

# 人参中 17 种有机氯农残的测定

陈卿卿

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

**摘要:** 试样中 17 种有机氯经提取、净化后用气相色谱法测定, 与标准品比较定量, 电子捕获检测器对于负电极强的化合物具有极高的灵敏度, 利用这一特点, 可分别测出痕量的 17 种有机氯。本实验按照人参、红参、西洋参的修改草案, 采用 1701 毛细色谱柱为测试柱。HP-5 为验证柱, 以 17 种标准溶液制作校正曲线, 线性相关系数均在 0.995 以上, 最低检出限 DB-1701 为 0.03-0.48 为  $\mu\text{g/L}$ , 100 $\mu\text{g/L}$  标准溶液面积重复性 (RSD%)  $<3\%$ 。

**关键词:** 人参;有机氯;农残

## 1 执行标准

《人参药典标准草案公示稿》《红参药典标准草案公示稿》《西洋参药典标准草案公示稿》  
采用色谱柱 DB-1701, 验证 HP-5 进行分析。

## 2 试剂及标准品

### 2.1 试剂

2.1.1 正己烷, 分析纯, 重蒸。

2.1.2 丙酮, 分析纯, 重蒸。

2.1.3 石油醚, 沸程 60-90 $^{\circ}\text{C}$ , 分析纯, 重蒸。

2.1.4 二氯甲烷, 分析纯, 重蒸。

2.1.5 氯化钠, 分析纯。

2.1.6 无水硫酸钠, 分析纯, 将无水硫酸钠置干燥箱中, 于 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4h, 冷却后, 密封保存。

2.1.7 硫酸

### 2.2 标准品

2.2.1 17 种有机氯混标 (100 $\mu\text{g/mL}$ ), 经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。或 17 种有机氯单一标准品, 纯度均不低于 98%

## 3 标准溶液配制

3.1.1 17种有机氯标准溶液（100ug/L）：用10ul微量注射器吸取2uL 17种有机氯混标（100ug/mL）至2mL正己烷中，摇匀待测。

3.1.2 17种有机氯混标标准溶液（50ug/L）：用移液枪准确移取1mL（3.1.1）至1mL正己烷中，摇匀待测。

3.1.3 17种有机氯混标标准溶液（20ug/L）：用移液枪准确移取800uL（3.1.2）至1200uL正己烷中，摇匀待测。

3.1.4 17种有机氯混标标准溶液（10ug/L）：用移液枪准确移取1mL（3.1.3）至1mL正己烷中，摇匀待测。

3.1.5 17种有机氯混标标准溶液（5ug/L）：用移液枪准确移取1mL（3.1.4）至1mL正己烷中，摇匀待测。

3.1.6 17种有机氯混标标准溶液（2ug/L）：用移液枪准确移取800uL（3.1.5）至1200uL正己烷中，摇匀待测。

3.1.7 17种有机氯混标标准溶液（1ug/L）：用移液枪准确移取1mL（3.1.6）至1mL正己烷中，摇匀待测。

## 4 供试品溶液的制备

参照《人参药典标准草案公示稿》《红参药典标准草案公示稿》《西洋参药典标准草案公示稿》中供试品溶液的制备。

## 5 使用仪器设备

5.1 福立 GC9720Plus 气相色谱仪，附电子捕获检测器（ECD）

5.2 福立 FL1090B 自动进样器（选配）

5.3 分析柱：DB-1701/30m\*0.32mm\*0.25um 验证柱：HP-5/30m\*0.32mm\*0.25um

5.4 旋转蒸发器

5.5 分析天平：感量 0.001g

5.6 振荡器

5.7 氮气浓缩器

## 6 DB-1701/30m\*0.32mm\*0.25um 毛细柱测试

### 6.1 色谱条件

6.1.1 色谱柱：DB-1701 石英毛细管柱，柱长 30m，内径 0.32mm，膜厚 0.25um

6.1.2 色谱柱温度：初温 60°C，保持 0.3min，以 20°C/min 升到 170°C，以 10°C/min 升到 220°C，

保持 10min，以 5°C/min 升到 250°C，保持 10min。

6.1.3 进样口温度：260°C

6.1.4 检测器温度：260°C

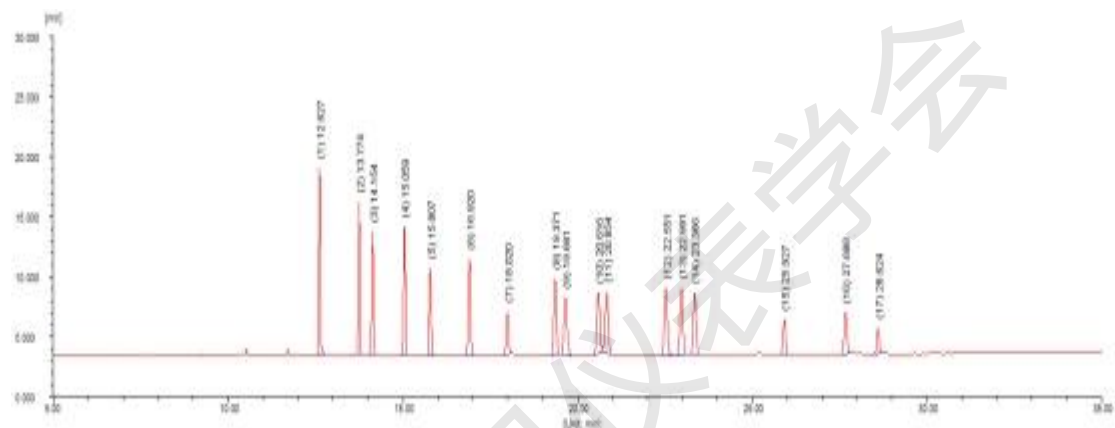
6.1.5 载气流量 (N<sub>2</sub>): 0.8mL/min

6.1.6 进样量：1.0 uL

6.1.6 分流模式：不分流进样

## 6.2 典型谱图及系统评价

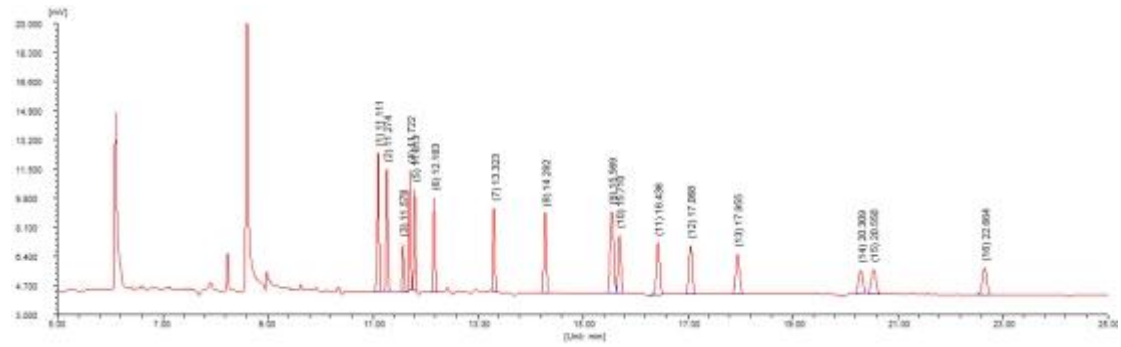
理论塔板数按五氯硝基苯峰计算为 432338 (>100000)，见下图：



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	容量因子	理论塔板数	理论塔板数/米	有效塔板数/米	分离度	拖尾因子
1	六氯苯	12.627	0.043	0.000	485187	0	0	0.000	1.125
2	o-六六六	13.774	0.045	0.000	511439	0	0	15.351	0.983
3	五氯硝基苯	14.154	0.051	0.000	432338	0	0	4.661	1.065
4	γ-六六六	15.059	0.054	0.000	430819	0	0	10.177	0.991
5	七氯	15.807	0.062	0.000	364020	0	0	7.621	1.003
6	艾氏剂	16.920	0.069	0.000	333128	0	0	10.026	0.967
7	β-六六六	18.020	0.074	0.000	328503	0	0	9.054	1.027
8	δ-六六六	19.371	0.082	0.000	311690	0	0	10.221	0.987
9	氧化氯丹	19.661	0.096	0.000	233999	0	0	1.928	1.105
10	顺式环氧七氯	20.616	0.097	0.000	251971	0	0	5.842	1.014
11	反式环氧七氯	20.854	0.097	0.000	254311	0	0	1.446	0.954
12	反式氯丹	22.551	0.091	0.000	337730	0	0	10.588	0.975
13	顺式氯丹	22.991	0.090	0.000	358853	0	0	2.852	0.998
14	p,p-DDE	23.366	0.087	0.000	396579	0	0	2.490	1.025
15	o,p-DDT	25.927	0.081	0.000	562974	0	0	17.878	1.002
16	p,p-DDD	27.688	0.086	0.000	569831	0	0	12.366	1.067
17	p,p-DDT	28.624	0.091	0.000	544141	0	0	6.189	0.993

图 1 17 种有机氯农残标准溶液 (100ug/L) 典型谱图及系统评价

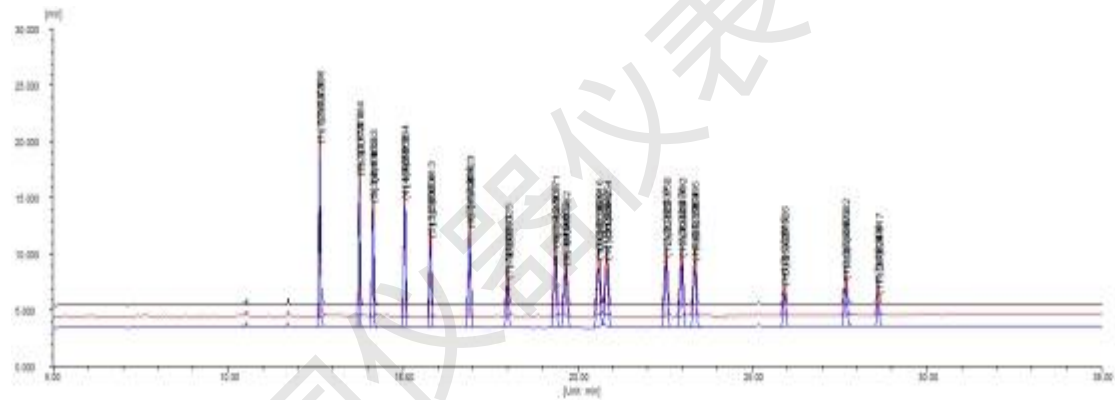
## 验证柱谱图及结果



1.  $\alpha$ -六六六; 2. 六氯苯; 3.  $\beta$ -六六六; 4.  $\gamma$ -六六六; 5. 五氯硝基苯; 6.  $\delta$ -六六六; 7. 七氯; 8. 艾氏剂; 9. 顺式环氧七氯+氧化氯丹; 10. 反式环氧七氯; 11. 反式氯丹; 12. 顺式氯丹; 13. p, p-DDE; 14. p, p-DDD; 15. o, p-DDT; 16. p, p-DDT

图2 17种有机氯农残标准溶液(50ug/L)验证柱谱图

## 6.3 重复性实验

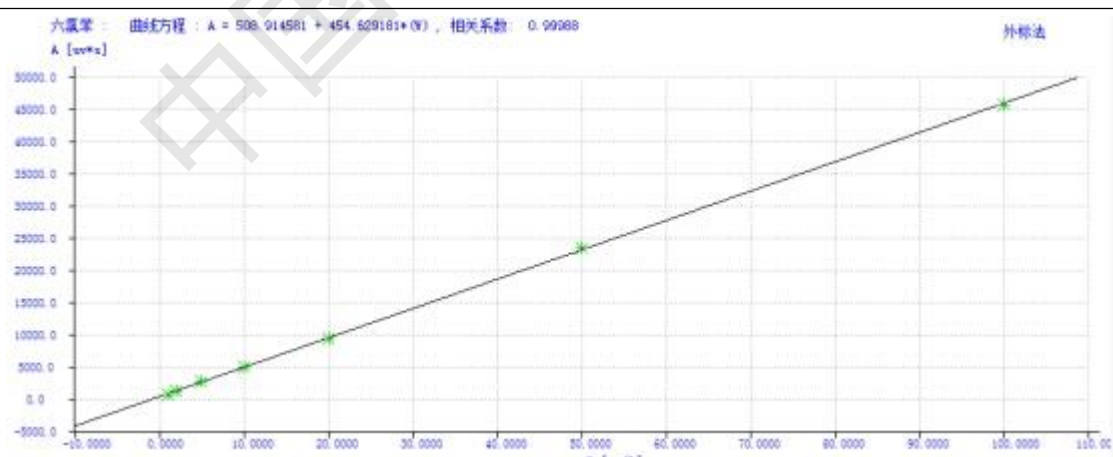


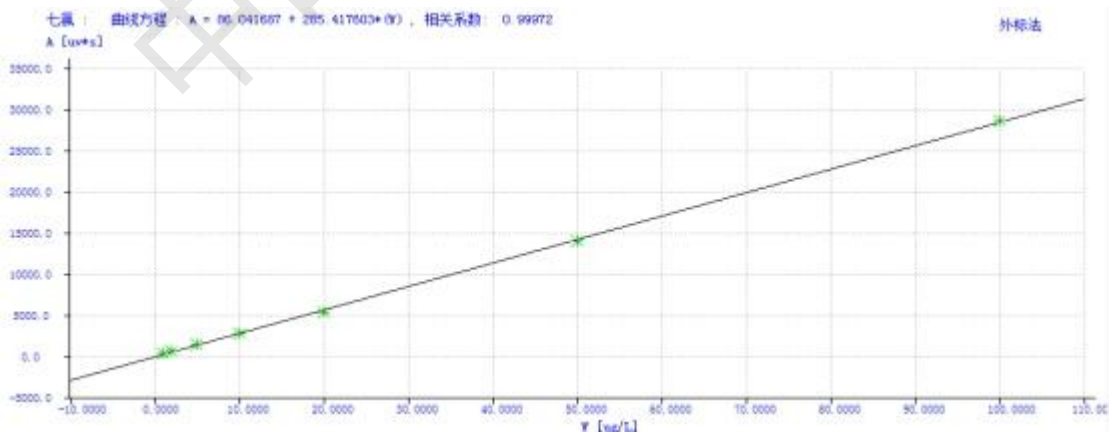
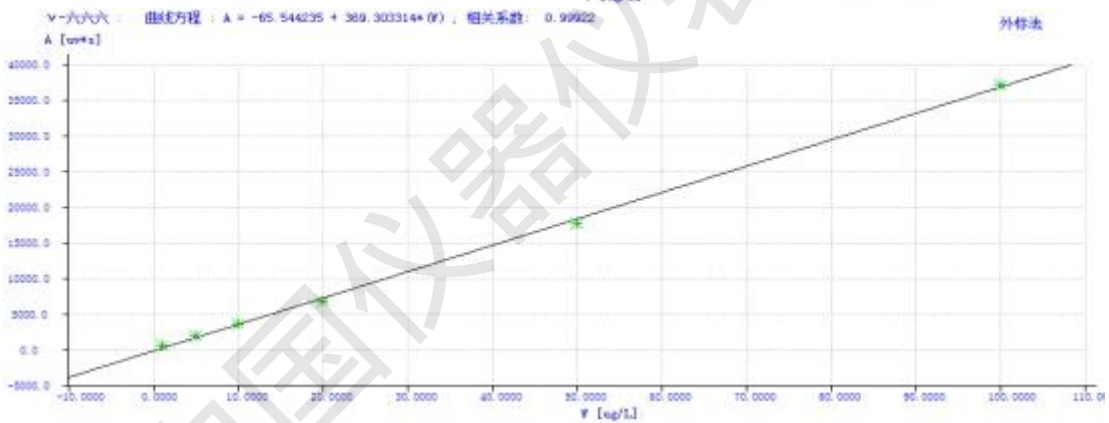
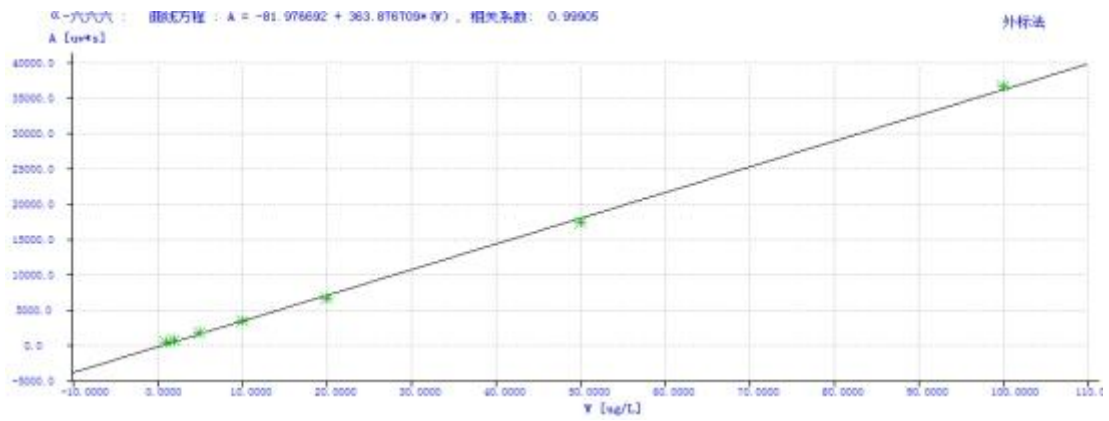
序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	六氯苯	12.630	0.044	45519.1	0.5672	15558.9	0.7520	9.0620	1.1237	3
2	$\alpha$ -六六六	13.777	0.043	36988.5	0.6564	12675.6	0.3912	7.3636	1.0042	3
3	五氯硝基苯	14.157	0.041	34312.6	0.5828	10294.8	0.9475	6.8309	1.0134	3
4	$\gamma$ -六六六	15.059	0.028	37287.1	0.3097	10694.7	0.5644	7.4230	0.6049	3
5	七氯	15.808	0.030	28777.6	0.3947	7300.5	0.5194	5.7289	0.4872	3
6	艾氏剂	16.920	0.023	35665.5	0.8412	8014.1	1.4303	7.0999	0.2838	3
7	$\beta$ -六六六	18.019	0.032	16683.4	0.6213	3547.6	1.0214	3.3212	0.3154	3
8	$\delta$ -六六六	19.368	0.031	33224.6	0.9453	6291.8	1.3035	6.6140	0.1148	3
9	氧化氯丹	19.658	0.028	30146.6	0.6622	4797.3	0.5759	6.0013	0.2097	3
10	顺式环氧七氯	20.613	0.020	31324.7	1.0083	5099.5	1.4825	6.2357	0.1538	3
11	反式环氧七氯	20.850	0.033	31835.4	1.0229	5148.5	1.1745	6.3374	0.1893	3
12	反式氯丹	22.546	0.034	32528.4	1.5103	5518.7	2.0422	6.4752	0.6525	3
13	顺式氯丹	22.987	0.034	32145.3	1.3898	5499.3	1.8281	6.3990	0.5463	3
14	p,p-DDE	23.362	0.030	29073.8	2.8038	5060.8	2.6702	5.7871	1.9417	3
15	o,p-DDT	25.923	0.026	14848.7	2.1780	2850.3	2.8112	2.9558	1.7016	3
16	p,p-DDD	27.681	0.028	19595.0	1.5890	3440.0	1.7393	3.9006	0.7857	3
17	p,p-DDT	28.615	0.032	12380.7	2.5204	2126.5	2.0736	2.4644	1.7045	3

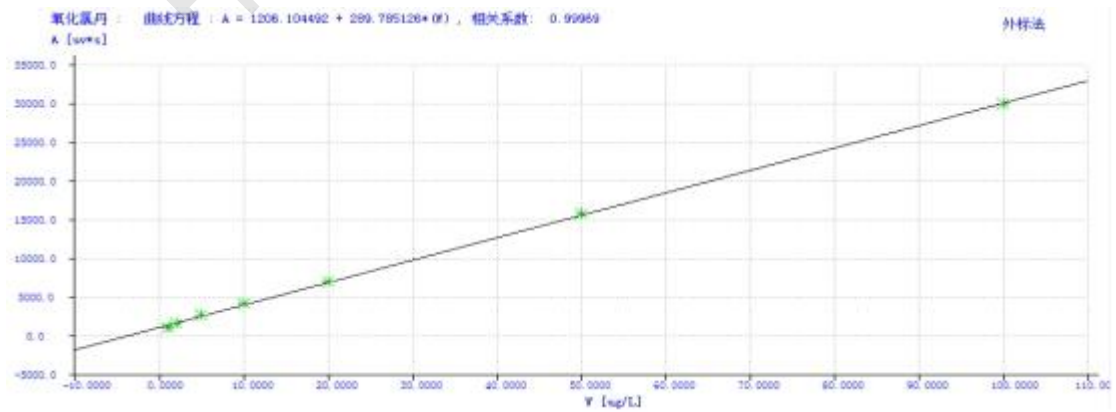
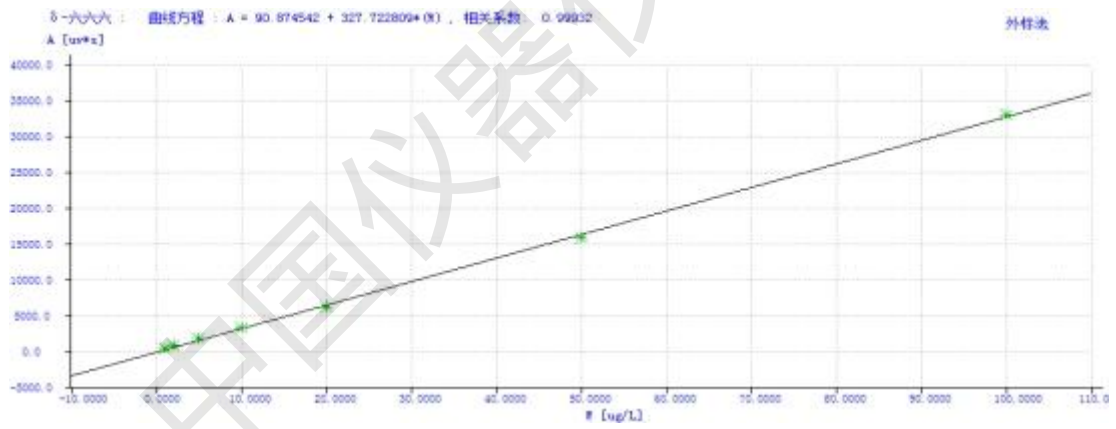
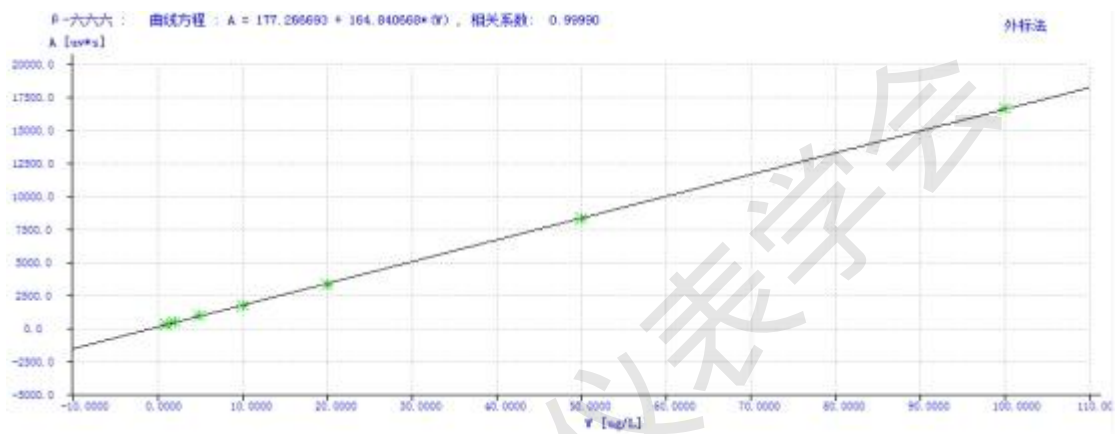
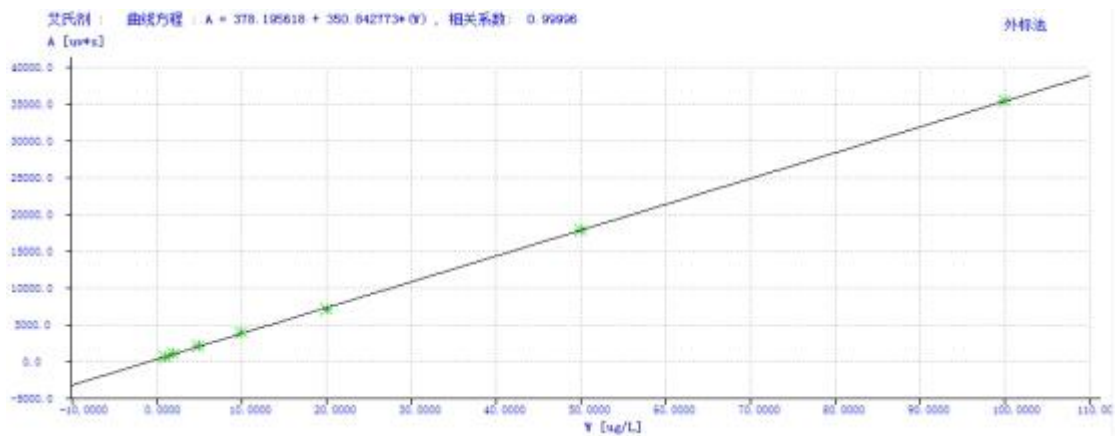
图3 17种有机氯农残标准溶液(100ug/L)重复性谱图及结果

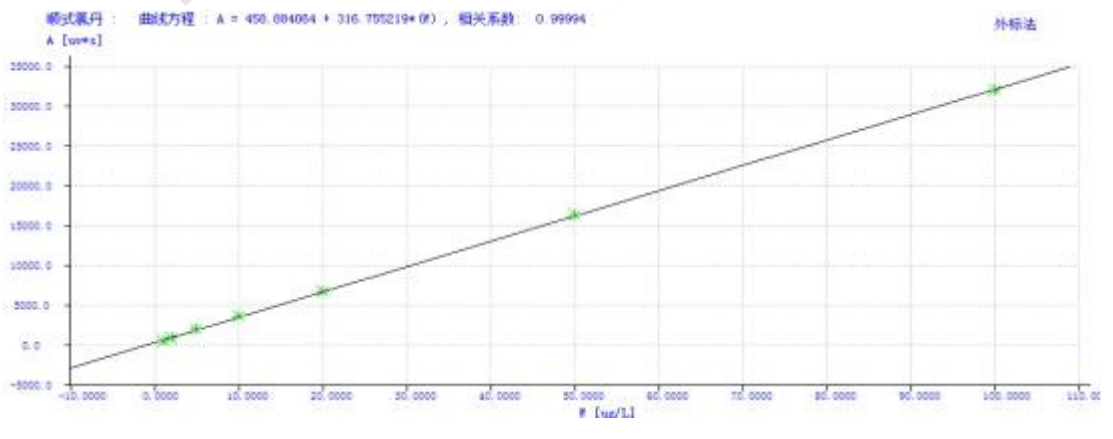
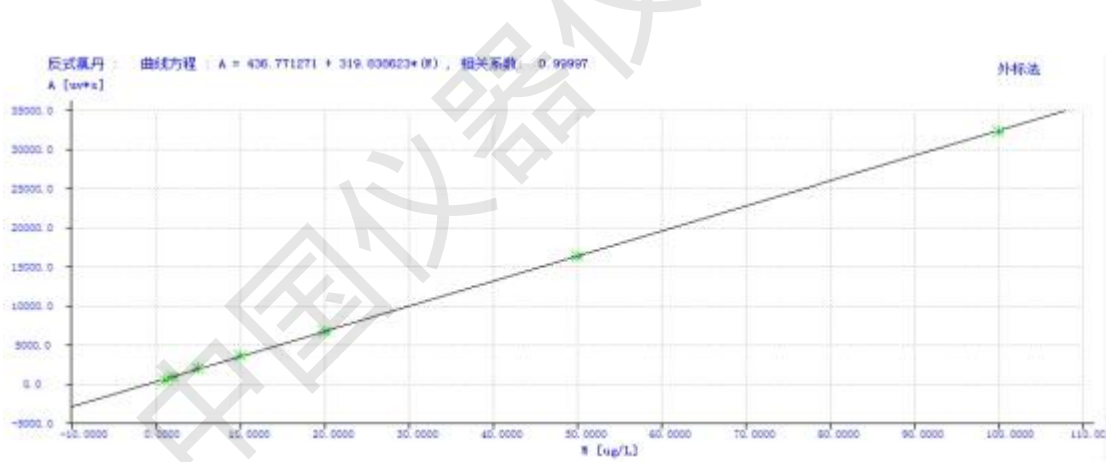
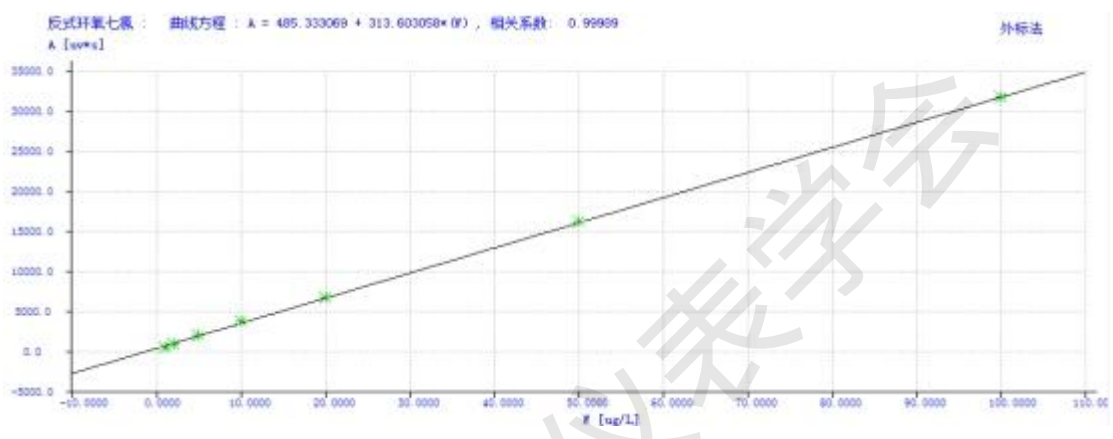
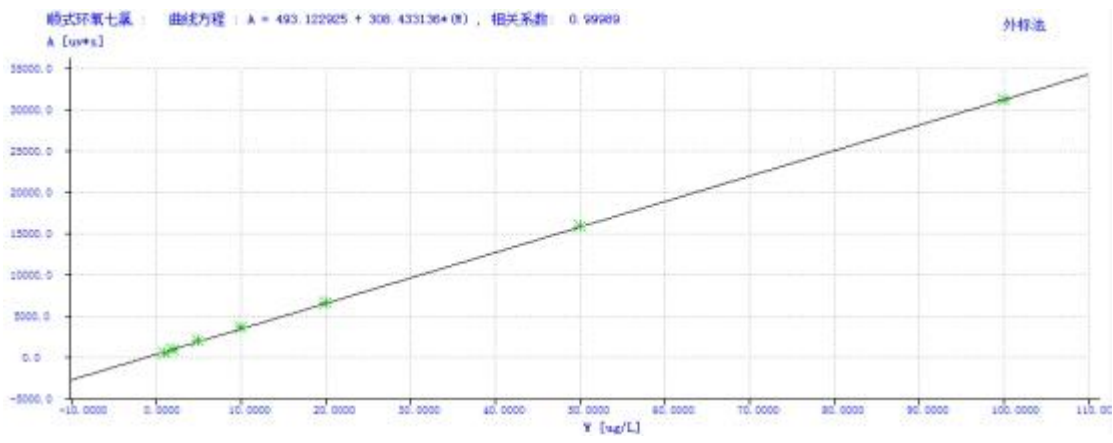
## 6.4 校正曲线及相关系数

组分名	曲线方程	相关系数
六氯苯	$A=508.914581+454.629181*(W)$	0.99988
$\alpha$ -六六六	$A=-81.976692+363.876709*(W)$	0.99905
五氯硝基苯	$A=299.677460+341.512573*(W)$	0.99990
$\gamma$ -六六六	$A=-65.544235+369.303314*(W)$	0.99922
七氯	$A=86.041687+285.417603*(W)$	0.99972
艾氏剂	$A=378.195618+350.842773*(W)$	0.99996
$\beta$ -六六六	$A=177.266693+164.840668*(W)$	0.99990
$\delta$ -六六六	$A=90.874542+327.722809*(W)$	0.99932
氧化氯丹	$A=1206.104492+289.785126*(W)$	0.99969
顺式环氧七氯	$A=493.122925+308.433136*(W)$	0.99989
反式环氧七氯	$A=485.333069+313.603058*(W)$	0.99989
反式氯丹	$A=436.771271+319.838623*(W)$	0.99997
顺式氯丹	$A=458.884064+316.755219*(W)$	0.99994
p,p-DDE	$A=421.846191+284.602020*(W)$	0.99996
o,p-DDT	$A=-278.905945+148.517426*(W)$	0.99744
p,p-DDD	$A=315.901428+188.138550*(W)$	0.99965
p,p-DDT	$A=-361.268036+114.476387*(W)$	0.99547

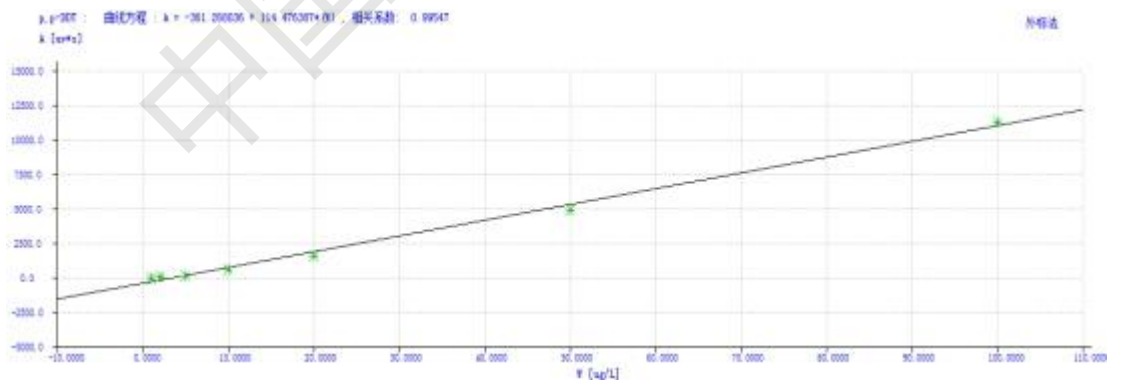
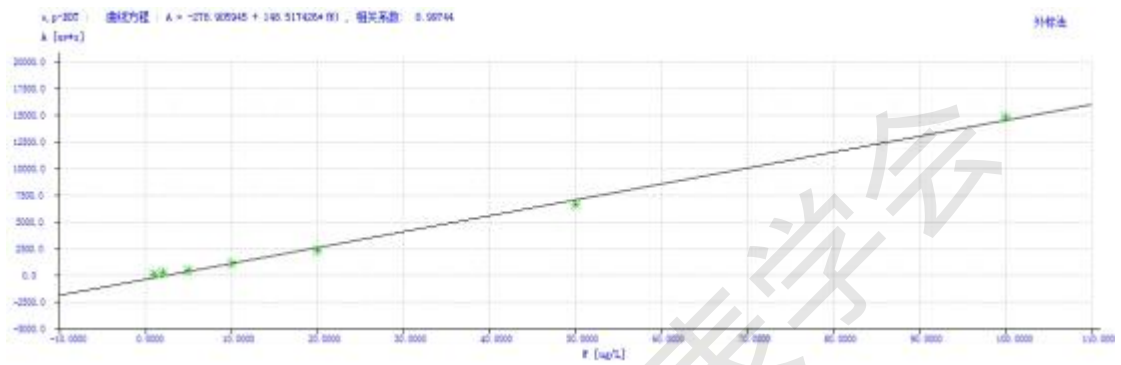
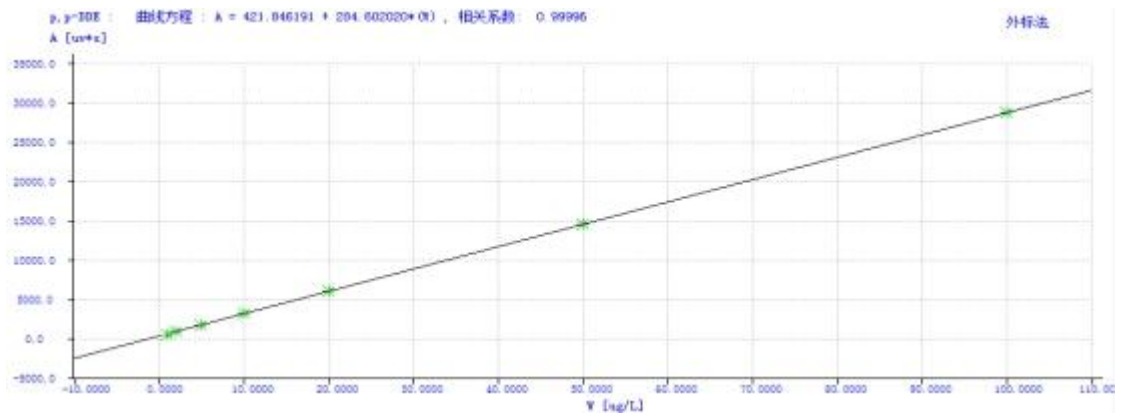












## 6.5 检出限



图 4 17 种有机氯农残标准溶液 (1 µg/L) 典型谱图

组分名	含量 [ug/L]	含量 [ug/L]	含量 [ug/L]	含量 [ug/L]	含量 [ug/L]	含量 [ug/L]	含量 [ug/L]	检出 限 [ug/L]	最低检出 限 mg/kg	总六六 六定 量限 [mg/kg]	总滴滴 涕定 量限 [mg/kg]	五氯硝 基苯 定量限 [mg/kg]	六氯苯 定量限 [mg/kg]	七氯定 量限 [mg/kg]	艾氏剂 定量限 [mg/kg]	氯丹定 量限 [mg/kg]
六氯苯	0.9714	1.0268	1.0504	1.0329	1.0046	0.8688	1.0452	0.2006	0.001003	0.0181	0.0126	0.0042	0.0040	0.0109	0.0022	0.0045
α-六六六	1.0221	1.0103	1.0029	0.9613	0.9506	0.9432	1.1097	0.4806	0.000903							
五氯硝基苯	0.9036	1.0391	0.9972	1.0232	0.9551	0.9702	1.1116	0.2098	0.001049							
γ-六六六	0.9767	0.9876	1.0152	0.9969	0.9386	1.0106	1.0744	0.1306	0.000653							
七氯	0.9844	0.9962	1.0248	0.9656	0.9008	1.0321	1.0961	0.1910	0.000955							
艾氏剂	0.9519	1.0324	0.9913	1.0212	0.9728	1.0469	0.9835	0.1081	0.000541							
β-六六六	0.9826	1.031	1.0319	1.0542	0.7268	0.9949	1.1785	0.4289	0.002145							
δ-六六六	0.9528	1.0368	1.0289	1.0059	1.0796	0.9401	0.956	0.1639	0.000819							
氧化氯丹	0.9901	0.9987	1.0218	1.0056	0.9524	0.9921	1.0393	0.0859	0.000429							
顺式环氧七 氯	0.9951	1.0412	0.9855	0.9852	0.8858	1.0194	1.0877	0.1957	0.000978							
反式环氧七 氯	1	1.0285	1.0323	0.9948	0.9018	0.9808	1.0617	0.1608	0.000804							
反式氯丹	1.0001	0.9938	1.0146	0.9854	1.0104	0.9954	1.0003	0.0313	0.000156							
顺式氯丹	0.9823	0.9749	1.0345	1.0076	0.9467	1.0421	1.0119	0.1069	0.000535							
p,p-DDE	0.9462	0.9936	0.9694	1.0228	1.0632	0.969	1.0358	0.1323	0.000661							
o,p-DDT	0.974	0.973	0.9842	0.9958	1.0245	1.0407	1.0078	0.0810	0.000405							
p,p-DDD	1.01	1.0811	1.0367	1.0165	0.8682	0.9712	1.0164	0.2099	0.001050							
p,p-DDT	0.9605	0.9786	1.0129	0.9737	1.0923	1.0766	0.9055	0.2077	0.001038							

在取样量为 5g, 定容体积为 25ml 时, 总六六六不超过 0.1mg/kg, 总滴滴涕不超过 0.1mg/kg, 五氯硝基苯不超过 0.1mg/kg, 六氯苯不超过 0.1mg/kg, 七氯不超过 0.05mg/kg, 艾氏剂不超过 0.05mg/kg, 氯丹不超过 0.1mg/kg。