

PrepElite—GVS—GC/MS 检测鸡肉中的 8 种有机氯农残

北京莱伯泰科仪器有限公司

前言：在样品前处理过程中，往往包括很多步骤，并且步步相连。LabTech 经过多年在样品前处理领域的大力开拓，大力推出有机分析样品前处理整体解决方案——全自动样品前处理平台，平台由三部分组成（浓缩系统-GPC 凝胶净化系统-SPE 分离系统），不但能满足单一步骤的实验需求，而且可以实现多个产品的在线联机，大大简化繁琐的样品前处理流程，降低实验室工作量，提高工作效率，保证结果的平行性和准确性，同时系统的密闭性及溶剂回收功能，也可保护操作人员免受有毒有害物质的危害。广泛应用于环境、食品检测、农产品检测、生命科学等领域。



人们每天都要食用一定的肉类食品，但由于农药的滥用，使肉类食品中总含有一定量的农药，尤其是有机氯。人类的很多疾病特别是癌症都与食品中的农药有关。因此，分析和测定肉类食品中有机氯农药含量就显得尤为重要。已报道的测定方法大多存在前处理操作繁琐的缺点，需使用大量的有机溶剂，并且操作人员频繁地暴露在溶剂中对健康危害很大。

本文使用PrepElite—GVS全自动样品前处理平台使鸡肉中有机氯检测繁琐

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址：北京空港工业区

电话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

的前处理过程自动化，大大简化了人工操作，并且有较理想的结果。

1、实验部分：

1.1 仪器与试剂

PrepElite—GVS: AutoClean 全自动凝胶渗析色谱净化系统，附凝胶色谱柱 Bio-Beads SX3, 20 × 300 mm; Sepline 全自动固相萃取系统; LiqVap 全自动定量浓缩系统（莱伯泰科有限公司，美国波士顿）；

GC-MS (QP-2010 Ultra)，（岛津，日本）；

NH₂/Carb 固相萃取柱（LabTech， 1000 mg/6ml）；

乙酸乙酯（分析纯和色谱纯），环己烷（分析纯）；氯化钠（分析纯），无水硫酸钠（分析纯），正己烷（色谱纯），丙酮（分析纯），石油醚（分析纯），所用水均为超纯水

1.2 标样和样品处理

1.2.1 标准溶液的配制

有机氯混标： α -六六六（40 μ g/ml）， β -六六六（100 μ g/ml）， γ -六六六（60 μ g/ml）， δ -六六六（60 μ g/ml），P.P-DDT（150 μ g/ml），O.P-DDT（100 μ g/ml），P.P-DDE（80 μ g/ml），P.P-DDD（100 μ g/ml）。（SB05-068-2008, 1ml/瓶，基体—正己烷）

有机氯标准贮备液：把有机氯混标用正己烷稀释10倍，作为母液。

1.2.2 样品配置

在超市购买新鲜的鸡胸肉样品切成小块，匀质混匀，制成肉糜。

1.2.3 样品提取方法

称取适量试样，置于50 ml离心管，加水和丙酮初步提取，振摇10 ml后，加入适量氯化钠，充分摇匀，过滤纸，重复提取一次。滤液加石油醚振摇10 min。静置分层后，转移有机相并用无水硫酸钠除水，重复提取一次。收集液，氮吹近干，乙酸乙酯：环己烷（1:1）定容，供GVS净化。

1.2.3 样品净化方法

在PrepElite—GVS全自动样品前处理平台软件上编制有机氯的净化方法，如下图所示。

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

Method Wizard

方法配置

方法名称: 20121227有机氯

Method Type: GPC + Concentration+ SPE + Concentration

新建 保存 确定

检测器

运行时间: 20 Min

波长: 254.00 nm

进样方式

进样模式: Full Loop

进样体积: 2.00 nL

清洗体积: 3.00 nL

清洗次数: 1

收集方式

☒ 时间窗模式 ☐ 判峰模式 ☐ 电压模式 ☐ 不收集

定时收集

☐ 连续收集

开始时间: 1.00 Min

时间间隔: 0.50 Min

收集个数: 20

时间窗模式

序号	开始时间	结束时间	类型
☒ 1	11.00	19.00	馏分
☐ 2	3.00	4.00	馏分
☐ 3	5.00	6.00	馏分
☐ 4	7.00	8.00	馏分
☐ 5	9.00	10.00	馏分
☐ 6	11.00	12.00	馏分

判峰模式

最小峰宽: 20.00 Min

起始斜率: 5.00

结束斜率: 5.00

电压模式

起始电压: 1.00 nAU

结束电压: 10.00 nAU

添加 删除 曲线

保存当前

图1. 1. 2. 3提取液进GPC净化（GPC为2ml定量环）

Method Wizard

方法配置

方法名称: 20121227有机氯

Method Type: GPC + Concentration+ SPE + Concentration

新建 保存 确定

浓缩方式

☐ 定时浓缩 ☒ 定量浓缩

定容方式

☐ 终点定容 ☒ 溶剂置换

溶剂1 ☐ 溶剂2 ☐ 溶剂3

清洗溶剂

溶剂1 ☐ 溶剂2 ☐ 溶剂3

淋洗溶剂

溶剂1 ☐ 溶剂2 ☐ 溶剂3

浓缩参数

加热温度: 40.0 °C

进样体积: 2.00 nL

浓缩时间: 0 Min

浓缩体积: 5.0 nL

单次淋洗: 4 Sec

淋洗间隔: 5 Min

淋洗时长: 20 Min

清洗次数: 1

清洗体积: 3 nL

清洗时间: 15 Sec

吹干时间: 1 Min

蒸干时间: 31 Min

消毒时间: 0.5 Min

☐ 液位保护

保存当前

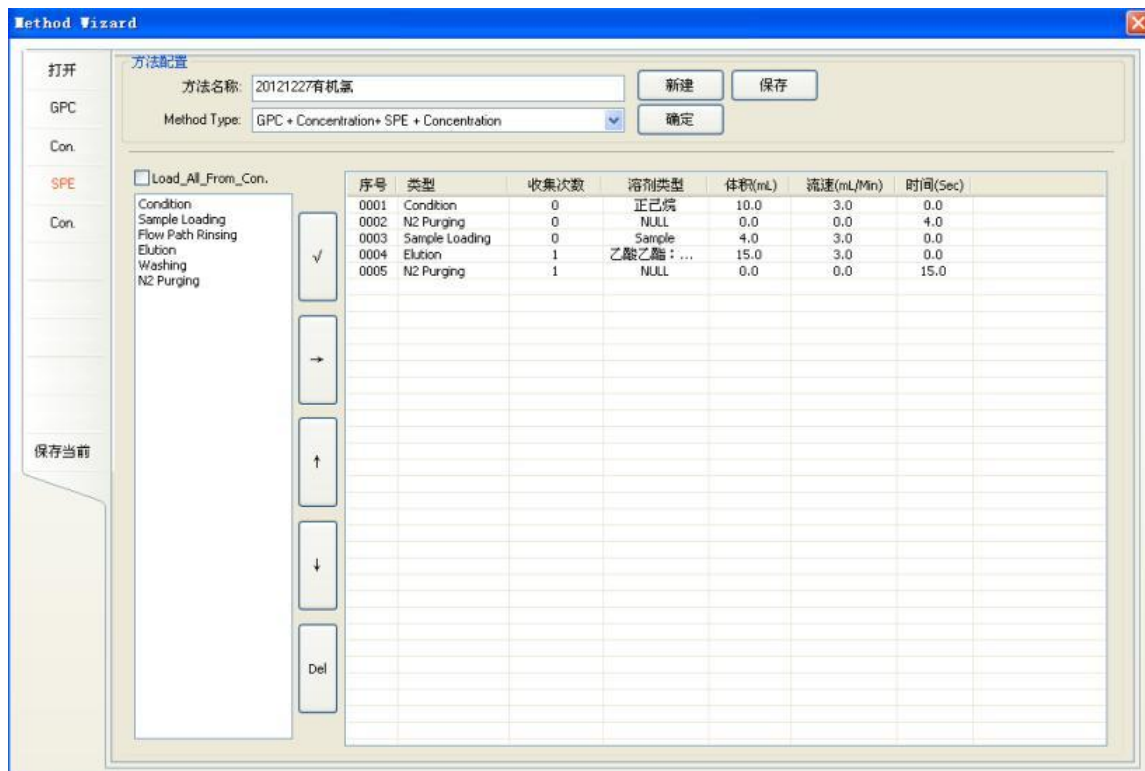
图2 GPC馏分收集液在LiqVap定量浓缩近干并用正己烷置换

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址: 北京空港工业区

电话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)



Method Wizard

方法配置

方法名称: 20121227有机氯

Method Type: GPC + Concentration+ SPE + Concentration

新建 保存 确定

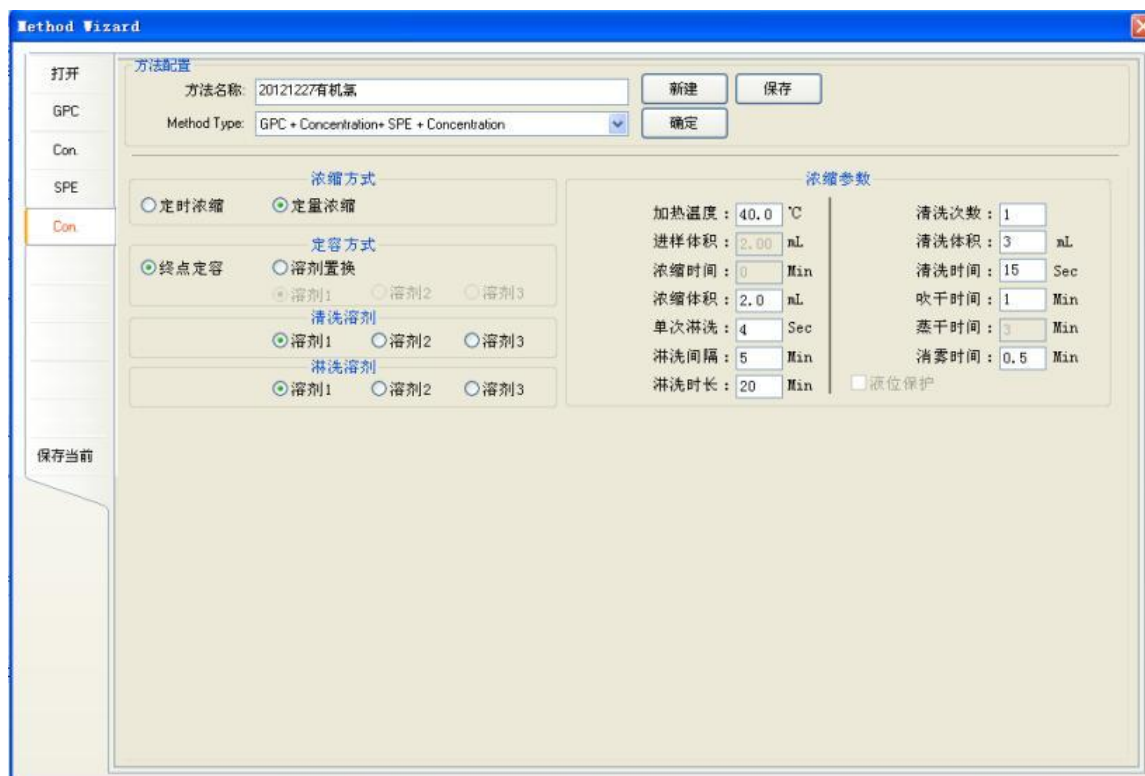
☐ Load_All_From_Con.

序号	类型	收集次数	溶剂类型	体积(mL)	流速(mL/Min)	时间(Sec)
0001	Condition	0	正己烷	10.0	3.0	0.0
0002	N2 Purging	0	NULL	0.0	0.0	4.0
0003	Sample Loading	0	Sample	4.0	3.0	0.0
0004	Elution	1	乙酸乙酯: ...	15.0	3.0	0.0
0005	N2 Purging	1	NULL	0.0	0.0	15.0

Condition
Sample Loading
Flow Path Rinsing
Elution
Washing
N2 Purging

保存当前

图3. SPE净化 (NH₂/Carb固相萃取柱活化、上样、洗脱、氮气吹干)



Method Wizard

方法配置

方法名称: 20121227有机氯

Method Type: GPC + Concentration+ SPE + Concentration

新建 保存 确定

浓缩方式

☐ 定时浓缩 ☒ 定量浓缩

定容方式

☒ 终点定容 ☐ 溶剂置换

溶剂1 ☐ 溶剂2 ☐ 溶剂3

清洗溶剂

☒ 溶剂1 ☐ 溶剂2 ☐ 溶剂3

淋洗溶剂

☒ 溶剂1 ☐ 溶剂2 ☐ 溶剂3

浓缩参数

加热温度: 40.0 °C

进样体积: 2.00 nL

浓缩时间: 0 Min

浓缩体积: 2.0 nL

单次淋洗: 4 Sec

淋洗间隔: 5 Min

淋洗时长: 20 Min

清洗次数: 1

清洗体积: 3 nL

清洗时间: 15 Sec

吹干时间: 1 Min

蒸干时间: 3 Min

消雾时间: 0.5 Min

☐ 液位保护

保存当前

图4. SPE收集液在LiqVap定量浓缩, 进GC-MS检测

北京莱伯泰科仪器有限公司

地址: 北京空港工业区

电话: 010-80486450(总部)/64973119(市场)

传真: 010-80486354(总部)/64974268(市场)

1.3 GC-MS 的条件

气相色谱条件：Rtx-5 MS色谱柱（30.0 m×0.25 mm，0.25 μ m）。色谱柱升温程序：初始温度100 $^{\circ}$ C保持4 min，以25 $^{\circ}$ C/min升到200 $^{\circ}$ C，保持6min，以5 $^{\circ}$ C/min升至250 $^{\circ}$ C，再以20 $^{\circ}$ C/min升至290 $^{\circ}$ C。

质谱条件：电子轰击源（EI）70 eV。采用选择离子检测模式（表 1），每种有机氯农药选择3个离子为定性离子，其中一个作为定量离子（见表 2）。

表1 GC-MS有机氯SIM检测

Time (min)	Channel 1	Channel 2	Channel 3	Channel 4
6.5~9	219	181	183	109
9~12	246	318	248	
12~15	235	237	165	

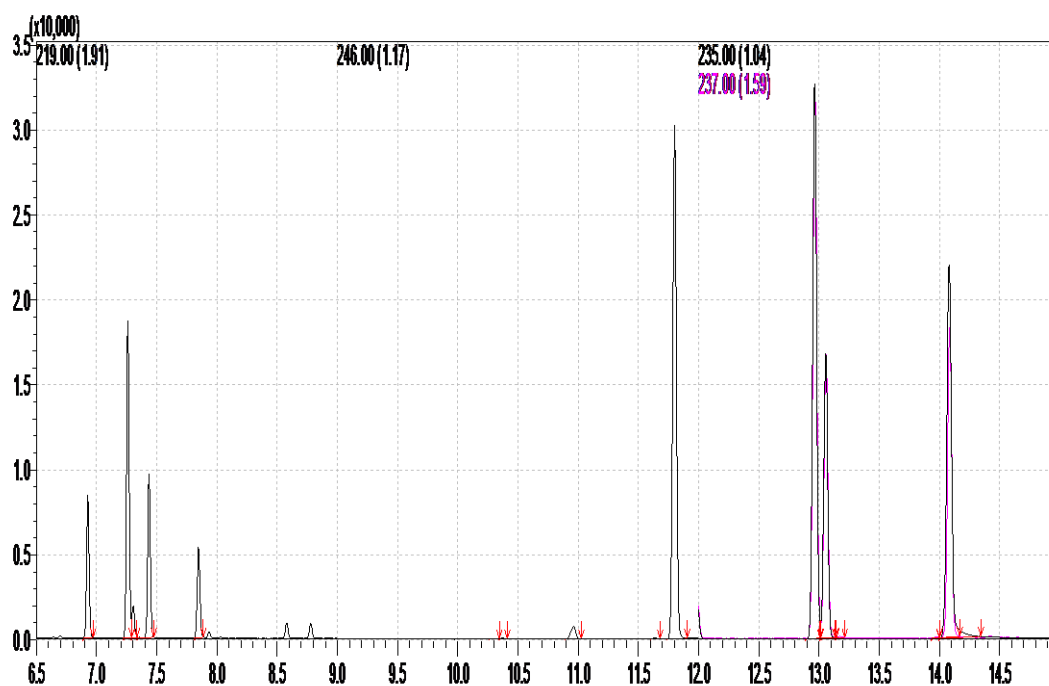


图5. 有机氯标液（*250倍）GVS净化后的GC_MS谱图

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

2、结果与讨论

2.1 鸡肉样品中有机氯加标进 GVS 的回收率及 RSD

采用加标样品（加标浓度 80 $\mu\text{g/kg}$ ），经提取、GVS 净化处理，并用 GC-MS 分析，计算加标回收率及相对标准偏差。8 种有机氯的回收率均在 70%~130%之间，RSD 均小于 10%。（表 2）

表 2 鸡肉样品中加标进 GVS 的回收率及 RSD (n = 6)

峰序	保留时间 (min)	定量离子/ 定性离子	GVS-1	GVS-2	GVS-3	GVS-4	GVS-5	GVS-6	平均值	RSD(%)
α -六六六	6.92	219 (181、183)	76.1%	76.4%	88.4%	81.1%	72.3%	73.5%	78.0%	7.6
β -六六六	7.25	219 (181、109)	88.0%	85.2%	93.8%	97.6%	80.4%	81.5%	87.7%	7.8
γ -六六六	7.43	219 (181、183)	76.7%	76.5%	86.0%	85.7%	70.9%	71.0%	77.8%	8.7
δ -六六六	7.84	219 (181、183)	90.9%	89.6%	100.8%	103.7%	83.1%	86.0%	92.3%	8.9
P.P-D DE	11.8	246 (318、214)	75.4%	74.0%	83.9%	84.2%	70.3%	70.4%	76.3%	8.2
P.P-D DD	12.96	235 (237、165)	86.2%	84.5%	92.7%	93.6%	81.0%	80.7%	86.5%	6.5
O.P-D DT	13.05	235 (237、165)	98.7%	98.1%	115.1%	114.8%	92.4%	94.7%	102.3%	9.9
P.P-D DT	14.08	237 (235、165)	130.0%	125.6%	127.4%	117.2%	124.9%	127.4%	125.4%	3.5

3、结论：

本方法对鸡肉样品提取，并采用PrepElite—GVS（浓缩系统—GPC凝胶净化系统—SPE分离系统）全自动样品前处理平台进行GPC和NH₂/Carb复合固相萃取柱净化，并采用GC-MS检测其中的8种有机氯残留，8种有机氯的回收率均在70%~130%之间，RSD均小于10%。实验过程自动化程度高，操作简单，结果显示数据理想，可用于常规的鸡肉中有机氯农药残留的检测。

参考文献： [1] GBT 5009.19-2008 食品中有机氯农药多组分残留量的测定

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)

[2] PrepElite—GVS/GC-ECD 前处理并检测水果中的 8 种有机氯残留

撰稿人： 刘荣园

北京莱伯泰科仪器有限公司

地 址：北京空港工业区

电 话：010-80486450(总部)/64973119(市场)

传 真：010-80486354(总部)/64974268(市场)