

# 采用 GC/MS/MS 通过 QuEChERS 法 分析未知浓缩果汁

## 应用简报

食品检测与农业

### 作者

Mike Chang  
安捷伦科技有限公司

### 摘要

QuEChERS 是一种广泛应用于食品和饮料行业多残留污染分析的样品前处理方法。监管机构以及食品科学家已经发表了很多关于 QuEChERS 的参考文献和指南。但是，如何将 QuEChERS 方法应用于不常见以及复杂的样品基质还存在着不确定性。对于性质未知的浓缩果汁来说，优化 QuEChERS 方法非常具有挑战性，因为需要考虑浓缩系数等变量，还需考虑样品是否有果皮。本应用摘要讨论了如何建立浓缩橙汁和柠檬汁的 QuEChERS 样品前处理方法以及随后的 GC/MS/MS 分析。

## 前言

制备用于多种农药残留分析的浓缩果汁样品非常困难，因为这些样品有着极端的理化条件。比如，浓缩柠檬汁的酸度非常高，另外依据浓缩系数不同，其质地可能非常黏稠。为了显著提高数据质量，在优化 QuEChERS 样品前处理方法时必须考虑这些棘手的变量。本文详细介绍了浓缩柠檬汁和橙汁的样品前处理方法开发步骤，为其它的复杂基质样品提供了潜在的解决方案。

## 实验部分

### 材料和试剂

乙腈:	LC/MS 分析级
水:	Milli-Q 过滤或 LC/MS 分析级
浓缩柠檬汁和橙汁:	由一家全球知名的饮料公司提供，样品性质未知（浓缩系数、来源、果皮含量、白利糖度等等均未知）
分析物:	含化合物混合物的乙腈 + 1% 乙酸溶液（购自一家全球知名的饮料公司）分析物见附录 1。
样品前处理:	Agilent QuEChERS EN 萃取试剂盒（部件号 5982-5650CH），Agilent QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（用于常规水果和蔬菜，部件号 5982-5021）

### 气相色谱条件

色谱柱 1:	Agilent J&W HP-5ms 超高惰性色谱柱，5 m（从一根 15 m 色谱柱上截取），0.25 mm，0.25 $\mu$ m（部件号 19091S-431UI）
流速 1:	1.1 mL/min
色谱柱 2:	Agilent J&W HP-5ms 超高惰性色谱柱，15 m $\times$ 0.25 mm，0.25 $\mu$ m
流速 2:	1.2 mL/min
升温程序:	在 60 °C 下保持 1.5 分钟，然后以 50 °C/min 的速率升至 160 °C，然后以 8 °C/min 的速率升至 240 °C，以 50 °C/min 的速率升至 280 °C（保持 2.5 分钟），再以 100 °C/min 的速率升至 290 °C（保持 3.1 分钟）
运行时间:	20 分钟
仪器:	Agilent 7890A 和 7000 GC/MS/MS

### 进样

进样口类型:	多模式进样口 (MMI)
衬管:	内径 2 mm 的安捷伦凹形超高惰性衬管（部件号 5190-2297）
模式:	PTV 溶剂放空
进样量:	2 $\mu$ L（进样针规格 10 $\mu$ L）
溶剂清洗:	进样前一次，进样后五次
样品冲洗:	2 $\mu$ L，两次
样品抽取次数:	5
进样口温度	
升温程序:	在 60 °C 下保持 0.35 分钟，以 900 °C/min 的速率升至 280 °C（保持 15 分钟），然后以 900 °C/min 的速率升至 300 °C（保持至分析结束）
分流出口吹扫流速:	50 mL/min（1.5 分钟时）
放空流速:	25 mL/min
放空压力:	5 psi（至 0.3 分钟）
载气节省:	20 mL/min（5 分钟时）
隔垫吹扫流速:	3 mL/min
制冷:	200 °C 时开启

## 浓缩柠檬汁和橙汁样品前处理

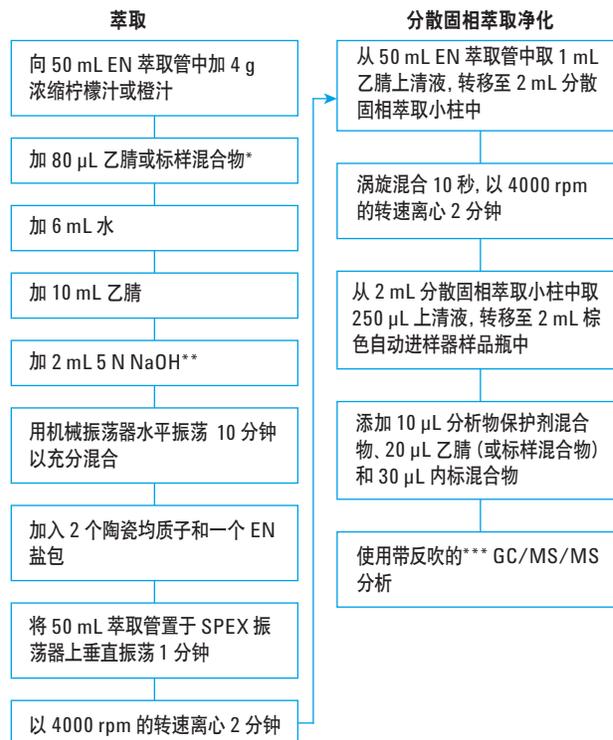
浓缩柠檬汁和橙汁的 QuEChERS 优化工作流程见图 1。

## 结果与讨论

### 选择合适的萃取及分散 SPE QuEChERS 产品

目前有三种主要的市售的预先称重 QuEChERS 萃取产品以及用于方法定制的散装材料。对于使用散装材料进行的优化，本文不做讨论，因为该优化受样品基质、分析物类型、所要求的检测限等多个因素的影响，而且更耗时，可能不是常规分析实验室的理想选择。本文对 AOAC 和 EN 萃取方法进行了选择。在 AOAC 萃取方法中，乙腈上清液体积约为 17~18 mL，而 EN 萃取法中乙腈上清液体积则保持不变，为 10 mL。由于每个产品在萃取过程中样品基质的盐效应不同，萃取效果不同也就在预料之中。由于饮料公司并没有提供样品信息，本文也不研究盐效应，因此选择了 EN 萃取方法，因为这种方法中乙腈上清液的体积是始终不变的。

在选择了 EN 萃取法后，进行了不同的分散固相萃取小柱的选择。与其它分散固相萃取试剂盒相比，使用常规水果和蔬菜分散固相萃取试剂盒得到的峰面积更高，所以选择后者作为净化试剂盒。最终的 QuEChERS 样品前处理方法选择 EN 萃取法和常规水果和蔬菜分散固相萃取试剂盒，其它的优化参数也做了相应调整。选择合适的萃取法和分散固相萃取是 QuEChERS 方法开发的第一步，关于如何选择的进一步讨论请参见其它文献 [1]。



\* 基质匹配标准校准物中加入 80 µL 乙腈，回收率样品中加入 80 µL 浓度适宜的标样混合物。

\*\* 在优化 pH 值后，柠檬汁和橙汁中分别加入 2 mL 和 0 mL 5 N NaOH 溶液。

\*\*\* 推荐使用反吹以提高通量并通过排除运行中的高沸点基质组分以最大程度减少系统污染。

图 1. 性质未知的浓缩柠檬汁和橙汁的优化 QuEChERS 应用工作流程示意图

## 样品量的优化

在许多 QuEChERS 应用中，使用 50 mL 管萃取的样品量是固定的。AOAC 和 EN 方法中萃取步骤所推荐的样品量分别为 15 g 和 10 g。很显然，萃取管中的样品越多，管中的分析物也越多，色谱图中目标化合物的信号也就越强。但是，样品越多，随目标分析物一起萃取出来的基质组分也就越多。在 QuEChERS 方法开发过程中，对萃取过程中的样品量进行优化是一个关键步骤，必须在合

适的样品量和产生足够强的目标化合物信号之间找到平衡，同时最大程度降低基质效应。本文对不同的样品量进行了考察，首先在萃取阶段使用 3、5 和 7 g 的浓缩柠檬汁，然后分别进行萃取和分散固相萃取。实验表明，为了达到期望的检测限（对大多数分析物来说 10 ppb），样品量不得超过 4 g，因此，本文中使用的样品量为 4 g。图 2 给出了在 QuEChERS 萃取步骤中不同上样量的影响。

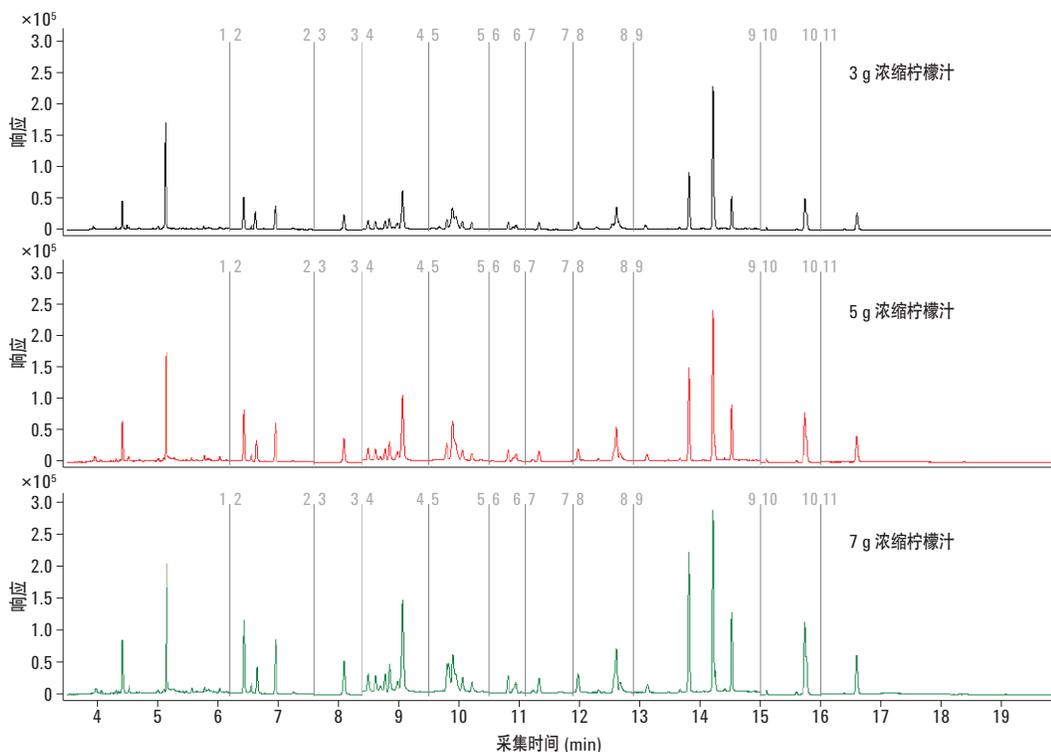


图 2. QuEChERS 萃取使用不同含量的浓缩柠檬汁。为了在 MRL 值（大部分化合物的 MRL 值为 10 ppb）处检测到所有分析物，样品量需大于 3 g。本应用中选择的最终样品量为 4 g，该条件下灵敏度和基质干扰之间能达到最好的平衡

## 调节萃取过程中的 pH

某些农药对碱敏感，这会导致分析过程中回收率的损失。为了解决这一问题，在改进 QuEChERS 方法时，可以用酸进行萃取 [2]。本文中，浓缩柠檬汁和橙汁是酸度极高的基质，相关的 QuEChERS 方法研究并不多见。在萃取过程中控制 pH 值非常重要，本文调

节不同的 pH 值以期更好的研究 pH 值对萃取的影响。如图 1 所示流程，在加入 4 g 样品后，又加入了 6 mL 水和 10 mL 乙腈。然后加入不同体积的 5 N NaOH (0 mL、0.6 mL、1 mL 和 2 mL) 以改变 pH 值。结果表明，加入 2 mL 5 N NaOH 溶液之后，某些化合物的色谱图有了很大改善 (见图 3)。

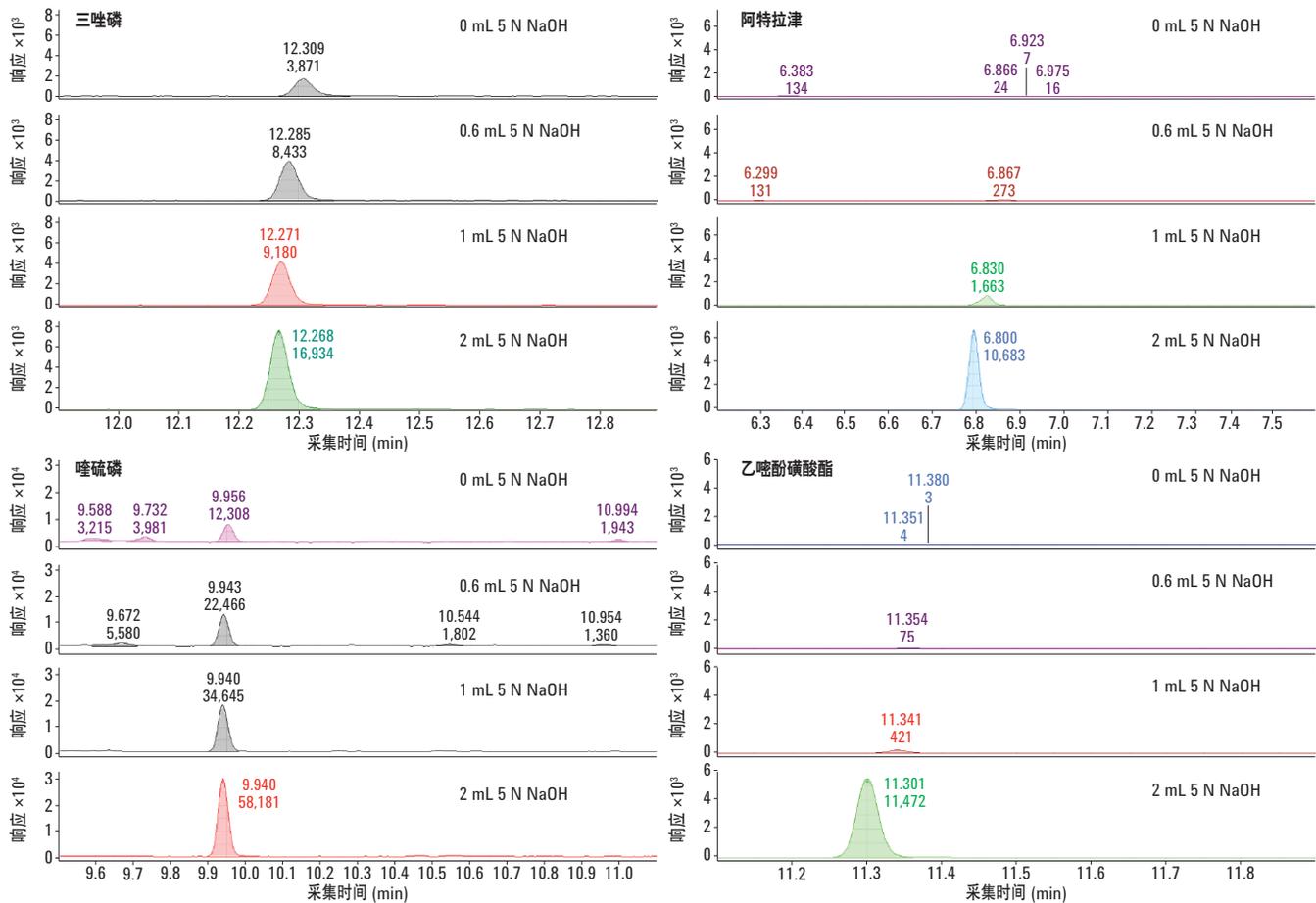


图 3 (接第 6 页) 萃取浓缩柠檬汁时提高 pH 能够改善谱图。在每张图中，从上到下分别是加入 0 mL、0.6 mL、1 mL 和 2 mL 5 N NaOH 的谱图。某些化合物 (如三唑磷) 在添加上述几个浓度水平的 NaOH 时面积响应均有所提高，而有些化合物 (如乙噻酚磷酸酯) 则是在加入 2 mL 5 N NaOH 的条件下面积响应才有所提高。灭菌丹在加入 2 mL 5 N NaOH 时回收率更好，而克菌丹在加入 0.6 mL 5 N NaOH 时回收率更好。因此，在萃取浓缩柠檬汁时，选择加入 2 mL 5 N NaOH 以调节 pH。关于 QuEChERS 萃取过程中不同 pH 下的谱图见附录 2

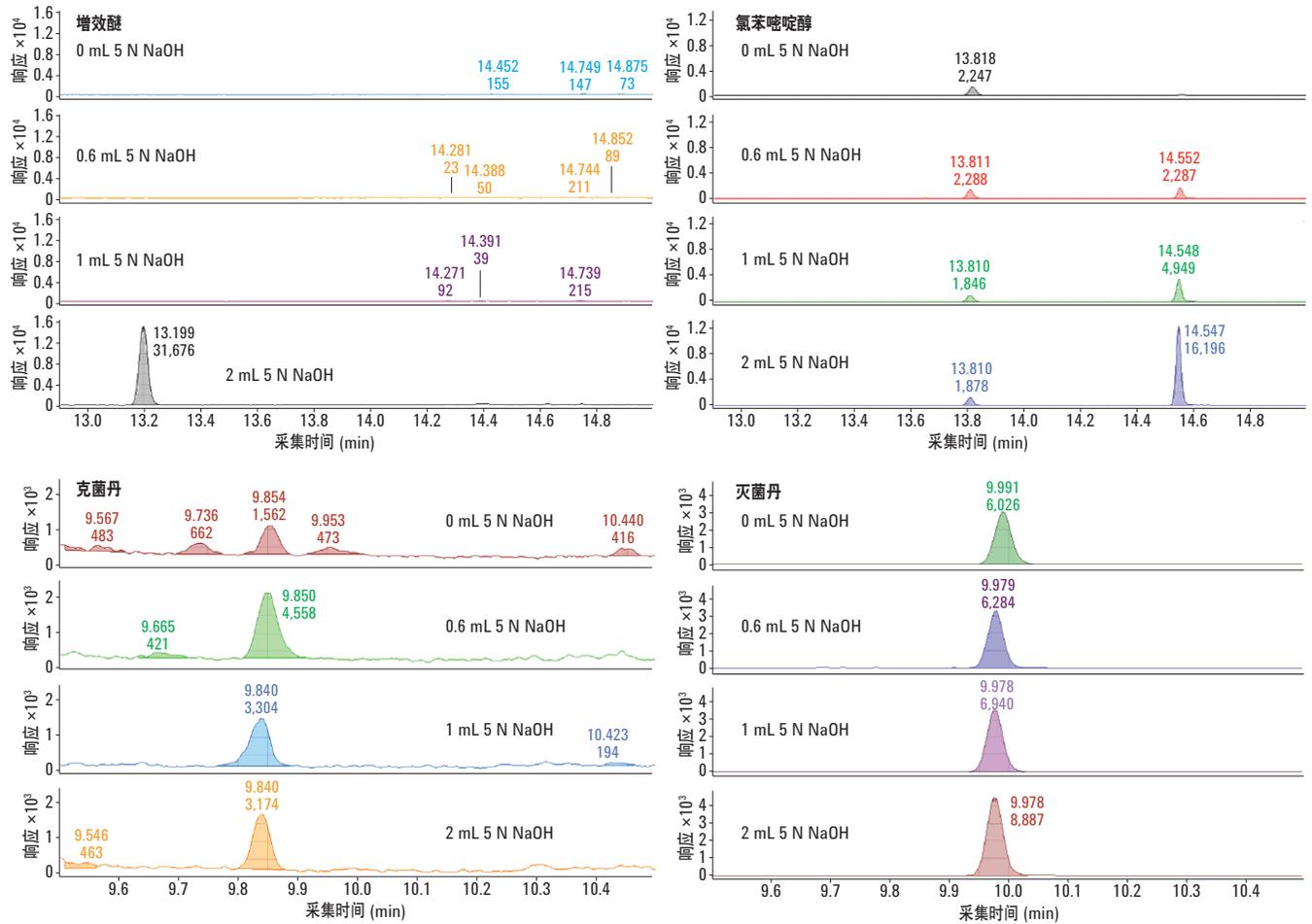


图 3 (续) 萃取浓缩柠檬汁时提高 pH 能改善谱图。在每张图中，从上到下分别是加入 0、0.6、1 和 2 mL 5 N NaOH 的谱图。某些化合物（如三唑磷）在添加上述各个浓度水平的 NaOH 时面积响应均有所提高，而有些化合物（如乙嘧啶磺酸酯）则是加入 2 mL 5 N NaOH 的条件下面积响应才有所提高。灭菌丹在加入 2 mL 5 N NaOH 时回收率更好，而克菌丹在加入 0.6 mL 5 N NaOH 时回收率更好。因此，在萃取浓缩柠檬汁时，选择加入 2 mL 5 N NaOH 以调节 pH。关于 QuEChERS 萃取过程中不同 pH 下的谱图见附录 2

## 分析物保护剂的影响

在使用 GC/MS/MS 进行农药分析，尤其是对那些性质未知的浓缩果汁等极具挑战性的样品来说分析物保护剂 (AP) 非常重要。如果没有 AP，某些化合物的峰形会很差。GC/MS/MS 在惰性流路方面的最新改进为农药残留分析实验室带来了前所未有的检测性能和稳定性。

QuEChERS 样品前处理方法可适用于基质非常复杂（通常为食品）的多种分析物，而且无需进行全面的基于萃取柱的固相萃取净化。

随着时间推移，QuEChERS 前处理的样品最终会向流路中引入某些基质组分，导致峰拖尾并使基质效应逐渐增强。为了解决这一问题，可向所有样品中加入 AP，使其与在流路中积累的活性位点反应，进而减少分析物与流路组分的相互作用。目前已经有很多关于 GC/MS/MS 进行常规农药分析中 AP 的影响的公开报道 [3,4]。D-山梨醇和L-古洛糖酸内酯的混合物经济实惠、轻松易得，可以作为很好的分析物保护剂。对于任何常规农药分析来说，AP 都是非常有用的成分。AP 在本应用中的重要影响见图 4。

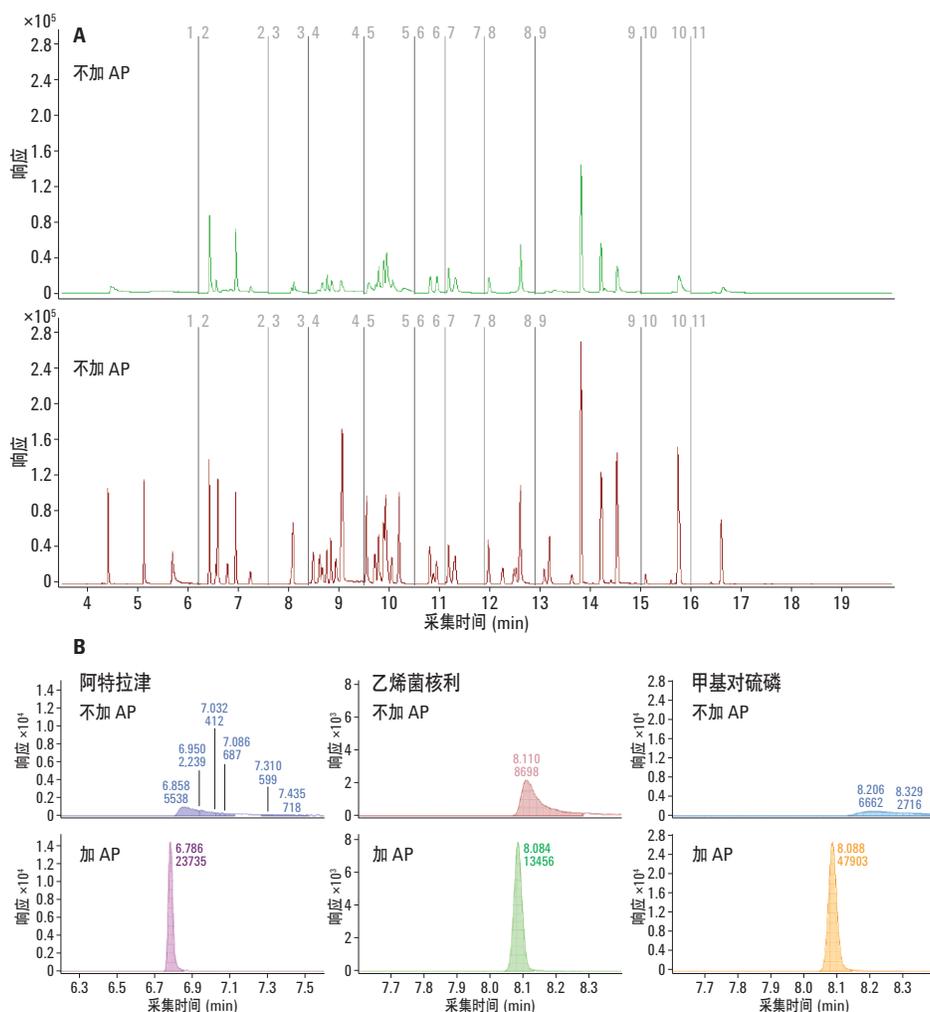


图 4. 分析物保护剂对 GC/MS/MS 法分析农药的影响。A) 样品添加或未添加 AP 的总离子流图的对比, B) 上图, 未添加 AP 的 100 ppb 标样混合物乙腈溶液谱图; 下图, 添加 AP 的 100 ppb 标样混合物乙腈溶液谱图

## 采用优化 QuEChERS 方法的校准曲线、精度和准确性

测定了四个不同浓度水平 (5 ppb、10 ppb、50 ppb 和 100 ppb) 下的精度和准确性 (分别以 %RSD 和 % 回收率表示)。分析物界面中的所有化合物在它们的基质匹配校准曲线中都呈现出出色的回归性。大多数目标化合物的精度也非常好, %RSD 低至个位数。关于校准曲线的线性、精度以及准确性的详细信息见附录 1。

## 结论

本文介绍了适用于性质未知的浓缩果汁样品的全面的 QuEChERS 方法优化工作流程。该流程包括选择合适的萃取及分散固相萃取产品、pH 优化以及样品量选择。每一个优化步骤都使大多数分析物的峰形变得更好、灵敏度更高, 尤其是以往那些极为棘手的农药 (如克菌丹和灭菌丹), 而且这些分析物的基质匹配的校准曲线的回收率和  $R^2$  值也相当好。在本应用中, 为了获得良好的谱图, 使用分析物保护剂是非常有必要的, 而且在使用本 QuEChERS 工作流程制备其他类型的复杂基质时, 保护剂也能起到类似的作用。本实验中, 变量的灵活性和确定对于其他基质农药分析性能的提高具有重要意义, 同时也证明 QuEChERS 样品前处理方法的越来越实用。

## 参考文献

1. M. Chang, *Separation Science* (2013).  
<http://www.sepscience.com/Information/Archive/All-Articles/2238-/Sample-Prep-Solutions-8-Will-QuEChERS-Work-for-Me>
2. S. J. Lehotay, K. Maštovská, A. R. Lightfield  
*J. AOAC Int.* **88**, 2 (2005)
3. M. Anastassiades, K. Maštovská, S. J. Lehotay  
*J. Chrom A.* **1015**, 163 (2003)
4. K. Maštovská, S. J. Lehotay, M. Anastassiades  
*Anal. Chem.* **77**, 8129 (2005)

## 附录 1

### 采用优化的 QuEChERS 方法分析浓缩果汁中化合物的回收率、精度和准确性

表 1 (接第 10 页) 浓缩柠檬汁基质中的回收率、精度、准确性和线性数据。所有化合物均使用了线性回归, 未采用任何加权因子。氯氟菊酯 I-II 合并在一起。氯氟菊酯 I-IV 合并在一起。

化合物	回收率 (%)				%RSD				R <sup>2</sup>
	5 ppb	10 ppb	50 ppb	100 ppb	5 ppb	10 ppb	50 ppb	100 ppb	
联二苯	78	92	100	101	16.3	7.7	5.3	5.2	1.000
氧化乐果	90	95	93	95	6.6	8.6	9.7	6.3	0.995
α-BHC	93	101	103	104	4.4	1.6	3.7	3.7	1.000
六氯苯	93	98	96	97	6.4	2.7	3.0	4.1	1.000
内吸磷-S	78	100	102	105	12.2	10.5	2.9	1.8	0.999
阿特拉津	104	106	102	103	4.6	4.5	2.8	2.7	1.000
林丹(γ-BHC)	100	102	103	104	3.0	2.3	2.6	3.3	1.000
二嗪农	116	112	99	101	5.0	3.9	2.6	2.5	1.000
乙草胺	97	102	103	104	2.8	2.2	1.9	2.5	1.000
乙烯菌核利	77	92	89	92	8.1	2.7	2.6	2.9	1.000
甲基毒死蜱	105	105	101	102	2.9	0.5	2.6	1.6	1.000
甲基对硫磷	107	106	101	104	3.3	3.1	2.5	1.3	1.000
o,p'-三氯杀螨醇	95	101	103	103	4.5	3.9	3.7	3.3	1.000
倍硫磷	126	117	106	104	38.0	19.7	8.9	6.8	0.995
杀螟松	121	112	99	102	2.7	0.9	2.7	1.9	1.000
甲基嘧啶磷	115	111	103	104	4.1	5.2	4.3	3.6	1.000
抑菌灵	74	81	74	79	5.9	1.4	2.1	2.1	1.000
马拉松	100	102	96	100	3.3	2.2	2.2	1.0	1.000
乙霉威	98	101	104	106	3.6	1.5	3.0	2.1	1.000
毒死蜱	109	101	100	101	3.0	2.8	2.0	2.3	1.000
对硫磷	123	111	101	105	4.4	3.8	0.8	2.2	1.000
p,p'-三氯杀螨醇	100	102	101	103	4.9	2.3	1.9	3.1	1.000
噁菌环胺	97	104	103	104	2.9	8.6	3.0	2.7	1.000
戊菌唑	91	103	104	106	6.0	7.8	2.0	2.0	1.000
对甲抑菌灵	78	84	75	82	2.1	4.5	1.3	2.2	1.000
克菌丹	51	66	68	79	39.3	11.9	7.0	7.3	0.999
异柳磷	107	104	102	104	3.4	1.9	1.1	2.0	1.000
灭蚜磷	114	97	91	97	21.1	7.3	3.8	3.2	1.000
啶硫磷	101	101	100	104	6.5	2.3	1.3	1.5	1.000
稻丰散	46	86	107	106	13.6	4.2	3.1	2.8	0.997
灭菌丹	68	74	66	72	20.3	5.8	2.2	6.8	1.000

表 1 (续) 浓缩柠檬汁基质中的回收率、精度、准确性和线性数据。所有化合物均使用了线性回归, 未采用任何加权因子。氯氟菊酯 I-II 合并在一起。氯氟菊酯 I-IV 合并在一起。

化合物	回收率 (%)				%RSD				R <sup>2</sup>
	5 ppb	10 ppb	50 ppb	100 ppb	5 ppb	10 ppb	50 ppb	100 ppb	
腐霉利	97	99	97	99	3.6	2.5	2.8	1.8	1.000
杀扑磷	102	101	100	107	4.0	5.0	3.7	2.5	1.000
丙硫磷	100	100	100	102	2.2	0.9	1.0	1.6	1.000
丙溴磷	110	107	101	102	4.4	4.3	1.9	0.9	1.000
p,p'-DDE	97	100	98	100	5.1	2.3	2.4	2.4	1.000
噻嗪酮	106	110	101	103	7.5	6.0	2.3	2.6	1.000
乙噻酚磺酸酯	103	115	102	102	4.7	10.3	4.0	3.8	1.000
醚菌酯	96	100	98	101	3.9	2.8	1.4	2.1	1.000
乙硫磷	127	111	98	101	4.1	3.3	2.0	4.3	1.000
三唑磷	114	104	99	107	5.1	2.0	4.0	3.9	1.000
苯氧喹啉	94	100	102	104	2.7	6.4	2.6	1.9	1.000
唑啉草酯	92	95	91	96	5.4	4.9	2.2	2.8	1.000
p,p'-DDT	101	100	98	99	1.5	3.8	1.7	1.2	1.000
抑霉唑	131	108	103	106	17.0	13.9	8.3	2.7	0.999
达草灭	100	104	103	107	7.2	8.5	3.1	2.9	1.000
TPP	101	117	102	105	7.2	24.5	2.3	1.9	1.000
增效醚	120	113	101	98	2.3	3.2	1.0	1.6	1.000
哒嗪硫磷	98	100	99	105	4.7	4.5	4.5	2.4	1.000
联苯菊酯	94	98	100	102	2.7	8.6	1.2	2.9	1.000
伏杀磷	118	105	96	102	2.4	3.0	3.4	3.5	1.000
氯氟菊酯 I-II	128	111	95	98	2.0	4.4	2.5	2.9	0.998
氯苯嘧啶醇	104	109	101	105	4.2	8.6	1.2	3.2	1.000
蝇毒磷	107	106	99	106	5.0	3.6	4.0	5.3	1.000
氯氟菊酯 I-IV	127	111	95	99	2.6	4.1	2.6	3.1	0.999
顺式氰戊菊酯 I	126	108	91	97	3.1	5.2	3.6	4.5	0.999

表 2 (接第 12 页) 浓缩橙汁基质中的回收率、精度、准确性和线性数据。\*稻丰散使用了二次拟合。其余化合物均未使用任何加权因子进行线性回归。氯氟菊酯 I-II 合并在一起。氯氟菊酯 I-IV 合并在一起。

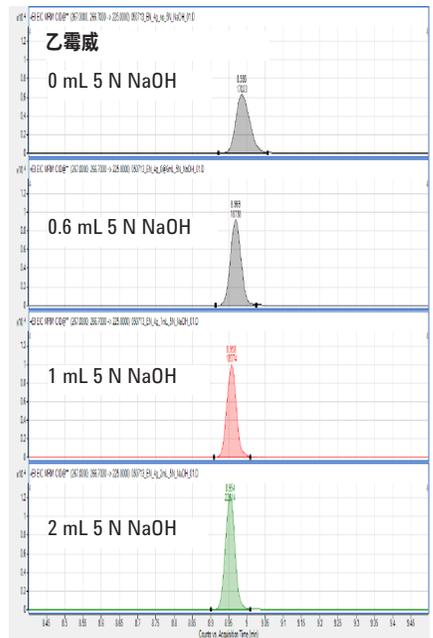
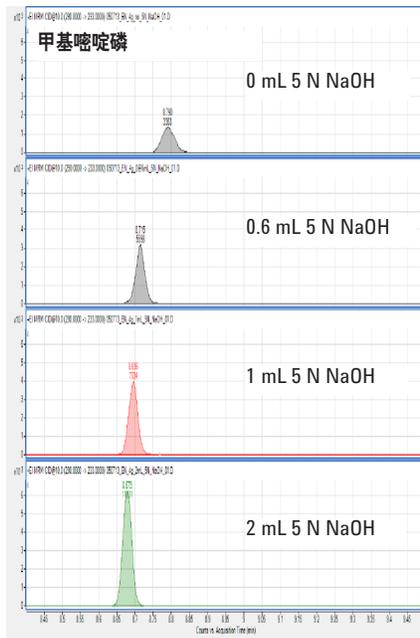
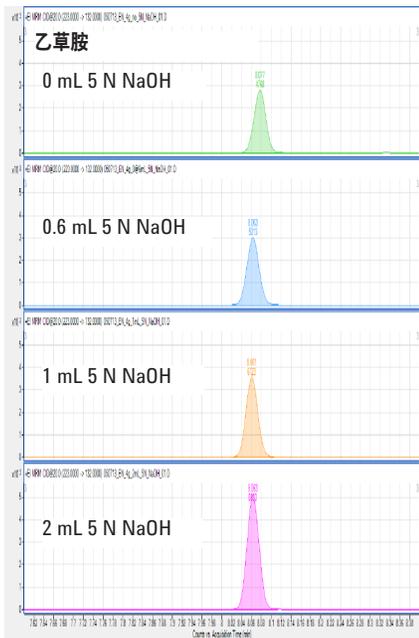
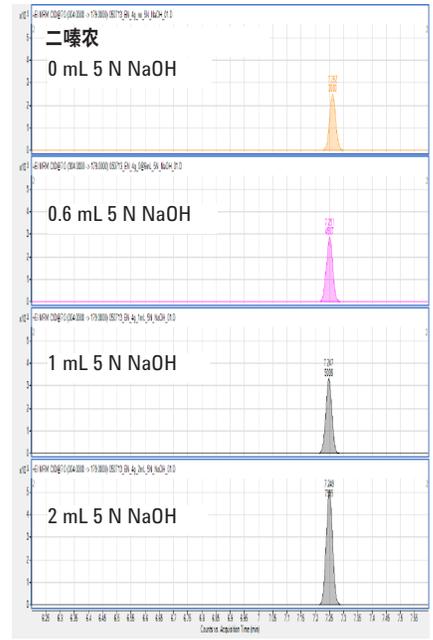
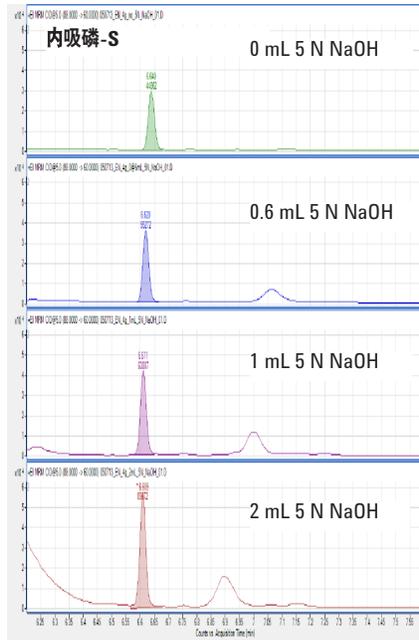
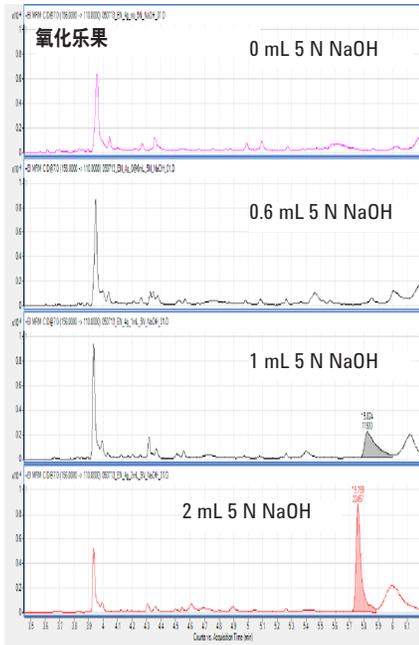
化合物	回收率 (%)				%RSD				R <sup>2</sup>
	5 ppb	10 ppb	50 ppb	100 ppb	5 ppb	10 ppb	50 ppb	100 ppb	
联二苯	81	86	92	94	13.7	8.0	3.1	2.9	0.999
氧化乐果	109	110	101	104	6.2	5.3	3.9	5.5	0.999
α-BHC	86	96	104	106	6.6	2.0	2.0	3.2	1.000
六氯苯	75	86	95	96	3.2	3.7	3.3	3.1	1.000
内吸磷-S	111	103	102	105	9.7	9.6	1.2	2.5	1.000
阿特拉津	98	102	103	106	7.5	2.3	2.8	1.0	1.000
林丹(γ-BHC)	96	99	102	105	4.7	4.3	2.1	3.0	1.000
二嗪农	96	101	103	107	7.9	2.8	2.2	2.0	1.000
乙草胺	102	106	103	107	2.5	1.7	1.6	2.5	1.000
乙烯菌核利	90	101	103	106	4.0	4.3	1.7	2.9	1.000
甲基毒死蜱	96	101	102	105	2.3	1.9	2.4	1.7	1.000
甲基对硫磷	115	110	101	103	1.1	2.0	2.2	1.5	1.000
o,p'-三氯杀螨醇	98	105	103	105	17.7	19.5	1.8	3.5	1.000
倍硫磷	129	107	114	111	45.1	25.7	9.1	5.0	0.999
杀螟松	112	106	101	103	7.1	2.8	3.3	1.6	1.000
甲基嘧啶磷	88	99	104	107	4.1	2.4	1.9	3.0	1.000
抑菌灵	31	37	50	53	9.6	8.5	3.9	2.3	1.000
马拉松	101	103	104	106	2.7	3.3	2.5	2.2	1.000
乙霉威	90	99	104	107	6.9	2.5	1.3	2.7	1.000
毒死蜱	86	95	100	103	7.1	4.5	1.9	2.9	1.000
对硫磷	124	112	100	101	2.8	2.4	2.4	3.0	0.999
p,p'-三氯杀螨醇	95	99	100	102	3.4	2.9	2.2	2.5	1.000
噁菌环胺	100	103	103	105	3.8	2.3	1.7	2.0	1.000
戊菌唑	88	99	104	107	3.6	1.8	1.8	2.7	1.000
对甲抑菌灵	60	60	63	66	5.4	5.6	1.8	1.9	1.000
克菌丹	63	71	66	68	13.2	10.7	4.6	4.1	0.999
异柳磷	102	105	103	107	2.0	2.6	2.4	2.4	1.000
灭蚜磷	92	109	104	107	54.6	9.1	7.1	2.7	0.999
啶硫磷	103	106	102	105	3.1	6.7	1.5	2.0	1.000
稻丰散*	95	103	106	96	4.0	2.6	2.3	2.9	1.000
灭菌丹	90	84	72	72	6.8	6.0	3.5	3.0	1.000

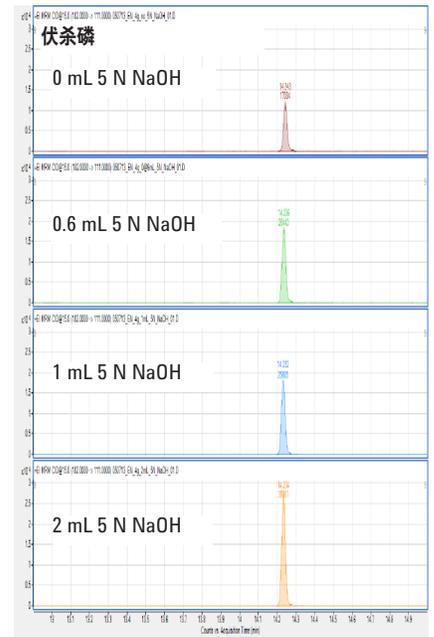
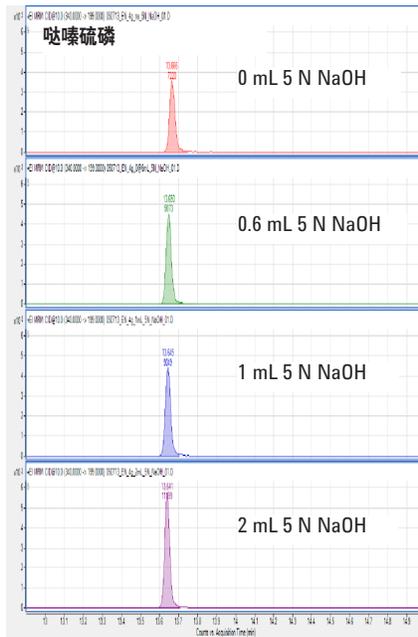
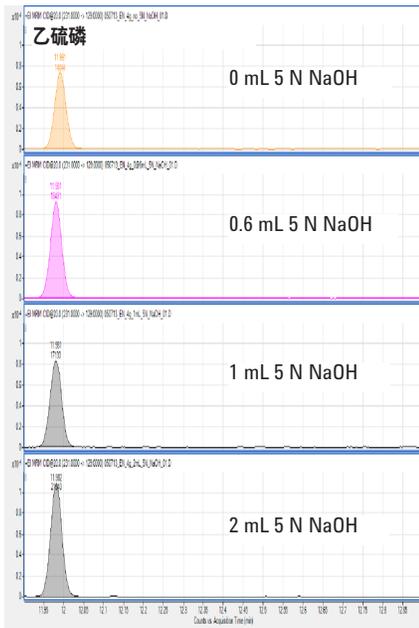
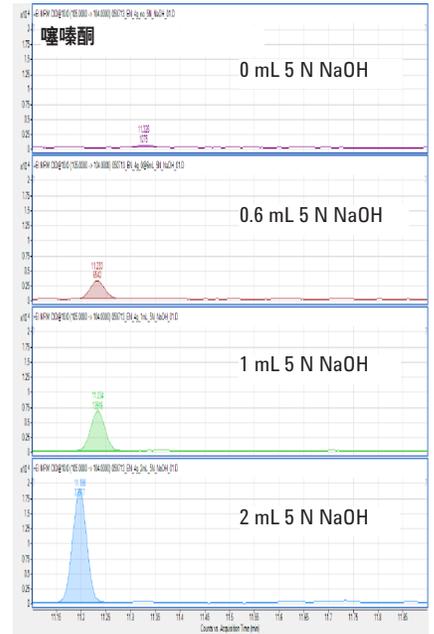
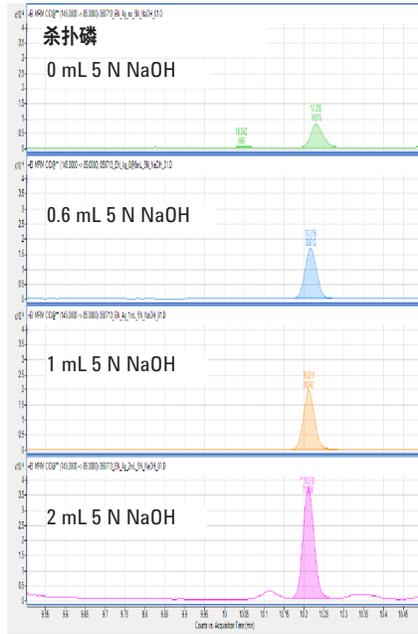
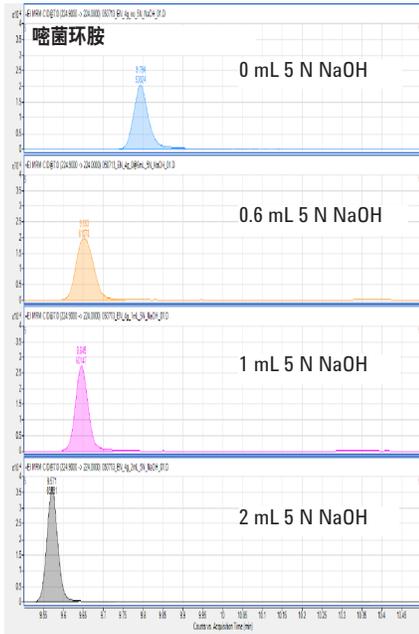
表 2 (续) 浓缩橙汁基质中的回收率、精度、准确性和线性数据。\*稻丰散使用了二次拟合。其余化合物均未使用任何加权因子进行线性回归。氯氟氰菊酯 I-II 合并在一起。氯氟菊酯 I-IV 合并在一起。

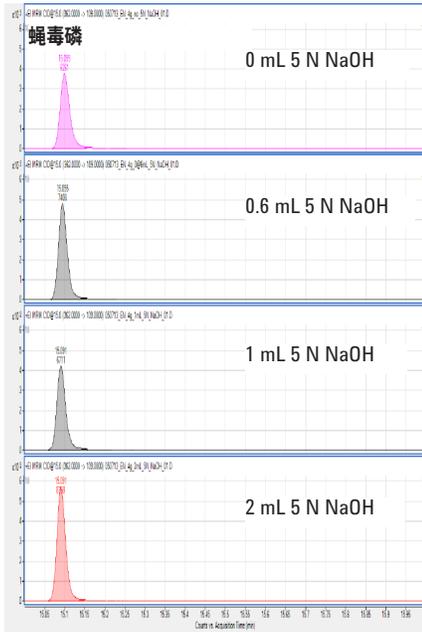
化合物	回收率 (%)				% RSD				R <sup>2</sup>
	5 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm	5 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm	
腐霉利	104	107	104	106	3.5	2.1	2.2	2.7	1.000
杀扑磷	105	108	102	106	4.6	5.1	2.7	1.7	1.000
丙硫磷	94	98	100	102	2.6	2.4	1.2	1.6	1.000
丙溴磷	102	105	102	104	4.3	3.7	2.6	2.0	1.000
p,p'-DDE	91	99	98	99	3.6	2.3	2.7	2.1	1.000
噻嗪酮	108	104	103	104	6.4	2.7	1.8	3.3	1.000
乙氧氟草醚	130	108	96	97	6.9	5.4	2.9	2.6	0.999
乙啶磺酸酯	98	102	104	108	4.9	2.6	2.7	1.6	1.000
醚菌酯	102	104	103	107	3.0	2.6	2.2	2.1	1.000
乙硫磷	107	104	100	103	2.9	3.7	2.0	0.7	1.000
三唑磷	110	104	101	105	2.4	1.5	3.5	0.8	1.000
苯氧喹啉	96	101	101	103	2.4	5.5	2.3	2.0	1.000
唑啉草酯	107	104	101	104	4.7	4.4	2.9	1.4	1.000
p,p'-DDT	104	104	98	99	3.4	1.1	1.3	1.2	1.000
抑霉唑	234	115	104	106	32.5	18.8	3.5	1.2	0.999
达草灭	112	109	102	104	5.7	1.3	2.9	0.8	1.000
TPP	106	107	104	105	5.5	3.0	3.7	3.1	1.000
增效醚	100	102	100	104	2.2	3.3	3.5	1.5	1.000
哒嗪硫磷	101	100	102	105	6.4	4.9	3.4	0.8	1.000
联苯菊酯	93	98	98	100	2.9	2.2	1.6	1.8	1.000
伏杀磷	121	109	99	101	1.4	2.1	2.1	0.7	1.000
λ-氯氟氰菊酯 I-II	119	105	97	98	2.0	6.4	2.4	1.6	1.000
氯苯嘧啶醇	97	101	101	102	6.8	3.9	2.6	2.0	1.000
蝇毒磷	107	104	100	101	5.2	2.2	2.8	1.8	1.000
氯氟菊酯 I-IV	110	106	97	98	1.9	1.4	2.1	2.1	1.000
顺式氰戊菊酯I	122	107	96	96	2.3	2.5	2.4	2.1	1.000

## 附录 2

QuEChERS 萃取中不同 pH 条件下的谱图（从上到下依次添加 0 mL、0.6 mL、1 mL 和 2 mL 5 N NaOH）







## 附录 3

### 使用 QuEChERS 最终萃取液制备样品

对于回收率样品，依次向 2 mL 自动进样器样品瓶中加入从分散固定萃取小柱得到的 250  $\mu\text{L}$  最终萃取液、10  $\mu\text{L}$  AP 混合物、20  $\mu\text{L}$  STD 混合物以及 30  $\mu\text{L}$  内标混合物（见表 3）。

表 3. 在 2 mL 样品瓶中制备最终样品

组分	基质匹配校准物	回收率样品
从分散固相萃取得到的最终萃取液 ( $\mu\text{L}$ )	250	250
标样混合物 ( $\mu\text{L}$ )*	20	0
乙腈 ( $\mu\text{L}$ )	0	20
内标混合物 ( $\mu\text{L}$ )*	30	30
AP 混合物 ( $\mu\text{L}$ )*	10	10
总体积 ( $\mu\text{L}$ )	310	310

\* 标样混合物和内标混合物的浓度信息见附录 4

## 附录 4

### 标样混合物、内标混合物和 AP 混合物的制备

表 4. 10 个浓度水平的标样混合物。使用乙腈 +1% 乙酸对储备溶液 A 进行系列稀释，从而得到 10 个浓度水平。对于基质匹配校准物，使用 D~J 的标样混合溶液，浓度水平与附录 3 一致。

溶液	ng/mL 乙腈 + 1% 乙酸
A*	10000
B	5000
C	2500
D	1000
E	500
F	250
G	100
H	50
I	25
J	10

\*A 为储备溶液，由全球知名的饮料公司提供。

表 5. 单个内标储备液的制备

组分	含量	
	D10-对硫磷	$^{13}\text{C}$ -DDT
内标 (g)	0.01	0.005
乙腈 (mL)	10	0
甲苯 (mL)	0	5
内标储备液浓度 (ng/mL)	1000000	1000000

表 6. 使用单个内标储备液制备内标混合溶液

组分	含量
乙腈 (mL)	9.8
内标储备液, d10-对硫磷 (mL)	0.1
内标储备液, $^{13}\text{C}$ -DDT (mL)	0.1
总体积 (mL)	10
内标混合溶液浓度 (ng/mL)	10000

表 7. 添加内标混合溶液的制备

组分	含量
内标混合物 (mL)	0.5
乙腈+ 1% 乙酸 (mL)	9.5
总体积 (mL)	10
内标加标液浓度 (ng/mL)*	500

\*所有样品中均添加 500 ng/mL 的内标混合溶液

## 更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013  
2013 年 10 月 21 日，中国印制  
5991-3342CHCN