

氧乐果在 GC - FPD 进样系统中的初始吸附与基质保护效应

陈丹丹¹ 王云竹^{2*} 杨福刚¹ 王琼¹ 翟云建¹

1 弥勒市检验检测所 2 青海省气候中心

DOI:10.12238/as.v8i9.3332

[摘要] 氧乐果(Dimethoate)是一种重要的有机磷类杀虫剂,其农产品残留检测关系到食品安全与人类健康。气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)是民用检测中的常用手段,但由于氧乐果的极性特征,使其在GC-FPD进样系统尤其是衬管与石英棉处容易被强烈吸附,造成“单标无峰”现象。本文采用Agilent7890AGC配备DB-1701色谱柱、UltraInert(5190-2293)splitless衬管、FPD检测器,系统开展了连续进样实验:初始阶段直接进样氧乐果单标5针均无峰;采用葡萄基质配标后,峰面积随进样针序呈指数上升并趋于稳定,从第四针起回收率达103-108%;在基质“预饱和”后,再进样单标10针可稳定检测,从第四针起回收率达96-104%。基于“指数饱和模型”进行了拟合分析,结果显示:基质标极限峰面积 $A_{\infty}=107.22$,饱和速率常数 $k=2.40$,半饱和针序 $n_{50}=0.29$;单标(基质活化后) $A_{\infty}=104.08$, $k=1.61$, $n_{50}=0.43$,拟合残差分析表明模型适配良好。这些结果揭示了氧乐果在GC-FPD系统中的“吸附-钝化”机理,即初始衬管表面活性位点强吸附氧乐果,基质组分可置换或钝化这些活性位点,恢复分析性能。基于此提出优化策略:样品分析前应使用基质样或待测样低浓度配标进行预进样,正式定量使用基质配标或标准加入校准,结合惰性衬管和splitless压力脉冲优化进样条件,显著提升氧乐果定量准确性与方法重现性。该研究填补了氧乐果GC-FPD检测方法中的关键机制认知的空白,并为痕量农药分析提供操作简洁、理论清晰的方法学指南。

[关键词] 氧乐果; 气相色谱-FPD; 衬管吸附; 基质效应; 指数饱和拟合; 预饱和策略

中图分类号: S482.3 文献标识码: A

The initial adsorption and matrix protection effect of dimethoate in the GC-FPD injection system

Dandan Chen¹ Yunzhu Wang^{2*} Fugang Yang¹ Qiong Wang¹ Yunjian Zhai¹

1 Mile City Inspection and Testing Institute 2 Qinghai Provincial Climate Center

[Abstract] Dimethoate is an important organophosphorus insecticide. The detection of its residue in agricultural products is related to food safety and human health. Gas chromatography-flame photometric detector (GC-FPD) is a commonly used method in civilian detection. However, due to the polar characteristics of oxychloride, it is prone to be strongly adsorbed in the GC-FPD injection system, especially at the liner and quartz wool, resulting in the "single standard without peak" phenomenon. In this paper, a continuous injection experiment was carried out using an Agilent7890AGC equipped with a DB-1701 chromatographic column, UltraInert (5190-2293) splitless liner, and FPD detector. In the initial stage, no peaks were found when oxygen methoate was directly injected into five single needles. After the grape substrate was standardized, the peak area increased exponentially with the needle sequence of the injection and tended to stabilize, and the recovery rate reached 90-108%. After the matrix is "pre-saturated", a single sample of 10 doses can be injected for stable detection, with a recovery rate of 76-104%. The fitting analysis was conducted based on the "exponential saturation model", and the results showed that the limit peak area A of the matrix standard was $\infty=107.22$, the saturation rate constant $k=2.40$, and the half-saturation and needle sequence $n_{50}=0.29$. The single label (after matrix activation) $A_{\infty}=104.08$, $k=1.61$, $n_{50}=0.43$, and the fitting residual plot indicates that the model is well adapted. These results reveal the "adsorption-passivation" mechanism of dimethoate in the GC-FPD system, that is, the active sites on the initial liner surface strongly adsorb dimethoate, and the matrix components can displace or passivate these active sites, restoring the analytical performance. Based on this, an optimization strategy is proposed: Before sample analysis,

pre-injection should be carried out using a matrix sample or a low-concentration standard for the sample to be tested. For formal quantification, the matrix standard or standard addition calibration should be used. By combining inert liners and splitless pressure pulses to optimize the injection conditions, the quantitative accuracy and method reproducibility of dimethoate can be significantly improved. This study fills in the key mechanism understanding in the GC-FPD detection method of oxydimethoate and provides a methodological guide that is simple to operate and clear in theory for trace pesticide analysis.

[Key words] Oxygen dimethoate Gas chromatography -FPD Liner adsorption Matrix effect Exponential saturation fitting Pre-saturation strategy

引言

氧乐果是一种广谱有机磷杀虫剂,常用于果蔬和谷物的病虫害防治,其残留具有神经毒性,对人类健康存在潜在危害。各国对氧乐果的残留限量均很严格,在植检测中要求检测灵敏度达到ppb级别。因此,建立准确、稳定、可重复的GC检测方法非常重要。

FPD是一种对含硫磷化合物高度灵敏的检测器,适合氧乐果的检测。其优点包括灵敏度高、选择性好、响应稳定,且常规GC-FPD系统较容易在一般分析实验室实现。但氧乐果的极性和结构使其容易被GC进样系统中非惰性材料吸附,尤其是进样口衬管和填充石英棉,使峰面积下降、峰形拖尾,甚至出现“单标无峰”的现象,这在文献中已有部分提及^[1]。

在GC进样系统中,不论是惰性衬管还是分流设计,都无法完全消除活性位点。氧乐果这种极性有机磷农药很容易与衬管壁/石英棉中的硅醇基、活性氧化物等产生氢键或其他弱相互作用,导致初始进样丢失响应^[2]。已有研究指出,即使采用惰性化处理衬管(如亚硅烷化),仍难以完全抑制吸附现象,必须引入预处理或保护措施^[3]。同时,基质效应是农产品残留检测中的常见问题,尤其复杂基质(如蔬菜、果汁)中的天然成分可能增强或抑制分析物的响应。“基质增强”是当基质组分与分析物相互作用,改变信号响应比纯溶剂体系显著提高^[4]。因此,基质配标校准或标准加入法被广泛用于精准定量^[5]。

然而,基质效应在氧乐果GC-FPD检测中是否能有效“钝化”衬管吸附、改善检测性能,目前尚未见系统的实验研究。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂。GC系统: Agilent7890A, 检测器为FPD(火焰光度检测器)。

色谱柱: DB-1701, 规格为30m×0.32mm×0.25μm。

衬管: Agilent5190-2293UltraInertsplitless, singletaper, wool。

载气: 高纯度氮气, 柱前流速设为1.0mL/min。

程序升温: 初温85°C保持1min; 以40°C/min升至165°C, 保持4min; 以25°C/min升至190°C, 保持6min; 以6°C/min升至196°C, 保持7min; 以20°C/min升至256°C, 保持4min; 以30°C/min升至270°C, 保持4min。FPD检测器温度设为280°C。

标准溶液: 氧乐果单标(0.1μg/mL); 葡萄作为基质加标浓度氧乐果(0.1μg/mL)。

溶剂: 色谱纯丙酮。

1.2 实验设计。①单标初始进样: 将单标溶液加载进样器, 连续进样5针, 观察是否出现色谱峰及信号响应。②基质标进样: 用基质配标溶液连续进样10针, 记录每针峰面积(Area)、保留时间(RT); 计算回收率(每针ObservedArea/ReferenceArea×100%)。③基质活化后单标进样: 基质标进样后, 使用同一管路再次进样单标溶液10针并记录响应。

数据处理与拟合: 采用指数饱和模型, 见公式①, 拟合两个样本集数据, 计算A∞、k、n₅₀、拟合优度R²。

$$A(n) = A_{\infty}(1 - e^{-k \times (n-1)}) \quad \text{公式①}$$

A(n) 表示第n针进样时的峰面积;

A∞ 表示“极限峰面积”。

拟合基质标与单标曲线, 得到极限峰面积、饱和速率常数和半饱和针序。

k: 饱和速率常数;

n: 进样针序。

2 结果

2.1 单标初始进样结果。未经任何基质或衬管预处理, 氧乐果单标连续进样5针, 均未检测到色谱响应, 峰面积为零。这明确指向进样系统衬管存在强吸附位点, 完全吸附初始分析物。使用葡萄基质配标溶液后, 峰面积随进样针序递增, 呈显著爬升趋势: 从79→96→100→108%, 第四针以后稳定在103-108%之间。在基质标进样后立即对单标进行连续10针进样, 峰面积从第四针起立即稳定上升至96-104%的回收范围, 如图1所示。这进一步验证了基质在预处理过程中对分析系统的钝化作用。

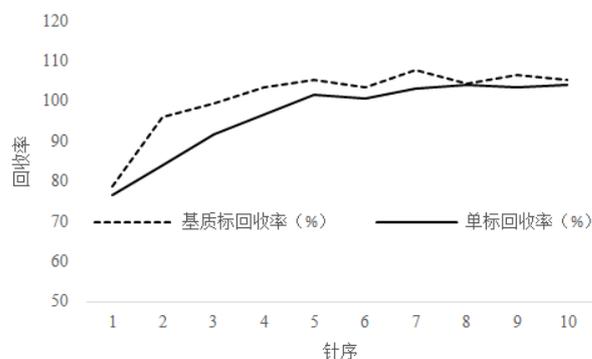


图1 基质标和单标回收率

2.2 指数模型拟合结果, 见图2:

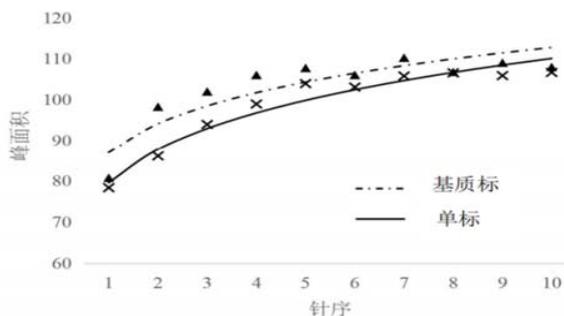


图2 指数模型拟合图

从拟合中获得:

基质标:

极限峰面积 $A_{\infty}=107.22$

饱和速率常数 $k=2.40$

半饱和和针序 $n_{50}=0.29$

R^2 显示拟合质量良好 (0.98)

• 单标(基质活化后):

$A_{\infty}=104.08$

$k=1.61$

$n_{50}=0.43$

拟合残差均为随机散点,无趋势性偏差,表明指数模型可信。基质标最高峰面积稍高,说明其改善了峰形与信号强度。两者的 n_{50} 均小于1,说明在衬管已被部分钝化后,分析物响应迅速进入稳态。

2.3衬管吸附及初始无峰机制。GC进样系统中,尽管采用UltraInert衬管设计,仍残留微量活性位点。当首次进样单标无峰时,表明氧乐果被有效“捕获”,没有通过色谱柱进入检测器。文献指出,多数有机磷类农药在GC系统中易与硅氧烷衬管表面发生吸附^[2],尤其未经处理或长期使用的衬管,吸附位点更多。因此,初始无峰现象是氧乐果检测稳定性的关键瓶颈。

2.4基质黏附与钝化效应。葡萄基质包含多种天然成分(糖、多酚、酸类等),在分析过程中,这些成分优先进入进样系统,占据系统中的活性位点,从而起到保护作用,降低其损失。这一作用相当于在衬管中预先形成“保护层”,减弱了对分析物的吸附。文献中亦有类似观察:在复杂基质中分析农药,基质能起到增强峰面积的作用^[4],并且基质配标可有效校正这种增强效应^[5]。本研究进一步通过指数饱和曲线定量了这一保护效应,可供方法学开发参考。

2.5拟合参数的意义与比较。拟合参数中,基质标的 A_{∞} 略高于单标,说明基质标系统最终响应更强,可能与基质组分对载气流动或分析物传输有轻微增强有关。 k 值较大表明响应快速达到稳态, $n_{50}<1$ 意味着在少于一针进样后即进入50%稳态。单标系数略低,但仍快速趋稳,说明在基质活化后,分析系统恢复传输效率。这种参数比较为操作实践提供量化依据。

2.6对比各类检测器吸附问题。FPD对含磷化合物响应灵敏,但与NPD、ECD、MSD相比,对基质组分干扰较敏感。部分文献指出NPD在有较干净基质时表现更稳定^[6],但FPD的乡镇实验室适

用性更强。本文研究并未针对不同检测器展开对比,但提出衬管预处理和基质钝化对于所有GC检测器通用,应成为痕量农药分析模块中标准一环。

2.7方法学推荐与应用意义。基于以上结果,提出以下操作策略:

预饱和策略:在正式样品进样前,用基质溶液或含分析物的低浓度溶液预进样1-2针,以确保活性位点被钝化,后续单标/样品出峰稳定。

校准方式:优先使用基质配标校准曲线,复杂基质(如水果)尤其推荐使用标准加入法。

衬管维护:定期更换UltraInert衬管和wool承载物,可减少活性位点积累;必要时进行惰性处理。

进样优化:结合压力脉冲Splitless、合适进样口温度及载气条件可降低尾拖尾并提高峰信号。这些策略可在痕量残留农药检测中提高方法精度、灵敏度以及实验室间可比性。

3 结论

本文首次系统揭示了氧乐果在GC-FPD检测系统中的“初始无峰—基质爬升—快速恢复”的机制,定量分析了基质钝化与吸附关系。实验结果明确表明:

衬管初始未钝化时,氧乐果单标连续进样无峰,表明存在显著吸附作用。

引入葡萄基质配标后,峰面积随进样针序指数增长并趋稳,表明基质组分有效钝化吸附位点。

基质预饱和后单标进样可快速稳定,拟合参数(A_{∞} 、 k 、 n_{50})为操作提供明确量化参考。

基于此,提出了“基质预饱和+基质配标/标准加入”的优化策略,并建议结合GC-FPD进样参数与惰性衬管维护流程,显著提高氧乐果检测稳定性与准确率。未来研究可扩展至其他极性易吸附农药,为痕量农药方法开发提供更广泛适用的理论与实践基础。

[参考文献]

- [1]高娜,孙程鹏.液相色谱串联质谱法测定不同蔬菜中农药多残留的基质效应[J].食品科技,2021,46(04):310-317.
- [2]刘国平,黄诚,卢丽明,等.惰性衬管对气相色谱-串联质谱法检测韭菜中26种农药基质效应的影响[J].食品安全质量检测学报,2021,12(13):5292-5298.
- [3]方海仙,耿慧春.气相色谱法测定农产品中农药残留的基质效应研究[J].食品安全质量检测学报,2018,9(14):3770-3779.
- [4]张圆圆,刘磊,李娜,等.农药残留检测中不同蔬菜的基质效应[J].农药学报,2019,21(03):327-337.
- [5]张金环,朱欢,李伟霞,等.农药残留检测中基质效应的研究进展[J].农药科学与管理,2023,44(04):15-18+29.
- [6]张玉廷,郑虎哲,崔春兰,等.水果中有机磷农药多残留快速检测方法的比较研究[J].安徽农业科学,2006,(23):6233-6234.

作者简介:

陈丹丹(1995--),女,汉族,云南大理人,硕士研究生,弥勒市检验检测所,研究方向:食品、农残检测。