

# 加速溶剂萃取 - 固相萃取 - 气相色谱法 (ASE-SPE-GC) 分析中药中 17 种有机氯农药残留

车金水 邓桂凤 梁立娜  
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

## 简介

中药材是人们用以防病、治病的特殊商品,首先应对人体无毒害作用。但是往往因为在中药材种植过程中使用农药,从而导致最终的中药材商品中存在农药残留。有机氯类农药如六六六、滴滴涕等,由于其化学性质稳定,在环境中降解缓慢,且脂溶性强,易于在生物体内富积,因而具有很大的残留毒性<sup>[1]</sup>。长期使用农药残留量高的中药对人体的危害是巨大的。《中国药典(2010版)》中就对六六六,滴滴涕及五氯硝基苯提出了限量要求,要求六六六总量和滴滴涕总量均不得高于 200 µg/g,五氯硝基苯总量不得高于 100 µg/g<sup>[2]</sup>。

《中国药典(2010版)》中提供了有机氯的分析检测方法。采用的前处理方法为浸泡加超声波提取的方法,但该方法消耗溶剂量大、时间长、效率低、不能全自动进行,并且对实验员身体有损伤、污染环境。为了解决这一问题,近年发展出一种新型的前处理方法加速溶剂萃取法。加速溶剂萃取技术(Accelerated Solvent Extraction, ASE)是在较高的温度(40 °C - 200 °C)和高压(1500 psi)下用溶剂萃取固体或半固体样品的样品前处理方法。ASE具有萃取效率高,速度快、溶剂用量少等优点<sup>[3]</sup>。目前,ASE广泛应用于环境、食品、药物、天然产物和中药中的活性成分等领域。本实验建立了加速溶剂萃取中药材中有机氯的气相色谱分析方法。该方法操作简单快速、重复性好、回收率高。

## 测试条件

### 仪器

Trace 1310 GC 气相色谱仪,配 ECD 检测器; TriPlus RSH 自动进样器; ASE 350。

## ASE 条件及前处理

中药材样品采用粉碎机粉碎,过 30 目筛。精确称取经样品 2g,加入硅藻土适量,混合均匀,转至底层垫有纤维素膜的萃取池(10mL)中,按表 1 加速溶剂萃取条件萃取。萃取完成后萃取液氮吹浓缩至近干,加 3 mL 乙腈/乙酸乙酯(3/1)复溶,待净化。

表 1. ASE 萃取条件

条件	参数
溶剂	丙酮:正己烷 =1:1
温度	80°C
加热时间	5min
静态萃取时间	5min
循环次数	2
吹扫体积	60%
吹扫时间	60s
总萃取时间	20 min
总萃取液体积	20 mL

于 Carb/NH<sub>2</sub> SPE 小柱上层添加 1cm 高无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;先用 8 mL 乙腈/乙酸乙酯(3/1)淋洗层析柱,再将萃取浓缩液转移至 SPE 柱内,取适量乙腈/乙酸乙酯(3/1)清洗浓缩瓶,转入 SPE 柱内,然后用 20mL 乙腈/乙酸乙酯(3/1)洗脱,洗脱液氮吹浓缩近干,精确量取 1mL 丙酮复溶,供 GC/MS 分析。

## 色谱条件

色谱柱: TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)

柱温: 80°C (1 min), 20°C /min 到 180°C (0 min),

5°C /min 到 300°C (0 min), 最后 20°C /min 至

320°C (5 min)

进样方式: 不分流进样,分流时间为 1min

进样口温度: 250°C

载气: 高纯氮气(99.999%),恒流模式,1 mL/min

ECD 检测器温度: 300°C

进样量: 1 µL

## 结果与讨论

### 标准品色谱图

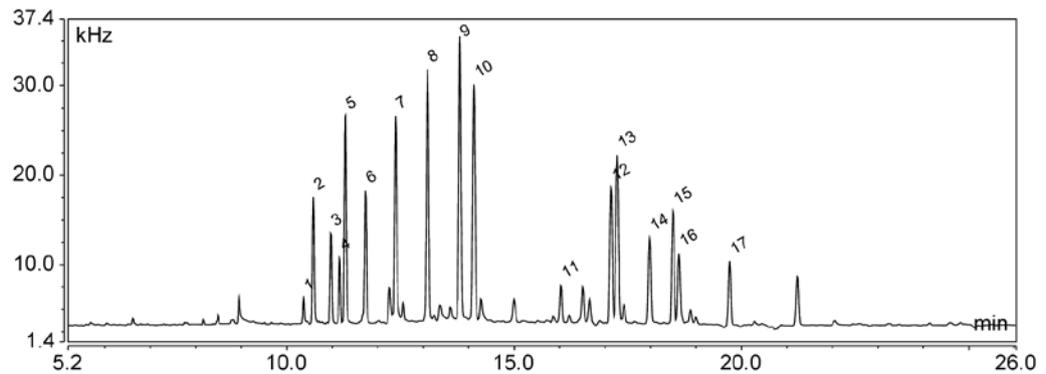


图 1. 17 种有机氯标准溶液空白加标色谱图

### 线性、检出限及 RSD

采用空白基质配制 17 种农药组份的混合标准溶液，各浓度分别为：20.0、50.0、100.0、200.0、400.0  $\mu\text{g/L}$ ，采用上述方法分别进样分析，考察各组分在 20.0-400  $\mu\text{g/L}$  浓度范

围内的线性。实验结果表明 22 种组分在 20-400  $\mu\text{g/L}$  线性关系良好，线性相关系数均大于 0.99 (见表 3)。同时以三倍信噪比计算各组份检出限，各组分检出限在 1.0-2.0  $\mu\text{g/L}$  之间 (见表 2)。

表 2. 保留时间、线性及检出限数据

序号	化合物	保留时间 /min	线性方程	R <sup>2</sup> /%	检出限 / $\mu\text{g/kg}$
1	$\alpha$ -六六六	10.367	$Y=0.3217+0.0093*X$	0.9992	1.0
2	六氯苯	10.580	$Y=0.4149+0.0115*X$	0.9976	1.0
3	$\beta$ -六六六	10.970	$Y=0.1162+0.0052*X$	0.9962	2.0
4	五氯硝基苯	11.160	$Y=0.2536+0.0089*X$	0.9992	1.0
5	$\gamma$ -六六六	11.292	$Y=0.9737+0.0167*X$	0.9987	1.0
6	$\delta$ -六六六	11.720	$Y=0.3188+0.0083*X$	0.9991	1.0
7	五氯苯氨	12.388	$Y=0.5588+0.0147*X$	0.9991	1.0
8	七氯	13.088	$Y=0.2830+0.0111*X$	0.9961	2.0
9	五氯硫代苯甲醚	13.802	$Y=0.8991+0.0206*X$	0.9994	1.0
10	艾氏剂	14.113	$Y=0.3088+0.0094*X$	0.9985	1.0
11	氯丹	16.017	$Y=0.0126+0.0082*X$	0.9959	2.0
12	p,p'-DDE	17.127	$Y=0.1924+0.0090*X$	0.9981	2.0
13	狄氏剂	17.267	$Y=0.2087+0.0099*X$	0.9991	2.0
14	异狄氏剂	17.973	$Y=0.1353+0.0108*X$	0.9986	2.0
15	p,p'-DDD	18.490	$Y=0.1172+0.0090*X$	0.9991	2.0
16	o,p'-DDT	18.618	$Y=0.0273+0.0091*X$	0.9997	2.0
17	p,p'-DDT	19.723	$Y=0.0960+0.0036*X$	0.9996	2.0

### 实际样品测试及加标回收

利用建立的分析方法，对甘草、黄芪、人参和金银花样品中有机氯进行分析。实验结果表明：本方法能够成功对甘草、黄芪、人参和金银花进行检测，没有出现色谱峰干扰情况。

同时本实验对加标回收率进行考察。随机选择一甘草样品，添加混合标准溶液 (加标浓度为 50、100、200  $\mu\text{g/L}$ )，考察 17 种有机氯农残的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率均在 70-110% 之间，符合日常分析检测的要求。对同一样品重复进样 5 针，RSD 处于 0.7-6.7%，仪器精密密度符合检测要求。

表 3. 加标回收率及 RSD 数据

序号	化合物	保留时间 /min	加标 50 µg/L 回收率 /%	加标 100 µg/L 回收率 /%	加标 200 µg/L 回收率 /%	RSD /% (n=5)
1	β - 六六六	10.367	77.3	81.5	84.6	1.4
2	六氯苯	10.580	85.3	86.2	80.6	3.8
3	δ - 六六六	10.970	93.5	85.4	85.7	3.2
4	五氯硝基苯	11.160	87.2	93.1	107.6	4.2
5	γ - 六六六	11.292	80.7	87.8	86.7	1.2
6	ε - 六六六	11.720	94.3	92.6	102.1	4.3
7	五氯苯氨	12.388	95.4	93.1	98.1	4.1
8	七氯	13.088	83.7	87.7	105.8	4.6
9	五氯硫代苯甲醚	13.802	84.7	91.0	82.6	0.7
10	艾氏剂	14.113	86.1	89.7	89.1	2.7
11	氯丹	16.017	79.2	82.2	87.2	6.7
12	p,p'-DDE	17.127	76.6	81.5	86.7	5.2
13	狄氏剂	17.267	73.1	78.5	79.5	3.3
14	异狄氏剂	17.973	85.1	83.2	93.8	2.5
15	o,p'-DDD	18.490	79.3	81.3	91.7	4.9
16	o,p'-DDT	18.618	82.1	86.3	90.3	5.1
17	p,p'-DDD	19.723	71.2	84.1	89.6	5.6

## 总结

赛默飞世尔科技提供了从样品前处理、仪器分析及报告输出全套解决方案。加速溶剂萃取具有快速，高效，节省溶剂等特点，能够在 20min 内将样品萃取完全。2012 年 4 月推出的全新一代 TRACE 1310 GC 能够完全满足《中国药典 (2010 版)》对检测灵敏度，精密度的要求。以及 TRACE 1310 GC 完全由 Chromeleon 7.1 软件控制，该软件直观易懂，简单易用，直接利用自带导航操作即可轻松应对纷繁复杂分析需求。

## 参考文献

- [1] 刘磊, 郭永泽; 张玉婷等. ASE-GC 法测定甘草中的有机氯农药残留量. 药物分析杂质, 2008,28(11): 1961-1964.
- [2] ChP (中国药典). 2010.Vol I (一部): 附录 57.
- [3] 牟世芬. 加速溶剂萃取的原理及应用 [J]. 环境化学, 2001, 20(3): 299-300

[www.thermoScientific.com](http://www.thermoScientific.com)

©2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. ISO is a trademark of the International Standards Organization. All other trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. This information is presented as an example of the capabilities of Thermo Fisher Scientific Inc. products. It is not intended to encourage use of these products in any manners that might infringe the intellectual property rights of others. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.



Thermo Fisher  
Scientific, Austin, TX  
USA is ISO 9001:2008 Certified.

### 上海

上海浦东  
新金桥路 27 号 6 号楼

### 成都

成都市武侯区临江西路 1 号  
锦江国际大厦 1406

### 北京

北京东城区安定门东大街 28 号  
雍和大厦西楼 F 楼 7 层

### 沈阳

沈阳市沈河区惠工街 10 号  
卓越大厦 3109 室

### 广州

广州市东风中路 410-412 号  
时代地产中心 3001-04 室

### 西安

西安市高新区科技路 38 号  
林凯国际大厦 1006-08 单元

### 服务热线

800 810 5118  
400 650 5118

AN\_C\_ASE-8

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC