

程序升温大体积进样气相色谱-负化学离子源 质谱法测定白菜和苹果中 103 种农药残留

董 静^{1*}, 潘玉香¹, 秦亚萍², 吕建霞¹, 余琼卫³

(1. 潍坊出入境检验检疫局, 山东 潍坊 261041 ; 2. 北京摩尔美康分离检测技术有限公司, 北京 100191 ;
3. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要 : 采用程序升温大体积进样(PTV-LVI)和负化学离子源(NCI)技术建立了白菜和苹果中 103 种农药残留分析的气相色谱-质谱检测方法。PTV-LVI 参数优化为 : 初始温度 45 ℃、分流排空流量 20 mL/min、吹扫时间 1 min 和溶剂挥发温度 60 ℃。样品采用 QuEChERS 方法进行快速处理, 在 NCI 方式下进样 10 μL, 用基质标准溶液进行定量, 结果表明 103 种农药的方法检出限均低于 5 μg/kg。在 5 μg/kg 和 10 μg/kg 添加水平下, 白菜和苹果中农药的平均回收率为 58.5% ~ 113.2% , 相对标准偏差为 3.3% ~ 14.5%。该方法样品处理简单快速, 相比普通分流/不分流进样和电子轰击电离气相色谱-质谱法, 其灵敏度和选择性明显提高, 适用于日常检测工作。

关键词 : 程序升温 ; 大体积进样 ; 负化学电离质谱 ; 气相色谱-质谱 ; 多农药残留 ; 白菜 ; 苹果

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2010) 07-0654-10

Simultaneous determination of 103 pesticide residues in cabbages and apples using programmable temperature vaporizer-based large volume injection by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry

DONG Jing^{1*}, PAN Yuxiang¹, QIN Yaping², LÜ Jianxia¹, YU Qiongwei³

(1. Weifang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Weifang 261041, China ;
2. Beijing Micromole Separation Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100191, China ;
3. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract : A gas chromatography-mass spectrometric (GC-MS) method has been established for the simultaneous determination of 103 pesticide residues in cabbages and apples using programmable temperature vaporizer-based large volume injection (PTV-LVI) and negative chemical ionization (NCI). It was found that much lower detection limits for the investigated pesticides can be obtained. Prior to GC-NCI/MS analysis, the optimized parameters of PTV-LVI were as follows : inlet temperature was set at 45 ℃, split vent flow rate was 20 mL/min, evaporation time was 1 min and evaporation temperature was set at 60 ℃. The volume of injection was 10 μL. Co-extractives were removed from the acetonitrile extracts using solid phase extraction with octadecyl (200 mg) and primary secondary amine (100 mg) sorbents. Matrix matched calibration solutions were used for all the analyses. To evaluate performance of the method, validation experiments were carried out in cabbages and apples at two spiking levels (5 and 10 μg/kg). The average recoveries ranged from 58.5% to 113.2%, and the relative standard deviations (RSDs, $n = 6$) were in the range of 3.3% - 14.5%. The limits of detection ($S/N = 3$) were less than 5 μg/kg for all the pesticides. The results show that this method is

* 通讯联系人 : 董 静, 高级工程师, 研究方向为食品安全检测。Tel : (0536) 8582590, E-mail : dongjingww@ yahoo. com. cn.

基金项目 : 山东检验检疫局科研计划项目(SK200624)。

收稿日期 : 2010-03-01

simple, rapid, sensitive and specific. It is appropriate for the simultaneous identification and quantification of the multi-residues in cabbages and apples.

Key words: programmable temperature vaporizer (PTV); large volume injection (LVI); negative chemical ionization (NCI); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); multi-pesticide residues; cabbage; apple

气相色谱-质谱法(GC-MS)是多农药残留分析中常用的检测方法,一般采用电子轰击电离(EI)离子源、不分流进样技术,可同时检测上百种农药^[1-3],但是此技术易受基质成分和柱流失等因素影响而导致灵敏度较低或发生干扰现象,使部分农药的检出限难以满足国内外日趋严格的限量标准要求。如日本肯定列表制度(Japan Positive List System)将“一律标准”最高残留限量设为10 μg/kg,而GB/T 19648-2006采用GC-EI/MS不分流进样检测水果和蔬菜中500种农药残留,方法的检出限仅为6.3~800.0 μg/kg。

应用程序升温大体积进样(PTV-LVI)和负化学电离(NCI)技术可以提高方法的灵敏度和选择性。国外学者概述了GC-MS大体积进样器的研究进展、讨论了PTV-LVI在农药残留分析中的应用^[4-6];国内学者分别建立了蔬菜、浓缩果汁、环境样品中多农药残留的PTV-GC-EI/MS分析方法,方法的检出限不同程度地降低了1~2个数量级^[7-10]。NY/T 1379-2007采用PTV溶剂排空模式进样20 μL、GC-EI/MS测定蔬菜中305种农药,检出限下降为1~50 μg/kg。NCI方式对具有较强电负性的物质(含有=S、-Cl、-O-、-P=O、-OR等电负性基团)具有高选择性和高灵敏度。国内外学者将GC-NCI/MS应用于食品中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯等农药残留的检测^[11-16],证明在分析电负性物质方面,GC-NCI/MS比GC-EI/MS更具有优势。

应用PTV-LVI不可避免地会使基质中的干扰成分同时浓缩及进入分离和检测系统,而NCI的高选择性则对果蔬中的多数杂质没有响应,因此两种技术联合使用可以充分发挥各自的优势而使方法的灵敏度显著提高。经检索,应用两种技术结合进行百种以上多农药残留检测国内外尚未见报道。本文以常见的含有电负性基团的103种农药为分析对象,采用PTV-LVI进样和NCI电离技术,用QuEChERS方法对样品进行快速处理,建立了白菜和苹果中的多农药残留分析方法,明显提高了检出限和选择性,获得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Finnigan trace GC Ultra, trace DSQ 气相色谱-质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),配 EI、NCI 离子源和 AS3000 自动进样器;IKA T25 均质器(德国 IKA 公司);MS1 振荡器(德国 IKA 公司);氮吹仪(美国 Organomation 公司);离心机(德国 Eppendorf 公司)。

乙腈(色谱纯,Fisher Scientific 公司);冰乙酸、无水醋酸钠均为分析纯,无水硫酸镁为分析纯,用前在马弗炉于500℃烘5h,贮存于干燥器中备用;C18、乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)吸附剂购自 Agela Technologies Inc.。103种农药标准物质(Pest A、Pest B)购自日本关东化学株式会社(Kanto Chemical Co., Inc.)。试样白菜和苹果取自出口备案种植基地,种植过程中未用本文分析的103种农药。

1.2 标准溶液的配制

103种农药标准物质根据化合物性质分为Pest A、Pest B两个混合标准溶液,Pest A中有58种农药,质量浓度为10 mg/L,溶剂为丙酮;Pest B中有45种农药,质量浓度为10 mg/L,溶剂为丙酮-正己烷(体积比为1:1)。

准确移取一定量的Pest A、Pest B混合标准溶液,以丙酮-正己烷(体积比为1:1)为溶剂,分别配制化合物的质量浓度为0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200 μg/L的Pest A和Pest B混合标准溶液。

1.3 样品前处理

采用QuEChERS方法进行样品处理:取试样可食用部分,粉碎并混合均匀,准确称取15 g(精确至0.01 g),置于100 mL塑料离心管中,加入15 mL 0.1%(体积分数,下同)冰醋酸乙腈溶液、6.0 g无水硫酸镁和1.5 g醋酸钠,均质提取后,以5000 r/min速率离心5 min。于另一塑料离心管中分别加入200 mg C18吸附剂、100 mg PSA吸附剂和100 mg无水硫酸镁,取上述2 mL提取液转入此离心管中,涡旋混合2 min后,在5000 r/min速率下

离心 3 min。取 1 mL 上清液,过 0.45 μm 滤膜,进样 10 μL 。

1.4 GC-MS 条件

1.4.1 GC 条件

色谱柱:Rtx-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。柱温箱升温程序:初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 270 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min。PTV 进样口参数设置和升温程序:PTV 初始温度为 45 $^{\circ}\text{C}$,进样时间为 1 min,分流排空流量 20 mL/min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 速率升至溶剂挥发温度 60 $^{\circ}\text{C}$,吹扫 1 min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 速率升至 PTV 最终温度(transfer temp.)270

$^{\circ}\text{C}$,停留 0.5 min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 速率升至进样口清洗温度(cleaning temp.)290 $^{\circ}\text{C}$,清洗 10 min。载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,恒流模式,流速 1.0 mL/min。

1.4.2 MS 条件

离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$;接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间:12.3 min;NCI 源反应气为甲烷气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速 2.0 mL/min。选择离子监测:每种化合物分别选择一个定量离子和 1~2 个定性离子;NCI 电离方式;由于没有通用的标准谱库,因此特征离子的选择是通过逐一分析每种化合物的 GC-NCI/MS 全扫描质谱图,选择相对丰度较高和 m/z 较大的离子(见表 1)。

表 1 103 种农药的保留时间和特征离子

Table 1 Retention times (t_R) and characteristic ions and linear relationships of 103 pesticides

No.	Pesticide	t_R/min	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
1	dichlorvos (敌敌畏)	13.11	125	35, 134
2	ethoprophos (丙线磷)	18.25	199	201
3	cadusaphos (硫线磷)	19.07	213	215
4	α -BHC (α -六六六)	19.41	71	35, 255
5	thiometon (甲基乙拌磷)	19.56	157	159
6	dimethipin (噻节因)	20.19	128	64, 210
7	β -BHC (β -六六六)	20.31	71	35, 255
8	γ -BHC (γ -六六六)	20.52	71	35, 255
9	diazinon (二嗪农)	21.07	169	170, 171
10	δ -BHC (δ -六六六)	21.39	71	255
11	tefluthrin (七氟菊酯)	21.46	241	205, 243
12	tolclofos-methyl (甲基立枯磷)	23.12	250	141, 35
13	fenitrothion (杀螟硫磷)	24.12	168	277, 141
14	malathion (马拉硫磷)	24.60	157	172, 159
15	(<i>Z</i>)-dimethylvinphos (<i>Z</i> -甲基毒虫畏)	25.00	125	126
16	chlorpyrifos (毒死蜱)	25.06	313	214
17	parathion (对硫磷)	25.06	154	291
18	pendimethalin (二甲戊乐灵)	26.58	281	251, 219
19	(<i>Z</i>)-pyrifenox (<i>Z</i> -啶斑脒)	26.78	226	35, 228
20	(<i>Z</i>)-chlorfenvinphos (<i>Z</i> -杀螟威)	27.02	153	35
21	captan (克菌丹)	27.02	150	35
22	phenthoate (稻丰散)	27.18	157	159
23	quinalphos (喹硫磷)	27.18	169	298
24	chinomethionat (灭螨猛)	27.60	206	207, 208
25	(<i>E</i>)-pyrifenox (<i>E</i> -啶斑脒)	28.04	226	35, 261
26	flutolanil (氟担菌宁)	29.16	322	39
27	prothiofos (丙硫磷)	29.23	237	301
28	<i>pp'</i> -DDE (<i>pp'</i> -滴滴依)	29.59	35	37
29	<i>pp'</i> -DDD (<i>pp'</i> -滴滴滴)	31.76	35	37
30	edifenphos (敌瘟磷)	33.34	201	109, 233
31	propiconazole (丙环唑)	33.91	256	35, 218
32	iprodione (异菌脲)	36.14	301	329, 331
33	acetamiprid (吡虫啉)	36.26	96	97, 222
34	EPN (苯硫磷)	36.58	138	323, 154
35	phosalone (伏杀硫磷)	38.51	185	187
36	cyhalothrin-1 (氯氟氰菊酯-1)	39.41	241	205, 243
37	cyhalothrin-2 (氯氟氰菊酯-2)	40.00	241	205
38	fenarimol (氯苯嘧啶醇)	40.00	276	278

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R /min	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
39	acrinathrin (氟丙菊酯)	40.73	333	167
40	pyridaben (哒螨酮)	42.39	217	219
41	cyfluthrin-1 (氟氯菊酯-1)	44.31	207	171, 209
42	cyfluthrin-2 (氟氯菊酯-2)	44.67	207	171, 209
43	cyfluthrin-3 (氟氯菊酯-3)	44.93	207	171, 209
44	cyfluthrin-4 (氟氯菊酯-4)	45.10	207	171, 209
45	cypermethrin-1 (氯氰菊酯-1)	45.39	207	171
46	halfenprox (溴氰醚菊酯)	45.43	79	81
47	cypermethrin-2 (氯氰菊酯-2)	45.78	207	171
48	cypermethrin-3 A (氯氰菊酯-3 A)	46.04	207	171
49	flucythrinate-1 (氟氰戊菊酯-1)	46.22	243	199
50	flucythrinate-2 (氟氰戊菊酯-2)	46.99	243	199, 244
51	fenvalerate-1 (氰戊菊酯-1)	48.74	211	213, 167
52	fenvalerate-2 (氰戊菊酯-2)	49.65	211	213
53	fluvalinate-1 (氟胺氰菊酯-1)	49.65	294	258
54	fluvalinate-2 (氟胺氰菊酯-2)	49.97	294	296, 258
55	difenoconazole-1 (苯醚甲环唑-1)	50.26	310	126, 312
56	difenoconazole-2 (苯醚甲环唑-2)	50.54	348	312, 310
57	deltamethrin (溴氰菊酯)	51.74	79	297, 137
58	imibenconazole (酰胺唑)	55.09	285	287
59	tecnazene (四氯硝基苯)	17.90	215	231, 217
60	benfluralin (氟草胺)	18.94	335	305, 336
61	dicloran (氯硝胺)	19.78	206	208, 210
62	quintozene (五氯硝基苯)	20.65	249	251
63	cyanophos (杀螟腈)	20.65	134	141
64	propyzamide (戊炔草胺)	20.74	255	257
65	triallate (野麦畏)	21.57	160	161, 162
66	benoxacor (解草酮)	22.05	205	35, 148
67	propanil (敌稗)	22.52	217	35, 219
68	bromobutide (溴丁酰草胺)	22.64	79	81
69	chlorpyrifos-methyl (甲基毒死蜱)	22.92	141	212
70	vinclozolin (乙烯菌核利)	22.92	241	243
71	quinoclamine (灭藻醌)	24.36	207	209
72	triadimefon (三唑酮)	25.20	127	166
73	chlorthal-dimethyl (敌草索)	25.28	332	35
74	nitrothal-isopropyl (酞菌酯)	25.47	295	296
75	fthalide (四氯苯酞)	25.75	272	228
76	bromophos (溴磷松)	25.85	257	141
77	allethrin-1 2 (丙烯菊酯-1 2)	26.86	167	168
78	allethrin-3 A (丙烯菊酯-3 A)	27.05	167	168
79	methidathion (杀扑磷)	27.80	157	159
80	tetrachlorvinphos (杀虫畏)	28.26	242	406
81	alpha-endosulfan (α -硫丹)	28.35	125	126
82	imazamethabenzmethyl (甲基咪草酯)	28.64	256	257
83	isoprothiolane (稻瘟灵)	29.35	262	263
84	profenofos (丙溴磷)	29.35	267	79
85	tribufos (脱叶磷)	29.56	257	259
86	oxadiazon (恶草酮)	29.90	267	35, 42
87	flamprop-methyl (麦草伏-甲酯)	30.12	248	250
88	oxyfluorfen (乙氧氟草醚)	30.23	296	361
89	bupirimate (乙嘧酚磺酸酯)	30.40	208	124, 209
90	isoxathion (噁唑磷)	30.64	169	170, 145
91	beta-endosulfan (β -硫丹)	31.16	242	240, 336
92	ethion (乙硫磷)	32.07	185	187
93	fluacrypyrim (啞螨酯)	33.06	221	222

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	Pesticide	t_R /min	Quantitative ion (m/z)	Qualitative ion (m/z)
94	carfentrazone-ethyl (啉草酮)	33.47	375	288, 277
95	norflurazon (氟草敏)	33.64	267	268
96	trifloxystrobin (肟菌酯)	34.08	190	202, 174
97	diclofop-methyl (禾草灵)	34.76	217	219, 35
98	phosmet (亚胺硫磷)	36.33	161	207, 157
99	piperophos (派草磷)	36.88	213	215
100	tetradifon (三氯杀螨酮)	37.99	318	245, 320
101	pyrazophos (吡菌磷)	40.59	169	236, 373
102	flumioxazin (丙炔氟草胺)	48.94	354	355
103	flumiclorac-pentyl (氟亚胺草酯)	52.40	423	424, 425

2 结果与讨论

2.1 PTV 参数的优化

从 103 种化合物中选取有代表性的农药 18 种, 其中包括低沸点组分、高沸点组分和不同类型的农药, 同时考虑到出峰时间, 在不同的实验条件下比较其响应情况, 优化 PTV 参数。

2.1.1 PTV 初始温度

本试验所用仪器配备的 PTV 采用空气冷却降温, 所以起始温度只能在室温和低于溶剂沸点之间选择。保持初始炉温等其他参数不变, 只改变 PTV 的初始温度(分别为 35、40、45、50、55 °C)进行测定, 考察 PTV 初始温度对目标分析物响应值的影响, 结果如图 1。从图 1 可以看出, 多数组分的响应值在 45 °C 和 35 °C 时最高; 而当初始温度高于 50 °C

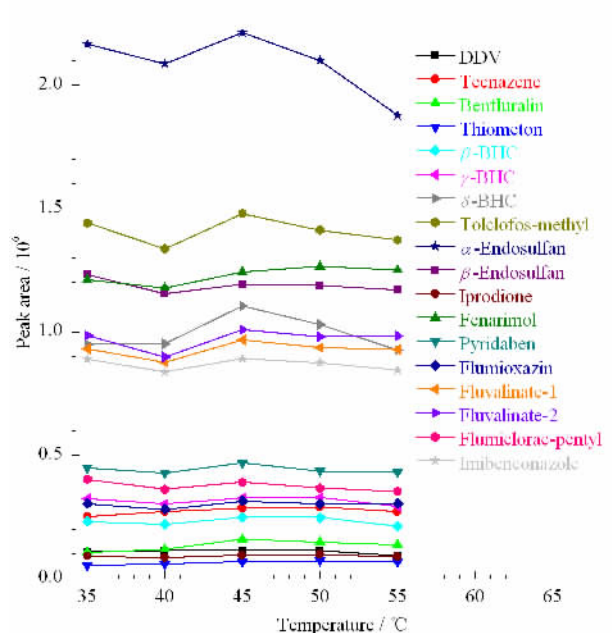


图 1 18 个目标化合物在不同 PTV 初始温度下的峰面积对比
Fig. 1 Comparison of peak areas of 18 target compounds at different PTV inlet temperatures

时, 峰面积则明显降低。考虑到在序列运行过程中, 进样口温度降低到 35 °C 时消耗的时间较长, 所以选择 45 °C 作为 PTV 的初始温度。

2.1.2 分流排空流量

PTV 的初始温度为 45 °C, 其他参数不变, 只改变分流排空流量(分别为 10、20、30、40、50、60、70、80 mL/min)进行测定, 考察分流排空流量对目标分析物响应值的影响。分流排空流量过小会使溶剂过多地进入色谱柱, 造成柱过载; 而过大又会造成样品的损失, 尤其是易挥发组分的损失。由图 2 可以看出, 多数化合物尤其是易挥发组分在分流排空流量为 10 或 20 mL/min 时, 响应值最高; 当分流排空流量为 30 mL/min 或高于 30 mL/min 时, 易挥发组分的响应值明显降低。为尽可能使溶剂吹扫干净且避免目标物随溶剂排出衬管, 选择 20 mL/min 作为最佳分流排空流量。

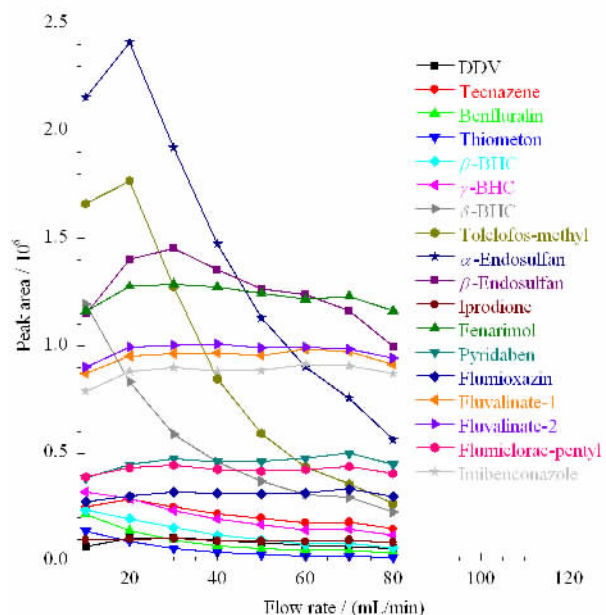


图 2 18 个目标化合物在不同分流排空流量下的峰面积对比
Fig. 2 Comparison of peak areas of 18 target compounds at different split vent flow rates

2.1.3 吹扫时间

维持 PTV 初始温度 45 °C, 分流排空流量 20 mL/min 和其他参数不变, 改变吹扫时间分别为 0.5、1、2、3、4 min, 考察吹扫时间对目标分析物响应值的影响。为使炉温与 PTV 程序升温相匹配, 初始炉温维持时间需要进行相应的延长: 当吹扫时间分别为 0.5 和 1 min 时, 初始炉温维持时间仍为 4 min; 当吹扫时间分别为 2、3、4 min 时, 初始炉温维持时间分别为 5、6、7 min, 同时质谱的 SIM 采集时间段也作相应的调整。从图 3 可以看出, 吹扫时间越短, 多数化合物尤其是易挥发组分的响应值越高。当吹扫时间不小于 1.5 min 时, 六六六、甲基立枯磷、 α -硫丹、氟草胺等易挥发组分容易被吹走, 其响应值明显降低, 而当吹扫时间为 0.5 min 时, 溶剂吹扫不充分, 溶剂峰明显变大。故本文最终选择 1 min 作为最佳的吹扫时间。

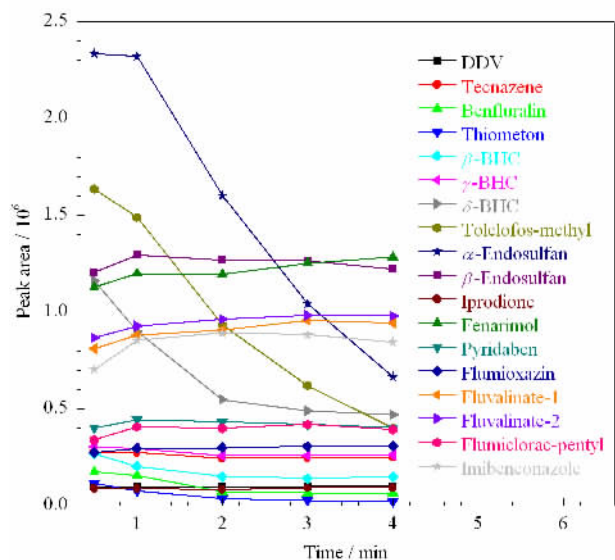


图 3 18 个目标化合物在不同溶剂吹扫时间下的峰面积对比
Fig. 3 Comparison of peak areas of 18 target compounds at different evaporation times

2.1.4 溶剂挥发温度

在 PTV 初始温度为 45 °C、分流排空流量为 20 mL/min、吹扫时间为 1 min、初始炉温维持时间为 4 min 条件下, 改变溶剂挥发温度 (Evap. Temp.) 分别为 50、60、70、80、90、100 °C 进行测定, 考察溶剂挥发温度对目标分析物响应值的影响。由图 4 可以看出, 随着溶剂挥发温度的升高, 低沸点组分的响应值变化较大, 当溶剂挥发温度等于或高于 70 °C, 六六六、甲基立枯磷、 α -硫丹和氟草胺等组分的响应值明显降低。为使大多数化合物得到较好的响应, 同时使溶剂快速、充分挥发, 最终选择 60 °C 作为溶剂挥发温度。

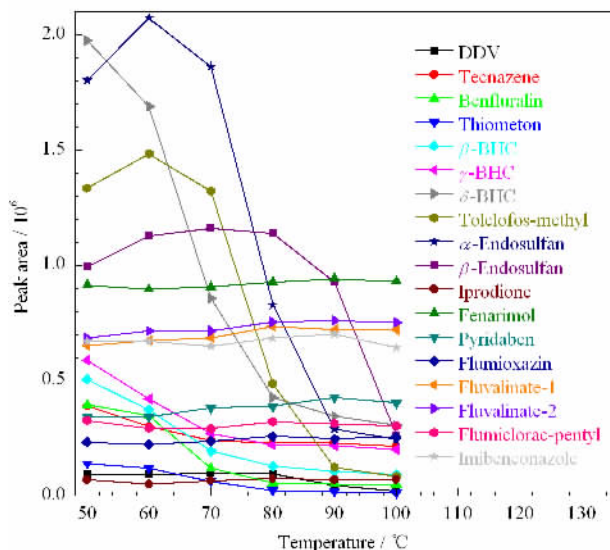


图 4 18 个目标化合物在不同溶剂挥发温度下的峰面积对比
Fig. 4 Comparison of peak areas of 18 target compounds at different evaporation temperatures

综上所述, 进样量为 10 μ L、PTV 初始温度为 45 °C、分流排空流量为 20 mL/min、吹扫时间 1 min、溶剂挥发温度 60 °C 是比较理想的 PTV 试验条件。同时炉温的程序与 PTV 程序匹配, 使全部组分进入柱头后柱箱再开始升温。

2.2 PTV-LVI 进样与 NCI 电离技术联用的优点

由于 PTV-LVI 进样在浓缩目标物的同时样品的基质成分也同时被浓缩, 如果采用 EI 方式电离, 则背景会显著增强, 不同程度地抵消 PTV-LVI 所提高的灵敏度; 而 NCI 对于含 =S、-Cl、-O-、-P=O、-OR 等电负性基团的物质有高灵敏度和高选择性, 对果蔬中的多数杂质没有响应, 避免了由于基质浓缩带来的干扰, 可充分发挥 PTV-LVI 的优越性。

PTV-LVI 可以省去样品浓缩步骤, 而 NCI 电离对样品净化的要求相对较低, 因此两种技术联用可以极大地简化样品处理过程。样品经 QuEChERS 方法处理^[17-19], 乙腈提取后加入适量的 C18 和 PSA 吸附剂进行分散型固相萃取净化, 即可满足检测要求, 省去了繁复的净化、浓缩过程, 既节约时间又降低成本, 同时由于目标物损失较少, 方法的回收率相对较高。

2.3 线性范围和检出限

取系列质量浓度的混合标准工作液并依次进样, 以峰面积为纵坐标, 以标准溶液的质量浓度 (μ g/L) 为横坐标制作校准曲线, 得到回归方程、相关系数及线性范围见表 2。从中可以看出, 不同农药的线性范围不尽相同, 但在测定的含量范围内均

具有良好的线性关系。从阴性的白菜、苹果基质添加目标农药水平为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 后得到的每种农药定量离子的提取离子色谱图(图略)中可以发现,103 种目标农药组分色谱峰的信噪比(S/N)均大于或远大于 3,因此 103 种农药的检出限均低于 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.4 回收率和精密度

用空白样品加标方法进行回收率和精密度实验。分别在白菜、苹果空白基质中添加相当于样品

中含有 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的混合标准溶液,每个加标水平平行分析 6 次。为消除基质效应,用基质匹配校准法进行定量,计算平均回收率和相对标准偏差(RSD)。在白菜中的加标实验结果见表 2。可以看出,当添加水平为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,103 种农药的回收率为 $58.5\% \sim 113.2\%$,RSD 为 $3.3\% \sim 14.5\%$ 。在苹果中的加标实验结果也基本在上述范围内。白菜中的添加回收实验谱图见图 5。

表 2 白菜中 103 种农药的加标回收率和相对标准偏差(RSD)($n=6$)
Table 2 Recoveries and RSDs of 103 pesticides spiked in a cabbage sample ($n=6$)

No.	Pesticide	Linear equation *	r^2	Linear range/ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
					Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
1	dichlorvos	$Y = -1089.18 + 780.298X$	0.9963	0.5 - 50	113.2	10.6	105.5	8.4
2	ethoprophos	$Y = -1438.81 + 1105.66X$	0.9951	0.5 - 50	87.1	11.6	99.4	10.0
3	cadusaphos	$Y = -1721.98 + 1009.02X$	0.9920	0.5 - 50	83.0	11.4	90.7	12.6
4	α -BHC	$Y = 14144.7 + 17642.9X$	0.9962	0.5 - 10	88.8	10.6	102.9	10.8
5	thiometon	$Y = -440.897 + 683.019X$	0.9957	0.5 - 20	80.5	9.4	108.7	7.3
6	dimethipin	$Y = -29424.2 + 37813.4X$	0.9985	0.5 - 200	106.9	8.3	112.7	9.3
7	β -BHC	$Y = -5488.52 + 43032.7X$	0.9977	0.5 - 20	84.3	11.7	105.1	11.5
8	γ -BHC	$Y = 9252.97 + 11676.2X$	0.9963	0.5 - 20	90.2	8.3	97.7	7.1
9	diazinon	$Y = -55.1295 + 247.049X$	0.9970	0.5 - 20	85.9	8.3	101.3	13.0
10	δ -BHC	$Y = -1280.9 + 34944X$	1.0000	0.5 - 20	94.9	10.2	102.2	10.5
11	tefluthrin	$Y = 42043.9 + 38297X$	0.9976	0.5 - 50	96.1	7.6	105.0	9.5
12	tolclofos-methyl	$Y = -2894.65 + 5456.7X$	0.9952	0.5 - 20	88.4	9.8	99.8	10.6
13	fenitrothion	$Y = -10947.9 + 2945.77X$	0.9962	0.5 - 200	73.1	13.9	82.9	12.4
14	malathion	$Y = -2766.51 + 1952.07X$	0.9962	0.5 - 50	75.4	9.6	102.3	13.2
15	(<i>Z</i>)-dimethylvinphos	$Y = -24912.2 + 15152.4X$	0.9948	0.5 - 50	76.6	11.0	98.6	9.8
16	chlorpyrifos	$Y = -12568.1 + 8757.22X$	0.9961	0.5 - 50	80.4	7.7	91.6	10.5
17	parathion	$Y = -40.4733 + 1963.11X$	0.9997	0.5 - 200	84.3	14.5	74.8	7.6
18	pendimethalin	$Y = -10325.2 + 2984.33X$	0.9963	0.5 - 200	83.6	8.4	68.3	10.2
19	(<i>Z</i>)-pyrifenox	$Y = -2655.28 + 2030.59X$	0.9956	0.5 - 50	66.4	8.3	89.9	8.6
20	(<i>Z</i>)-chlorfenvinphos	$Y = -29616.4 + 21028.9X$	0.9959	0.5 - 50	77.5	8.3	94.4	10.6
21	captan	$Y = -19834.5 + 5242.05X$	0.9960	0.5 - 200	104.0	9.6	95.5	8.0
22	phenthoate	$Y = -1127.04 + 3286.87X$	0.9964	0.5 - 10	64.0	11.6	90.6	10.4
23	quinalphos	$Y = -1132.07 + 317.122X$	0.9954	2 - 50	68.5	10.7	72.9	9.5
24	chinomethionat	$Y = -275778 + 204450X$	0.9965	0.5 - 200	58.5	11.0	71.7	10.7
25	(<i>E</i>)-pyrifenox	$Y = -3323.22 + 3815.56X$	0.9979	0.5 - 50	60.8	9.7	81.1	6.4
26	flutolanil	$Y = -171.352 + 30.7696X$	0.9961	0.5 - 200	86.2	11.8	83.7	8.7
27	prothiofos	$Y = -2070.36 + 4700.29X$	0.9964	0.5 - 20	82.3	5.6	90.9	9.6
28	<i>pp'</i> -DDE	$Y = 7127.52 + 6267.1X$	0.9957	0.5 - 50	96.4	6.8	77.9	13.9
29	<i>pp'</i> -DDD	$Y = -8181.28 + 1888.59X$	0.9960	0.5 - 200	93.6	10.2	83.3	11.9
30	edifenphos	$Y = -512.791 + 226.866X$	0.9963	0.5 - 50	78.8	11.9	82.5	8.8
31	propiconazole	$Y = -1232.09 + 942.996X$	0.9956	0.5 - 50	63.7	12.0	80.8	3.3
32	iprodione	$Y = -13.6541 + 186.523X$	0.9979	0.5 - 20	89.6	10.1	87.5	5.2
33	acetamiprid	$Y = -31729.7 + 23832.1X$	0.9971	0.5 - 50	83.6	9.4	84.2	9.0
34	EPN	$Y = -12378.9 + 5582.99X$	0.9986	0.5 - 200	93.5	8.6	73.8	9.2
35	phosalone	$Y = -66680.7 + 17631.7X$	0.9950	0.5 - 200	67.6	11.0	80.2	6.7
36	cyhalothrin-1	$Y = -26794.5 + 7115.06X$	0.9962	0.5 - 200	81.8	8.1	83.0	12.7
37	cyhalothrin-2	$Y = -11778.3 + 4269.71X$	0.9975	0.5 - 200	80.7	9.2	82.1	12.2
38	fenarimol	$Y = -877.96 + 14542.6X$	0.9997	0.5 - 200	65.1	11.0	74.8	6.3
39	acrinathirn	$Y = -9583.25 + 4012.72X$	0.9980	0.5 - 200	79.3	8.6	80.8	10.4
40	pyridaben	$Y = -13739.1 + 3254.61X$	0.9943	0.5 - 200	78.7	9.8	74.5	7.1
41	cyfluthrin-1	$Y = -3282.45 + 1220.85X$	0.9978	0.5 - 200	62.8	13.4	63.0	8.0
42	cyfluthrin-2	$Y = -4661.99 + 2030.75X$	0.9988	0.5 - 200	76.2	11.7	74.5	7.7
43	cyfluthrin-3	$Y = -1294.71 + 881.852X$	0.9994	0.5 - 200	77.5	10.6	74.3	8.0

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	Linear equation *	r^2	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	5 $\mu\text{g/kg}$		10 $\mu\text{g/kg}$	
					Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
44	cyfluthrin-4	$Y = -2070.32 + 749.682X$	0.9966	0.5 - 200	83.9	10.1	73.4	6.8
45	cypermethrin-1	$Y = -1796.72 + 664.923X$	0.9977	0.5 - 200	81.4	12.7	67.2	8.5
46	halfenprox	$Y = -1082.27 + 206.351X$	0.9962	0.5 - 200	85.5	11.5	66.8	10.2
47	cypermethrin-2	$Y = -5191.18 + 1713.12X$	0.9973	0.5 - 200	79.8	11.9	75.0	7.6
48	cypermethrin-3 β	$Y = -1581.95 + 624.83X$	0.9981	0.5 - 200	83.2	12.0	70.1	7.7
49	flucythrinate-1	$Y = -29358 + 9252.21X$	0.9970	0.5 - 200	79.1	11.4	81.6	12.8
50	flucythrinate-2	$Y = -18075.6 + 5660.35X$	0.9961	0.5 - 200	84.2	9.4	91.1	9.3
51	fenvalerate-1	$Y = -20510 + 5863.65X$	0.9956	0.5 - 200	77.6	9.3	83.0	11.6
52	fenvalerate-2	$Y = -8130.25 + 2504.32X$	0.9971	0.5 - 200	80.5	11.4	78.3	7.2
53	fluvalinate-1	$Y = -17604.7 + 8215.22X$	0.9980	0.5 - 200	85.9	7.6	80.5	10.8
54	fluvalinate-2	$Y = -16805.8 + 7838.09X$	0.9979	0.5 - 200	95.5	7.0	83.8	9.1
55	difenoconazole-1	$Y = 72.7963 + 100.892X$	0.9978	0.5 - 200	88.4	10.8	79.8	12.7
56	difenoconazole-2	$Y = 206.562 + 88.6219X$	0.9971	0.5 - 200	83.4	8.5	73.9	8.5
57	deltamethrin	$Y = -5894.14 + 1320.21X$	0.9960	0.5 - 200	89.9	11.6	86.0	11.1
58	imibenconazole	$Y = -6449.85 + 6937.8X$	0.9998	0.5 - 200	111.9	8.4	100.3	7.0
59	tecnazene	$Y = 764.015 + 27706X$	0.9989	0.5 - 5	72.9	9.1	80.2	9.8
60	benfluralin	$Y = 7517.99 + 8656.54X$	0.9951	0.5 - 50	70.0	8.2	83.2	11.3
61	dicloran	$Y = 17278.4 + 14446X$	0.9980	0.5 - 200	83.9	7.9	88.2	10.6
62	quintozene	$Y = 437.106 + 32403X$	0.9994	0.5 - 5	73.2	10.4	88.1	10.2
63	cyanophos	$Y = -220760 + 135767X$	0.9996	0.5 - 200	102.0	9.3	93.8	8.2
64	propyzamide	$Y = -18503.7 + 8018.71X$	0.9957	0.5 - 100	97.3	6.9	92.6	10.2
65	triallate	$Y = 187637 + 150813X$	0.9955	0.5 - 100	84.2	10.8	85.9	8.5
66	benoxacor	$Y = -2476.45 + 1083.79X$	0.9977	0.5 - 200	83.7	12.3	78.1	12.1
67	propanil	$Y = -10743.4 + 5334.77X$	0.9972	0.5 - 100	100.2	11.4	97.6	9.8
68	bromobutide	$Y = -1894.47 + 747.274X$	0.9951	0.5 - 100	85.1	7.5	82.8	12.3
69	chlorpyrifos-methyl	$Y = -51560.3 + 24195X$	0.9964	0.5 - 200	84.8	11.2	84.7	10.6
70	vinclozolin	$Y = 685436 + 418097X$	0.9960	0.5 - 50	93.9	9.9	91.8	8.1
71	quinoclamine	$Y = -93265.9 + 30248X$	0.9959	0.5 - 200	72.1	11.8	85.4	11.3
72	triadimefon	$Y = -23185.7 + 11790.7X$	0.9973	0.5 - 100	90.9	6.7	97.6	7.9
73	chlorthal-dimethyl	$Y = 157772 + 228684X$	0.9955	0.5 - 20	94.2	12.1	89.2	10.5
74	nitrothal-isopropyl	$Y = -4446.46 + 3870.78X$	0.9972	0.5 - 200	78.1	9.5	81.1	8.9
75	fthalide	$Y = 290379 + 224286X$	0.9978	0.5 - 50	91.3	12.1	90.1	9.7
76	bromophos	$Y = -162209 + 50539.6X$	0.9968	0.5 - 200	82.4	10.6	94.0	8.3
77	allethrin-1 β	$Y = -2663.63 + 2250.2X$	0.9960	0.5 - 100	86.1	9.8	88.5	10.5
78	allethrin-3 β	$Y = -56094.3 + 24659.2X$	0.9958	0.5 - 100	85.4	9.4	86.1	8.6
79	methidathion	$Y = -12533.3 + 6571.94X$	0.9959	0.5 - 100	71.1	7.3	81.4	10.2
80	tetrachlorvinphos	$Y = -36258.5 + 19134.7X$	0.9978	0.5 - 100	71.4	7.5	80.5	10.9
81	alpha-endosulfan	$Y = 10998 + 44437.7X$	0.9973	0.5 - 20	84.4	11.0	84.2	9.1
82	imazamethabenzmethyl	$Y = -16778.8 + 12695.2X$	0.9967	0.5 - 200	99.2	7.2	101.0	4.9
83	isoprothiolane	$Y = -20992.3 + 18768X$	0.9965	0.5 - 50	91.6	7.0	95.5	7.3
84	profenofos	$Y = -2210.33 + 1613.57X$	0.9955	0.5 - 50	72.6	11.7	81.4	10.1
85	tribufos	$Y = -27866 + 25358.1X$	0.9955	0.5 - 50	72.5	10.2	74.9	7.6
86	oxadiazon	$Y = -31685.4 + 13069.8X$	0.9992	0.5 - 200	84.0	7.3	92.1	7.9
87	flamprop-methyl	$Y = 154.814 + 3638.94X$	0.9953	0.5 - 10	91.0	8.0	92.6	6.7
88	oxyfluorfen	$Y = 1983.61 + 15813.9X$	0.9988	0.5 - 200	87.0	8.7	83.9	10.3
89	bupirimate	$Y = -7208.77 + 5507.91X$	0.9956	0.5 - 50	84.9	9.3	91.6	8.6
90	isoxathion	$Y = -3414.26 + 3309.76X$	0.9979	0.5 - 50	75.0	14.5	68.2	13.4
91	beta-endosulfan	$Y = 21154.3 + 14423.5X$	0.9953	0.5 - 200	91.4	11.3	98.4	8.7
92	ethion	$Y = -22319.2 + 17536.5X$	0.9957	0.5 - 50	78.5	10.8	76.9	13.2
93	fluacrypyrim	$Y = -43920.5 + 33299.5X$	0.9986	0.5 - 100	86.1	9.3	85.4	7.6
94	carfentrazone-ethyl	$Y = -3739.83 + 2257.53X$	0.9978	0.5 - 100	72.2	9.8	66.8	10.3
95	norflurazon	$Y = -94493.8 + 40984.4X$	0.9962	0.5 - 100	92.4	11.6	84.2	9.3
96	trifloxystrobin	$Y = -5911.29 + 6496.03X$	0.9995	0.5 - 100	70.1	7.4	74.6	9.6
97	diclofop-methyl	$Y = -230.739 + 1484.32X$	0.9972	0.5 - 20	81.7	12.1	79.2	11.4

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

No.	Pesticide	Linear equation *	r^2	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	5 $\mu\text{g/kg}$		10 $\mu\text{g/kg}$	
					Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
98	phosmet	$Y = -7356.27 + 33453.6X$	0.9995	0.5 - 200	75.9	14.5	80.9	12.4
99	piperophos	$Y = -807.119 + 1064.03X$	0.9998	0.5 - 100	73.8	8.7	73.5	13.2
100	tetradifon	$Y = 181340 + 154373X$	0.9970	0.5 - 50	88.7	9.7	82.8	7.1
101	pyrazophos	$Y = -1193.25 + 747.625X$	0.9984	0.5 - 100	75.0	8.3	76.8	12.2
102	flumioxazin	$Y = -8958.38 + 4008.13X$	0.9959	0.5 - 200	78.2	9.6	81.3	12.4
103	flumiclorac-pentyl	$Y = -8705.98 + 5193.77X$	0.9953	0.5 - 200	74.2	9.2	84.8	10.2

* Y : peak area ; X : mass concentration , $\mu\text{g/L}$.

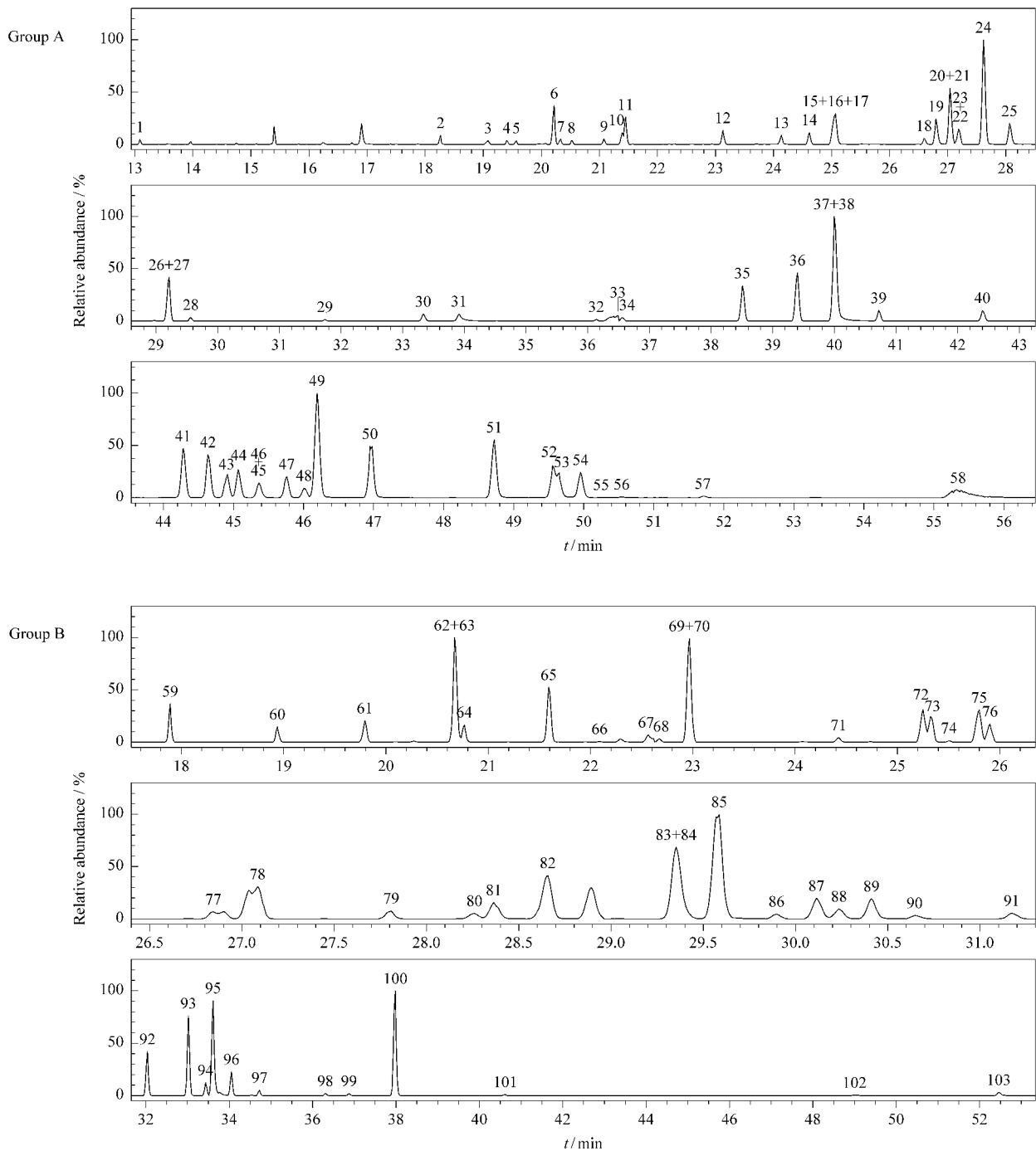


图 5 白菜中 103 种农药加标回收实验的 GC-NCI/MS 总离子流色谱图(添加水平为 10 $\mu\text{g/kg}$)

Fig. 5 Total ion current chromatograms of blank cabbage spiked with 103 pesticides at 10 $\mu\text{g/kg}$ by GC-NCI/MS
For peak identifications , see Table 1.

3 结论

实验结果表明,采用 QuEChERS 技术对样品进行快速处理、PTV 溶剂吹扫、LVI 进样和 GC-NCI/MS 方法检测白菜和苹果中上述 103 种农药的残留量,样品前处理简单,谱图背景干扰小,具有良好的准确度和精密度,方法的检出限明显降低,适于日常检测。

参考文献:

- [1] Yan H F, Huang Z Q, Zhang Y, et al. Chinese Journal of Chromatography(颜鸿飞,黄志强,张莹,等. 色谱), 2009, 27(3): 288
- [2] Zhao X M, Yu T Q, Zhu G Q, et al. Chinese Journal of Chromatography(赵晓萌,于同泉,朱高群,等. 色谱), 2005, 23(3): 328
- [3] Xu H, Lin A Q, Gu L, et al. Journal of Instrumental Analysis(许泓,林安清,古珑,等. 分析测试学报), 2004, 23(3): 34
- [4] Stan H J, Linkerhägner M. J Chromatogr A, 1996, 727 : 275
- [5] Li Y T, Whitaker J S, McCarty C L. J Liquid Chromatogr Related Technol, 2009, 32(11): 1644
- [6] Štajnbaher D, Zupančič-Kralj L. J Chromatogr A, 2008, 1190 : 316
- [7] Liu L, Feng X P, Liang J, et al. Chinese Journal of Health Laboratory Technology(刘玲,奉夏平,梁劲,等. 中国卫生检验杂志), 2005, 15(9): 1030
- [8] Wang J H, Zhang Y B, Chu X G, et al. Journal of Instrumental Analysis(王建华,张艺兵,储晓刚,等. 分析测试学报), 2006, 25(2): 29
- [9] Wang Y W, Zhang Q H, Jiang G B, et al. Chinese Journal of Chromatography(王亚韡,张庆华,江桂斌,等. 色谱), 2007, 25(1): 21
- [10] Huang H L, Zhang W J, Ding H Y. Journal of Instrumental Analysis(黄惠玲,张薇君,丁慧瑛. 分析测试学报), 2006, 25(4): 81
- [11] Hu B Z, Song W H, Xie L P, et al. Chinese Journal of Chromatography(胡贝贞,宋伟华,谢丽萍,等. 色谱), 2008, 26(5): 608
- [12] Lin Z G, Chen M Y, Zhang L L, et al. Journal of Instrumental Analysis(林竹光,陈美瑜,张莉莉,等. 分析测试学报), 2007, 26(3): 331
- [13] Li L, Xu X L, Ding G D, et al. Chinese Journal of Chromatography(李礼,许秀丽,丁罡斗,等. 色谱), 2007, 25(4): 573
- [14] Shen W J, Gui Q W, Yu K Y, et al. Chinese Journal of Chromatography(沈伟健,桂茜雯,余可垚,等. 色谱), 2009, 27(1): 91
- [15] Li F G, Quan X D. Chinese Journal of Analytical Chemistry(李锋格,全晓盾. 分析化学), 2005, 33(6): 838
- [16] Esteve-Turrillas F A, Aman C S, Pastor A, et al. Anal Chim Acta, 2004, 522 : 73
- [17] Lehotay S J, Maštovská K, Yun S J. J AOAC Int, 2005, 88(2): 630
- [18] Dong J, Pan Y X, Zhu L P, et al. Journal of Instrumental Analysis(董静,潘玉香,朱莉萍,等. 分析测试学报), 2008, 27(1): 66
- [19] Anastassiades M, Lehotay S J, Štajnbaher D, et al. J AOAC Int, 2003, 86(2): 412