

大体积复杂基质进样方式分析6种农药残留

GCMS-069

摘要：本文中采用Optic 3大体积复杂基质(LVI-DMI)进样口，联合AOC-5000自动进样器在GCMS-QP2010 Ultra上，考察以蓝莓为基质的6种农药残留分析的方法。此法中因样品前处理方法较为简易，故易于实现自动化高通量分析检测的目的。其方法相关性及回收率等结果经实验考察后令人满意。

关键词：LVI-DMI Optic 3 GCMS 联用技术 农药残留

农药残留检测中，对于样品的前处理非常重要。复杂而精细的前处理使我们能够在后期的检测中得到可信良好的结果。然而伴随样品检测量的不断上升，快速高通量的检测更加迎合市场的需要。为了缩短前处理时间和步骤，无疑对分析仪器的灵敏度和性能等方面又提出了更高的要求。为了应对更低的检出限和进样量之间的矛盾；样品带来的基质效应和缩短样品前处理时间的矛盾，以Optic 3为大体积进样口，联合AOC-5000自动进样器于GCMS-QP2010 Ultra分析农残，能很好的解决上述矛盾，并实现自动化下高通量农残检测的目的。经试验后数据可得出该分析方法检测灵敏度高，重现性良好。

实验部分

1.1 仪器

Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra气质仪
AOC 5000自动进样器(CTC PAL)
Shimadzu-GL Optic 3多功能进样系统

1.2 分析条件

1.2.1 Optic 3条件

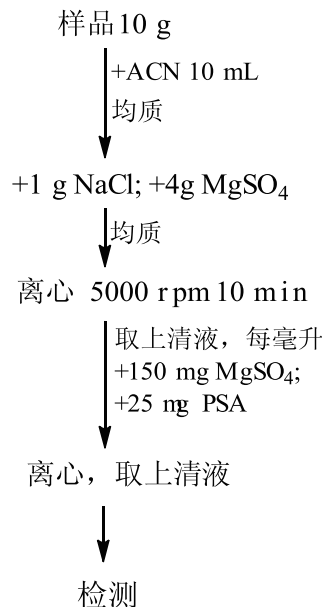
平衡时间：20 s
进样口温度程序：75°C 5°C/min 280°C
溶剂排放时间(Vent time)：4 min
切换时间(Transfer time)：3 min
柱流量：1.0 mL/min；排空分流比：100
分流比：50

1.2.2 GCMS-QP2010 Ultra条件

色谱柱：Rtx-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)
柱温程序：60°C(3 min) 20°C/min 180°C(1 min)
4°C/min 320°C(2 min)
载气：He，恒流
离子源温度：230°C
接口温度：280°C
采集方式：SIM
进样量：10 μL

1.3 样品前处理

样品粉碎混匀后按下步骤处理：



结果与讨论

2.1 农药组份的谱图

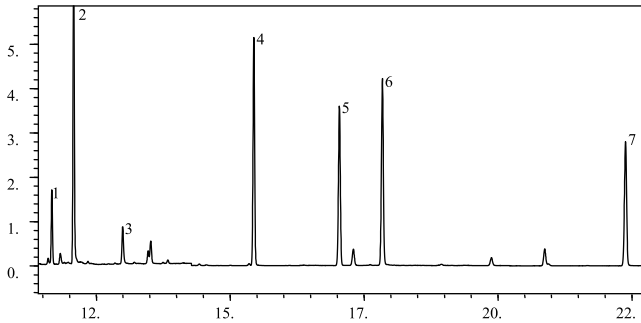


图1 农药标准溶液的TIC图 [1.甲拌磷 2.乐果 3.百菌清 4.马拉硫磷 5.环氧七氯(内标) 6.杀扑磷 7.p,p'-DDT]

2.2 线性范围及检出限

农药混合标液用甲醇配制成一标准储备液，依此标准储备液配制出系列浓度为0.01 $\mu\text{g/mL}$ ，0.05 $\mu\text{g/mL}$ ，0.1 $\mu\text{g/mL}$ ，0.5 $\mu\text{g/mL}$ ，1.0 $\mu\text{g/mL}$ 和5.0 $\mu\text{g/mL}$ 。以SIM方式采集($n=4$)，各组分保留时间和监测离子见表1，各组分标准曲线及线性相关系数如下所示。以三倍噪声计算检出限，检出限见表1。

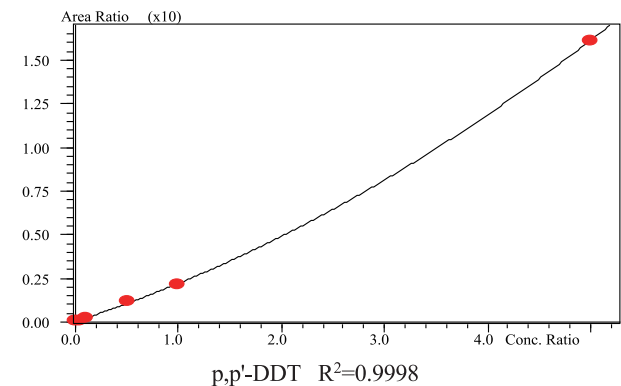
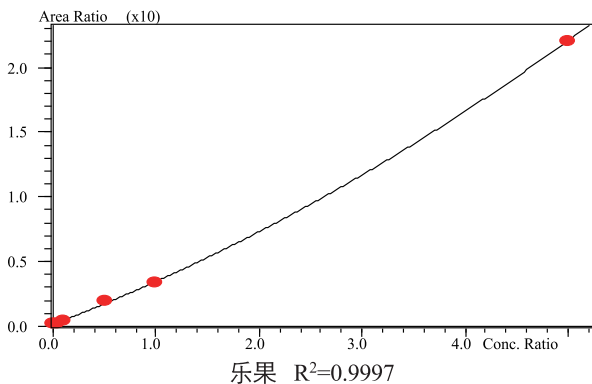
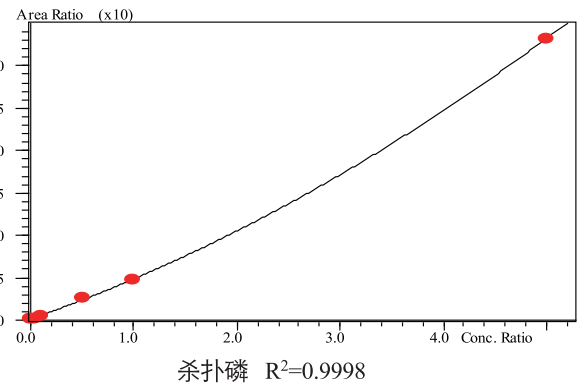
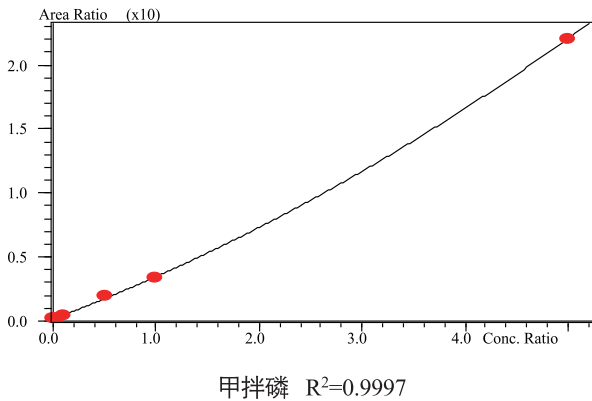
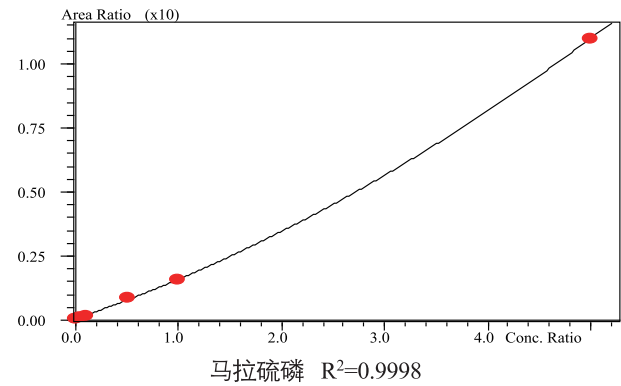
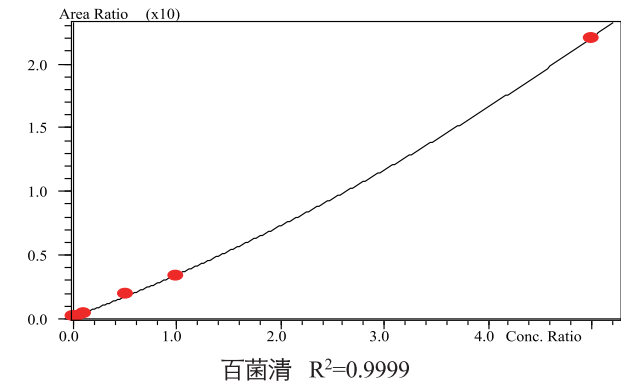


表1 农药组分保留时间、监测离子及检出限

农药名称	保留时间(min)	监测离子	检出限($\mu\text{g/mL}$)
1.甲拌磷	11.667	260.00, 121.00, 231.00	2.65
2.乐果	12.077	87.00, 93.00, 125.00	4.32
3.百菌清	12.990	266.00, 264.00, 268.00	2.67
4.马拉硫磷	15.440	173.00, 127.00, 125.00	0.54
5.杀扑磷	17.840	145.00, 93.00, 157.00	0.73
6.p,p'-DDT	22.380	235.00, 237.00, 165.00	0.51

2.3 方法重现性和回收率

分别取样品各6份, 加入农药标准溶液, 样品加标浓度为0.2 mg/kg, 按照前述方法处理样品后进行检测。方法重现性及加标回收率见表2。

表2 方法重现性及加标回收率

	甲拌磷	乐果	百菌清	马拉硫磷	杀扑磷	p,p'-DDT
1	0.23	0.20	0.24	0.22	0.23	0.20
2	0.25	0.22	0.24	0.20	0.22	0.24
3	0.28	0.15	0.19	0.23	0.21	0.19
4	0.28	0.17	0.28	0.23	0.21	0.23
5	0.28	0.21	0.27	0.26	0.17	0.24
6	0.24	0.17	0.19	0.24	0.21	0.23
RSD%	8.01%	11.66%	13.79%	7.35%	9.26%	8.97%
平均回收率	130.00%	93.16%	117.50%	115.00%	104.41%	110.22%

结论

使用Optic 3大体积复杂基质(LVI-DMI)进样口, 联合AOC-5000自动进样器在GCMS-2010 Ultra分析上述6种农药残留, 在大大缩短了前处理时间的同时, 有效避免了基质效应和系统污染, 重现性良好。基于大体积进样和自动溶剂排除的硬件优势, 检测灵敏度显著提升, 可轻易检出0.01 $\mu\text{g/mL}$ 以上的农药残留。此法适用于基质复杂, 易造成系统污染的样品, 且能在高通量下满足快速农残定量分析的要求。