

气相色谱-负离子化学电离质谱法分析测定 蔬菜水果中有机磷农药的残留

林竹光¹, 范玉兰¹, 马玉¹, 金珍¹, 谭君¹,
陈美瑜¹, 陈招斌¹, 涂逢樟², 刘勇³

(1 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005

2 龙岩学院化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000 3 广州市疾病预防控制中心, 广东 广州 510080)

摘要: 将气相色谱-负离子化学电离质谱法(GC-NCIMS)应用于蔬菜水果中9种有机磷农药残留的分析测定, 初步解析了这些农药的NCIMS特征阴离子结构和断裂机理, 并初步探讨了GC-NCIMS分析蔬菜水果中有机磷农药残留时基体效应的影响。采用空白样品基体匹配校准曲线法(MC)进行定量分析, 有效地降低了基体效应的影响。蔬菜水果样品用乙酸乙酯超声提取, 以乙硫磷为内标物, 采用GC-NCIMS的选择离子监测方式(SM)进行定性和定量分析。9种有机磷农药的方法检测限为0.12~1.0 μg/kg。在方法的检测限与1000 μg/kg范围内, 线性相关系数都大于0.9993。当空白蔬菜水果(西红柿)样品的加标水平为100、400、800 μg/kg时, 平均加标回收率为78%~126%, 相对标准偏差为0.58%~14.7%。

关键词: 气相色谱-负离子化学电离质谱法; 有机磷农药; 农药残留; 基体效应; 蔬菜; 水果

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2006)03-0221-07 栏目类别: 研究论文

Multiresidue Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Vegetables and Fruit by Gas Chromatography-Negative Ion Chemical Ionization-Mass Spectrometry

LIN Zhuguang¹, FAN Yulan¹, MA Yu¹, JIN Zhen¹, TAN Jun¹, CHEN Meiyu¹,
CHEN Zhaobin¹, TU Fengzhang², LIU Yong³

(1. Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China; 3. Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 510080, China)

Abstract An analytical method of gas chromatography coupled with negative ion chemical ionization-mass spectrometry for simultaneous determination of nine organophosphorus pesticide residues in vegetables and fruit has been developed and the negative ions structure and partition mechanism of the nine organophosphorus pesticides were interpreted. Meanwhile, the matrix effect for sample analysis was discussed and matrix matched calibration for quantification was introduced to reduce the matrix effect in this method. Pesticides were extracted from sample with ethyl acetate in an ultrasonic bath, then determined by gas chromatography-mass spectrometry operated in negative chemical ionization mode and quantified in selective ion monitoring mode and ethion was used as an internal standard. The detection limits of the method were 0.12~1.0 μg/kg for the nine organophosphorus pesticides and the relative coefficients were higher than 0.9993. A blank sample (tomato) was spiked at 100, 400, 800 μg/kg for each pesticide and the recoveries were determined to be from 78% to 126% with relative standard deviations from 0.58% to 14.7% for the pesticides.

Key words gas chromatography-negative ion chemical ionization-mass spectrometry (GC-NCIMS); organophosphorus pesticides; pesticide residues; matrix effect; vegetables; fruit

收稿日期: 2005-10-08

通讯联系人: 林竹光, 男, 副教授, Tel/Fax: (0592) 2184660 E-mail: linzg@xmu.edu.cn

蔬菜水果中有机磷农药残留的分析通常采用气相色谱-火焰光度检测法、电子捕获检测法 (GC-FPD/ECD)^[1-4]、气相色谱-氮磷检测法 (GC-NPD)^[5] 和气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[6-7]。尽管气相色谱-电子轰击电离质谱法 (GC-EIMS) 可对这些农药同时进行定性和定量分析, 且 EIMS 获取的分析物信息丰富, 但易受样品基体的干扰而降低方法的灵敏度, 使方法的最小检出浓度 (LOQ) 升高。

负离子化学电离质谱法 (NCIMS) 的 NCI 源被称为“软电离源”, 对含电负性基团的分析物具有高选择性和高灵敏度; 国内外学者^[8-10] 已经将 GC-NCIMS 应用于多氯联苯、卤代烃、有机氯和有机磷农药等的分析研究, 证明其在分析电负性物质方面是比 GC-FPD、GC-NPD 和 GC-EIMS 更具优势的分析方法。有机磷农药均含有电负性基团, 所以此法可成为该类农药痕量残留的有效分析方法。

在蔬菜水果的样品前处理过程中, 样品中可溶性物质会随着残留的农药一起被提取。当采用纯溶剂混合标准曲线法 (solvent calibration SC) 进行样品分析时, 由于 SC 法所采用的纯溶剂与样品提取液的基体差异, 会导致基体效应的产生。Emey 等^[11] 在研究基体效应对有机磷农药残留的 GC-NPD 分析结果的影响时, 深入探讨了基体效应问题并针对基体诱导色谱响应增强 (matrix induced chromatographic response enhancement MCRE) 这一问题提出了降低其影响的措施。在降低基体效应影响的措施中, 由于空白样品基体匹配校准曲线法 (matrix-matched calibration MC) 效果显著而被广泛采用^[10], 有机磷农药残留分析的基体效应问题也有一些相关的报道^[12-14]。目前, 国内关于 GC-NCIMS 的选择离子监测方式 (SM) 和 MC 法同时分析蔬菜水果中多种有机磷农药残留的报道较少。

本文将 GC-NCIMS SIM 应用于蔬菜水果中 9 种有机磷农药残留的同时分析, 初步解析了这些农药的 NCIMS 特征阴离子结构和断裂机理, 并探讨了有机磷农药残留分析中的基体效应问题; 采用 MC 法定量分析, 有效地降低了基体效应的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Shimadzu GC-MS QP 2010 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司), 配备 EI-NCI 及正离子化学电离源 (PCI); Lab Solution 2.10 色谱-质谱工作站; PHILIPS HR 7633 食品加工机 (广东珠海飞利浦公司); KQ 3200E 超声波清洗器 (江苏昆山市超声仪器有限公司); DK-S22 型电热恒温水浴锅 (上

海精宏实验设备有限公司); 自制的氮吹浓缩装置。

试剂: 丙酮和乙酸乙酯均为农残级试剂 (Absolve 美国 Tedia 公司); 无水硫酸钠为分析纯试剂 (中国医药集团上海化学试剂分公司)。

农药标准物质: 用丙酮溶液配制的甲拌磷、乐果、二嗪农、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、毒死蜱、稻丰散、三硫磷和乙硫磷 (内标物) 标准物质, 它们的质量浓度均为 $(100 \pm 0.15) \text{ mg/L}$ (中国农业部环境保护科研监测所)。

农药标准溶液的配制: 用丙酮将上述各农药标准物质分别稀释成质量浓度为 10.0 mg/L 的标准储备液; 再根据分析需要, 用丙酮配制成系列质量浓度的混合标准溶液。

1.2 样品的前处理

提取与浓缩: 去除蔬菜水果样品的非食用部分, 置于食品加工机内搅碎并搅拌均匀。称取 10.0 g 被搅碎的样品于 100 mL 玻璃离心管中, 加入 30 mL 乙酸乙酯提取剂, 置于超声波清洗器内超声提取 15 min , 离心 5 min 转移出上层提取液。残渣再分别用 20 mL 乙酸乙酯提取剂超声提取 10 min , 离心 5 min , 合并 3 次提取液, 加入适量无水硫酸钠除水后置于 45°C 恒温水浴中, 用氮气流将其浓缩至近干, 用丙酮溶解并定容至 1.00 mL 。

SC 法系列混合标准溶液的配制: 将 10.0 mg/L 的各农药标准储备液用丙酮稀释成分别含有各有机磷农药 $50 \text{ } 100 \text{ } 200 \text{ } 400 \text{ } 600 \text{ } 800 \text{ } 1000 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的 SC 法系列混合标准溶液 (都含有 $100 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的乙硫磷内标物)。

MC 法系列标准溶液的配制: 选取空白蔬菜水果样品 (本文以西红柿为实验体系, 其中 9 种有机磷农药均未检出), 经提取与浓缩步骤处理后, 添加适量有机磷农药混合标准溶液和乙硫磷内标物标准溶液, 作用数小时以使加入的各有机磷农药与样品提取液充分混溶后, 用丙酮定容至 1.00 mL , 配成与 SC 法相同质量浓度的 MC 法系列混合标准溶液。

加标回收样品的制备: 准确称取 10.0 g 空白蔬菜水果样品 (本文以西红柿为实验体系, 其中 9 种有机磷农药均未检出), 分别加入不同质量浓度的 9 种有机磷农药混合标准溶液和内标物标准溶液, 作用数小时后, 分别按实验步骤提取和浓缩。

1.3 GC-NCIMS 分析条件

1.3.1 GC 分析条件

DB-5 MS 毛细管色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ i.d., $0.25 \text{ } \mu\text{m}$); 高纯 He 载气 (纯度 $> 99.999\%$); 柱头压 61.8 kPa ; 载气恒线速度 37.5 cm/s ; 进样体积 $1.00 \text{ } \mu\text{L}$ (不分流进样); 进样口温度 250°C ; 接口

温度 250 °C; 色谱柱升温程序: 120 °C $\xrightarrow{25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230 °C $\xrightarrow{2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 236 °C $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270 °C (保持 2 min); 内标法定量 (以峰面积计算)。

1.3.2 NCIMS分析条件

甲烷反应气 (纯度 99.95%); 反应气输出压力 245 kPa NCI源真空度 3.00×10^{-3} Pa 温度 200 °C; 离子源能量 70 eV, 灯丝电流 60 μA , 检测电压 1.02 kV; 全扫描方式定性分析, 扫描间隔 0.4 s SM方式定量分析, 扫描间隔 0.2 s

2 结果与讨论

2.1 NCIMS特征阴离子结构与断裂机理的初步解析

为了准确识别有机磷农药的 NCIMS特征阴离

子与样品基体、进样口隔垫和色谱柱固定液流失等产生的干扰离子, 对 9种有机磷农药和内标物乙硫磷的 NCIMS特征阴离子结构和断裂机理进行了初步解析。

图 1-图 3和表 1为本文所分析的有机磷农药和内标物乙硫磷的 NCIMS谱图及其特征阴离子的结构与断裂机理的初步解析结果。从图 1-a~e可看出, 甲拌磷、乐果、二嗪农、稻丰散和乙硫磷等农药的离子 (1)都是分子离子, 由于它们在 NCI源中不稳定, 所以在 NCIMS谱图中基本观察不到; 离子 (2)都是离子 (1)经半异裂脱去自由基后的阴离子碎片, 是 NCIMS分析中主要的特征阴离子。从图 1-f中可看出, 三硫磷农药除了离子 (1)和离子 (2)与以上所述相同外, 离子 (3)与离子 (2)的作用机理也相同, 仅是分子离子脱去不同的自由基而已。

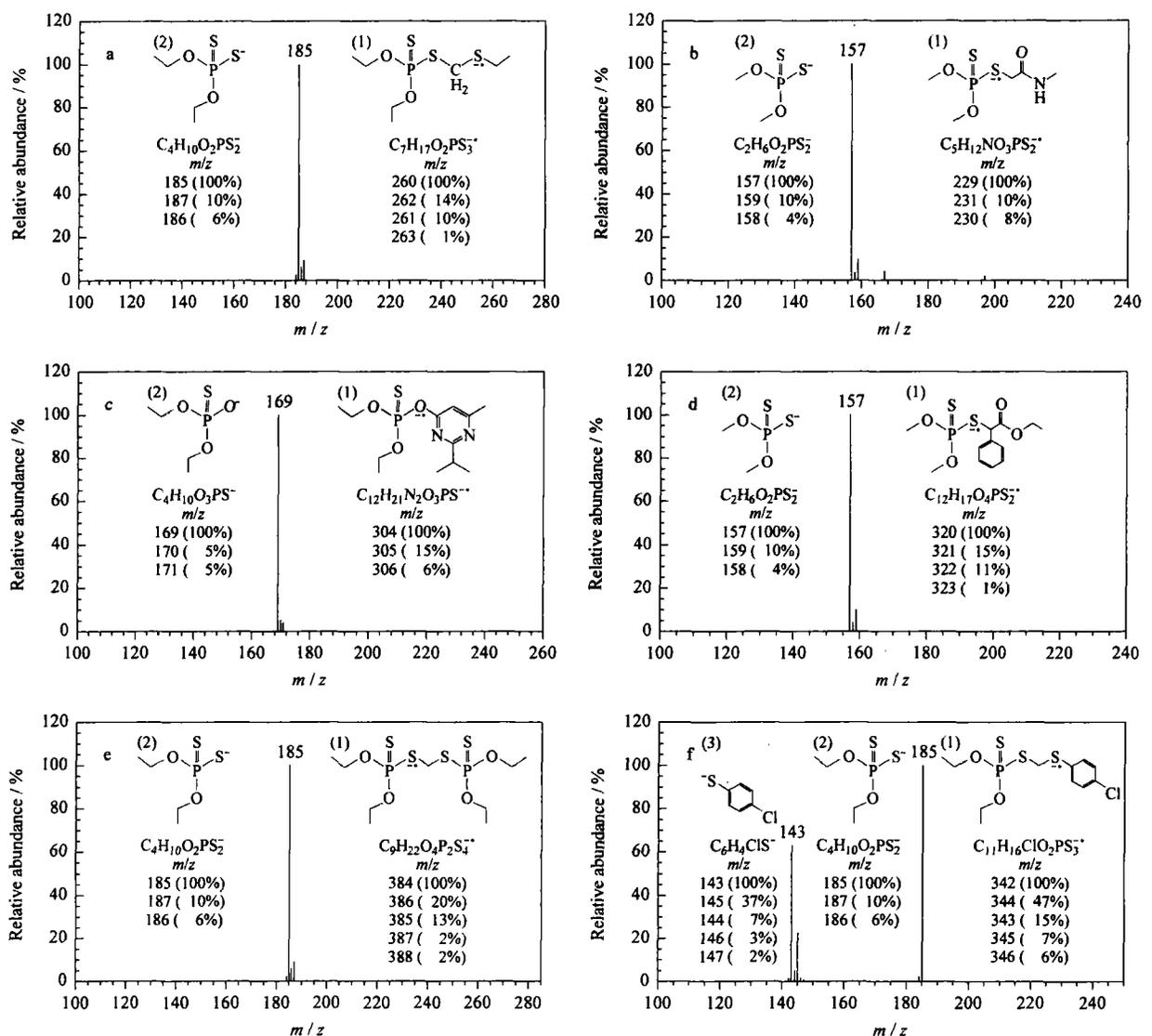


图 1 6种有机磷农药的 NCIMS谱图与解析

Fig 1 NCIMS spectra and their interpretation of 6 organophosphorus pesticides
a phorate b dimethoate c diazinon d phenthoate e ethion (IS); f carbophenothion

从图 2-a~c可看出,甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷等农药的离子(1)和离子(2)与图 1所述相同,离子(3)是离子(1)经过一系列重排、脱去中性分子后的阴离子碎片。图 2-d是毒死蜱的 NCIMS 谱图,与其他有机磷农药不同的是其 NCIMS 特征阴离子较多,其特征阴离子的结构和断裂机理初步

解析结果见图 3。从图 3可看出,离子(1)是分子离子,离子(2)和离子(4)是离子(1)分别脱去 HC 和 Cl₂后的奇电子阴离子碎片,离子(3)和离子(7)是离子(1)脱去不同自由基后的阴离子碎片,离子(5)、(6)、(8)和(9)是离子(1)经过一系列重排、断裂和脱去中性分子后形成的阴离子碎片。

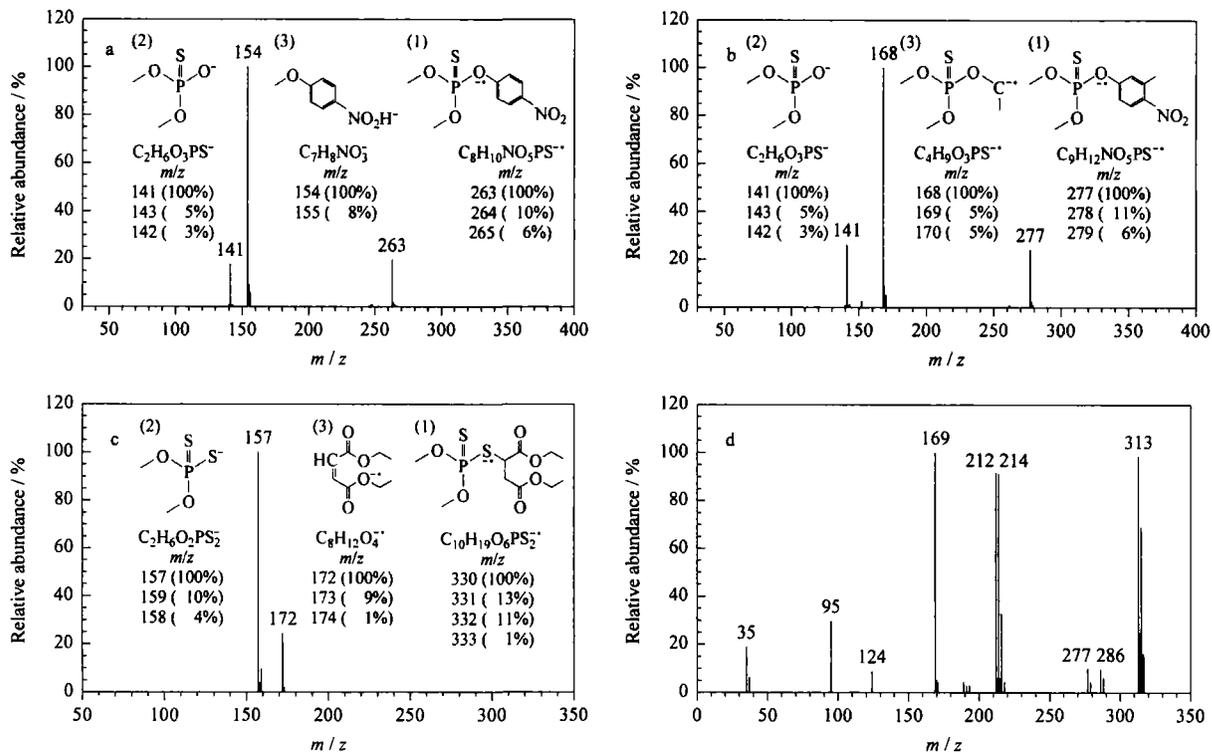


图 2 4种有机磷农药的 NCIMS 谱图与解析

Fig 2 NCIMS spectra and their interpretation of 4 organophosphorus pesticides
a methyl parathion; b fenitrothion; c malathion; d chlorpyrifos

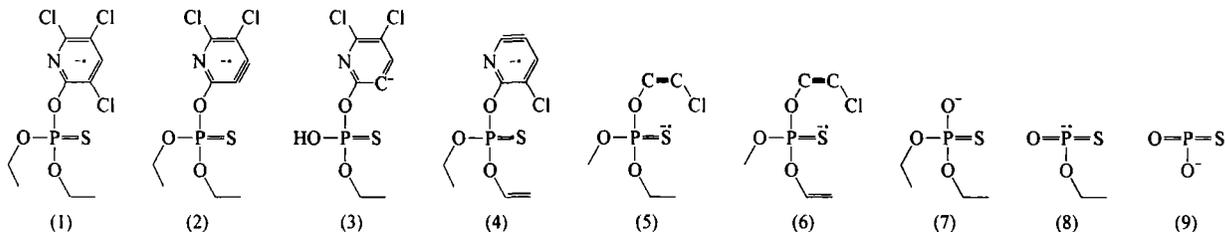


图 3 毒死蜱的 NCIMS 谱图解析

Fig 3 Interpretation of NCIMS spectrum of chlorpyrifos

For fragment interpretations see Table 1

表 1 毒死蜱的 NCIMS 主要碎片的组成及其同位素的相对丰度

Table 1 NCIMS fragment ions of chlorpyrifos and their isotope relative abundances

No. ¹⁾	Ion form	Character ions (m/z) ²⁾	No. ¹⁾	Ion form	Character ions (m/z) ²⁾
1	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS ⁻	351(100%), 349(98%), 353(36%), 352(11%), 350(11%), 355(5%), 354(4%)	5	C ₅ H ₈ CD ₃ PS ⁻	214(100%), 216(37%), 215(6%), 217(2%), 218(2%)
2	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ NO ₃ PS ⁻	313(100%), 315(70%), 317(14%), 314(11%), 316(8%), 318(2%)	6	C ₅ H ₆ CD ₃ PS ⁻	212(100%), 214(37%), 213(6%), 215(2%), 216(1%)
3	C ₇ H ₇ Cl ₂ NO ₃ PS ⁻	286(100%), 288(69%), 290(14%), 287(9%), 289(6%), 291(1%)	7	C ₄ H ₁₀ O ₃ PS ⁻	169(100%), 170(5%), 171(5%)
4	C ₉ H ₉ CNO ₃ PS ⁻	277(100%), 279(38%), 278(11%), 280(4%), 281(1%)	8	C ₂ H ₅ O ₂ PS ⁻	124(100%), 126(5%), 125(3%)
			9	O ₂ PS ⁻	95(100%), 97(5%)

1) For fragment No., see Fig 3. 2) Values within parentheses express the relative abundances of the character ions

从图 1~图 3 和表 1 的 NCIMS 初步解析结果可以清楚地看出,这些农药均由少数特征阴离子组成,而且其相对丰度都较高;与 EIMS 解析的阳离子碎片^[15]相比,特征离子少且集中。

2.2 GC-NCIMS 分析

2.2.1 NCIMS 特征阴离子的选择

在选定的实验条件下,首先通过 GC-NCIMS 的全扫描 ($m/z=33\sim 550$) 方式得到总离子流色谱

表 2 内标物 (IS) 和 9 种有机磷农药的保留时间、SM 分组时间设定和特征离子

Table 2 Retention time group setting time and character ions of internal standard and nine organophosphorus pesticides

Pesticide	t_R^1 / min	t_G^2 / min	Character ions (m/z) ³⁾
Phorate (甲拌磷)	10.49	10.00 - 10.62	185 (100%)
Dinethoate (乐果)	10.71	10.62 - 10.90	157 (100%)
Diazinon (二嗪农)	11.02	10.90 - 11.42	169 (100%)
Methylparathion (甲基对硫磷)	11.76	11.42 - 11.96	154 (100%), 263 (15%)
Fenitrothion (杀螟硫磷)	12.09	11.96 - 12.24	168 (100%), 277 (25%), 141 (27%)
Malathion (马拉硫磷)	12.17	11.96 - 11.24	157 (100%), 172 (25%)
Chlorpyrifos (毒死蜱)	12.32	11.24 - 12.72	313 (100%), 315 (87%), 212 (73%), 214 (72%), 169 (70%)
Phenthoate (稻丰散)	13.14	12.27 - 14.00	157 (100%)
Ethion (乙硫磷) (IS)	14.80	14.00 - 15.07	185 (100%)
Carbophenothion (三硫磷)	15.26	15.07 - 16.50	185 (100%), 143 (54%)

1) t_R : retention time 2) t_G : group setting time 3) Values with in parentheses express the relative abundances of the character ions

2.2.2 GC-NCIMS SM 分析

图 4 是根据表 2 所选择的特征阴离子在选定的实验条件下的西红柿和苹果样品的 GC-NCIMS SM 色谱图。从图 4 的 (a) 和 (d) 空白样品色谱图可看出,在 NCI 的 SM 方式下,空白样品的背景干扰非常小,背景噪声基本与仪器噪声处于同一水平。从图 4 的 (c) 和 (f) 加标空白样品的色谱图也可看出,除了背景干扰非常小外,9 种有机磷农药和内标物都达到完全分离,并具有较高的灵敏度。从图 4 的 (b) 和 (e) 样品的色谱图可看出,样品中存在少量的农药残留,基体的干扰也非常小。图 4 中同样加标水平下不同农药的响应信号相差较大,这是因为不同的有机磷农药在 NCI 离子源中不同的断裂方式所需的离子化能量的差异造成的。

2.3 MCRE 的影响与 SC 法分析数据的比较

2.3.1 有机磷农药残留分析中 MCRE 的影响

由于溶解于纯溶剂中的农药标准物质在进行 GC-NCIMS 分析时,分析物被汽化室衬管内表面上的活性位点吸附与降解,致使分析物不能及时、全部地转移至色谱柱内得到分离而被检测,因此分析信号强度偏低;而在分析样品时,由于样品提取液中的基体组分能够覆盖和掩蔽衬管内的部分活性位点,从而降低了分析物被吸附与降解的程度,使分析物基本上能够完全进入色谱柱内分离后被检测,因此增强了分析信号的强度。这样以 SC 法分析样品得到的结果就会偏高。影响 MCRE 大小的主要因素

图 (TIC), 然后根据 NCIMS 和 TIC 谱图选择相对丰度较高和 m/z 较大的离子作为特征阴离子进行 GC-NCIMS SM 分析。9 种有机磷农药和内标物的保留时间、SM 方式的分组时间设定和特征阴离子的选择结果见表 2 分析结果表明,这些 SM 特征阴离子完全能反映出分析物的主要特征,分析的灵敏度高,选择性好,基体效应的影响小,定量分析结果准确。

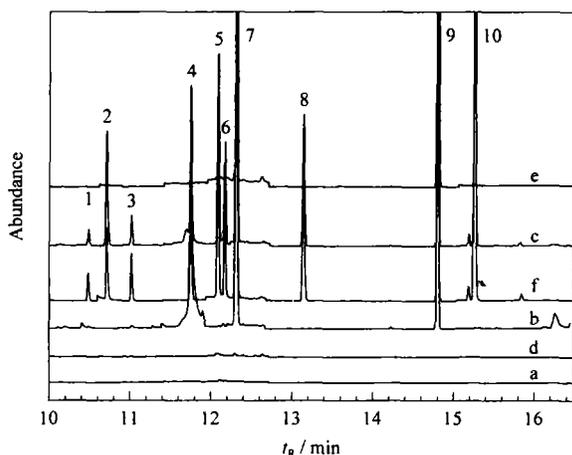


图 4 (a) 空白西红柿样品、(b) 西红柿样品、(c) 加标 (100 µg/kg) 空白西红柿样品、(d) 空白苹果样品、(e) 苹果样品和 (f) 加标 (100 µg/kg) 空白苹果样品的 GC-NCIMS SIM 色谱图

Fig. 4 GC-NCIMS SIM chromatograms of (a) blank tomato extract (b) a real tomato sample extract (c) a spiked (100 µg/kg) tomato extract (d) a blank apple extract (e) a real apple sample extract and (f) a spiked (100 µg/kg) apple extract

1. phorate 2. dinethoate 3. diazinon 4. methylparathion 5. fenitrothion 6. malathion 7. chlorpyrifos 8. phenthoate 9. ethion (IS); 10. carbophenothion

有: 基体类型、分析物分子结构与极性、分析物与基体组分的浓度比、仪器使用状况、进样口的类型及形状等^[16]。目前主要采用提高前处理的净化效率、优化进样技术、采用 MC 法和校正函数法等来减少或补偿 MCRE 带来的影响。

2.3.2 SC法的一元线性与二项式回归分析结果

分别取 1.00 μL 质量浓度分别为 50 100 200 400 600 800 1 000 μg/L 的 SC 法有机磷农药系列标准混合溶液进行 GC-NCIMS-MS 分析, 获取各自的 GC-NCIMS-MS 色谱图。选取 6 种有机磷农药的 6 个含量水平, 以分析物的峰面积对其含量作图 (见图 5)。从图 5 可看出, 分析物的峰面积随其含量的增大呈增大的趋势, 但呈非线性关系。以分析物与内标物的峰面积比值 (y) 对它们的含量比值 (x) 做一元线性回归分析和二项式回归分析 (见表 3)。从表 3 可看出, 绝大部分有机磷农药的二项式回归分析结果比一元线性回归分析结果更符合实验数据的分布。因此若采用 SC 法的一元线性回归方程定量分析这些农药的残留, 分析结果的准确度将会受到极大的影响。

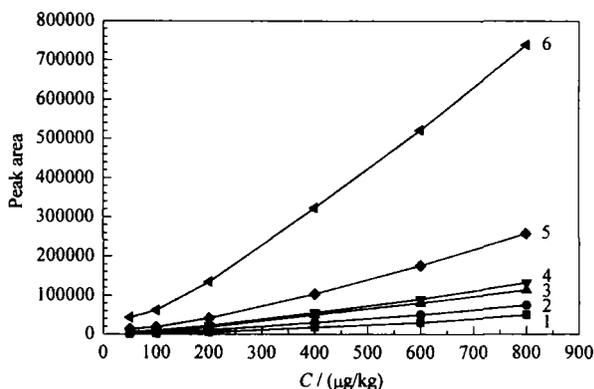


图 5 SC 法中 6 种有机磷农药 GC-NCIMS-MS 分析的峰面积与对应含量的关系图

Fig 5 Relationship between the GC-NCIMS-MS peak area of six organophosphorus and their content in pure solvent

Curves 1 dimethoate 2 diazinon 3 fenitrothion 4 malathion 5 phenthoate 6 carbophenothion

表 3 SC 法的一元线性回归与二项式回归数据比较

Table 3 Comparison of the linear regression with the quadratic regression in pure solvent

Pesticide	Linear equation	r_1	Quadratic equation	r_2
Phorate	$y = -2.1429 + 1.6607x$	0.9856	$y = -0.3517 + 0.4702x + 0.1488x^2$	0.9970
Dimethoate	$y = -0.3792 + 0.3307x$	0.9797	$y = -0.0105 + 0.0636x + 0.0264x^2$	0.9995
Diazinon	$y = -0.4130 + 0.4732x$	0.9907	$y = -0.0591 + 0.0253x + 0.2168x^2$	0.9998
Methylparathion	$y = -0.0753 + 0.4292x$	0.9979	$y = -0.1086 + 0.4533x + 0.0024x^2$	0.9981
Fenitrothion	$y = -0.2910 + 0.6212x$	0.9974	$y = -0.2834 + 0.6157x + 0.0005x^2$	0.9974
Malathion	$y = -0.5701 + 0.8065x$	0.9929	$y = -0.0414 + 0.4235x + 0.0378x^2$	0.9999
Chlorpyrifos	$y = -3.5020 + 5.6860x$	0.9916	$y = +0.3212 + 2.9165x + 0.2733x^2$	0.9989
Phenthoate	$y = -1.1886 + 1.5891x$	0.9911	$y = -0.0133 + 0.7377x + 0.0840x^2$	0.9999
Carbophenothion	$y = -2.6937 + 4.4478x$	0.9948	$y = -0.1845 + 2.6302x + 0.1794x^2$	0.9999

y : the ratio between the peak area of analyte and internal standard x : the ratio between the content of analyte and internal standard

2.4 MC法的一元线性回归分析结果

2.4.1 线性关系

分别取 1.00 μL 与 SC 法浓度相同的 MC 法有机磷农药系列标准混合溶液进行 GC-NCIMS-MS 分析, 获取各自的 GC-NCIMS-MS 色谱图。选取与 SC 法同样的有机磷农药的 6 个含量水平, 以分析物的峰面积对其含量作图 (见图 6)。从图 6 中可看出, 不论是低含量水平还是高含量水平的有机磷农药, 它们的峰面积与含量均呈良好的线性关系; 而且 MC 法的峰面积比 SC 法的峰面积增大了 2~3 倍。以分析物与内标物的峰面积比值 (y) 对它们的含量比值 (x) 做一元线性回归分析, 得到的线性回归方程、相关系数 (r) 和最小检出含量见表 4。从表 4 中可看出, 9 种农药在所分析的含量范围内均呈良好的线性关系, $r=0.9993 \sim 0.9998$ 最小检出含量为 0.12~1.0 μg/kg。

2.4.2 回收率试验

称取 10.00 g 空白西红柿样品, 分别添加相当于样品中各有机磷农药含量为 100 400 800 μg/kg 的 9 种有机磷农药混合标准溶液, 每个含量水平的

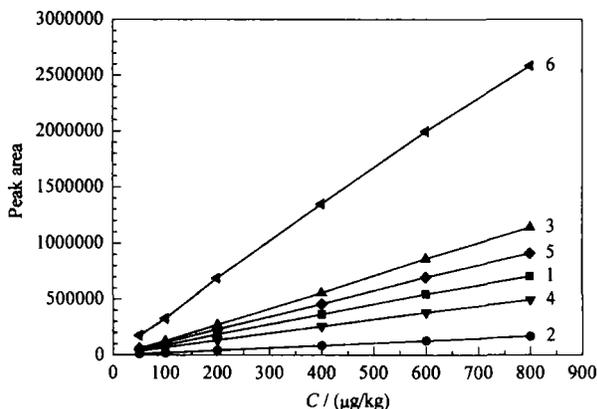


图 6 MC 法中 6 种有机磷农药 GC-NCIMS-MS 分析的峰面积与对应含量的关系图

Fig 6 Relationships between the GC-NCIMS-MS peak areas of six organophosphorus pesticides and their contents in tomato extracts

For curve No., see Fig 5

样品按选定的实验条件平行分析 5 次, 测得平均回收率和相对标准偏差 (RSD) 列于表 4。从表 4 可以看出, 平均回收率为 78%~126% RSD 为 0.58%~14.7% 符合农药痕量残留分析的要求。

表 4 MC 法检测西红柿样品中 9 种有机磷农药的一元线性回归方程、相关系数、检测限、平均回收率和相对标准偏差 ($n = 5$)
Table 4 Linearities of the nine organophosphorus pesticides in blank tomato extracts and the average recoveries and precision of the nine organophosphorus pesticides in the spiked tomato extracts ($n = 5$)

Pesticide	Linear equation ¹⁾	r	LOQ ²⁾ / ($\mu\text{g/kg}$)	Linear range / ($\mu\text{g/kg}$)	Spiked level/($\mu\text{g/kg}$)					
					100		400		800	
					recovery / %	RSD / %	recovery / %	RSD / %	recovery / %	RSD / %
Phorate	$y = 0.0615x + 0.0175$	0.9997	1.0	1.0 - 1000	78	10.4	82	1.20	85	1.16
Dimethoate	$y = 0.0389x + 0.0333$	0.9998	0.25	0.25 - 1000	96	0.87	97	4.41	91	2.44
Diazinon	$y = 0.0944x + 0.0007$	0.9995	0.85	0.85 - 1000	100	1.28	94	2.09	93	2.95
Methyl parathion	$y = 0.5163x - 0.1283$	0.9993	0.22	0.22 - 1000	116	7.34	94	2.58	90	1.38
Fenitrothion	$y = 0.6486x - 0.0819$	0.9995	0.34	0.34 - 1000	109	4.62	95	1.89	91	2.37
Malathion	$y = 0.2717x + 0.0454$	0.9997	0.53	0.53 - 1000	105	4.75	99	2.63	94	3.21
Chlorpyrifos	$y = 0.8667x + 0.407$	0.9993	0.12	0.12 - 1000	126	14.7	118	13.2	113	8.94
Phenthoate	$y = 0.5082x + 0.0017$	0.9998	0.43	0.43 - 1000	99	0.58	94	1.21	92	2.50
Carbophenothion	$y = 1.4264x + 0.1463$	0.9996	0.21	0.21 - 1000	96	0.83	100	2.32	95	4.35

1) y : the ratio between the peak area of analyte and internal standard; x : the ratio between the content of analyte and internal standard 2) LOQ: limit of quantification

2.5 实际样品测定

将 GC-NCIMS-MS 的 MC 法应用于蔬菜与水果 (所有样品均购于当地大型超市) 中多种有机磷农药残留的同时分析。结果表明,除了在西红柿中分析出甲基对硫磷含量为 $167 \mu\text{g/kg}$ 和毒死蜱含量为 $186 \mu\text{g/kg}$ 外,在黄瓜、茄子、苹果和橘子样品中均未检出这些有机磷农药。

参考文献:

- [1] GB/T 5009.145-2003
- [2] Muñoz JA, González EF, García Ayuso LE, Casado LG, Cuadros Rodríguez L. Talanta 2003; 60: 433
- [3] Pan Canping, Wang Lin, Kong Xiangyu, Jiang Shuren. Qian Chuanfan. Chinese Journal of Chromatography (潘灿平, 王丽敏, 孔祥雨, 江树人, 钱传范. 色谱), 2002; 20(6): 565
- [4] Hong Weiping, Chen Zhihua, Yang Zhongqiang. Chinese Journal of Chromatography (洪蔚萍, 陈枝华, 杨忠强. 色谱), 2004; 22(3): 289
- [5] Taibah FA, Mahler H, Temme O, Dakrup T. Forensic Sci Int 2001; 121: 126
- [6] Shuai Qin, Yang Wei, Zheng Yuejun, Zheng Chuguang. Chinese Journal of Chromatography (帅琴, 杨微, 郑岳君, 郑楚光. 色谱), 2003; 21(2): 273
- [7] Zamboni C G, Quinto M, De Vietro N, Palmisano F. Food Chem 2004; 86: 269
- [8] Lin Zhuguang, Liu Yong, Jin Zhen, Tan Jun, Fan Yukun. Journal of Xiamen University (林竹光, 刘勇, 金珍, 谭君, 范玉兰. 厦门大学学报), 2005; 44(4): 520
- [9] Liapis K S, Apada Sarlis P, Kyriakidis N V. J Chromatogr A 2003; 996: 181
- [10] Lehotay S J, Eller K I. JAOAC Int 1995; 78(3): 821
- [11] Erney D R, Gillespie A M, Gilydis D M, Poole C F. J Chromatogr A 1993; 638: 57
- [12] Schellin M, Hauser B, Popp P. J Chromatogr A 2004; 1040: 251
- [13] Lentz R, Zos G, Avranides E J, Cherasco F. J Chromatogr A 2001; 912: 135
- [14] Cuadros Rodríguez L, García Campa A M, Añansa López E, Egea González F J, Cano M L G, Fréñich A G, Martínez Vidal J L. Anal Chim Acta 2003; 478: 281
- [15] Taibah F A, Mahler H, Temme O, Dakrup T. Forensic Science International 2001; 121: 126
- [16] Hajslova J, Holadova K, Kocourek V, Poustka J, Godula M, Cuhra P, Kempny M. J Chromatogr A 1998; 800: 283