE	14.306	22	氯氰菊酯 (2)	25.296
10	p,p'-DDD	15.824	23	氯氰菊酯 (3)	25.429
11	o,p'-DDT	15.936	24	氯氰菊酯 (4)	25.56
12	p,p'-DDT	17.256	25	氰戊菊酯 (1)	27.687
13	啶虫脒	18.68	26	氰戊菊酯 (2)	28.445
			27	溴氰菊酯	30.629

3.2 标准曲线

分别配制 0.02、0.05、0.1、0.2mg/L 农药混合标准溶液，取 1 μ L 进样，各组分标准曲线及线性相关系数如图 3 所示。

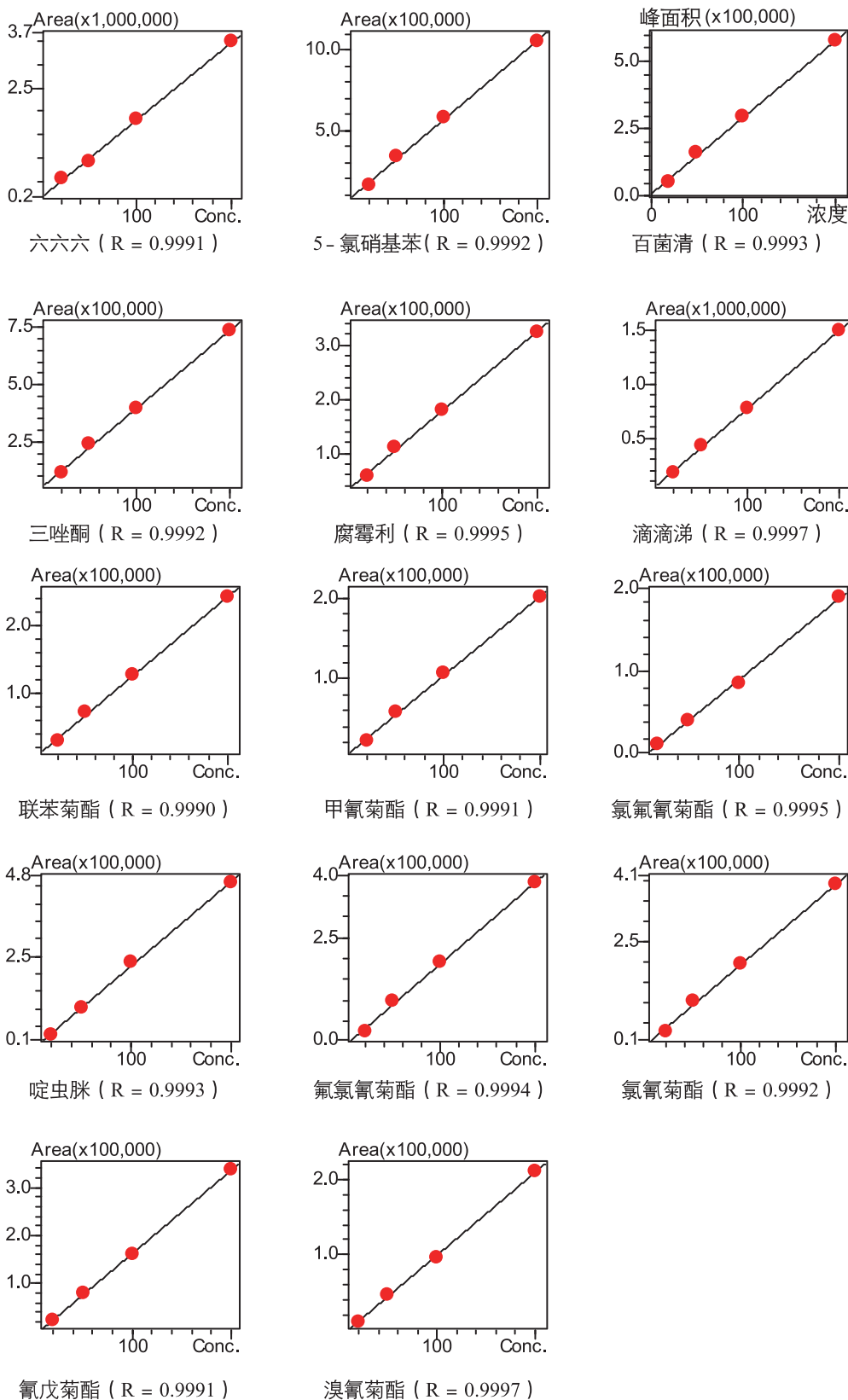


图 3 有机氯、拟除虫菊酯农药标准曲线

3.3 精密度及回收率实验

取 0.1 mg/L 有机氯拟除虫菊酯农药标准溶液，连续测定 5 次，峰面积重现性结果如表 2。准确称取 25 g 蔬菜样品，将有机氯拟除虫菊酯农药标准溶液添加于蔬菜样品中，添加浓度为 0.08 mg/kg，按 2. 步骤进行样品处理，考察方法添加回收率，结果见表 2。

表 2 有机氯拟除虫菊酯农药峰面积重现性数据及回收率

序号	组分名称	流路1		流路2	
		RSD(%)	回收率(%)	RSD(%)	回收率(%)
1	六六六	0.36	100.0	0.33	88.7
2	5-氯硝基苯	0.94	97.4	1.05	87.2
3	百菌清	1.13	98.2	0.97	90.8
4	三唑酮	0.30	89.6	0.39	68.3
5	腐霉利	0.69	95.7	0.51	63.8
6	滴滴涕	1.32	65.3	0.64	88.9
7	联苯菊酯	0.77	104.7	2.93	104.7
8	甲氰菊酯	1.11	106.0	0.59	119.9
9	氯氟氰菊酯	1.53	106.1	4.57	111.7
10	啶虫脒	3.73	107.9	1.71	110.7
11	氟氯氰菊酯	0.89	91.1	1.14	97.2
12	氯氰菊酯	0.62	97.0	0.56	102.5
13	氰戊菊酯	1.22	85.5	1.03	93.5
14	溴氰菊酯	0.70	83.2	1.43	88.1

3.4 检测限

根据 10 μg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算各农药检出限，如表 3 所示。

表 3 有机氯、拟除虫菊酯农药检出限

序号	组分名称	检出限(μg/L)	
		流路1	流路2
1	α-666	0.018	0.021
2	5-氯硝基苯	0.020	0.025
3	γ-666	0.025	0.027
4	β-666	0.030	0.032
5	百菌清	0.021	0.025
6	δ-666	0.035	0.039
7	三唑酮	0.046	0.050
8	腐霉利	0.053	0.060
9	p,p'-DDE	0.040	0.042
10	p,p'-DDD	0.042	0.045
11	o,p'-DDT	0.051	0.053
12	p,p'-DDT	0.064	0.070
13	联苯菊酯	0.075	0.080
14	甲氰菊酯	0.080	0.083
15	氯氟氰菊酯	0.157	0.173

16	啶虫脒	0.122	0.133
17	氟氯氰菊酯	0.089	1.002
18	氯氰菊酯	1.134	1.145
19	氰戊菊酯	1.023	1.084
20	溴氰菊酯	1.116	1.237

■ 结论

本方法采用岛津 GC-2010Plus/ 双塔进样系统检测蔬菜等农作物中的有机氯和拟除虫菊酯农药，在 0.02~0.2 mg/L 范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 65~120% 之间，对 0.1 mg/L 机氯拟除虫菊酯农药连续 5 次测定，峰面积相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法操作简单，可有效地检测蔬菜等农作物中有机氯拟除虫菊酯农药的含量。