

关键词

高通量加压流体萃取仪；气相色谱串联质谱；多农残

介绍

中国是世界上最早使用农药防治农作物有害生物的国家之一。作为国土9.6亿多公顷，耕地1亿多公顷的大国。由于幅员辽阔，地理环境和气候条件复杂，农作物品种繁多，病虫害发生频繁，给农业生产造成了严重威胁。人们以农药为武器，在与病虫害长期斗争的实践中，已积累了丰富的经验。但农药的大量使用也使害虫天敌受到摧残，使害虫的危害加大，从而使农业生产更增加了对农药的依赖，并由此而引起了一系列的农产品和食品安全问题。当前我国正在不断加强农药残留的监测工作，对农药残留检测灵敏度和效率的要求逐步提高，对快速检测分析新技术的开发也日益重视。

目前，对于农产品中农药的提取有比较多的方法，包括均质提取、振荡提取和超声提取等，但是面对大米、玉米等这类谷物，普通的提取方法其有机溶剂难以渗透到基质当中，所以提取效率较低。而加压流体萃取则通过加热和加压的方式，使得提取溶剂呈亚临界状态，该状态下溶剂的粘度和扩散系数趋于气体，而密度和溶解度趋于液体，这极大的促进了溶剂对有机溶剂的提取能力。为此，我们以 GB 23200.9-2016为基础，结合睿科的高通量加压流体萃取仪建立了一套快速、高效、准确的粮谷中多农残的检测方法。

1. 仪器、试剂以及耗材

1.1 仪器

Raykol Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪

Raykol HPFE 系列高通量加压流体萃取仪

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Raykol AP 200 全自动液体样品处理工作站

Agilent 8890+7000D 气相色谱串联质谱仪

1.2 耗材

C₁₈ 固相萃取柱 (RayCure C₁₈, 500 mg/6 mL), 货号: RC-204-16004

GCB/NH₂ 固相萃取柱 (RayCure GCB/NH₂, 500 mg/6 mL), 货号: RC-204-13822

1.3 试剂

乙腈 (CH₃CN, 色谱纯)

硅藻土 (SiO₂, 优级纯)

无水硫酸钠 (Na₂SO₄, 分析纯): 用前在 650°C 灼烧 4 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用

甲苯 (C₇H₈, 优级纯)

丙酮 (CH₃COCH₃, 分析纯)

二氯甲烷 (CH₂Cl₂, 色谱纯)

2. 标准曲线配制

睿科 Auto Prep 200 液体样品处理工作站可进行农药混合标准工作溶液的配制。将购买的 A 组和 B 组农药混标 (50 μg/mL) 通过工作站的有机配液模块进行配制: 首先将 A 组和 B 组混合标准储备液配制成 1 μg/mL 的 (A+B) 混合中间使用液, 再配制一条浓度分别为 10.0 μg/L, 20.0 μg/L, 50.0 μg/L, 100.0 μg/L、200.0 μg/L 的混合标准工作溶液。具体配制方法如图 1 所示。

空白基质溶液用睿科 Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪氮吹干后, 分别加入 1mL 上述混合标准工作溶液复溶, 过 0.22 μm 的微孔滤膜配制成系列基质混合标准工作溶液, 供气相色谱串联质谱仪测定。

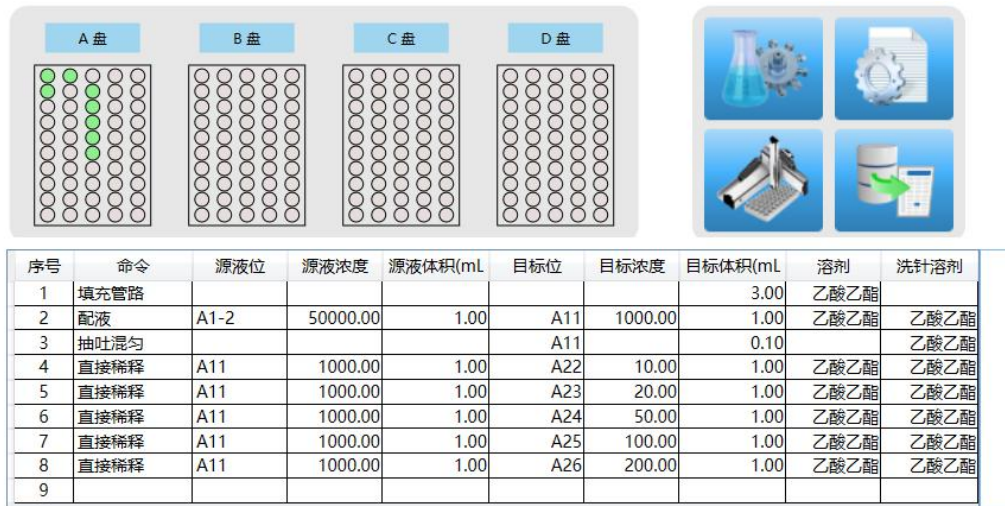


图-1 Auto Prep 200 的氯吡脞标准溶液配制方法

3. 样品前处理

3.1 提取

装入 1~2 cm 高的石英砂，将 10g 制备好的玉米样品和 5g 硅藻土混匀后，装入到萃取池中。→萃取程序为：以乙腈为萃取溶剂，在 10.34MPa，80℃下静态萃取 180s，循环萃取 2 次，设置吹扫时间和冲洗时间为 90s 和 60s。→装入石英砂，使得罐中样品的高度距离罐口有 0.5-1cm 的空间，并用毛刷充分清扫萃取罐口的样品，放入上虑片，移入到加热萃取池中。→萃取完成后收集萃取液，对含油量较小的样品取萃取液体积的二分之一（相当于 5g 试样量），对含油量较大的样品取萃取液体积的四分之一（相当于 2.5g 试样量），待净化。

3.2 第一次净化

将 C₁₈ 柱安装到 Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪上，上样前先用 10mL 乙腈活化柱子，将待净化的乙腈提取液转移到固相萃取柱上，最后用 10mL 乙腈洗脱 C₁₈ 小柱，收集上样液和洗脱。具体的固相萃取方法见图 2 所示。采用 Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪将上述收集液氮吹浓缩至约 1mL，待 GCB/NH₂ 复合柱净化。

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	清洗样品通道	C2H3N				2.8
2	活化	C2H3N	有机废液	5	10	2.6
3	上样		收集	5	40	10.3
4	清洗样品瓶	C2H3N	收集	30	5	2
5	洗脱	C2H3N	收集	3	10	3.9
6	气推		收集	20	10	1.3
7	结束					

图 2 Fotector Plus 粮谷中多农残的第一次固相萃取方法

3.3 第二次净化

将 GCB/NH₂ 复合柱安装到 Fotector Plus 上, 上样前先用 4ml 乙腈-甲苯 (3+1) 活化小柱, 弃去流出液。将上述浓缩液转移至小柱上, 用 6ml 乙腈-甲苯 (3+1) 分两次清洗样品管后也转移到小柱上, 最后用 25ml 乙腈-甲苯 (3+1) 洗涤复合柱, 将上述流出液收集。具体的固相萃取方法见图 3 所示。用 Auto EVA 80 全自动浓缩仪将上述收集液氮吹浓缩至约 0.5ml, 加入 2×5ml 乙酸乙酯进行溶剂置换, 最后使样液体积约为 1mL, 加入 20μL 内标溶液, 混匀, 用于气相色谱串联质谱测定。

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	活化	C2H3N+C7H8...	有机废液	5	5	1.4
2	上样		收集	2	2	1.4
3	清洗样品瓶	C2H3N+C7H8...	收集	60	3	2.3
4	清洗样品瓶	C2H3N+C7H8...	收集	60	3	5.1
5	洗脱	C2H3N+C7H8...	收集	2	25	13.4
6	气推		收集	60	10	1
7	结束					

图 3 Fotector Plus 粮谷中多农残的第一次固相萃取方法

4. 检测条件

4.1 气相色谱条件

进样量: 1 μL; 进样口温度: 280 °C;

进样模式: 不分流进样

分流出口吹扫流量: 60 mL/min, 0.75 min 分流出口打开;

隔垫吹扫流量: 3 mL/min;

载气节省模式: 20 mL/min, 等待时间 2 min;

载气: 氦气流速=1.0 mL/min 进样量: 1 μL。

升温程序: 初温 40 °C 保持 1 min, 以 40 °C/min 升温到 120 °C 后以 5 °C/min 升温到 240 °C, 再以 12 °C/min 升到 300 °C, 保持 6 min。

4.2 质谱条件

离子源温度: 230 °C;

质量分析器温度: 150 °C;

辅助加热: 280 °C;

采集方式：动态多反应监测模式（dMRM）；

电子倍增器电压：相对电压 200V，总电压 1671V。

序号	农药中文名	农药英文名	定量离子对	碰撞电压 (V)	定性离子对	碰撞电压 (V)
内标	环氧七氯 B	Heptachlor-epoxide B	352.8 - 262.9	15	354.8 - 264.9	15
1	2,4'-滴滴滴	o,p'-DDD	235.0 - 165.2	20	237.0 - 165.2	20
2	2,4'-滴滴涕	o,p'-DDT	235.0 - 165.2	20	237.0 - 165.2	20
3	2,4'-滴滴伊	o,p'-DDE	246.0 - 176.2	30	248.0 - 176.2	30
4	4,4'-滴滴滴	p,p'-DDD	234.9 - 165.1	20	236.9 - 165.2	20
5	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDT	235.0 - 165.2	20	237.0 - 165.2	20
6	4,4'-滴滴伊	p,p'-DDE	246.1 - 176.2	30	315.8 - 246.0	15
7	α-硫丹	alpha-Endosulfan	194.9 - 159	5	194.9 - 125.0	20
8	α-六六六	alpha-BHC	218.9 - 183.0	5	216.9 - 181.0	5
9	β-硫丹	beta-Endosulfan	206.9 - 172	15	194.9 - 124.9	25
10	β-六六六	beta-BHC	181.0 - 145.0	15	216.9 - 181.0	5
11	阿特拉通	Atraton	211.0 - 169.1	5	169.0 - 154.1	5
12	艾氏剂	Aldrin	262.9 - 192.9	35	254.9 - 220.0	20
13	安硫磷	Formothion	170.0 - 93.0	5	197.9 - 92.9	10
14	胺菊酯-1	Tetramethrin-1	164.0 - 107.1	10	164.0 - 77.1	25
15	胺菊酯-2	Tetramethrin-2	164.0 - 107.1	10	164.0 - 77.1	25
16	倍硫磷	Fenthion	278.0 - 109.0	15	278.0 - 169.0	15
17	倍硫磷砒	Fenthion sulfone	309.9 - 105.0	10	135.9 - 92.0	10
18	倍硫磷亚砒	Fenthion sulfoxide	278.0 - 109.0	15	278.0 - 169.0	15
19	苯草醚	Aclonifen	212.1 - 182.2	10	264.1 - 194.2	15
20	苯硫磷	EPN	169.0 - 141.1	5	169.0 - 77.1	25
21	苯硫威	Fenothiocarb	160.1 - 72.1	10	72.0 - 56.0	10
22	苯醚甲环唑	Difenoconazole	322.8 - 264.8	15	264.9 - 202.0	20
23	苯噻酰草胺	Mefenacet	192.0 - 136.1	15	192.0 - 109.1	30
24	苯霜灵	Benalaxyl	148.0 - 77.0	35	148.0 - 105.1	20

25	吡丙醚	Pyriproxyfen	136.1 - 96.0	15	136.1 - 78.1	20
26	吡氟禾草灵	Fluazifop-butyl	281.9 - 91.0	20	281.9 - 238.0	20
27	吡菌磷	Pyrazophos	221.0 - 193.1	10	232.0 - 204.1	10
28	吡螨胺	Tebufenpyrad	275.9 - 171.1	10	332.9 - 171.0	15
29	丙草胺	Pretilachlor	162.1 - 132.2	20	262.0 - 202.0	5
30	丙环唑	Propiconazole	172.9 - 145.0	15	172.9 - 74.0	45
31	丙硫磷	Prothiofos	266.9 - 239.0	5	308.9 - 238.9	15
32	丙溴磷	Profenofos	207.9 - 63.0	30	338.8 - 268.7	15
33	虫螨磷-1	Chlorthiophos-1	324.8 - 268.9	10	296.8 - 268.9	5
34	虫螨磷-2	Chlorthiophos-2	324.8 - 268.9	10	296.8 - 268.9	5
35	虫螨畏	Methacrifos	207.9 - 180.1	5	207.9 - 93.0	10
36	虫线磷	Thionazin	143.0 - 79.0	10	175.0 - 79.0	10
37	除草醚	Nitrofen	202.0 - 139.1	20	282.9 - 253.0	10
38	除线磷	Dichlofenthion	278.9 - 222.9	15	222.9 - 204.9	15
39	哒螨灵	Pyridaben	147.2 - 117.1	20	147.2 - 132.2	10
40	哒嗪硫磷	Pyridaphenthion	340.0 - 199.0	5	204.0 - 203.1	5
41	稻瘟灵	Isoprothiolane	162.1 - 85.0	20	162.1 - 134.0	5
42	狄氏剂	Dieldrin	262.9 - 193.0	35	277.0 - 241.0	5
43	敌稗	Propanil	161.0 - 99.0	30	161.0 - 90.0	25
44	敌草胺	Napropamide	128.0 - 72.1	5	128.0 - 100.1	10
45	敌草净	Desmetryn	213.0 - 58.1	10	213.0 - 171.2	5
46	敌噁磷	Dioxathion	271.0 - 96.9	30	152.9 - 96.9	10
47	敌瘟磷	Edifenphos	172.9 - 109.0	5	201.0 - 109.0	10
48	地胺磷	Mephosfolan	196.0 - 139.9	15	168.0 - 139.9	5
49	地虫硫磷	Fonofos	136.9 - 109.0	5	245.9 - 137.0	5
50	丁草胺	Butachlor	188.1 - 160.2	10	236.9 - 160.2	5
51	丁基嘧啶磷	Tebupirimfos	233.9 - 110.1	15	260.8 - 137.2	15
52	啶酰菌胺	Boscalid	140.0 - 112.0	10	140.0 - 76.0	25
53	毒虫畏	Chlorfenvinphos	266.9 - 159.1	15	322.8 - 266.8	10

54	毒壤磷	Trichloronat	296.8 - 268.9	10	298.8 - 270.9	10
55	毒死蜱	Chlorpyrifos	196.9 - 169.0	15	198.9 - 171.0	15
56	对硫磷	Parathion	290.9 - 109.0	10	138.9 - 109.0	5
57	对氧磷	Paraoxon	148.9 - 119.0	5	108.9 - 91.0	5
58	噁草酮	Oxadiazon	174.9 - 112.0	15	174.9 - 76.0	35
59	噁霜灵	Oxadixyl	163.0 - 132.1	5	163.0 - 117.1	25
60	噁唑啉	Isoxathion	177.1 - 130.0	10	177.1 - 116.1	15
61	二苯胺	Diphenylamine	169.0 - 168.2	15	168.0 - 167.2	15
62	二甲戊灵	Pendimethalin	251.8 - 162.2	10	251.8 - 161.1	15
63	二嗪磷	Diazinon	137.1 - 84.0	10	137.1 - 54.0	20
64	丰索磷	Fensulfothion	291.8 - 156.0	15	291.8 - 108.8	15
65	伏杀硫磷	Phosalone	182.0 - 111.0	15	182.0 - 102.1	15
66	氟胺氰菊酯	Fluvalinate	250.0 - 55.0	20	250.0 - 200.0	20
67	氟丙菊酯	Acrinathrin	288.9 - 92.8	10	207.8 - 181.1	10
68	氟虫腈	Fipronil	366.8 - 212.8	25	368.8 - 214.8	25
69	氟环唑	Epoxiconazole	192.0 - 138.1	10	192.0 - 111.0	25
70	氟喹唑	Fluquinconazole	340.0 - 298.0	15	108.0 - 57.0	15
71	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	226.0 - 206.0	15	198.9 - 170.1	25
72	高效氯氟氰菊酯	lambda-Cyhalothrin	197.0 - 141.0	10	197.0 - 161.0	5
73	禾草丹	Thiobencarb	100.0 - 72.0	5	124.9 - 89.0	15
74	禾草敌	Molinate	126.2 - 55.1	10	126.2 - 83.1	5
75	禾草灵	Diclofop-methyl	253.0 - 162.1	15	339.9 - 252.9	10
76	环丙氟灵	Profluralin	317.9 - 199.0	15	317.9 - 54.8	10
77	环丙唑醇	Cyproconazole	139.0 - 111.0	15	222.0 - 125.1	15
78	环草敌	Cycloate	154.1 - 83.1	5	154.1 - 72.1	5
79	环氟菌胺	Cyflufenamid	118.1 - 90.0	10	118.1 - 89.0	25
80	环嗪酮	Hexazinone	171.0 - 71.1	10	171.0 - 85.1	10
81	己唑醇	Hexaconazole	231.0 - 175.0	10	256.0 - 82.1	10

82	甲胺磷	Methamidophos	141.0 - 95.0	5	141.0 - 79.0	15
83	甲拌磷	Phorate	260.0 - 75.0	5	230.9 - 128.9	25
84	甲拌磷砒	Phorate sulfone	153.0 - 97.0	10	124.9 - 96.9	5
85	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	96.9 - 64.9	20	199.0 - 142.9	10
86	甲草胺	Alachlor	188.1 - 160.2	10	160.0 - 132.1	10
87	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	285.9 - 92.9	20	287.9 - 92.9	20
88	甲基对硫磷	Parathion-methyl	262.9 - 109.0	10	232.9 - 109.0	10
89	甲基对氧磷	Paraoxon-methyl	229.9 - 106.1	15	229.9 - 136.1	5
90	甲基立枯磷	Tolclofos-methyl	265.0 - 250.0	15	265.0 - 93.0	25
91	甲基嘧啶磷	Pirimiphos-methyl	290.0 - 125.0	20	232.9 - 151.0	5
92	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	199.0 - 121.0	10	241.1 - 199.1	10
93	甲氰菊酯	Fenpropathrin	207.9 - 181.0	5	264.9 - 210.0	10
94	甲霜灵	Metalaxyl	234.0 - 146.1	20	220.0 - 192.1	5
95	甲羧除草醚	Bifenox	340.9 - 309.9	10	189.1 - 126.0	20
96	腈菌唑	Myclobutanil	179.0 - 125.1	10	179.0 - 90.0	30
97	久效磷	Monocrotophos	127.1 - 109.0	10	127.1 - 95.0	15
98	抗蚜威	Pirimicarb	238.0 - 166.2	10	166.0 - 55.1	20
99	克百威	Carbofuran	164.2 - 149.1	10	164.2 - 131.1	15
100	喹硫磷	Quinalphos	146.0 - 118.0	10	146.0 - 91.0	30
101	喹氧灵	Quinoxifen	237.0 - 208.1	30	271.9 - 237.1	10
102	乐果	Dimethoate	86.9 - 46.0	15	142.9 - 111.0	10
103	联苯菊酯	Bifenthrin	181.2 - 165.2	25	181.2 - 166.2	10
104	磷胺	Phosphamidon	127.0 - 109.0	10	127.0 - 95.0	15
105	硫环磷	Phosfolan	196.0 - 140.0	10	168.0 - 140.0	5
106	六氯苯	Hexachlorobenzene	283.8 - 213.9	30	283.8 - 248.8	15
107	绿谷隆	Monolinuron	214.0 - 61.0	10	126.0 - 99.0	15
108	氯苯胺灵	Chlorpropham	153.0 - 90.0	25	153.0 - 125.1	10
109	氯苯甲醚	Chloroneb	191.0 - 113.0	15	191.0 - 141.0	10
110	氯苯嘧啶醇	Fenarimol	219.0 - 107.1	10	251.0 - 139.1	10

111	氯氰菊酯	Cypermethrin	163.0 - 91.0	10	163.0 - 127.0	5
112	氯硝胺	Dicloran	206.1 - 176.0	10	160.1 - 124.1	10
113	氯唑磷	Isazofos	161.0 - 119.1	5	161.0 - 146.0	5
114	马拉硫磷	Malathion	126.9 - 99.0	5	172.9 - 99.0	15
115	咪唑菌酮	Fenamidone	238.0 - 237.2	10	268.0 - 180.2	20
116	醚菌酯	Kresoxim-methyl	116.0 - 89.0	15	116.0 - 63.0	30
117	嘧啶磷	Pirimiphos-ethyl	318.1 - 166.1	10	318.1 - 182.0	10
118	嘧菌胺	Mepanipyrim	223.2 - 222.2	10	222.2 - 207.2	15
119	嘧菌环胺	Cyprodinil	225.2 - 224.3	10	224.2 - 208.2	20
120	嘧霉胺	Pyrimethanil	198.0 - 183.1	15	198.0 - 118.0	35
121	灭线磷	Ethoprophos	157.9 - 97.0	15	157.9 - 114.0	5
122	哌草磷	Piperophos	320.0 - 122.0	10	140.0 - 98.1	10
123	皮蝇磷	Ronnel	285.0 - 269.9	15	286.9 - 272.0	15
124	扑草净	Prometryn	226.0 - 184.2	10	199.0 - 184.1	5
125	扑灭津	Propazine	214.2 - 172.2	10	229.1 - 58.1	10
126	噻草酮	Metribuzin	198.0 - 82.0	15	198.0 - 55.0	30
127	氰戊菊酯-1	Fenvalerate-1	167.0 - 125.1	5	224.9 - 119.0	15
128	氰戊菊酯-2	Fenvalerate-2	167.0 - 125.1	5	224.9 - 119.0	15
129	炔苯酰草胺	Pronamide	173.0 - 145.0	15	175.0 - 147.0	15
130	噻唑磷	Fosthiazate	195.0 - 103.0	5	195.0 - 60.0	20
131	三硫磷	Carbophenothion	153.0 - 96.9	10	199.0 - 143.0	10
132	三氯杀螨砜	Tetradifon	226.9 - 199.0	15	158.9 - 131.0	10
133	三唑醇	Triadimenol	168.0 - 70.0	10	128.0 - 65.0	25
134	三唑磷	Triazophos	161.2 - 134.2	5	161.2 - 106.1	10
135	三唑酮	Triadimefon	208.0 - 181.1	5	208.0 - 111.0	20
136	杀虫畏	Tetrachlorvinphose	328.9 - 109.0	15	330.9 - 109.0	15
137	杀螨酯	Chlorfenson	175.0 - 111.0	10	111.0 - 75.0	15
138	杀螟硫磷	Fenitrothion	277.0 - 260.0	5	277.0 - 109.0	20
139	杀扑磷	Methidathion	144.9 - 85.0	5	144.9 - 58.1	15

140	莎稗磷	Anilofos	225.9 - 184.0	5	225.9 - 157.0	10
141	水胺硫磷	Isocarbophos	135.9 - 108.0	15	135.9 - 69.0	30
142	四氟醚唑	Tetraconazole	336.0 - 217.9	20	336.0 - 203.8	30
143	四氯硝基苯	Tecnazene	260.9 - 203.0	10	214.9 - 179.0	10
144	速灭磷	Mevinphos	127.0 - 109.0	10	127.0 - 95.0	15
145	特丁津	Terbuthylazine	228.9 - 173.1	5	172.9 - 172.0	5
146	特丁净	Terbutryn	185.0 - 170.1	5	241.1 - 170.2	15
147	特丁硫磷	Terbufos	230.9 - 175.0	10	230.9 - 129.0	20
148	脱叶磷	DEF	202.0 - 147.0	5	169.0 - 57.1	5
149	肟菌酯	Trifloxystrobin	116.0 - 89.0	15	131.0 - 89.0	30
150	五氯苯胺	Pentachloroaniline	262.8 - 192.0	20	264.9 - 194.0	20
151	五氯硝基苯	Pentachloronitrobenzene	295.0 - 237.0	20	236.9 - 142.9	30
152	戊菌唑	Penconazole	248.0 - 157.1	25	248.0 - 192.1	15
153	戊唑醇	Tebuconazole	250.0 - 125.0	20	250.0 - 153.0	10
154	西玛津	Simazine	201.1 - 173.1	5	201.1 - 186.2	5
155	烯丙菊酯	Allethrin	123.0 - 81.0	10	107.0 - 91.0	10
156	烯虫酯	Methoprene	153.0 - 111.1	5	111.1 - 55.0	15
157	烯唑醇	Diniconazole	267.9 - 232.1	10	269.9 - 232.0	10
158	溴苯磷	Leptophos	171.0 - 77.1	15	154.9 - 77.1	15
159	溴苯烯磷	Bromfenvinfos	266.9 - 159.1	15	268.9 - 161.1	15
160	溴硫磷	Bromophos	330.8 - 315.8	15	328.8 - 313.8	15
161	溴螨酯	Bromopropylate	185.0 - 157.0	15	183.0 - 155.0	15
162	氧异柳磷	Isofenphos oxon	229.0 - 200.9	10	229.0 - 121.0	25
163	野麦畏	Triallate	268.0 - 184.1	20	142.9 - 83.0	15
164	乙草胺	Acetochlor	222.9 - 132.2	20	222.9 - 147.2	5
165	乙丁氟灵	Benfluralin	292.0 - 264.0	5	292.0 - 206.0	10
166	乙丁烯氟灵	Ethalfuralin	275.9 - 202.1	15	315.9 - 275.9	10
167	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	358.7 - 302.8	15	302.8 - 284.7	15

168	乙硫磷	Ethion	230.9 - 129.0	20	230.9 - 175.0	10
169	乙螨唑	Etoxazole	141.0 - 113.0	15	141.0 - 63.1	30
170	乙嘧酚磺酸酯	Bupirimate	272.9 - 193.1	5	272.9 - 108.0	15
171	乙嘧硫磷	Etrimfos	181.0 - 153.1	5	168.0 - 153.1	5
172	乙烯菌核利	Vinclozolin	187.0 - 124.0	20	197.9 - 145.0	15
173	乙酰甲胺磷	Acephate	136.0 - 94.0	10	136.0 - 42.0	5
174	异丙甲草胺	Metolachlor	238.0 - 162.2	10	162.2 - 133.2	15
175	异丙净	Dipropetryn	255.1 - 222.1	10	255.1 - 180.1	20
176	异稻瘟净	Iprobenfos	203.9 - 91.0	5	121.9 - 121.0	15
177	异狄氏剂	Endrin	262.8 - 193.0	35	244.8 - 173.0	30
178	异噁草酮	Clomazone	125.0 - 89.0	15	204.1 - 107.1	20
179	异菌脲	Iprodione	187.0 - 124.0	25	243.9 - 187.0	5
180	异柳磷	Isofenphos	212.9 - 121.1	10	212.9 - 185.1	5
181	益棉磷	Azinphos-ethyl	132.0 - 77.1	15	160.0 - 77.1	20
182	莠灭净	Ametryn	227.0 - 58.1	10	227.0 - 170.1	10
183	莠去津	Atrazine	214.9 - 58.1	10	214.9 - 200.2	5
184	增效醚	Piperonyl butoxide	176.1 - 103.1	25	176.1 - 131.1	15
185	治螟磷	Sulfotep	201.8 - 145.9	10	237.8 - 145.9	10
186	仲丁威	Fenobucarb	121.0 - 77.0	20	121.0 - 103.1	15

表 1 186 种农药及其代谢物和内标化合物的保留时间、定量离子对、定性离子对

5. 结果与讨论

为了验证该方法的回收率，本实验向样品(10g)中加入上述标准品(200 μ L, 1 mg/L)进行回收验证(n=3)。数据如表 2 所示：其中 90%以上的化合物回收率超过 80%，RSD 值控制在 15% 以内。说明该方法能够很好地运用于粮谷中多农残的检测。

检测项目	保留时间 (min)	回收率 (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
		样品 1	样品 2	样品 3		
甲胺磷	10.33	62.92	60.36	57.71	60.33	2.61
速灭磷	12.69	59.48	67.51	63.77	63.58	4.02
虫螨畏	13.00	90.35	98.35	99.69	96.13	5.05
氯苯甲醚	13.09	66.33	67.42	61.01	64.92	3.43

禾草敌	13.39	75.10	65.12	69.19	69.80	5.02
四氯硝基苯	14.63	67.93	60.47	62.55	63.65	3.85
环草敌	14.97	57.51	67.28	68.17	64.32	5.91
六氯苯	15.50	53.61	62.65	64.71	60.32	5.90
虫线磷	15.72	61.47	71.85	71.28	68.20	5.84
灭线磷	16.06	71.91	79.01	78.12	76.35	3.87
二苯胺	16.22	66.45	72.06	73.99	70.83	3.91
乙丁烯氟灵	16.47	71.10	81.26	78.88	77.08	5.31
仲丁威	16.50	78.65	85.32	85.47	83.15	3.89
乙丁氟灵	16.90	70.33	81.87	83.01	78.40	7.01
甲拌磷	17.14	70.91	83.30	87.74	80.65	8.72
治螟磷	17.21	64.22	76.15	77.23	72.53	7.22
氯苯胺灵	17.46	84.43	89.76	86.48	86.89	2.69
alpha-666	17.70	66.92	76.96	74.35	72.74	5.21
五氯硝基苯	17.80	65.37	71.70	74.13	70.40	4.52
阿特拉通	18.59	97.47	98.24	95.57	97.09	1.38
特丁硫磷	18.62	71.50	78.77	79.76	76.68	4.51
二嗪磷	18.67	84.37	88.92	86.83	86.71	2.28
野麦畏	18.79	77.44	83.91	83.51	81.62	3.63
异噁草酮	18.82	76.15	81.94	86.79	81.63	5.33
环丙氟灵	18.98	81.88	89.62	86.11	85.87	3.87
地虫硫磷	19.07	72.05	78.71	78.79	76.52	3.87
嘧霉胺	19.09	95.81	96.55	94.49	95.62	1.04
丁基嘧啶磷	19.20	83.44	88.54	86.44	86.14	2.57
乙嘧硫磷	19.37	66.97	67.79	74.03	69.60	3.86
敌噁磷	19.40	95.41	102.21	95.54	97.72	3.89
扑灭津	19.60	99.55	100.43	94.86	98.28	2.99
克百威	19.62	90.40	95.11	91.62	92.37	2.44
莠去津	19.73	99.58	101.61	96.99	99.39	2.32
氯硝胺	19.80	80.23	83.96	84.08	82.76	2.19
绿谷隆	19.81	81.86	84.11	79.65	81.87	2.23
西玛津	19.84	102.11	103.30	97.63	101.01	2.99
特丁津	20.00	93.83	98.55	92.86	95.08	3.04
异稻瘟净	20.41	91.39	94.70	91.41	92.50	1.91
氯唑磷	20.45	115.70	117.81	102.97	112.16	8.03
五氯苯胺	20.48	86.26	91.58	87.15	88.33	2.85
炔苯酰草胺	20.50	86.54	72.40	87.97	82.30	8.60
除线磷	20.51	84.04	87.31	86.43	85.92	1.69
久效磷	20.58	100.33	99.19	91.21	96.91	4.97
抗蚜威	20.60	103.11	105.70	100.19	103.00	2.76
乐果	20.98	88.57	89.84	89.96	89.46	0.77
甲基毒死蜱	20.98	83.97	88.32	85.23	85.84	2.24

艾氏剂	21.22	78.40	84.10	80.21	80.90	2.91
乙草胺	21.45	85.34	90.88	87.15	87.79	2.83
皮蝇磷	21.47	86.88	89.99	87.15	88.01	1.72
敌草净	21.55	100.68	100.14	92.47	97.76	4.60
甲基立枯磷	21.62	86.25	90.71	87.11	88.02	2.36
甲草胺	21.83	91.39	94.44	90.79	92.21	1.95
扑草净	22.01	101.08	100.22	94.73	98.68	3.44
甲基对氧磷	22.01	90.12	86.61	86.31	87.68	2.12
甲基嘧啶磷	22.01	92.59	93.56	90.01	92.05	1.83
莠灭净	22.16	102.04	98.54	94.99	98.52	3.53
乙烯菌核利	22.29	90.19	89.39	84.57	88.05	3.04
beta-666	22.42	95.19	95.62	92.74	94.52	1.55
特丁净	22.51	96.83	96.88	91.80	95.17	2.92
毒死蜱	22.52	89.50	92.42	88.55	90.16	2.02
甲霜灵	22.55	98.76	98.01	92.20	96.32	3.59
嗟草酮	22.59	93.14	94.28	90.17	92.53	2.12
禾草丹	22.66	90.59	92.36	91.29	91.41	0.89
毒壤膦	22.84	93.68	94.11	90.37	92.72	2.05
甲基对硫磷	22.84	95.08	97.93	82.47	91.83	8.23
磷胺	22.84	92.32	93.08	84.40	89.94	4.81
异丙净	22.88	100.79	101.51	92.94	98.41	4.75
安硫磷	23.01	87.60	90.74	88.64	88.99	1.60
异丙甲草胺	23.18	94.02	92.97	91.25	92.74	1.40
嘧啶磷	23.27	96.27	96.33	90.99	94.53	3.06
倍硫磷	23.48	90.50	92.74	90.92	91.38	1.19
溴硫磷	23.52	91.53	93.71	92.53	92.59	1.09
杀螟硫磷	23.55	90.85	86.08	92.51	89.81	3.34
马拉硫磷	23.56	92.72	93.78	88.29	91.59	2.91
对氧磷	23.62	96.64	89.55	82.10	89.43	7.27
烯虫酯	23.69	101.28	103.40	92.26	98.98	5.92
烯丙菊酯	23.70	117.22	110.45	97.42	108.36	10.06
噻菌环胺	23.84	100.27	100.51	95.99	98.92	2.54
氧异柳磷	24.31	90.17	95.07	90.35	91.86	2.78
二甲戊灵	24.35	89.09	91.98	90.37	90.48	1.45
三唑酮	24.36	99.88	100.44	95.90	98.74	2.48
DDE-o,p'	24.50	95.43	96.62	93.16	95.07	1.76
对硫磷	24.50	89.35	90.08	90.07	89.83	0.42
甲基异柳磷	24.57	96.13	97.68	93.51	95.77	2.11
乙基溴硫磷	24.78	96.71	96.23	94.37	95.77	1.24
甲拌磷亚砷	24.79	98.76	98.34	92.98	96.69	3.22
alpha-硫丹	24.87	89.88	87.67	83.51	87.02	3.23
水胺硫磷	24.90	97.89	94.14	78.01	90.01	10.56

异柳磷	24.90	96.88	96.88	92.54	95.43	2.50
喹硫磷	25.03	93.75	94.93	91.37	93.35	1.82
敌稗	25.06	97.41	94.73	94.82	95.65	1.52
毒虫畏	25.07	94.36	93.56	91.14	93.02	1.68
gamma-氯丹	25.10	94.11	94.47	92.10	93.56	1.27
四氟醚唑	25.32	97.82	99.54	86.82	94.73	6.90
戊菌唑	25.32	99.21	96.92	93.12	96.42	3.08
甲拌磷砒	25.35	98.95	98.15	83.67	93.59	8.60
丁草胺	25.71	96.10	96.26	91.55	94.64	2.67
DDE-p,p'	25.77	99.41	98.48	92.47	96.79	3.77
噻唑膦	25.79	89.24	87.11	86.39	87.58	1.48
丙硫磷	25.88	93.57	92.47	89.03	91.69	2.36
苯硫威	25.94	96.26	91.99	92.69	93.65	2.29
嘧菌胺	26.17	92.41	95.28	91.33	93.01	2.04
脱叶磷	26.22	89.36	93.67	86.89	89.97	3.43
杀虫畏	26.26	91.39	92.10	86.47	89.99	3.07
狄氏剂	26.26	92.14	96.83	90.07	93.01	3.47
三唑醇	26.39	114.05	126.61	118.24	119.63	6.40
溴苯烯磷	26.58	90.93	91.32	88.19	90.15	1.71
杀扑磷	26.59	90.60	90.81	75.93	85.78	8.53
丙溴磷	26.65	88.83	87.63	82.72	86.39	3.23
丙草胺	26.73	94.59	97.06	91.49	94.38	2.79
DDD-o,p'	26.87	95.11	95.78	91.83	94.24	2.11
敌草胺	26.90	98.14	98.26	93.60	96.67	2.66
醚菌酯	26.97	98.86	99.23	92.60	96.90	3.73
异狄氏剂	26.99	97.17	94.81	98.21	96.73	1.74
己唑醇	27.05	95.02	92.04	88.92	91.99	3.05
噁草酮	27.09	98.57	98.66	92.88	96.70	3.31
杀螨酯	27.33	98.52	98.78	93.19	96.83	3.15
吡氟禾草灵	27.53	99.72	100.17	93.27	97.72	3.86
稻瘟灵	27.64	100.69	101.66	94.74	99.03	3.75
环氟菌胺	27.64	102.07	90.82	95.63	96.17	5.65
硫环磷	27.70	92.64	92.70	91.05	92.13	0.94
地胺磷	27.71	93.19	91.40	90.92	91.84	1.20
虫螨磷-1	27.84	96.26	97.57	91.94	95.26	2.95
乙嘧酚磺酸酯	27.96	99.77	99.81	94.25	97.94	3.20
乙酯杀螨醇	28.04	94.68	96.35	90.99	94.01	2.74
除草醚	28.25	90.57	90.05	89.52	90.05	0.53
虫螨磷-2	28.30	98.24	98.74	95.08	97.35	1.98
噁唑磷	28.34	107.38	93.72	89.21	96.77	9.46
DDD-p,p'	28.49	96.28	99.45	93.08	96.27	3.18
乙硫磷	28.58	97.01	96.28	91.42	94.90	3.04

beta-硫丹	28.58	100.74	101.56	89.89	97.40	6.51
啞氧灵	28.75	100.21	101.11	97.46	99.59	1.90
腈菌唑	28.92	92.88	94.05	85.86	90.93	4.43
烯唑醇	28.92	93.81	93.80	83.85	90.49	5.74
DDT-p,p'	28.94	103.14	90.37	82.39	91.96	10.46
苯草醚	28.94	91.66	87.54	91.10	90.10	2.24
肟菌酯	28.98	99.34	96.97	93.42	96.58	2.98
三硫磷	29.02	93.97	94.39	90.97	93.11	1.87
氟虫腈	29.08	101.56	102.39	93.38	99.11	4.98
环丙唑醇	29.13	93.95	103.39	95.57	97.64	5.05
苯霜灵	29.15	102.16	100.58	95.46	99.40	3.50
增效醚	29.18	98.10	98.74	94.74	97.19	2.15
敌瘟磷	29.53	91.84	90.15	84.06	88.68	4.09
禾草灵	29.57	101.83	100.18	93.17	98.39	4.60
丙环唑	29.60	99.84	98.90	95.30	98.01	2.39
丰索磷	29.73	105.45	99.89	95.44	100.26	5.02
联苯菊酯	29.83	101.60	102.05	95.79	99.81	3.49
三唑磷	29.84	100.53	101.04	94.49	98.68	3.64
倍硫磷亚砷	29.86	108.88	98.51	115.57	107.65	8.59
倍硫磷砷	29.98	116.46	105.25	114.93	112.21	6.08
噁霜灵	30.32	100.38	102.76	100.44	101.19	1.36
吡螨胺	30.32	100.96	101.95	96.38	99.76	2.97
溴螨酯	30.53	100.27	99.84	97.57	99.22	1.45
乙螨唑	30.53	102.47	102.20	99.03	101.23	1.91
胺菊酯 I	30.55	99.54	100.12	97.88	99.18	1.16
氟环唑	30.61	104.52	109.81	100.63	104.99	4.61
胺菊酯 II	30.72	99.84	100.42	96.22	98.82	2.28
甲氰菊酯	30.78	100.41	101.49	96.70	99.53	2.51
戊唑醇	30.79	97.45	97.37	88.35	94.39	5.23
吡丙醚	30.97	102.53	102.87	97.10	100.83	3.24
溴苯腈	31.02	98.92	100.63	94.16	97.90	3.35
啉草磷	31.12	95.41	95.76	90.72	93.96	2.82
啞嗪硫磷	31.17	99.11	103.37	96.58	99.69	3.43
苯硫腈	31.19	93.93	94.97	91.47	93.46	1.80
异菌脲	31.23	100.93	94.64	88.46	94.68	6.23
环嗪酮	31.26	98.33	97.21	91.23	95.59	3.81
咪唑菌酮	31.28	100.21	102.40	97.78	100.13	2.31
亚胺硫磷	31.46	90.54	89.19	86.72	88.82	1.94
三氯杀螨砒	31.56	105.17	104.48	102.31	103.99	1.49
甲羧除草醚	31.57	102.89	108.80	103.35	105.01	3.29
高效氯氟氰菊酯	31.69	127.99	109.76	110.46	116.07	10.33
莎稗磷	31.69	96.06	97.83	93.25	95.71	2.31

氟丙菊酯	31.76	107.79	114.51	106.69	109.66	4.24
伏杀硫磷	32.02	100.95	97.55	94.14	97.54	3.40
苯噻酰草胺	32.15	101.16	98.99	95.79	98.64	2.70
吡菌磷	32.16	103.04	100.63	97.12	100.26	2.98
氯苯嘧啶醇	32.30	99.62	101.49	91.48	97.53	5.32
哒螨灵	32.60	99.33	99.75	96.35	98.48	1.85
益棉磷	32.69	99.02	98.23	94.48	97.24	2.43
氟啶唑	33.10	100.33	99.19	91.21	96.91	4.97
氯氰菊酯	33.87	97.30	98.91	91.76	95.99	3.75
氟氯氰菊酯	34.08	107.39	105.95	112.70	108.68	3.55
啶酰菌胺	34.78	93.01	92.65	88.88	91.51	2.29
氰戊菊酯 I	35.36	89.77	100.34	87.76	92.62	6.76
氰戊菊酯 II	35.78	107.13	102.76	114.06	107.98	5.70
氟胺氰菊酯	36.16	92.74	97.39	91.03	93.72	3.30
苯醚甲环唑	36.63	93.46	95.60	86.89	91.98	4.54

表 2. 玉米中多农残的加标回收率及 RSD 值 (0.02mg/kg)

6. 总结

加压流体萃取通过升高温度和压力来保证溶剂呈液态状态的同时提高溶剂的扩散系数和对农残的溶解能力，所以其相较于均质提取、超声提取和振荡提取等传统的提取方式具有更强的提取能力。

在加压流体萃取时加入一定量的硅藻土有两个作用：（1）硅藻土具有一定的吸水性，可以吸收掉样品中一部分水分；（2）硅藻土本身也可以作为吸附剂去除一部分脂溶性色素。

粮谷类样品其油脂含量较高，C₁₈ 固相萃取柱有较好的去油脂能力。GCB/NH₂ 复合柱主要去除提取液中的色素和有机酸。GCB 由于其结构为六元环平面结构，其可以通过芳环堆积作用吸附平面型农药，所以需要一定比例的甲苯通过“ π - π 相互作用”去削弱 GCB 对平面型农药的吸附，从而提高平面型农药的回收率。

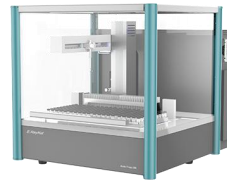
整个实验过程采用睿科 HPFE 06 高通量加压流体萃取仪进行样品提取，Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪进行提取液净化，Auto EVA 80 高通量全自动平行浓缩仪进行浓缩转溶，最后用 AP 200 全自动液体样品处理工作站进行基质混标曲线的配制，实现了粮谷中农残检测的全前处理流程的自动化。该解决方案减少了实验人员和有机溶剂接触的时间，充分提高了实验效率，并且减少了人为因素所导致的误差。



高通量全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



全自动液体样品处理工作站
标曲配制



高通量加压流体萃取仪
提取



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

智能化、自动化实验室整体解决方案

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2021年9月版