

使用配备四个检测器的 Agilent 8890 气相色谱系统分析水果和蔬菜中的有机磷和有机氯农药

作者

Youjuan Zhang
安捷伦科技（上海）有限公司
中国上海，邮编 200131

摘要

本应用简报介绍了一种按照中国农业标准 NY/T 761-2008^[1] 测定水果和蔬菜中有机磷和有机氯农药残留的有效且可靠的分析方法。该方法利用无吹扫的两通微板流路控制技术 (CFT) 装置将样品 1:1 分流到两根色谱柱上，然后进入两个检测器中。与 NY/T 761-2008 中所述的传统预处理方法相比，本应用中使用了快速、简便、经济、高效、耐用和安全 (QuEChERS) 的简化方法，在保持低浓度分析物检测的同时实现了充分的样品基质净化。使用配备四个检测器的 Agilent 8890 气相色谱系统对有机磷和有机氯农药的峰面积重现性、线性和回收率进行了评估。

前言

农药的使用在预防和控制害虫以及提高农业产量方面起着至关重要的作用。农业生产中常用的两类农药具有有机磷和有机氯化学结构。

为了测定水果和蔬菜中的有机磷和有机氯农药残留，气相色谱 (GC)、气相色谱/质谱联用系统 (GC/MSD) 和气相色谱/串联质谱联用系统 (GC/QQQ) 得到了广泛应用。相应地，中国也发布了一系列用于测定这些农药的标准。NY/T 761-2008 描述了一种基于电子捕获检测器 (ECD) 和火焰光度检测器 (FPD) 的气相色谱方法。GB/T 19648-2006^[2] 描述了一种适用于 500 种农药的 GC/MSD 方法，而 GB 23200.113-2018^[9] 描述了一种适用于 208 种农药的 GC/QQQ 方法。质谱法在

定性分析中具有明显的优势，其分析效率高，能够同时测定数十种甚至数百种残留农药。因此，仪器的价格也相对昂贵。尽管气相色谱的定性分析能力不如质谱，但由于其采用选择性检测器且检测成本低，因此仍然受到许多实验室的青睐。ECD 对氯具有优异的选择性，是分析有机氯农药的理想选择。FPD 对硫和磷具有高选择性，是分析有机磷农药的理想选择。在 NY/T 761 方法中，将两种极性的色谱柱同时使用，以实现准确的定性分析并防止出现假阳性结果。如果严格遵循 NY/T 761 方法，实验室通常需要配备两套气相色谱系统。一套是双柱双 ECD 用于有机氯农药的测定，另一套是双柱双 FPD 用于有机磷农药的测定。8890 气相色谱系统能够在同一台仪器上同时安装两个 FPD 和两个 ECD，其灵活性高于其他的实验

室气相色谱系统。在有机磷和有机氯农药分析中，实验室无需更换硬件，只需将不同的色谱柱重新安装到不同的检测器上即可。

样品前处理对于多农药残留分析非常重要，它会直接影响工作效率和灵敏度。NY/T 761 方法使用耗时耗力的传统萃取和净化程序进行样品前处理，并且有机氯农药和有机磷农药的净化程序有所不同。这意味着如果对于一份样品，实验室同时需要测定有机磷和有机氯农药时，需要对同一样品进行两种不同的前处理。常用的 QuEChERS 样品前处理方法是实现高通量样品分析的最佳方法。最重要的是，能够通过相同的样品前处理过程实现有机磷和有机氯农药的分析，从而大大提高分析效率。

实验部分

仪器

本研究中的系列实验采用带有 SSL 进样口的 8890 气相色谱系统，该系统配备两个 ECD 和两个 FPD。使用无吹扫的两通 CFT 装置将样品 1:1 分流到两根色谱柱上，然后在两个检测器上进行检测。在有机磷农药分析中，所用的分析色谱柱和确认色谱柱为 Agilent HP-50+ 和 Agilent HP-1。利用配备 Agilent DB-5 分析色谱柱和 Agilent DB-17 确认色谱柱的双柱、双 ECD 系统分离有机氯农药。有机磷农药的分析和有机氯农药的分析无法同时进行，因为它们的柱箱升温程序不同。与最多只能安装三个检测器的 Agilent 7890 气相色谱系统相比，8890 气相色谱系统更为灵活，可以同时安装四个检测器。因此，实验室无需更换硬件，只需将适当的色谱柱重新安装到正确的检测器上即可。图 1 展示了仪器配置示意图。表 1 列出了用于这些分析的色谱条件。

试剂与化学品

所有试剂和溶剂均为 HPLC 级。乙腈 (ACN) 和正己烷购自 J&K Scientific LTD。丙酮购自上海安谱实验科技股份有限公司。所有有机磷和有机氯单一标准品均购自 J&K Scientific LTD 和上海安谱实验科技股份有限公司。

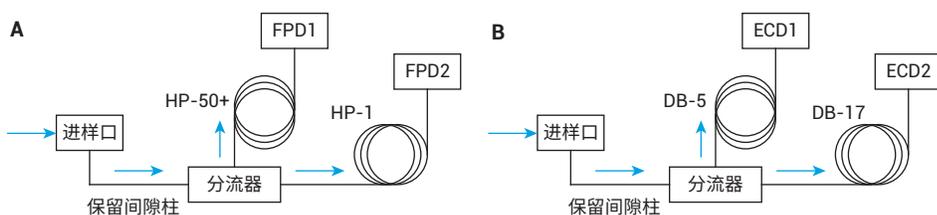


图 1. 不带吹扫气的安捷伦微板流路控制技术两通分流器 (部件号 G3181B) 和仪器配置示意图, 此配置下样品一次进样至分析色谱柱和确认色谱柱, 从而实现同步确认。(A) 使用 FPD 检测磷, (B) 使用 ECD 检测氯

表 1. 色谱条件

有机磷方法	
GC	配备两个 FPD 的 Agilent 8890 气相色谱系统
进样口	分流/不分流 温度: 220 °C 不分流模式, 0.75 min 时吹扫流速 60 mL/min
衬管	安捷伦超高惰性不分流单锥衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
进样量	2 µL
保留间隙柱	0.5 m × 0.53 mm 内径去活熔融石英管线 (部件号 160-2535-5)
色谱柱	色谱柱 1: Agilent HP-50+ 30 m × 0.53 mm, 1 µm (部件号 19095L-023) 色谱柱 2: Agilent HP-1 30 m × 0.53 mm, 1.5 µm (部件号 19095Z-323)
载气	氮气, 10 mL/min, 恒流 (色谱柱 1 和 2 的柱流速相同)
柱温箱	150 °C (保持 2 分钟), 以 8 °C/min 升至 250 °C (保持 12 分钟)
FPD Plus 1 和 2	加热器和辅助传输线: 250 °C 燃烧室: 150 °C 氢气: 60 mL/min 空气: 60 mL/min 尾吹气 (N ₂): 60 mL/min
有机氯方法	
GC	配备两个 ECD 的 Agilent 8890 气相色谱系统
进样口	分流/不分流 温度: 200 °C 分流模式, 分流比: 10:1
衬管	安捷伦超高惰性低压降分流衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2295)
进样量	2 µL
保留间隙柱	0.5 m × 0.53 mm 内径去活熔融石英管线 (部件号 160-2535-5)
色谱柱	色谱柱 1: Agilent DB-5 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 122-5032) 色谱柱 2: Agilent DB-17 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 122-1732)
载气	氮气, 1 mL/min, 恒流 (色谱柱 1 和 2 的柱流速相同)
柱温箱	150 °C (保持 2 分钟), 以 6 °C/min 升至 270 °C (保持 12 分钟, 溴氰菊酯分析中保持 23 分钟)
ECD 1 和 2	温度: 320 °C 尾吹气 (N ₂): 25 mL/min

溶液与标准品

表 2 列出了 54 种有机磷农药，共分为四组。因为每种农药在检测器上响应能力不同，所以在配置一组有机磷农药混标的时候加入不同体积的单标，并以丙酮作为稀释溶剂。利用相同的方法配制四组有机磷农药的混标储备液。不同浓度的准标样用基质空白进行稀释（参见“样品前处理”）。

表 2. Agilent HP-50+ 色谱柱上有机磷农药分析的数据结果

编号	名称	线性范围 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回收率 (%)	组别
				低	中	高			
1	敌敌畏	0.05-0.5	0.9982	2.8	1.5	1.5	0.004	108.9	1
2	乙酰甲胺磷	0.05-0.5	0.9989	4.6	3.1	1.6	0.007	97.7	1
3	百治磷	0.05-0.5	0.997	4.3	2.3	1.6	0.007	105.3	1
4	乙拌磷	0.05-0.5	0.9984	3.1	2.7	2.1	0.006	118.2	1
5	乐果	0.05-0.5	0.9981	0.6	1.6	1.3	0.002	111.4	1
6	甲基对硫磷	0.05-0.5	0.9984	1.6	2.1	1.6	0.003	116	1
7	毒死蜱	0.05-0.5	0.9982	2.7	1.7	1.3	0.003	115.1	1
8	乙基嘧啶磷	0.05-0.5	0.9985	2.6	1.4	1.4	0.003	111.8	1
9	倍硫磷	0.05-0.5	0.999	3	2.4	1.6	0.005	111	1
10	辛硫磷	0.2-2.0	0.9922	4.4	2.8	3.6	0.05	110.9	1
11	灭菌磷	0.05-0.5	0.9994	2.6	1.6	1.1	0.004	70.4	1
12	三唑磷	0.05-0.5	0.9992	3.6	2	2.4	0.007	104.5	1
13	亚胺硫磷	0.2-2.0	0.9998	2.2	2.2	1.6	0.009	102	1
14	敌百虫	0.2-2.0	0.999	3	3.5	2.2	0.05	115.4	2
15	灭线磷	0.05-0.5	0.9987	1.2	1.5	1.9	0.004	98.5	2
16	甲拌磷	0.05-0.5	0.9988	2	1.2	1.9	0.004	97.4	2
17	氧乐果	0.05-0.5	0.9982	4.5	3.7	1.8	0.008	102.5	2
18	二嗪磷	0.05-0.5	0.998	2.5	1.5	1.9	0.006	95	2
19	地虫磷	0.05-0.5	0.9968	3.5	2.3	2.2	0.003	87.4	2
20	甲基毒死蜱	0.05-0.5	0.9986	2.4	1.2	1.7	0.004	92.1	2
21	对氧磷	0.05-0.5	0.9991	3.5	2	1.1	0.007	97.2	2
22	杀螟硫磷	0.05-0.5	0.9992	2.9	2.8	1.4	0.005	97.4	2
23	溴硫磷	0.05-0.5	0.9986	3.6	3.1	1.1	0.009	100.2	2
24	乙基溴硫磷	0.05-0.5	0.999	2.2	1.6	0.9	0.007	101	2
25	丙溴磷	0.05-0.5	0.9995	3.4	2.7	0.8	0.008	104.7	2
26	乙硫磷	0.05-0.5	0.9995	1.6	1.7	0.8	0.004	111.6	2
27	吡菌磷	0.2-2.0	0.9998	2.4	3.1	2.4	0.02	108.6	2
28	蝇毒磷	0.2-2.0	0.9997	4.2	2.6	2.6	0.02	107.1	2
29	甲胺磷	0.05-0.5	0.9999	3.5	3.2	2.9	0.004	107.7	3
30	治螟磷	0.05-0.5	0.9999	2.1	1.2	1.7	0.001	94.1	3
31	特丁磷	0.05-0.5	0.9999	2.2	2.1	2.2	0.003	94	3
32	久效磷	0.05-0.5	0.9995	3.2	0.8	1.6	0.004	93.4	3
33	除线磷	0.05-0.5	0.9999	3.4	1.7	1.4	0.003	93.2	3
34	皮蝇磷	0.05-0.5	0.9999	2.2	1.4	1.5	0.003	94.7	3
35	甲基嘧啶磷	0.05-0.5	0.9999	2.8	2	1.5	0.004	94.2	3
36	对硫磷	0.05-0.5	0.9997	3.2	1.5	1.3	0.003	93.9	3
37	异柳磷	0.05-0.5	0.9999	3.9	3	2.1	0.005	93.5	3
38	杀扑磷	0.05-0.5	0.9998	2.7	1.7	1.3	0.004	93.6	3
39	甲基硫环磷	0.05-0.5	0.998	2.3	2.9	1.7	0.01	102	3
40	伐灭磷	0.05-0.5	0.9999	2.7	2.6	3.2	0.02	102	3
41	伏杀硫磷	0.2-2.0	0.9993	2.9	3.1	2.3	0.008	102	3
42	益棉磷	0.2-2.0	0.9996	2.8	2.3	1.7	0.02	116.5	3
43	二溴磷	0.1-1.0	0.9999	2.6	3.3	1.9	0.02	95.5	4
44	速灭磷	0.05-0.5	0.9998	3.9	2.6	1.3	0.005	118.1	4
45	胺丙畏	0.05-0.5	0.9995	4	2.8	1.4	0.007	101.5	4

表 3 列出了 41 种有机氯农药，共分为三组。准确加入同一组中一定体积的单一农药标准品溶液，并用己烷进行稀释。利用相同的方法配制三组有机氯农药的混标储备液。不同浓度的准标样用基质空白进行稀释（参见“样品前处理”）。

表 2. Agilent HP-50+ 色谱柱上有机磷农药分析的数据结果（续）

编号	名称	线性范围 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回收率 (%)	组别
				低	中	高			
46-1	磷酸-1	0.1-1.0	0.9999	3.6	1.9	0.9	0.02	100.7	4
46-2	磷酸-2								4
47	地毒磷	0.05-0.5	0.9999	2.3	2.7	1.1	0.004	97.5	4
48	马拉硫磷	0.05-0.5	0.9999	1.9	1.9	1	0.005	98.1	4
49	水胺硫磷	0.05-0.5	0.9999	2.6	1.8	1	0.004	96.9	4
50	嗉硫磷	0.05-0.5	0.9999	2.8	1.6	1	0.004	97	4
51	杀虫畏	0.05-0.5	0.9998	2.1	2.4	0.8	0.007	97.9	4
52	硫环磷	0.05-0.5	0.9999	2.7	3.3	2.5	0.02	97.2	4
53	苯硫磷	0.05-0.5	0.9993	2.8	3.8	1.8	0.009	100.4	4
54	保棉磷	0.2-2.0	0.9995	2	3.7	1.5	0.02	91.3	4

表 3. Agilent DB-5 色谱柱上有机氯农药分析的数据结果

编号	名称	线性范围 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回收率 (%)	组别
				0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg			
1	α-BHC	0.05-0.5	0.9996	1.1	1.2	1	0.00003	98.6	1
2	西玛津	0.05-0.5	0.9931	0.8	1.3	1	0.002	88.1	1
3	莠去津	0.05-0.5	0.9912	2.1	0.9	1	0.002	78.3	1
4	δ-BHC	0.05-0.5	0.9991	0.6	1.3	1	0.00003	93.7	1
5	七氯	0.05-0.5	0.9996	0.8	1.1	0.8	0.00003	118.6	1
6	艾氏剂	0.05-0.5	0.9997	0.6	1.2	0.8	0.00004	108.5	1
7	o,p'-DDE	0.05-0.5	0.9997	1.1	1.2	0.7	0.00004	101.7	1
8	p,p'-DDE	0.05-0.5	0.9998	0.7	1.1	0.9	0.00005	106.6	1
9	o,p'-DDD	0.05-0.5	0.9996	1.2	1.1	0.8	0.00004	77.3	1
10	p,p'-DDT	0.05-0.5	0.9997	0.9	0.5	0.5	0.00006	111	1
11	异菌脲	0.05-0.5	0.9974	1	1.3	1.7	0.0007	113.5	1
12	联苯菊酯	0.05-0.5	0.9998	1	1.7	0.8	0.0002	116	1
13	顺式氯菊酯	0.05-0.5	0.9999	1.6	2.2	0.8	0.0004	114	1
14-1	氟氯菊酯-1	0.05-0.5	0.9982	2.8	1.8	1.1	0.0005	114.8	1
14-2	氟氯菊酯-2								1
14-3	氟氯菊酯-3								1
14-4	氟氯菊酯-4								1
15-1	氟胺菊酯-1	0.05-0.5	0.999	2.8	1.4	0.7	0.0005	105	1
15-2	氟胺菊酯-2								1
16	β-BHC	0.05-0.5	0.9998	1	0.2	0.8	0.00007	89.2	2
17	γ-BHC	0.05-0.5	0.9999	1.4	0.3	0.9	0.00003	94.7	2
18	五氯硝基苯	0.05-0.5	0.9999	1.2	0.2	0.9	0.00003	91.6	2
19	敌裨	0.05-0.5	0.9999	4	1.1	1	0.0002	98.7	2
20	乙烯菌核利	0.05-0.5	0.9999	1.9	1.3	0.8	0.00009	89.4	2
21-1	硫丹-1	0.05-0.5	0.9984	2.1	0.5	0.8	0.00008	94.8	2
21-2	硫丹-2								2
22	p,p'-DDD	0.05-0.5	0.9995	3.8	2	1	0.00006	96.4	2
23	三氯杀螨醇	0.05-0.5	0.9982	2	2.8	3.3	0.0006	95.6	2
24	高效氟氯菊酯	0.05-0.5	0.9991	2.1	0.4	0.9	0.0001	94.1	2
25	氯菊酯	0.05-0.5	0.9987	2.3	1.3	2.2	0.0005	107.5	2

表 3. Agilent DB-5 色谱柱上有机氯农药分析的数据结果 (续)

编号	名称	线性范围 (mg/kg)	R ²	% RSD (n = 8)			MDL (mg/kg)	回收率 (%)	组别
				0.05 mg/kg	0.1 mg/kg	0.5 mg/kg			
26-1	氟氰戊菊酯-1	0.05-0.5	0.991	1.3	0.4	1	0.0005	92	2
26-2	氟氰戊菊酯-2								2
27	氯硝胺	0.05-0.5	0.9998	1.2	1.7	1.7	0.00006	80.1	3
28	六氯苯	0.05-0.5	0.9997	0.9	1.8	0.5	0.00004	85.2	3
29	百菌清	0.05-0.5	0.9996	1	0.3	0.4	0.00006	82.7	3
30	三唑酮	0.05-0.5	0.9997	0.9	1.1	0.6	0.00007	87.4	3
31	腐霉利	0.05-0.5	0.9995	0.6	0.5	0.6	0.0001	99.5	3
32	丁草胺	0.05-0.5	0.9997	0.7	0.5	0.5	0.0003	89.3	3
33	狄氏剂	0.05-0.5	0.9997	0.7	0.7	0.6	0.00004	85.7	3
34	异狄氏剂	0.05-0.5	0.9996	0.8	0.7	0.5	0.00004	84.6	3
35	乙酯杀螨醇	0.05-0.5	0.9983	2.3	1.6	0.3	0.0003	89.5	3
36	<i>o,p'</i> -DDT	0.05-0.5	0.9998	1.1	0.8	0.5	0.00007	94.1	3
37-1	胺菊酯-1	0.05-0.5	0.997	2.2	1.1	2.4	0.0003	85.7	3
37-2	胺菊酯-2								3
38	甲氧菊酯	0.05-0.5	0.9999	0.9	1.1	0.6	0.0002	90.72	3
39-1	氯氰菊酯-1	0.05-0.5	0.997	1.9	0.8	1.1	0.0003	81.7	3
39-2	氯氰菊酯-2								3
39-3	氯氰菊酯-3								3
39-4	氯氰菊酯-4								3
40-1	氟戊菊酯-1	0.05-0.5	0.998	1.2	0.6	0.6	0.0003	93.9	3
40-2	氟戊菊酯-2								3
41	溴氰菊酯	0.05-0.5	0.9994	1.4	0.6	0.6	0.0002	86.6	3

样品前处理

苹果样品购自当地杂货店。称取 10 g 均质苹果样品至 50 mL 离心管中，并加入两粒陶瓷均质子。在 QC 样品中加入适量的加标溶液，得到定量浓度约为 0.1 mg/kg 的 QC 样品。将 10 mL 乙腈加入管中。将包含 4 g MgSO₄、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸氢二钠 Agilent QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-5650）加入每个离心管中进行萃取。利用 Agilent QuEChERS 一般水果和蔬菜分散式 SPE 15 mL 管（部件号 5982-5056）进行净化。对于色素和脂肪含量高的水果和蔬菜，需要采用其他类型的 QuEChERS 包进行萃取和净化。样品前处理程序的详细信息如图 2 所示。

基质空白的制备方法与样品相同，不同之处在于不添加加标溶液。



* 用于回收率测试。对于基质空白，跳过此步骤

** 对于有机磷农药，使用丙酮；对于有机氯农药，则使用正己烷

图 2. 用于苹果样品的 QuEChERS 萃取程序流程图

结果与讨论

有机磷农药分析

样品基质对农药分析的结果有很大的影响。图 3 是苹果基质空白和丙酮中农药的色谱图比较。蓝色代表在丙酮中配制的标样，红色代表在苹果基质空白中配制的标样。结果表明，对于某些化合物，使用基质空白稀释工作溶液可提高灵敏度，尤其对于一些难以分析的化合物（例如乙酰甲胺磷和甲胺磷）。有机磷农药，特别是极性农药（如乙酰甲胺磷和甲胺磷），往往会产生宽峰或拖尾现象，但以基质空白为溶剂，他们的峰型也得到不同程度的改善。

使用双 FPD 气相色谱系统通过一次进样同时完成初步分析和确认分析。该系统中使用不带吹扫气装置的安捷伦 CFT 两通分流器。将 54 种有机磷农药分为四组，以便轻松、准确地确定保留时间。图 4 至图 7 显示了第 1、2、3 和 4 组有机磷农药混标在 HP-50+ 和 HP-1 色谱柱上的分析结果。

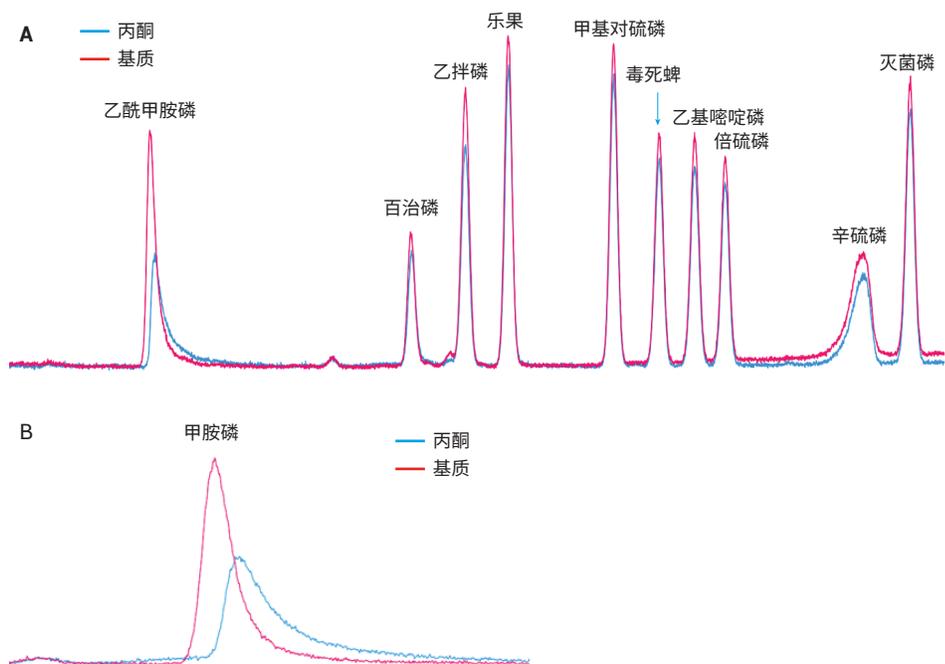


图 3. 使用 Agilent HP-50+ 毛细管气相色谱柱 (30 m × 0.53 mm, 1 μm) 得到的苹果基质和丙酮基质样品 (约 0.1 mg/kg) 的色谱图比较

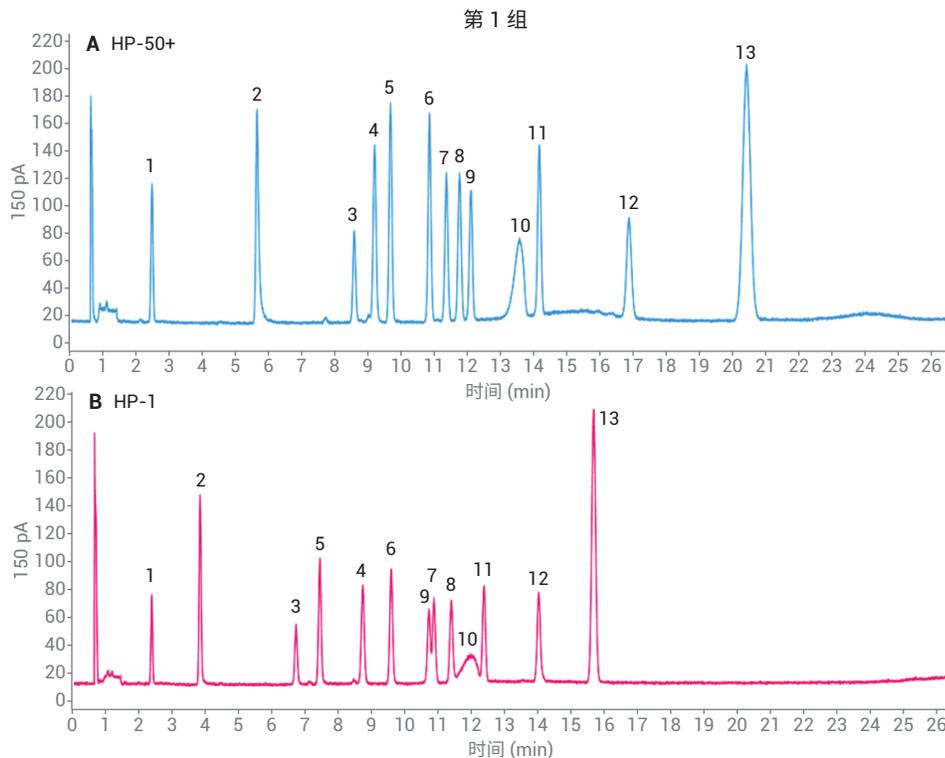


图 4. 在双柱系统上使用 Agilent HP-50+ 和 HP-1 毛细管气相色谱柱得到的第 1 组有机磷农药标准溶液 (约 0.1 mg/kg) 的色谱图

将适量的标准储备液加入基质空白中，制得基质匹配的校准标样。对于所分析的其中 44 种化合物，线性范围为 0.05–0.5 mg/kg。对于其他响应因子较低的化合物（如辛硫磷、亚胺硫磷、敌百虫、吡菌磷等），线性范围为 0.2–2 mg/kg。表 2 列出了详细信息。对于所有有机磷农药，在研究的浓度范围内均呈线性， R^2 值均等于或高于 0.992。其中大多数化合物的 R^2 值高于 0.999。表 2 列出了利用 HP-50+ 色谱柱得到的各种农药的相关系数。

对于苹果基质中的所有化合物，均在三个浓度水平（低浓度、中等浓度和高浓度）下进行了重现性评估。对于大多数化合物，低浓度为 0.05 mg/kg，中等浓度为 0.1 mg/kg，高浓度为 0.5 mg/kg。对于响应值较低的化合物，低、中等和高浓度分别为 0.2、0.4 和 2 mg/kg，但二溴磷和磷胺除外。表 2 显示，所有化合物的峰面积 RSD 均小于 5%，表明该系统具有准确、精密且稳定的性能。

使用信噪比 (S/N) 计算方法检测限 (MDL)。利用最低浓度的校准标样测定 MDL，所有化合物相应的数值如表 2 所示。

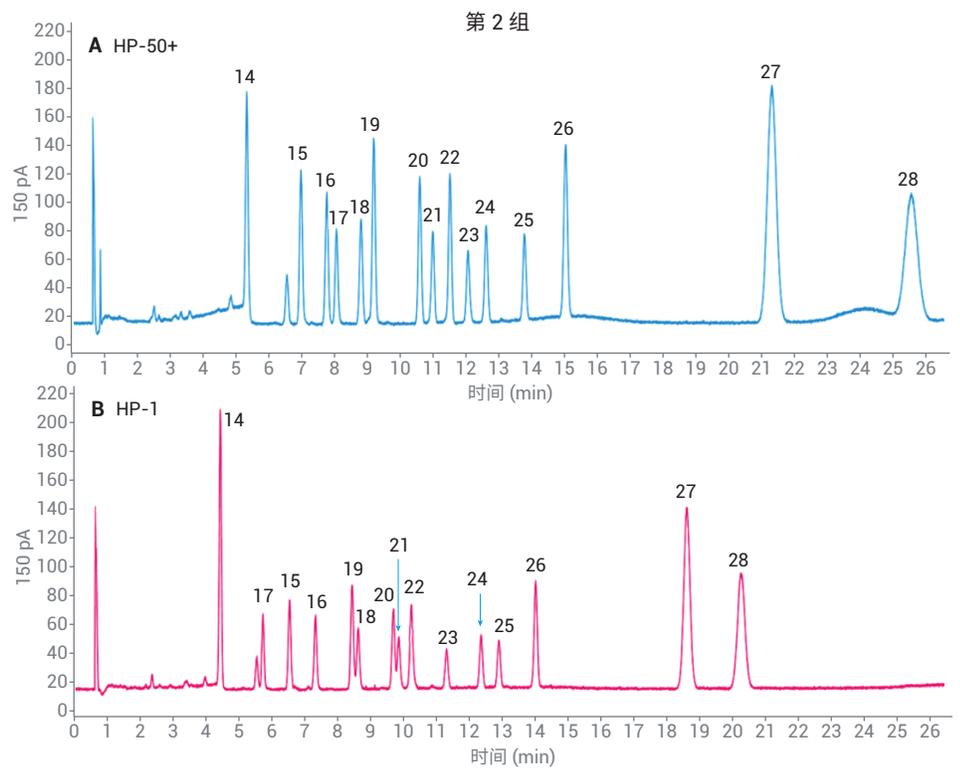


图 5. 在双柱系统上使用 HP-50+ 和 HP-1 毛细管气相色谱柱得到的第 2 组有机磷农药标准溶液（约 0.1 mg/kg）的色谱图

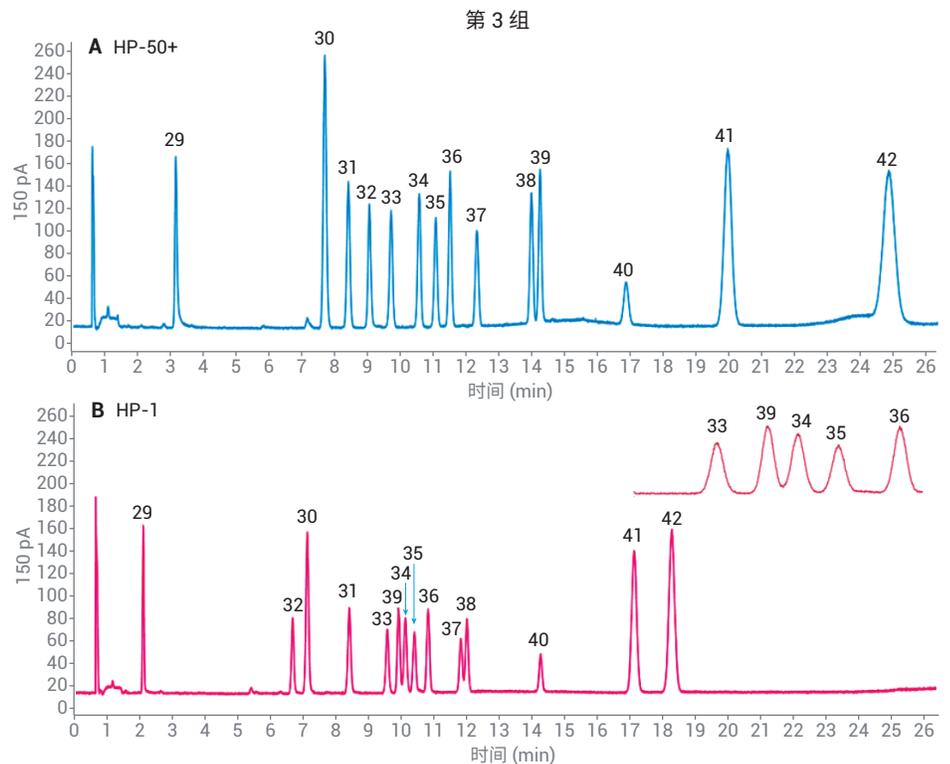


图 6. 在双柱系统上使用 HP-50+ 和 HP-1 毛细管气相色谱柱得到的第 3 组有机磷农药标准溶液（约 0.1 mg/kg）的色谱图

如样品前处理部分所述，在 QC 样品中加入适量的加标溶液，得到浓度为 0.1 mg/kg 的 QC 样品（对于响应值较低的化合物，如辛硫磷，在 0.4 mg/kg 的浓度水平下进行采集）。对于 HP-50+ 色谱柱，所有有机磷农药的回收率均介于 70.4% 和 118.2% 之间。表 2 列出了各种农药的回收率。如图 8 所示，由于 QuEChERS 实现了出色的萃取和净化过程，因此对于多数化合物，即使是乙酰甲胺磷和甲胺磷等极性化合物，也获得了良好的回收率。

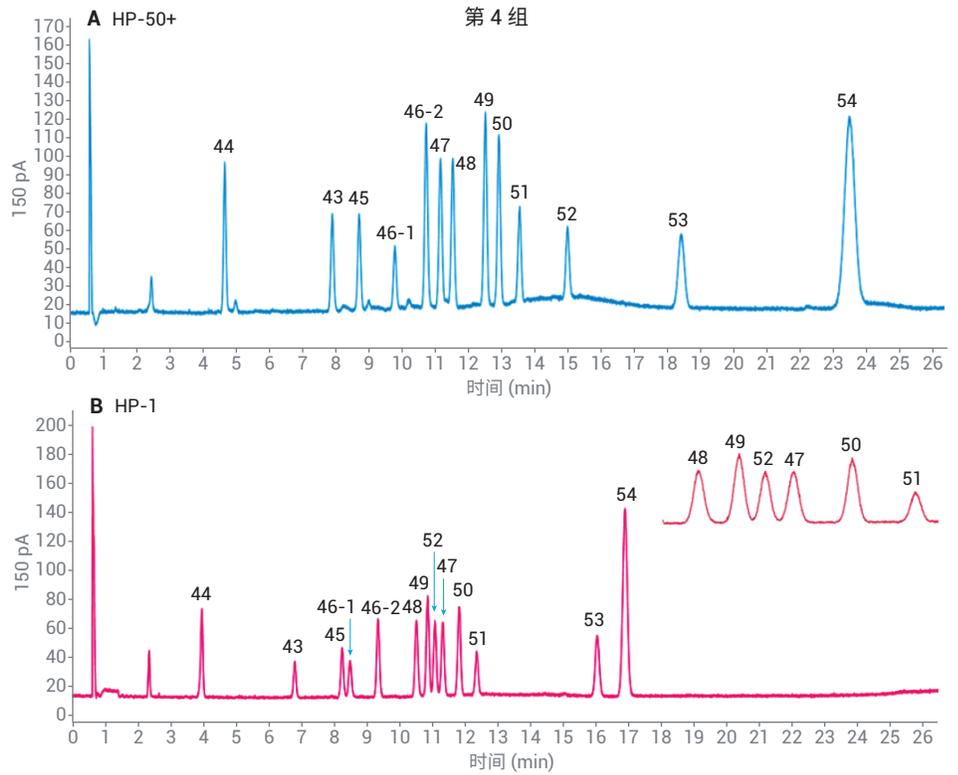


图 7. 在双柱系统上使用 Agilent HP-50+ 和 HP-1 毛细管气相色谱柱得到的第 4 组有机磷农药标准溶液 (约 0.1 mg/kg) 的色谱图

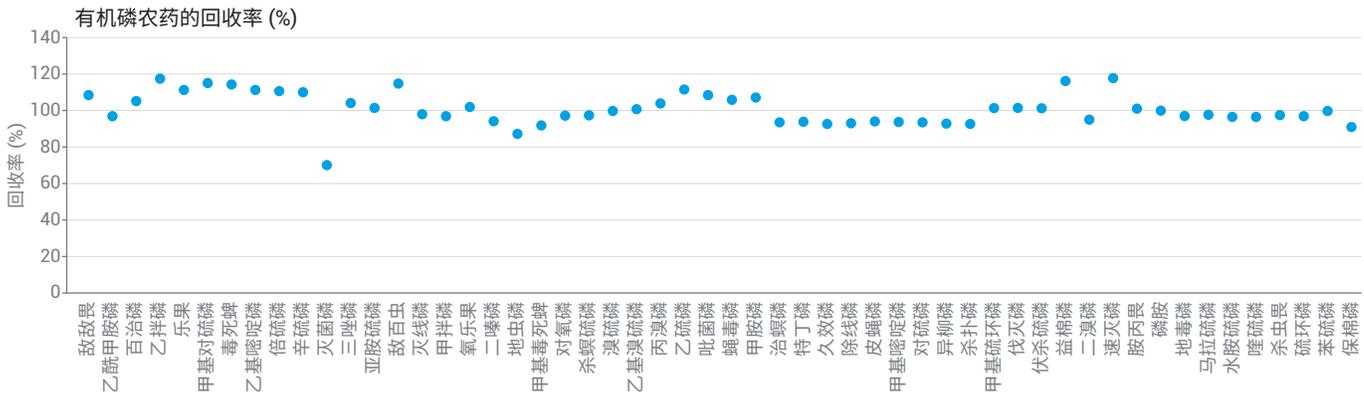


图 8. 有机磷农药的回收率数据

有机氯农药分析

与有机磷农药的分析类似，在有机氯农药分析中使用双 ECD 气相色谱系统通过一次进样同时完成初步分析和确认分析。该系统使用不带吹扫气装置的 CFT 两通分流器。41 种有机氯农药分为三组。图 9 至图 11 展示了第 1、2 和 3 组有机氯农药混标在 DB-5 和 DB-17 色谱柱上的分析结果。

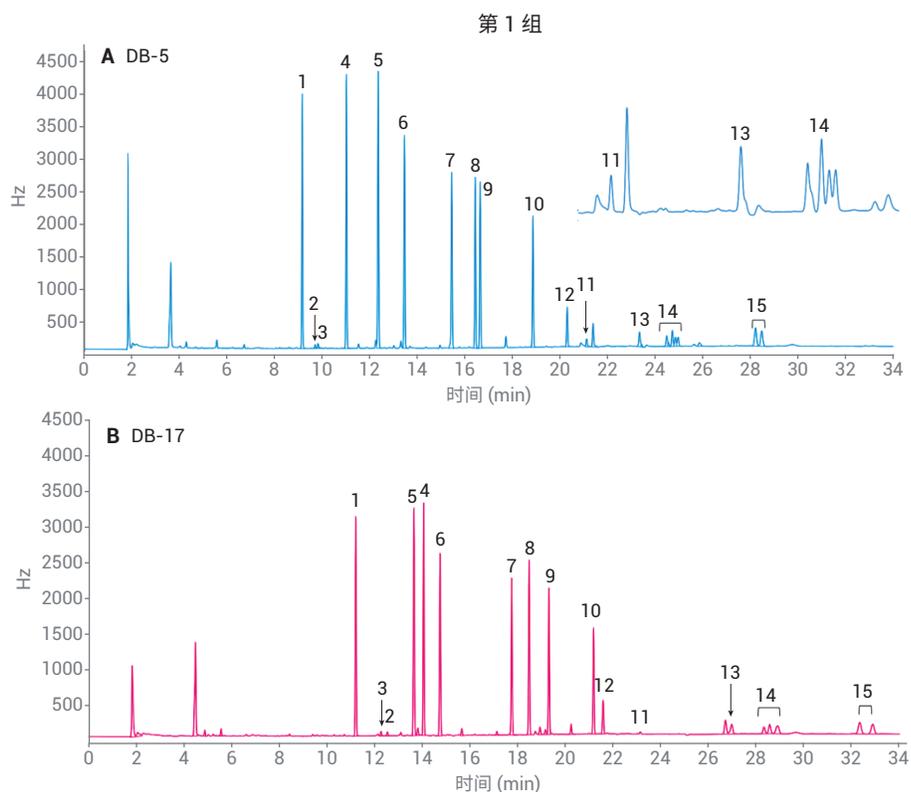


图 9. 在双柱系统上使用 DB-5 和 DB-17 毛细管气相色谱柱得到的第 1 组有机氯农药标准溶液 (0.1 mg/kg) 的色谱图

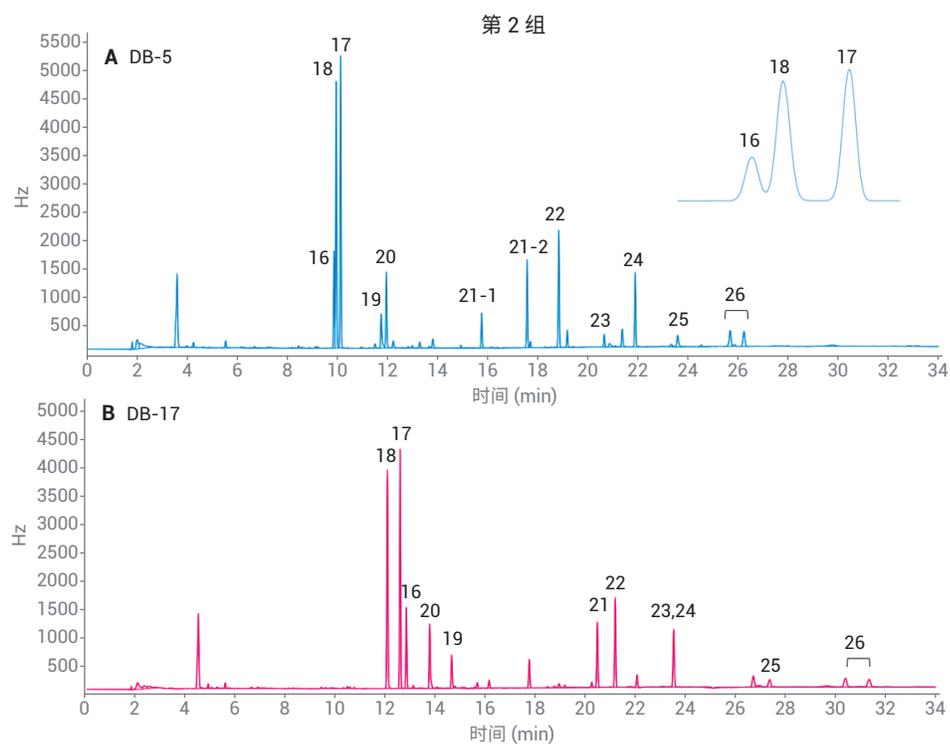


图 10. 在双柱系统上使用 DB-5 和 DB-17 毛细管气相色谱柱得到的第 2 组有机氯农药标准溶液 (0.1 mg/kg) 的色谱图

在有机氯农药的分析中，某些化合物（如氟氯氰菊酯和氯氰菊等）存在异构体。这些异构体的保留时间接近，难以实现基线分离，如图 12 所示。对于这些化合物，积分参数的设置尤为重要。由于从供应商处购买的标准品也是异构体混合物，并且在同一个化合物的异构体之间没有其他化合物洗脱流出，因此在定量分析时将这此异构体作为一个峰进行积分。图 13 显示，在 OpenLab CDS 2.3 软件中，“Area Sum”（峰面积求和）功能有助于对异构体进行积分。

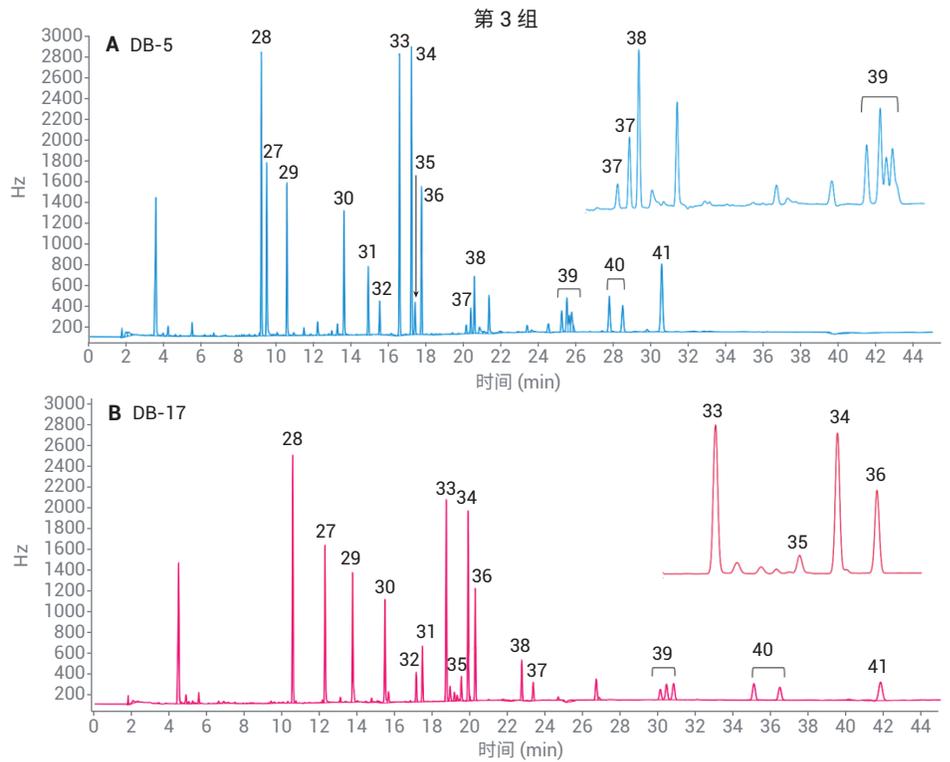


图 11. 在双柱系统上使用 Agilent DB-5 和 DB-17 毛细管气相色谱柱得到的第 3 组有机氯农药标准溶液 (0.1 mg/kg) 的色谱图

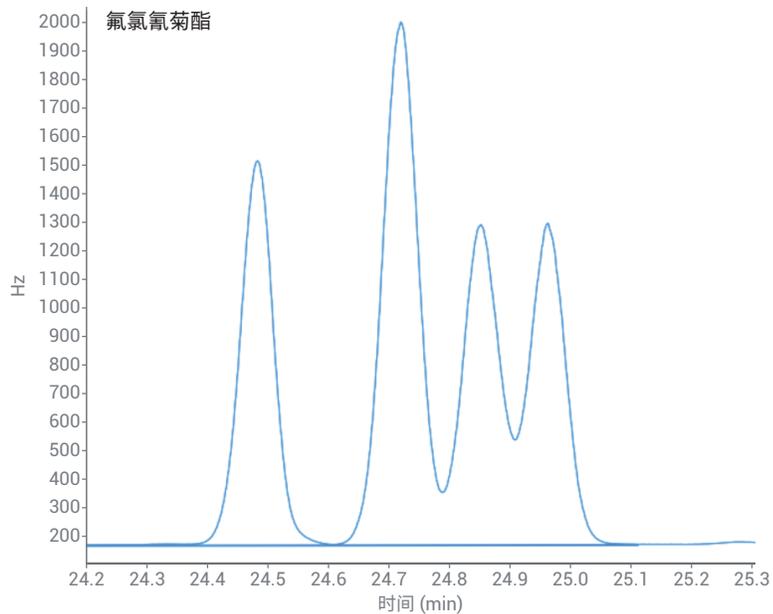


图 12. 氟氯氰菊酯异构体的色谱图，使用“峰面积求和”功能进行积分

将适量的标准储备液加入基质空白中，制得基质匹配的校准标样。苹果基质中校准标样的加标浓度介于 0.05 mg/kg 和 0.5 mg/kg 之间。使用 OpenLab CDS 2.3 软件处理数据。表 3 显示了在 DB-5 色谱柱上获得的结果，所有有机氯农药的 R^2 值均等于或高于 0.991。在三种浓度水平下进行八次重复测定的峰面积 RSD 值低于 4%，且典型 RSD 低于 2%。与 NY/T 761 方法相比，通过分析浓度为 0.1 mg/kg 的加标 QC 样品，对经优化的萃取和净化程序进行验证。大多数分析物的回收率均可接受。回收率介于 77.3% 和 118.6% 之间。表 3 还列出了 41 种化合物的 MDL 结果。利用 S/N 计算 MDL。所得结果优于 NY/T 761 方法参考结果。

Global parameters are used for all not specific signals

Use	Time (min)	Event	Value
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Slope sensitivity	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Peak width	0.02000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area reject	1.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Height reject	50.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Shoulders mode	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	0.000	Area% reject	0.00000
<input checked="" type="checkbox"/>	24.300	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	25.100	Area sum	Off
<input checked="" type="checkbox"/>	28.050	Area sum	On
<input checked="" type="checkbox"/>	28.700	Area sum	Off

图 13. 氟氯菊酯异构体的积分表

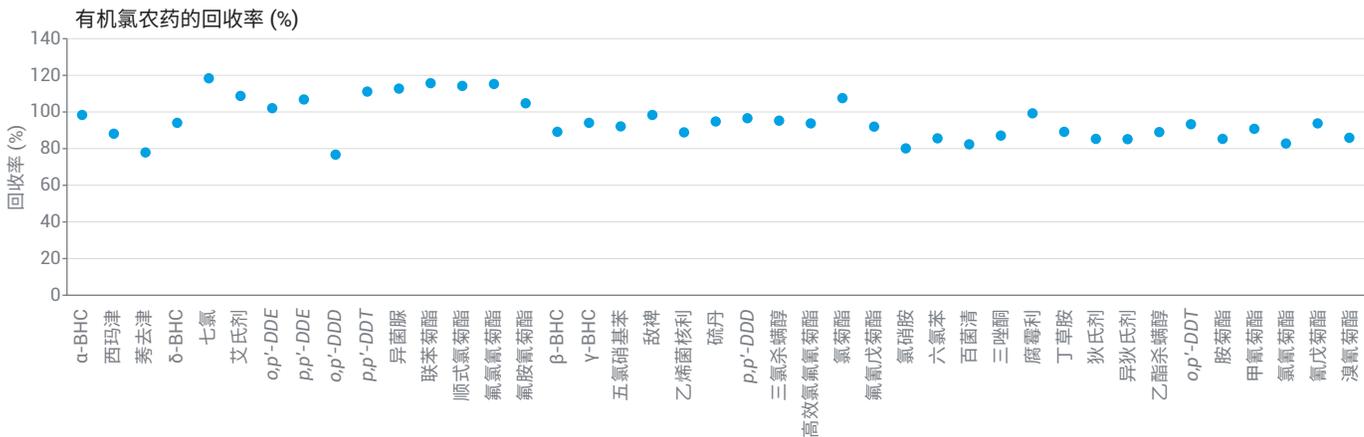


图 14. 有机氯农药的回收率数据

结论

利用配置四个检测器（两个 FPD 和两个 ECD）的 Agilent 8890 气相色谱系统对水果和蔬菜中的有机磷和有机氯农药进行筛查。将样品分流到两个不同的色谱柱中，然后进入两个检测器，有利于提高选择性，每种提取液只需进样一次即可实现对有机磷农药或有机氯农药的鉴定和确认，提高了实验室分析效率。

本应用简报表明，有机磷和有机氯农药分析均获得了优异的灵敏度、峰面积重现性、峰形和分离度，证明这种四检测器系统是实施 NY/T 761-2008 方法的理想平台。

参考文献

1. 中国国家标准 NY/T 761-2008，蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定
2. 中国国家标准 GB/T 19648-2006，水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留的测定，气相色谱/质谱法
3. 中国食品安全国家标准 GB 23200.113-2018，植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定，气相色谱-质谱联用法

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。