

Simple – QuEChERS Nano 结合 GC – MS/MS 同时检测全血中的 97 种农药

王丹¹, 董林沛^{2*}, 任昕昕², 姜红^{1*}, 王爱华²,
常靖², 张云峰², 张曦³

(1. 中国人民公安大学 侦查学院, 北京 100038; 2. 公安部物证鉴定中心, 北京 100038;
3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京 100020)

摘要: 建立了 Simple – QuEChERS Nano 结合气相色谱 – 串联质谱 (GC – MS/MS) 同时检测血液中 97 种农药的方法, 并对基质条件、提取溶剂以及净化材料进行了优化。0.5 mL 血液样品经 3 倍水稀释混匀, 使用 2.0 mL 乙酸乙酯提取后振荡、离心, 过 Simple – QuEChERS Nano 净化柱及 0.22 μm 有机微孔滤膜后, 采用多反应监测模式 (MRM) 进行分析。结果显示, 97 种农药在一定质量浓度范围内线性关系良好 ($r^2 \geq 0.9873$), 除丙烯菊酯 (检出限和定量下限分别为 11.03、36.76 ng/mL) 外, 其余农药的检出限为 0.06 ~ 4.27 ng/mL, 定量下限为 0.18 ~ 14.24 ng/mL。采用空白全血进行加标回收实验, 97 种农药在 100、200、400 ng/mL 3 个加标水平下的回收率为 32.2% ~ 120%, 日内精密度的 1.9% ~ 11%, 日间精密度的 3.6% ~ 13%。该方法由传统 QuEChERS 方法改进, 绿色环保、操作简单、快速高效, 可用于血液中多种农药的同时检测, 用于实际案件血液样品中农药的筛查与定性定量检验, 获得了良好的结果。

关键词: Simple – QuEChERS Nano; 气相色谱 – 三重四极杆串联质谱 (GC – MS/MS); 血液; 农药

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 – 4957(2021)03 – 0347 – 09

Simultaneous Determination of 97 Pesticides in Human Blood by Gas Chromatography – Triple Quadrupole Mass Spectrometry with Simple – QuEChERS Nano

WANG Dan¹, DONG Lin-pei^{2*}, REN Xin-xin², JIANG Hong^{1*}, WANG Ai-hua²,
CHANG Jing², ZHANG Yun-feng², ZHANG Xi³

(1. School of Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China; 2. Institute of Forensic Science, Ministry of Public Security, Beijing 100038, China; 3. Shimadzu Enterprise Management (China) Co., Ltd., Beijing 100020, China)

Abstract: A method was established for simultaneous detection of 97 pesticides in human blood by gas chromatography – tandem mass spectrometry (GC – MS/MS) with Simple – QuEChERS Nano. 0.5 mL of blood sample was added to a 15 mL conical bottom polypropylene centrifuge tube and mixed with 1.5 mL water, then extracted with 2.0 mL ethyl acetate. The tube was oscillated for 10 min at 20 r/min, and then centrifuged at 8 000 r/min for 10 min. After that, the supernatant of extracts was purified by filtration through a Simple – QuEChERS Nano column and 0.22 μm organic membrane filter, then detected in multiple reaction monitoring (MRM) mode. There were good linear relationships for all the analytes except fenitrothion, with their correlation coefficients (r^2) no less than 0.9873. The limits of detection (LODs) and the limits of quantification (LOQs) for 96 pesticides except allethrin (LOD and LOQ was 11.03, 36.76 ng/mL) ranged from 0.06 ng/mL to 4.27 ng/mL and 0.18 ng/mL to 14.24 ng/mL, respectively. At three spiked levels of 100, 200, 400 ng/mL, the recoveries for 97 kinds of pesticides ranged from 32.2% to 120%. The intra-day precision and

收稿日期: 2020 – 09 – 29; 修回日期: 2020 – 11 – 04

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2018YFC0807301); 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目 (2019JB002)

* 通讯作者: 董林沛, 硕士, 警务技术中级, 研究方向: 毒物分析, E-mail: 461026507@qq.com

姜红, 硕士, 教授, 研究方向: 理化检验, E-mail: jiangh2001@163.com

inter-day precision of the method evaluated at a concentration of 100 ng/mL ranged from 1.9% to 11% and 3.6% to 13%, respectively. The developed method, optimized by the traditional QuEChERS method, was not only environmentally friendly, but also improved the efficiency of sample pretreatment and exhibited an enhanced performance in purifying blood sample, which could be used for the qualitative and quantitative analysis of multi-pesticides in blood samples of forensic cases.

Key words: Simple - QuEChERS Nano; gas chromatography - triple quadrupole mass spectrometry; human blood; pesticides

我国是农业大国,也是农药生产与使用大国。近年来,由农药引发的负面问题受到人们的广泛关注,由于生产、存储、运输及使用不当造成意外中毒的事件以及自杀、投毒等案件时有发生^[1]。因此,快速准确地检验血液中的农药,不仅能够帮助公安机关查明涉案农药,对判断案件性质、分析案情及后续侦破工作也具有重要意义。

目前,血液中农药的检测方法主要有气相色谱-质谱法(GC-MS)^[2]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[3]和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[4]等。其中,GC-MS/MS具有灵敏度高、选择性强、抗干扰能力强等优点,采用的多反应监测模式(Multiple reaction monitoring, MRM)可有效消除GC-MS选择离子扫描模式(Selected ion monitoring, SIM)常出现的假阳性问题。与LC-MS/MS相比拥有成本低、维护便捷、抗污染能力强、易于普及迭代等特点,是复杂基质中农药分析的理想技术^[5]。血液中存在大量血细胞、磷脂、脂肪、甘油三酯及蛋白质^[6],基质成分复杂,且通常情况下血液中的农药浓度较低,从血液中提取农药的同时减少或消除基质成分的干扰已成为分析过程中最关键的步骤。血液中农药常用的样品前处理方法包括液液萃取法^[7]、固相萃取法^[8]和QuEChERS方法^[9]等。一步净化QuEChERS纳米材料小柱(Simple - QuEChERS Nano)方法由传统QuEChERS方法改进优化,以多壁碳纳米管(MWCNTs)替代石墨化碳黑(GCB)、Carbon等吸附材料,可增强净化能力,提高灵敏度,并且净化过程能够一步完成,无需振荡、离心等操作步骤,大大节省了前处理时间,已应用于茶叶^[10-11]、蔬菜^[12-14]等基质中农药残留的检测,但未见用于血液中农残分析的报道。

本研究采用Simple - QuEChERS Nano结合气相色谱-串联质谱技术,建立了血液中97种农药(50种有机磷类农药,15种氨基甲酸酯类农药,18种拟除虫菊酯类农药,12种除草剂,2种其他农药)的分析方法,并将其应用于实际案件血液中农药的筛查与定性定量工作,获得良好的效果。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

GCMS-TQ8050 NX(日本Shimadzu公司);DB-5ms色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm,美国Agilent公司);CUTE MIXER CM-1000型高速振荡器(日本Tokyo Rikakakai公司);Thermo-Fisher Biofuge Primo R型台式高速冷冻离心机(美国Thermo公司);Milli-Q Direct水纯化系统(德国Merck Millipore公司)。

甲醇、乙酸乙酯、正己烷、乙腈(色谱纯,美国Fisher Scientific公司);Simple - QuEChERS Nano(简单基质)净化柱(含5 mg MWCNTs、150 mg PSA和900 mg MgSO₄)及Simple - QuEChERS Nano(复杂基质)净化柱(含25 mg MWCNTs、150 mg PSA和885 mg MgSO₄)购自北京绿绵科技有限公司;MF-3301 QuSEL多功能针式过滤器(含50 mg PSA)和AOAC-3202 QuSEL多功能针式过滤器(含50 mg PSA、50 mg C₁₈和150 mg MgSO₄)购自天津阿尔塔科技有限公司;97种农药100 μg/mL混合标准溶液(溶于丙酮,天津阿尔塔科技有限公司)。实验用水为一级水。

空白全血样品购自北京复兴医院。

1.2 样品制备

取0.5 mL全血样品于15 mL塑料离心管中,加入1.5 mL水,涡旋混匀后加入2.0 mL乙酸乙酯,振荡10 min,以8 000 r/min离心10 min。在Simple - QuEChERS Nano净化柱下端加装0.22 μm有机微孔滤膜,取上清液加入净化柱中,使用推杆缓慢下压净化柱顶部(控制液滴速度在1~2滴/秒),使上清液通过净化层和滤膜进行净化和过滤,滤液用进样小瓶收集,供GC-MS/MS分析。

1.3 色谱-质谱条件

色谱条件: Agilent DB-5ms 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为高纯氦气(99.999%), 恒线速度模式, 线速度: 45.6 cm/s; 进样口温度: 260 °C; 升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升至 320 °C, 保持 5 min; 不分流进样, 进样体积: 1 μL。

质谱条件: 电子轰击离子源(EI 源), 离子源温度 200 °C, 接口温度 320 °C, 溶剂延迟时间 2 min, 扫描方式为多反应监测模式(MRM), 扫描间隔 0.3 s, 碰撞气为高纯氩气(99.999%)。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

采用甲醇稀释配制质量浓度均为 10 μg/mL 的 97 种农药混合标准溶液, 选择 Q3Scan 采集模式, 在 m/z 45 ~ 500 范围内检测, 选择丰度高且质荷比大于 100 的特征离子作为母离子。设置碰撞能(CE)范围为 3 ~ 45 eV, 使用产物离子扫描方法进一步得到各目标物的最佳 CE 电压以及离子丰度比值, 建立 MRM 分析方法, 得 97 种农药的保留时间与质谱参数见表 1。使用 1 μg/mL 混合标准溶液验证 MRM 方法离子对优化结果, 总离子流色谱图见图 1。

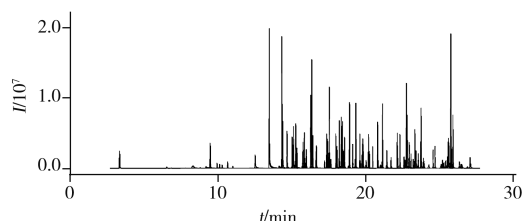


图 1 1 μg/mL 混合标准溶液的总离子流色谱图
Fig. 1 TIC of 1 μg/mL mixed standard solution

表 1 97 种农药的保留时间与质谱参数

Table 1 Retention times and mass spectrometric parameters for analysis of 97 kinds of pesticides

Compound	CAS No.	t_R /min	Ion pairs	CE ^{**} /eV
Aldicarb deg. (涕灭威分解物)	116-06-3	3.97	115.1 > 68.0*, 115.1 > 100.1, 100.1 > 73.0	8, 8, 8
Thiodicarb(灭多威)	59669-26-0	6.84	105.0 > 88.0*, 105.0 > 58.1, 105.0 > 71.0	6, 12, 6
Dichlorvos(敌敌畏)	62-73-7	9.87	109.0 > 79.0*, 185.0 > 93.0, 185.0 > 109.0	8, 14, 14
Disulfoton-sulfoxide(乙拌磷亚砷)	2497-07-6	11.00	97.0 > 65.0*, 153.0 > 97.0, 97.0 > 79.0	21, 15, 12
Metolcarb(速灭威)	1129-41-5	12.82	108.0 > 80.0, 108.0 > 90.0	8, 14
Isoproc carb(异丙威)	2631-40-5	13.81	136.0 > 121.0*, 121.0 > 77.0, 121.0 > 103.0	10, 22, 12
Fenobucarb(仲丁威)	3766-81-2	14.67	121.1 > 77.0*, 150.1 > 121.1, 121.1 > 103.1	20, 10, 16
Propoxur(残杀威)	114-26-1	14.69	110.1 > 64.0*, 152.1 > 110.1, 110.1 > 82.0	18, 8, 10
Demeton(内吸磷)	8065-48-3	14.70, 16.04	88.0 > 60.0*, 89.0 > 60.0	5, 5
Ethoprophos(灭线磷)	13194-48-4	15.01	200.0 > 158.0*, 158.0 > 97.0, 158.0 > 114.0	6, 18, 8
Trifluralin(氟乐灵)	1582-09-8	15.34	306.1 > 264.1*, 264.1 > 160.1, 264.1 > 206.1	8, 18, 8
Sulfotep(治螟磷)	3689-24-5	15.44	322.0 > 202.0*, 322.0 > 174.0, 322.0 > 294.0	10, 18, 4
Cadusafos(硫线磷)	95465-99-9	15.59	158.9 > 130.9*, 158.9 > 97.0, 126.9 > 99.0	8, 18, 10
Phorate(甲拌磷)	298-02-2	15.68	260.0 > 75.0*, 231.0 > 129.0, 231.0 > 175.0	8, 24, 12
Dimethoate(乐果)	60-51-5	16.08	125.0 > 47.0*, 125.0 > 79.0, 143.0 > 111.0	14, 8, 12
Atraton(莠去通)	1610-17-9	16.10	211.0 > 169.2*, 211.0 > 154.1, 211.0 > 139.1	6, 15, 18
Carbofuran(克百威)	1563-66-2	16.10	164.1 > 149.1*, 149.1 > 121.1, 164.1 > 103.1	8, 10, 24
Simazine(西玛津)	122-34-9	16.25	201.1 > 173.1*, 201.1 > 186.1, 186.1 > 91.0	6, 6, 8
Atrazine(莠去津)	1912-24-9	16.34	215.1 > 58.0*, 215.1 > 173.1, 200.1 > 104.1	14, 6, 18
Terbufos(特丁硫磷)	13071-79-9	16.60	215.0 > 128.9*, 231.0 > 174.9, 231.0 > 202.9	26, 14, 8
Fonofos(地虫硫磷)	944-22-9	16.68	137.1 > 109.1*, 246.0 > 137.1, 246.0 > 109.1	8, 6, 18
Diazinon(二嗪磷)	333-41-5	16.75	304.1 > 179.1*, 179.1 > 137.1, 179.1 > 122.1	10, 18, 24
Phosphamidon(磷胺)	13171-21-6	16.83, 17.57	127.1 > 109.1*, 127.1 > 95.1, 264.1 > 127.1	12, 18, 14
Disulfoton(乙拌磷)	298-04-4	16.97	153.0 > 97.0*, 153.0 > 125.0, 186.0 > 153.0	10, 6, 6
Isazofos(氯唑磷)	42509-80-8	17.01	257.0 > 162.0*, 257.0 > 119.0, 285.0 > 161.0	8, 18, 12
Pirimicarb(抗蚜威)	23103-98-2	17.26	238.1 > 166.1*, 166.1 > 55.0, 166.1 > 96.0	12, 20, 18
Acetochlor(乙草胺)	34256-82-1	17.70	174.1 > 146.1*, 223.1 > 132.1, 223.1 > 147.1	12, 22, 10
Chlorpyrifos-methyl(甲基毒死蜱)	5598-13-0	17.72	285.9 > 93.0*, 287.9 > 93.0, 285.9 > 270.9	22, 22, 14
2, 4-D Butyl ester(2, 4-滴丁酯)	94-80-4	17.76	185.0 > 155.0*, 276.0 > 185.0, 185.0 > 142.9	15, 9, 15
3-Hydroxycarbofuran(3-羟基克百威)	16655-82-6	17.84	180.1 > 137.0*, 180.1 > 162.1, 180.1 > 151.1	10, 6, 18
Parathion-methyl(甲基对硫磷)	298-00-0	17.87	263.0 > 109.0*, 125.0 > 47.0, 125.0 > 79.0	14, 12, 8
Tolclofos-methyl(甲基立枯磷)	57018-04-9	17.88	264.9 > 249.9*, 264.9 > 93.0, 264.9 > 219.9	14, 24, 22

(续表1)

Compound	CAS No.	t_R /min	Ion pairs	CE ^{**} /eV
Alachlor(甲草胺)	15972-60-8	17.89	188.1 > 160.1 [*] , 188.1 > 132.1, 160.1 > 132.1	10, 18, 10
Carbaryl(甲萘威)	63-25-2	18.01	144.1 > 116.1 [*] , 115.1 > 89.0, 115.1 > 65.0	12, 18, 20
Pirimiphos-methyl(甲基嘧啶磷)	29232-93-7	18.32	290.1 > 125.0 [*] , 290.1 > 233.1, 305.1 > 180.1	22, 12, 8
Fenitrothion(杀螟硫磷)	122-14-5	18.38	277.0 > 260.0 [*] , 277.0 > 109.1, 260.0 > 125.1	6, 14, 12
Methiocarb(灭虫威)	2032-65-7	18.42	168.1 > 153.0 [*] , 153.0 > 109.0, 168.1 > 45.0	8, 10, 22
Phorat-sulfoxide(甲拌磷亚砷)	2588-03-6	18.55	153.0 > 97.0 [*] , 199.0 > 171.1, 153.0 > 125.1	12, 6, 9
Malathion(马拉硫磷)	121-75-5	18.56	173.1 > 99.0 [*] , 173.1 > 127.0, 158.1 > 125.0	14, 6, 10
Phosfolan-methyl(甲基硫环磷)	5120-23-0	18.60	168.0 > 109.0 [*] , 168.0 > 136.0, 168.0 > 127.0	15, 15, 9
Phoratsulfone(甲拌磷砷)	2588-04-7	18.69	153.0 > 97.0 [*] , 153.0 > 125.0, 199.0 > 143.0	12, 6, 15
Chlorpyrifos(毒死蜱)	2921-88-2	18.70	196.9 > 168.9 [*] , 313.9 > 257.9, 313.9 > 285.9	14, 14, 8
Fenthion(倍硫磷)	55-38-9	18.79	278.0 > 109.0 [*] , 278.0 > 169.0, 278.0 > 125.0	20, 14, 20
Parathion(对硫磷)	56-38-2	18.86	139.0 > 109.0 [*] , 291.1 > 109.0, 291.1 > 137.0	8, 14, 6
Triadimefon(三唑酮)	43121-43-3	18.92	208.1 > 181.0 [*] , 208.1 > 111.0, 208.1 > 127.0	10, 22, 14
Isocarbophos(水胺硫磷)	24353-61-5	18.94	289.1 > 136.0 [*] , 230.0 > 212.0, 230.0 > 198.0	14, 10, 10
Fosthiazate(噻唑磷)	98886-44-3	19.18, 19.23	195.0 > 103.0 [*] , 195.0 > 60.0, 195.0 > 139.0	10, 22, 6
Isufenphos-methyl(甲基异柳磷)	99675-03-3	19.23	199.0 > 121.0 [*] , 241.1 > 121.1	14, 22
Terbufos sulfone(特丁硫磷砷)	56070-16-7	19.45	153.0 > 97.0 [*] , 199.0 > 97.0, 125.0 > 96.9	21, 21, 21
Phosfolan(硫环磷)	947-02-4	19.52	255.0 > 227.0 [*] , 255.0 > 140.0	6, 22
Allethrin(丙烯菊酯)	584-79-2	19.57, 19.65	123.1 > 81.1 [*] , 136.1 > 93.1, 123.1 > 95.1	10, 14, 8
Quinalphos(喹硫磷)	13593-03-8	19.70	146.1 > 118.0 [*] , 146.1 > 91.0, 157.1 > 129.0	10, 24, 14
Methidathion(杀扑磷)	950-37-8	19.97	145.0 > 85.0 [*] , 145.0 > 58.0, 125.0 > 45.0	8, 14, 24
Vamidothion(蚜灭磷)	2275-23-2	20.09	145.0 > 87.0 [*] , 145.0 > 58.0	10, 15
Tetrachlorvinphos(杀虫威)	22248-79-9	20.09	328.9 > 109.0 [*] , 330.9 > 109.0, 328.9 > 313.9	20, 22, 18
Butachlor(丁草胺)	23184-66-9	20.16	176.1 > 147.1 [*] , 188.1 > 160.1, 188.1 > 132.1	14, 12, 18
Disulfoton sulfone(乙拌磷砷)	2497-06-5	20.17	153.1 > 97.0 [*] , 213.0 > 153.1, 213.0 > 97.0	12, 6, 20
Fenothiocarb(苯硫威)	62850-32-2	20.19	160.1 > 72.0 [*] , 160.1 > 106.1, 160.1 > 55.0	10, 12, 16
Fenamiphos(苯线磷)	22224-92-6	20.40	303.1 > 195.1 [*] , 288.1 > 260.1, 303.1 > 154.1	8, 6, 18
Isoprothiolane(稻瘟灵)	50512-35-1	20.57	231.1 > 189.0 [*] , 290.1 > 118.0, 290.1 > 204.1	10, 14, 6
Pretilachlor(丙草胺)	51218-49-6	20.57	262.1 > 202.1 [*] , 238.1 > 162.1, 238.1 > 146.1	10, 10, 10
Profenofos(丙溴磷)	41198-08-7	20.61	338.9 > 268.9 [*] , 336.9 > 266.9, 338.9 > 310.9	18, 14, 6
Buprofezin(噻嗪酮)	69327-76-0	20.84	172.1 > 57.0 [*] , 175.1 > 132.1, 175.1 > 117.1	14, 12, 24
Fluazifop-butyl(吡氟禾草灵)	69806-50-4	21.16	282.0 > 91.1 [*] , 282.0 > 238.1, 383.0 > 282.1	18, 18, 18
Fenthion-sulfoxide(倍硫磷亚砷)	3761-41-9	21.34	278.0 > 108.9 [*] , 278.0 > 125.1, 278.0 > 169.0	18, 24, 21
Fenthion-sulfone(倍硫磷砷)	3761-42-0	21.44	310.0 > 105.2 [*] , 310.0 > 109.0, 125.0 > 79.0	12, 21, 6
Ethion(乙硫磷)	563-12-2	21.50	153.0 > 97.0 [*] , 230.9 > 129.0, 153.0 > 125.0	14, 24, 6
Triazophos(三唑磷)	24017-47-8	21.80	161.0 > 134.0 [*] , 161.0 > 106.0, 257.0 > 162.0	8, 14, 8
Edifenphos(敌瘟磷)	17109-49-8	22.06	173.0 > 109.0 [*] , 310.0 > 173.0, 310.0 > 109.0	10, 14, 26
Diclofop-methyl(禾草灵)	51338-27-3	22.51	340.0 > 253.0 [*] , 253.0 > 162.0, 253.0 > 145.0	14, 22, 24
Resmethrin(呋呋菊酯)	10453-86-8	22.56, 22.69	143.1 > 128.1 [*] , 171.1 > 143.1, 171.1 > 128.1	10, 6, 12
Fenamiphos-sulfoxide(苯线磷亚砷)	31972-43-7	22.88	304.0 > 196.0 [*] , 319.0 > 304.0, 304.0 > 122.0	10, 5, 15
Pyridaphenthion(啉啉硫磷)	119-12-0	22.96	340.0 > 199.1 [*] , 199.1 > 92.0, 199.1 > 77.0	8, 16, 24
Carbosulfan(丁硫克百威)	55285-14-8	22.96	160.1 > 104.1 [*] , 160.1 > 57.0, 160.1 > 62.0	10, 16, 18
Fenamiphos-sulfone(苯线磷砷)	31972-44-8	22.97	320.0 > 292.0 [*] , 320.0 > 214.0, 292.0 > 214.0	10, 15, 10
Tetramethrin(胺菊酯)	7696-12-0	23.04, 23.21	164.1 > 107.1 [*] , 164.1 > 77.0, 164.1 > 135.1	14, 22, 8
Phosmet(亚胺硫磷)	732-11-6	23.11	160.0 > 77.0 [*] , 160.0 > 133.0, 160.0 > 105.0	24, 14, 18
Bifenthrin(联苯菊酯)	82657-04-3	23.13	181.1 > 166.1 [*] , 181.1 > 179.1, 181.1 > 153.1	12, 12, 8
Fenpropathrin(甲氰菊酯)	39515-41-8	23.33	181.1 > 152.1 [*] , 265.1 > 210.1, 181.1 > 127.1	22, 12, 28
Anilofos(莎稗磷)	64249-01-0	23.45	226.1 > 157.0 [*] , 226.1 > 184.0, 184.0 > 157.0	14, 6, 10
Phenothrin(苯醚菊酯)	26002-80-2	23.59, 23.70	123.1 > 81.0 [*] , 183.1 > 153.1, 183.1 > 168.1	8, 14, 14
Phosalone(伏杀硫磷)	2310-17-0	23.79	182.0 > 111.0 [*] , 182.0 > 138.0, 182.0 > 102.0	14, 8, 14
Azinphos-methyl(甲基谷硫磷)	86-50-0	23.87	160.1 > 132.1 [*] , 160.1 > 77.0, 132.1 > 77.0	6, 20, 14
Cyhalothrin(氯氟氰菊酯)	68085-85-8	23.97, 24.14	208.0 > 181.0 [*] , 197.0 > 141.0, 197.0 > 161.0	8, 12, 8
Acrinathrin(氟丙菊酯)	101007-06-1	24.11, 24.32	181.1 > 152.1 [*] , 289.1 > 93.0, 181.1 > 127.1	26, 14, 28
Lambda-cyhalothrin(Lambda-氯氟氰菊酯)	91465-08-6	24.13	181.1 > 152.1 [*] , 163.1 > 91.0, 163.1 > 127.0	24, 22, 14
Benfuracarb(丙硫克百威)	82560-54-1	24.36	190.1 > 102.1 [*] , 190.1 > 74.0, 190.1 > 144.1	12, 20, 6
Permethrin(氯菊酯)	52645-53-1	24.96, 25.09	183.1 > 153.1 [*] , 183.1 > 168.1, 183.1 > 165.1	14, 14, 14
Coumaphos(蝇毒磷)	56-72-4	24.89	362.0 > 109.0 [*] , 362.0 > 226.0	16, 14
Cyfluthrin(氟氯氰菊酯)	68359-37-5	25.51, 25.61, 25.67, 25.72	163.1 > 127.1 [*] , 163.1 > 91.0, 226.1 > 206.1	6, 14, 14

(续表 1)

Compound	CAS No.	t_R /min	Ion pairs	CE**/eV
Cypermethrin(氯氰菊酯)	52315-07-8	25.65, 25.76, 25.81, 25.86	163.1 > 127.1*, 163.1 > 91.0, 181.1 > 152.1	6, 14, 22
Etofenprox(醚菊酯)	80844-07-1	26.17	163.1 > 135.1*, 163.1 > 107.1, 135.1 > 107.1	10, 18, 10
Flucythrinate(氟氰戊菊酯)	70124-77-5	26.02, 26.22	199.1 > 157.1*, 157.1 > 107.1, 199.1 > 107.1	10, 12, 22
Silafluofen(硅醚菊酯)	105024-66-6	26.31	286.1 > 258.1*, 286.1 > 207.1, 258.1 > 215.1	14, 14, 22
Fluvalinate(氟胺氰菊酯)	69409-94-5	26.87, 26.94	250.1 > 55.0*, 250.1 > 200.0, 252.1 > 55.0	20, 20, 20
Fenvalerate(氰戊菊酯)	51630-58-1	26.54, 26.75	225.1 > 119.1*, 225.1 > 147.1, 419.1 > 225.1	20, 10, 6
Deltamethrin(溴氰菊酯)	52918-63-5	27.30, 27.50	180.9 > 151.9*, 252.9 > 93.0, 252.9 > 171.9	22, 20, 8

* quantitative ion pairs; ** collision energy

2.2 前处理方法优化

2.2.1 基质条件优化 全血中存在丰富的血细胞、大分子蛋白质、多糖及脂质, 基质较为黏稠。直接使用有机溶剂提取时, 仅 33 种农药的回收率在 70%~120% 范围内, 并且拟除虫菊酯类农药的回收率均低于 70%。研究发现, 加入适量水稀释可使提取溶剂与样品充分接触, 提高萃取效率。全血经 3 倍水(体积比 1:3)稀释后再使用有机溶剂提取, 净化前回收率在 70%~120% 范围内的农药数量增至 57 种, 其中包括所有的拟除虫菊酯类农药。因此选择将全血用 3 倍水(体积比 1:3)稀释后提取。

2.2.2 进样口及提取溶剂优化 法庭科学毒物分析领域使用 QuEChERS 方法时, 乙腈沉淀蛋白的效果最佳, 是首选提取溶剂, 但其与气相色谱-质谱联用时, 由于乙腈极性较强, 长期使用会造成色谱柱填料流失, 降低柱效, 增加仪器维护频次。因此乙腈作为提取溶剂时, 常配合液相色谱-质谱来检测, 或采用搭载程序升温进样口(Program temperature volume, PTV)的气相色谱选择性地去除样品中的乙腈^[15]。本实验选择质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液(溶于乙腈), 通过优化进样口升温程序, 建立了 97 种农药基于 PTV 进样的 MRM 方法, 采用空白全血配制 100 ng/mL 的 97 种农药样品, 经乙腈提取后选择建立的 PTV 进样的 MRM 方法分析, 将结果与乙酸乙酯萃取后采用 SPL 进样的结果进行比较。结果显示, PTV 进样可有效除去溶剂、抑制进样口歧视, 并能得到更好的峰形。但本方法中 97 种农药种类多, 沸程宽, 仅用一个程序升温进样容易造成低沸点目标物(如涕灭威分解物、灭多威、敌敌畏、乙拌磷亚砷等)随溶剂排出而无法测定, 同时高沸点杂质滞留在衬管中, 并吸附目标物导致样品重复性较差。此外与传统的 SPL 进样口相比, 搭配 PTV 进样口使用的衬管内径较小, 抗污染能力较差, 对于基质较为复杂的生物样品大量进样, 需搭配更为严格的样品净化步骤。综上所述, 对于目标物种类较多的筛查检测方法宜选用传统的 SPL 进样口进样, 因此, 本方法排除了乙腈作为提取溶剂。

相较于乙腈, 乙酸乙酯和正己烷的极性较小, 适用于气相色谱分析。实验考察了乙酸乙酯以及乙酸乙酯-正己烷(体积比 1:1)混合溶剂的提取效率。结果显示, 以乙酸乙酯-正己烷(体积比 1:1)提取时, 农药的回收率普遍较低, 21 种农药的回收率低于 70%, 极性强的农药(如亚胺硫磷、莠去通、内吸磷、3-羟基克百威)的回收率均低于 40%, 而单独使用乙酸乙酯提取时, 上述 4 种农药的回收率提高至 71%~91%, 且 78 种农药的回收率在 70%~120% 范围内, 因此选择乙酸乙酯为提取溶剂。

2.2.3 净化材料优化 QuEChERS 方法常用净化材料包括乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、GCB、 C_{18} 、中性氧化铝、 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒以及近年来出现的新型净化材料 Enhanced Matrix Removal Lipid(EMR-Lipid)、MWCNTs 等。其中 PSA 可有效去除有机酸、脂肪酸、糖类杂质, GCB 主要用于吸附色素, C_{18} 对于油脂类物质具有较强的吸附力, 中性氧化铝主要去除脂肪酸、色素和油脂等杂质, EMR-Lipid 适用于肾脏、肝脏等生物组织, MWCNTs 可有效去除水溶性

表 2 4 种市售净化柱的净化材料及用量
Table 2 Absorbents of 4 kinds of commercially available purification column

Product	Absorbents
QuSEL(MF-3301)	50 mg PSA
QuSEL(AOAC-3202)	50 mg PSA, 50 mg C_{18} , 150 mg MgSO_4
Simple-QuEChERS Nano (simple matrix)	5 mg MWCNTs, 150 mg PSA, 900 mg MgSO_4
Simple-QuEChERS Nano (complex matrix)	25 mg MWCNTs, 150 mg PSA, 885 mg MgSO_4

和脂溶性杂质, MgSO_4 主要用于除水^[16]。通常根据基质的复杂程度和杂质成分选择单一净化材料或多种材料组合对提取溶液净化, 各材料的使用量也会影响净化效率和回收率。实验比较了 Simple-

QuEChERS Nano(简单基质)净化柱、Simple-QuEChERS Nano(复杂基质)净化柱、QuSEL 多功能针式过滤器(MF-3301)、QuSEL 多功能针式过滤器(AOAC-3202)4款市售净化柱的净化效果,其净化材料和用量见表2,净化后的回收率见图2。结果显示,QuSEL 多功能针式过滤器中MgSO₄含量较低,无法有效除水,增强了离子响应,导致农药回收率普遍偏高。MWCNTs吸附性强,Simple-QuEChERS Nano(复杂基质)净化柱中装填了25 mg MWCNTs,在有效去除杂质的同时吸附了部分农药,使其回收率下降。Simple-QuEChERS Nano(简单基质)净化柱能有效净化提取液,且对目标农药的影响最低,因此选择Simple-QuEChERS Nano(简单基质)净化柱对提取液净化。

2.3 方法学验证

采用空白全血基质配制农药质量浓度分别为10、25、50、100、200、500 ng/mL的系列基质匹配标准工作溶液,在优化条件下测定,以各目标物的质量浓度(x)为横坐标,对应定量离子对色谱峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线,以3倍和10倍信噪比(S/N)对应的添加水平分别计算各目标物的检出限(LOD)和定量下限(LOQ),结果见表3。各农药在一定质量浓度范围内线性良好,相关系数(r^2)不低于0.9873。除丙烯菊酯的LOD和LOQ分别为11.03、36.76 ng/mL外,其余96种农药的LOD为0.06~4.27 ng/mL,LOQ为0.18~14.24 ng/mL。

采用空白全血,设置目标物的加标浓度分别为100、200、400 ng/mL,在优化条件下测定,计算各目标物的回收率。另采用空白全血基质配制质量浓度为100 ng/mL的混合标准溶液,重复测定6次,连续测定5 d。结果显示,97种农药的回收率为32.2%~120%,日内精密度(RSD)为1.9%~11%,日间RSD为3.6%~13%。

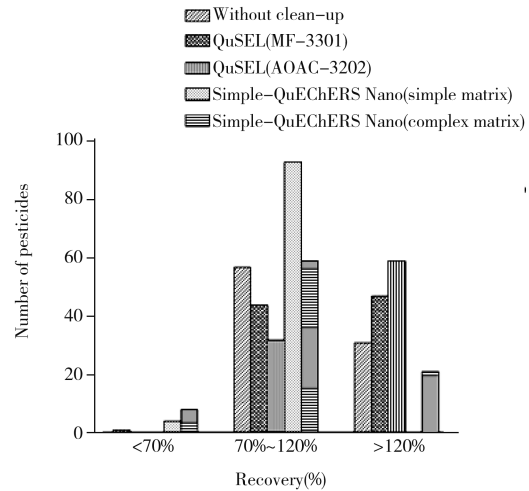


图2 不同净化材料对100 ng/mL加标人血样品中各农药提取回收率的影响($n=3$)

Fig. 2 Comparison of extraction efficiency of 4 QuEChERS methods for extraction of pesticide residues from human blood at a spiking level of 100 ng/mL ($n=3$)

表3 97种农药的线性范围、相关系数、回收率、日间RSD、日内RSD、检出限与定量下限
Table 3 Linear range, correlation coefficients(r^2), recoveries, inter-day RSD, intra-day RSD, limits of detection (LODs) and limits of quantification(LOQs) of the 97 pesticides

Compound	Linear range (ng/mL)	r^2	Added (ng/mL)	Recovery (%)	Inter-day RSD (%)	Intra-day RSD (%)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
Organophosphorus pesticides (有机磷类农药)								
Dichlorvos	10~500	0.999 0	100, 200, 400	83.8, 95.9, 90.6	4.8	3.2	0.29	0.95
Disulfoton-sulfoxide	10~500	0.999 7	100, 200, 400	91.2, 88.5, 120	13	3.8	1.39	4.65
Demeton	10~500	0.996 5	100, 200, 400	82.4, 102, 87.7	5.0	2.8	0.74	2.48
Ethoprophos	10~500	0.995 7	100, 200, 400	86.0, 102, 89.2	6.6	4.1	0.12	0.41
Sulfotep	10~500	0.997 2	100, 200, 400	81.4, 99.6, 86.8	5.6	4.7	0.07	0.24
Cadusafos	10~500	0.994 7	100, 200, 400	84.6, 102, 86.6	5.7	2.6	1.55	5.15
Phorate	10~500	0.996 3	100, 200, 400	92.7, 101, 87.3	5.5	4.8	0.10	0.34
Dimethoate	10~500	0.996 6	100, 200, 400	85.3, 92.8, 82.1	7.6	3.0	0.97	3.24
Terbufos	10~500	0.996 3	100, 200, 400	86.0, 85.4, 78.2	5.7	3.3	0.54	1.80
Fonofos	10~500	0.993 5	100, 200, 400	82.6, 95.1, 86.5	5.0	2.7	0.96	3.21
Diazinon	10~500	0.998 0	100, 200, 400	83.6, 96.5, 86.2	4.8	4.9	0.07	0.23
Phosphamidon	10~500	0.993 8	100, 200, 400	73.0, 82.6, 73.3	9.2	4.6	0.21	0.70
Disulfoton	10~500	0.997 3	100, 200, 400	82.2, 91.1, 89.2	9.5	4.1	0.54	1.79
Isazofos	10~500	0.997 4	100, 200, 400	94.7, 106, 89.6	4.6	7.4	0.09	0.31
Chlorpyrifos-methyl	10~500	0.996 5	100, 200, 400	93.3, 107, 92.7	4.6	7.3	0.09	0.31
Parathion-methyl	10~500	0.995 9	100, 200, 400	81.3, 94.9, 79.5	8.5	4.3	0.14	0.47
Tolclofos-methyl	10~500	0.995 8	100, 200, 400	83.4, 102, 95.1	5.2	3.6	1.05	3.49
Pirimiphos-methyl	10~500	0.998 3	100, 200, 400	85.6, 99.6, 87.5	6.8	7.6	0.11	0.37
Fenitrothion	25~500	0.987 3	100, 200, 400	87.1, 85.1, 77.7	11	11	0.13	0.42
Phorat-sulfoxide	100~500	0.996 6	100, 200, 400	115, 119, 109	9.8	8.8	3.54	11.80

(续表3)

Compound	Linear range (ng/mL)	r^2	Added (ng/mL)	Recovery (%)	Inter-day RSD(%)	Intra-day RSD(%)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
Malathion	10~500	0.997 5	100, 200, 400	78.3, 83.6, 75.9	6.5	4.5	0.18	0.61
Phosfolan-methyl	10~500	0.994 7	100, 200, 400	99.9, 115, 109	6.2	5.1	1.03	3.44
Phorat sulfone	100~500	0.998 6	100, 200, 400	90.6, 88.1, 74.3	9.8	11	1.71	5.71
Chlorpyrifos	10~500	0.999 0	100, 200, 400	81.9, 89.9, 85.6	4.4	4.9	0.19	0.64
Fenthion	10~500	0.998 1	100, 200, 400	82.5, 90.5, 82.9	5.5	5.4	1.40	4.68
Parathion	25~500	0.995 2	100, 200, 400	78.2, 71.1, 100	8.3	5.5	0.32	1.07
Isocarbophos	25~500	0.996 9	100, 200, 400	89.4, 99.2, 82.0	10	8.1	0.40	1.34
Fosthiazate	25~500	0.998 0	100, 200, 400	78.4, 83.4, 77.7	7.3	3.5	0.23	0.78
Isofenphos-methyl	10~500	0.997 0	100, 200, 400	86.1, 90.3, 80.6	6.2	3.5	0.10	0.35
Terbufos sulfone	10~500	0.996 9	100, 200, 400	85.5, 93.5, 115	5.3	3.5	1.02	3.41
Phosfolan	50~500	0.993 1	100, 200, 400	49.2, 58.4, 46.0	10	9.2	1.43	4.77
Quinalphos	10~500	0.994 2	100, 200, 400	85.9, 89.9, 81.1	4.9	2.9	0.99	3.29
Methidathion	10~500	0.995 3	100, 200, 400	86.2, 95.4, 83.7	5.6	2.8	0.20	0.66
Vamidathion	25~500	0.994 4	100, 200, 400	40.8, 37.0, 32.2	11	8.5	0.70	2.34
Disulfoton sulfone	25~500	0.999 2	100, 200, 400	85.6, 95.1, 83.4	7.0	3.0	1.65	5.50
Fenamiphos	25~500	0.994 5	100, 200, 400	81.6, 72.4, 113	9.1	6.7	0.20	0.66
Profenofos	10~500	0.999 1	100, 200, 400	82.9, 79.0, 74.2	6.4	5.2	0.11	0.37
Fenthion-sulfoxide	10~500	0.999 9	100, 200, 400	108, 106, 104	7.5	5.0	0.93	3.10
Fenthion-sulfone	10~500	0.998 6	100, 200, 400	83.8, 90.3, 81.9	6.2	5.8	0.14	0.47
Ethion	10~500	0.992 8	100, 200, 400	84.4, 82.7, 72.0	7.0	9.7	0.07	0.24
Triazophos	25~500	0.997 1	100, 200, 400	83.0, 93.4, 83.7	9.1	4.7	0.77	2.58
Edifenphos	10~500	0.996 8	100, 200, 400	87.7, 77.0, 71.6	6.9	4.7	0.08	0.28
Fenamiphos-sulfoxide	50~500	0.995 0	100, 200, 400	56.6, 55.2, 46.6	8.0	8.9	1.16	3.86
Pyridaphenthion	10~500	0.996 3	100, 200, 400	86.2, 84.0, 77.0	6.5	6.1	0.15	0.51
Fenamiphos-sulfone	25~500	0.996 0	100, 200, 400	84.9, 77.4, 70.8	11	5.7	0.10	0.32
Phosmet	10~500	0.998 3	100, 200, 400	82.8, 80.9, 79.0	5.7	3.8	0.68	2.26
Anilofos	10~500	0.996 4	100, 200, 400	89.6, 93.0, 83.2	8.3	4.5	0.09	0.29
Phosalone	10~500	0.996 0	100, 200, 400	85.4, 90.8, 82.9	5.9	2.1	1.42	4.74
Azinphos-methyl	10~500	0.993 3	100, 200, 400	90.2, 87.7, 85.2	7.5	4.6	1.38	4.61
Coumaphos	10~500	0.995 6	100, 200, 400	77.2, 73.4, 73.6	8.4	4.8	2.63	8.57
Carbamate pesticides(氨基甲酸酯类农药)								
Aldicarb deg.	10~500	0.998 8	100, 200, 400	84.2, 105, 93.0	4.6	2.5	1.75	5.85
Thiodicarb	10~500	0.999 5	100, 200, 400	62.2, 72.5, 81.7	9.8	5.8	1.12	3.75
Metolcarb	10~500	0.996 4	100, 200, 400	86.7, 113, 95.5	3.6	2.8	1.29	4.31
Isoprocarb	10~500	0.995 6	100, 200, 400	83.6, 106, 94.3	4.7	3.0	0.45	1.49
Fenobucarb	10~500	0.996 6	100, 200, 400	90.1, 103, 93.5	4.2	2.3	0.93	3.10
Propoxur	10~500	0.995 8	100, 200, 400	85.0, 104, 93.0	3.8	2.1	0.41	1.37
Carbofuran	10~500	0.993 8	100, 200, 400	99.8, 97.8, 116	5.7	4.0	0.97	3.22
Pirimicarb	10~500	0.995 4	100, 200, 400	82.7, 103, 92.3	4.8	4.2	0.08	0.28
3-Hydroxycarbofuran	10~500	0.995 2	100, 200, 400	83.9, 90.2, 80.2	9.1	3.4	1.06	3.52
Carbaryl	10~500	0.994 9	100, 200, 400	76.6, 77.9, 70.3	4.9	3.0	0.54	1.79
Methiocarb	10~500	0.994 7	100, 200, 400	88.3, 99.5, 86.7	5.8	4.0	0.36	1.21
Tetrachlorvinphos	10~500	0.998 8	100, 200, 400	86.6, 90.3, 80.6	5.1	3.6	0.08	0.27
Fenothiocarb	10~500	0.997 2	100, 200, 400	73.9, 79.7, 79.4	4.2	3.6	0.33	1.10
Carbosulfan	10~500	0.996 6	100, 200, 400	90.1, 72.4, 90.0	6.5	5.1	1.22	4.08
Benfuracarb	10~500	0.999 4	100, 200, 400	71.3, 86.4, 75.4	8.6	3.3	0.11	0.37
Pyrethroid pesticides(拟除虫菊酯类农药)								
Allethrin	100~500	0.999 5	100, 200, 400	96.1, 72.1, 75.8	7.7	7.5	11.03	36.76
Resmethrin	10~500	0.998 8	100, 200, 400	83.6, 86.1, 81.5	5.1	5.7	2.14	7.13
Tetramethrin	10~500	0.998 8	100, 200, 400	92.6, 78.1, 75.2	6.1	4.0	2.00	6.66
Bifenthrin	10~500	0.999 5	100, 200, 400	84.2, 74.1, 72.6	4.7	3.2	0.24	0.79
Fenpropathrin	10~500	0.999 2	100, 200, 400	85.4, 79.6, 75.2	6.1	3.2	0.77	2.58
Phenothrin	25~500	0.999 9	100, 200, 400	77.4, 88.7, 78.6	7.4	4.1	3.35	11.15
Cyhalothrin	10~500	0.994 5	100, 200, 400	77.7, 75.4, 71.1	4.5	3.9	1.11	3.69
Acrinathrin	10~500	0.996 3	100, 200, 400	75.6, 71.3, 71.8	4.6	1.9	1.99	6.65
Lambda-cyhalothrin	10~500	0.996 8	100, 200, 400	71.9, 83.2, 76.2	5.1	2.2	4.27	14.24
Permethrin	10~500	0.999 7	100, 200, 400	88.3, 81.2, 74.9	4.1	3.3	1.47	4.90
Cyfluthrin	10~500	0.998 6	100, 200, 400	78.1, 81.6, 74.0	5.2	4.1	0.21	0.70
Cypermethrin	10~500	0.998 7	100, 200, 400	78.9, 82.7, 73.3	3.9	3.5	0.25	0.83

(续表 3)

Compound	Linear range (ng/mL)	r^2	Added (ng/mL)	Recovery (%)	Inter-day RSD(%)	Intra-day RSD(%)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
Etofenprox	10~500	0.998 7	100, 200, 400	83.0, 85.7, 76.8	4.1	5.4	0.73	2.45
Flucythrinate	10~500	0.997 8	100, 200, 400	81.2, 76.5, 70.2	3.9	4.6	1.16	3.85
Silafluofen	10~500	0.998 6	100, 200, 400	76.4, 78.0, 70.7	4.4	6.4	0.08	0.28
Fluvalinate	25~500	0.996 2	100, 200, 400	79.9, 74.2, 71.1	6.0	3.9	0.81	2.70
Fenvalerate	10~500	0.998 4	100, 200, 400	76.0, 77.1, 71.7	6.0	5.8	1.28	4.27
Deltamethrin	10~500	0.996 0	100, 200, 400	82.8, 80.7, 91.5	6.7	2.6	0.90	3.00
Herbicides(除草剂)								
Trifluralin	10~500	0.994 0	100, 200, 400	88.0, 91.5, 79.3	5.4	4.3	0.06	0.18
Atraton	10~500	0.992 7	100, 200, 400	91.0, 113, 97.8	9.4	5.4	0.25	0.83
Simazine	10~500	0.997 5	100, 200, 400	72.2, 97.5, 92.7	7.5	8.3	0.81	2.68
Atrazine	10~500	0.997 3	100, 200, 400	95.7, 107, 93.6	6.1	5.1	1.28	4.27
Acetochlor	10~500	0.998 2	100, 200, 400	94.5, 97.8, 90.6	6.5	7.7	0.39	1.29
2, 4-D Butyl ester	10~500	0.998 3	100, 200, 400	82.7, 84.2, 81.9	7.1	4.0	0.31	1.03
Alachlor	10~500	0.998 5	100, 200, 400	82.4, 101, 91.9	5.4	2.6	0.19	0.62
Butachlor	10~500	0.999 5	100, 200, 400	81.2, 84.1, 77.4	5.0	2.2	1.41	4.72
Isoprothiolane	10~500	0.998 5	100, 200, 400	72.0, 85.6, 83.0	6.4	4.3	0.70	2.33
Pretilachlor	10~500	0.998 1	100, 200, 400	82.5, 78.3, 74.9	8.7	4.1	0.07	0.23
Fluazifop-butyl	10~500	0.997 3	100, 200, 400	82.8, 80.1, 88.7	5.1	2.9	0.99	3.31
Diclofop-methyl	10~500	0.998 5	100, 200, 400	72.8, 84.5, 75.7	5.7	4.7	0.09	0.31
Other pesticides(其他农药)								
Triadimefon	10~500	0.998 5	100, 200, 400	84.9, 84.4, 81.2	6.4	2.9	0.76	2.53
Buprofezin	25~500	0.999 0	100, 200, 400	86.5, 87.4, 77.3	5.0	6.3	1.53	5.09

2.4 实际样品分析

2020年5月,河南省泌阳县某村村东河沟内发现一具男尸,经当地公安机关确认为余某,失踪约半月。取死者心血和稀释100倍后的胃内容物,利用本方法进行筛查和检验,均检出联苯菊酯(图3),浓度分别为37.3 ng/mL和22.5 ng/g(稀释后),为法医判定死因提供了参考。该结果表明建立的方法能够用于实际血液样品中农药的检测。

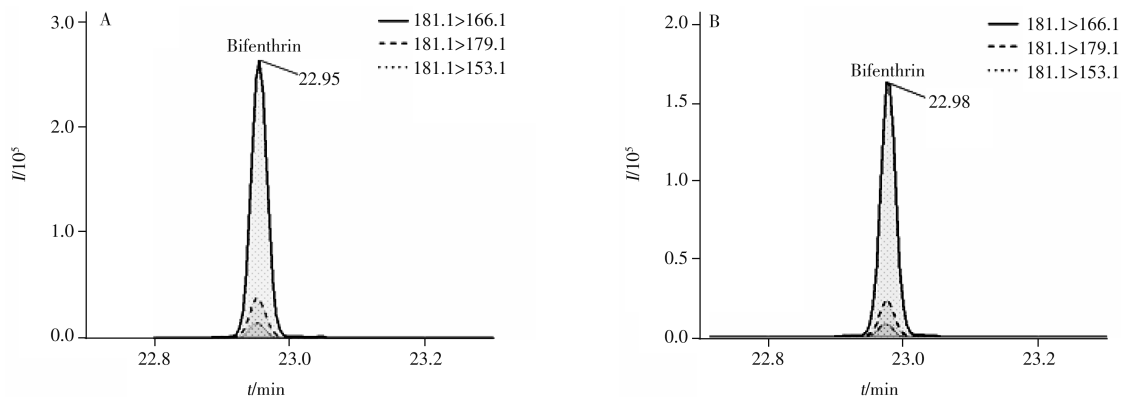


图3 心血(A)和胃内容物(稀释100倍, B)检出联苯菊酯的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of bifenthrin in heart blood(A) and gastric contents(diluted 100 times, B)

3 结论

本研究建立了 Simple - QuEChERS Nano 结合 GC - MS/MS 同时检测血液中 97 种农药的分析方法,该方法有机溶剂用量少,绿色环保,并可一步完成样品制备,便捷高效,节约了样品前处理时间,提高了工作效率。同时,该方法稳定、准确、灵敏度高,能够满足实际工作血液中农药的检测需求。

参考文献:

- [1] Deng S S, Tan G, Xie L Q, Zhang X. *J. Med. Pest Control* (邓莎莎, 谭刚, 谢立强, 张驯. 医学动物防制), 2019, 35(11): 1048 - 1051.

- [2] Li Y, Wu G H, Guo A H, Wang W, Cong L. *Chin. J. Anal. Lab.* (李晔, 吴国华, 郭爱华, 王玮, 丛林. 分析试验室), **2014**, 33(10): 1216 - 1219.
- [3] Zhao J Y, Xu S Y, Dong Y, Shu C X. *Chin. J. Forensic Med.* (赵璟悠, 徐枢雅, 董颖, 舒翠霞. 中国法医学杂志), **2019**, 34(4): 361 - 365.
- [4] Du Q Y, Zhang Y F, Wang J F, Wang L, Chang J, Dong L P, Wu X J, Liu B J. *J. Instrum. Anal.* (杜秋瑶, 张云峰, 王继芬, 王璐, 常靖, 董林沛, 吴小军, 刘冰洁. 分析测试学报), **2020**, 39(4): 485 - 491.
- [5] Wu X J, Wang M Y, Li C L, Zhang Z S, Li P P, Pang C H. *J. Instrum. Anal.* (吴学进, 王明月, 李春丽, 张振山, 李萍萍, 庞朝海. 分析测试学报), **2020**, 39(2): 212 - 218.
- [6] Dmitrovic J, Chan S C, Chan S H. *Toxicol. Lett.*, **2002**, 134(1): 253 - 258.
- [7] Luzardo O P, Almeida - González M, Ruiz - Suárez N, Zumbado M, Henríquez - Hernández L A, Meilán M J, Camacho M, Boada L D. *Sci. Justice*, **2015**, 55(5): 307 - 315.
- [8] García - Repetto R, Giménez M P, Repetto M. *J. AOAC Int.*, **2001**, 84(2): 342 - 349.
- [9] Yu T, Wang T, Huang Z, Huang N, Zhang H, Luo Z, Li H, Ding S, Feng W. *Chromatographia*, **2017**, 80(1): 165 - 170.
- [10] Huang H T, Xie S, Tu X T, Yang H B, Guo F, Sun X H, Duan Y L, Li Z B. *Chin. J. Anal. Chem.* (黄合田, 谢双, 涂祥婷, 杨鸿波, 郭峰, 孙晓红, 段亚玲, 李占彬. 分析化学), **2020**, 48(3): 423 - 430.
- [11] Lan T, Chu Q, Hao D Y, Liu S N, Xi X J, Pan C P, Zhang W B. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (兰韬, 初侨, 郝东宇, 刘松南, 席兴军, 潘灿平, 张维冰. 质谱学报), **2019**, 40(3): 268 - 279.
- [12] Song L, Han Y T, Yang J, Qin Y H, Zeng W B, Xu S Q, Pan C P. *Food Chem.*, **2019**, 279(5): 237 - 245.
- [13] Sun C P, Xu B W, Gao N, Ge X W, Gui Y A, Wang J J, Jiang H. *J. Food Saf. Qual.* (孙程鹏, 许炳雯, 高娜, 葛祥武, 桂英爱, 王姣娟, 蒋晖. 食品安全质量检测学报), **2020**, 11(6): 1784 - 1791.
- [14] Chen J N, Lian Y J, Zhou Y R, Wang M H, Zhang X Q, Wang J H, Wu Y N, Wang M L. *Molecules(Basel, Switzerland)*, **2019**, 24(16): 2918.
- [15] Zhang C, Song Y, Pan J R, Jiao B N, Sui K, Liang S Z, Feng T, Fu L L. *Chin. J. Anal. Chem.* (张弛, 宋莹, 潘家荣, 焦必宁, 睢珂, 梁世正, 冯涛, 傅丽丽. 分析化学), **2015**, 43(8): 1154 - 1161.
- [16] Li C, Wang J F, Peng S S, Xu D Q, He Y. *Chem. Res. Appl.* (李超, 王继芬, 彭山珊, 徐多麒, 何亚. 化学研究与应用), **2019**, 31(2): 184 - 191.

(责任编辑: 周启动)