应用简报

食品检测与农业

采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/7000D 三重四极杆气质联用系统持续稳定监测植物源性食品中的农药残留

作者

柯媛媛、孔晔
安捷伦科技（中国）有限公司

摘要

本文采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/7000D 三重四极杆气质联用系统分析植物源性食品中的农药残留。样品前处理方法及仪器分析方法均参考《食品安全国家标准 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（征求意见稿）》（下文简称《征求意见稿》）。Agilent 7000D GC/MS/MS 与 QuEChERS 样品前处理方法相结合，提供了一种简便、高灵敏度的检测植物源性食品中多农药残留的方法。该方法的灵敏度完全满足国家法规要求，且配置柱中反吹的 Intuvo 9000 气相色谱仪有助于提高仪器的抗污染性能。在 3 个月内 1000 多个样品的运行过程中，基质加标质控样品的测定准确度保持在 70%–120% 之间，证明整套分析系统在不间断分析大批量样品过程中具有良好的稳定性和可靠性。

前言

植物源性食品在当今的饮食结构中占据重要部分，是膳食营养的主要来源之一。为提高产量，农作物的种植中广泛使用农药。但是，农药使用不当可能会导致最终产品中存在农药残留。多个国家和国际组织相继出台相关规定，规定了不同植物源性食品中农药残留的最大限值。因此，植物源性食品中的多农药残留分析对于确保食品安全非常重要。

目前，国际上流行的 QuEChERS 样品前处理方法具有快速、简便、经济、高效、稳定和安全等特点，能够同时测定多种农药残留[1]，是大批量样品分析前处理的优选方法。因此，自 Anastassiades 等人[2] 于 2003 年首次推出 QuEChERS 样品前处理方法以来，该方法在食品基质的多农药残留分析中得到了广泛应用。今年农业部公布的《征求意见稿》首次将 QuEChERS 样品前处理方法和气相色谱-质谱联用检测方法纳入多农药残留检测的国家标准方法中。

QuEChERS 样品前处理方法虽然操作简便，但净化效果稍逊于传统 SPE 方法。虽然串联质谱可有效去除基质干扰，有助于确保分析灵敏度，但是随着样品分析数量的增加，未被充分净化的基质会在衬管和色谱柱中累积，最终出现化合物响应下降和色谱峰拖尾严重的情况。一般来说，用户只能通过增加进样口和色谱柱前端的维护频率来解决这一问题，但随之而来的问题便是维护费用的增加和分析效率的下降。

本文采用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统，借助该系统灵活的模块化设计，将芯片式保护柱技术、柱中反吹芯片式流路技术与色谱系统自动配置技术相结合。在芯片式保护柱对高污染物质实现部分拦截之后，反吹使色谱系统在每次进样之后都得到充分清洁，从而有效保护色谱柱不受污染。该系统即使被用于长时间分析大量复杂基质样品，也能保持良好的保留时间重现性和数据结果稳定性。

实验部分

试剂和样品

乙腈、乙酸乙酯：农药残留级，购自百灵威

农药混合标准溶液：购自 AccuStandard（具体化合物信息请见表 1）

内标：磷酸三苯酯 (TPP)，购自 AccuStandard

Agilent QuEChERS EN 萃取盐包（部件号 5982-5650CH）

Agilent QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（适用于普通蔬菜水果，部件号 5982-5056）

Agilent QuEChERS 分散固相萃取试剂盒（适用于深色素蔬菜水果，部件号 5982-5256）

Agilent Bond Elut EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管（适用于高油脂含量样品，部件号 5982-1010）

Agilent Bond Elut EMR-Lipid Polish 反萃管（适用于高油脂含量样品，部件号 5982-0101）

仪器和设备

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统/7000D 三重四极杆气质联用系统，配备 EI 源

离心机：TDL-5C 型，上海安亭科学仪器

氮吹仪：N-EVAP™111，Organomation Associates, Inc.

分析天平：METTLER TOLEDO

其他：Brand 移液枪

本实验选用的色谱柱为：Agilent HP-5MS UI Intuvo 专用毛细管柱，15 m × 0.25 mm × 0.25 µm（部件号 19091S-431UI-INT）

样品前处理

按照《征求意见稿》中的 QuEChERs 样品前处理方法分别对苹果、油麦菜和牛油果三种样品进行前处理。其中，牛油果的净化采用了安捷伦专利的 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管。三种样品处理完成后，将净化液按照 1:1:1 (v/v/v) 的比例混合得到混合样品基质，然后分别配制基质匹配标准样品、基质加标质控样品和测试样品溶液。具体步骤如下：

苹果：

样品切块后充分混匀，放入组织捣碎机中捣碎成匀浆。称取 10 g 样品（精确至 0.01 g）至 50 mL 塑料离心管中，依次加入 10 mL 冷冻过的乙腈、Agilent QuEChERs 萃取盐包（部件号 5982-5650CH，内含 1 颗陶瓷均质子）；盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，在 4200 r/min 的条件下离心 5 min。

吸取 6 mL 乙腈层上清液加入至包含 QuEChERs 分散固相萃取试剂盒（部件号 5982-5056）的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min；在 4200 r/min 的条件下离心 5 min；然后移取全部上清液加入至 10 mL 试管中，用氮气吹至近干；加入乙酸乙酯复溶，并定容至 6 mL。

油麦菜：

样品切块后充分混匀，放入组织捣碎机中捣碎成匀浆。称取 10 g 试样（精确至 0.01 g）于 50 mL 塑料离心管中，依次加入 10 mL 冷冻过的乙腈、QuEChERs 萃取盐包（部件号 5982-5650CH，内含 1 颗陶瓷均质子）；盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，在 4200 r/min 的条件下离心 5 min。

吸取 6 mL 乙腈层上清液加入至包含 QuEChERs 分散固相萃取试剂盒（部件号 5982-5256）的 15 mL 塑料离心管中，涡旋混匀 1 min；在 4200 r/min 的条件下离心 5 min；然后移取全部上清液加入至 10 mL 试管中，用氮气吹至近干；加入乙酸乙酯复溶，并定容至 6 mL。

牛油果：

取 10 g 食用部分样品加入 50 mL 塑料离心管中，依次加入 10 mL 冷冻过的乙腈、QuEChERs 萃取盐包（部件号 5982-5650CH，内含 1 颗陶瓷均质子）；盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min 后，在 4200 r/min 的条件下离心 5 min。

吸取 5 mL 乙腈层上清液加入至包含 15 mL Bond Elut EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管（部件号 5982-1010）和 5 mL 水的塑料离心管中，涡旋混匀 1 min；在 5000 r/min 的条件下离心 3 min；移取 5 mL 上清液至 15 mL 含有 2 g 盐的 Bond Elut EMR-Lipid Polish 反萃管中（部件号 5982-0101），涡旋混合 1 min；在 5000 r/min 的条件下离心 5 min[3]，移取上清液至 10 mL 试管中，用氮气吹至近干；加入乙酸乙酯复溶，并定容至 6 mL。

取等体积的三种样品净化液以 1:1:1 (v/v/v) 的比例混合，涡旋混匀，分别配制基质匹配标准样品、基质加标质控样品和测试样品溶液。配制方法如下：

基质匹配标准样品的配制：移取一定体积的混合基质溶液作为溶剂，加入至 2 mL 样品瓶中，加入 10 µL 浓度为 10 µg/mL 的内标中间溶液，然后分别加入不同体积的农药混合标准溶液，定容至 1 mL，使得目标分析物最终浓度分别为 5、10、20、50、100 和 200 ng/mL 的六个基质匹配标准样品，由此绘制校准曲线。

基质加标质控样品的配制：移取一定体积的混合基质溶液作为溶剂，加入至 2 mL 样品瓶中，加入 10 µL 浓度为 10 µg/mL 的内标，加入一定体积的农药混合标准溶液，定容至 1 mL，使目标分析物最终浓度为 10 ng/mL。

测试样品溶液的配制：移取一定体积的混合基质溶液作为溶剂，加入至 2 mL 样品瓶中，加入 10 µL 浓度为 10 µg/mL 的内标，定容至 1 mL。

仪器分析条件

气相色谱条件

色谱柱：Agilent HP-5MS UI Intuvo 专用毛细管柱，15 m × 0.25 mm × 0.25 µm（部件号 19091S-431UI-INT），2 根

柱中反吹：反吹芯片式流路（部件号 G7323-68000），带电子气路控制 (EPC)

程序升温：初始温度 40 °C，保持 1 min；以 40 °C/min 的速率升温至 120 °C；再以 5 °C/min 的速率升温至 240 °C；然后以 12 °C/min 的速率升温至 300 °C，并保持 10 min

载气：氦气；恒流模式；色谱柱 1：1.0 mL/min；色谱柱 2：1.2 mL/min

反吹：反吹点压力 50 psi，进样口压力 2 psi，反吹时间 5 min

进样口：多模式进样口 (MMI)，衬管：带玻璃毛的超高惰性衬管（部件号 5190-2293）

进样口温度：280 °C

MMI 芯片式保护柱（部件号 G4587-60665）温度模式：炉温跟踪模式

进样方式：不分流进样

进样量：1.0 µL

质谱条件

离子源：EI 源，70 eV

传输线温度：280 °C

离子源温度：280 °C

四极杆温度：150 °C

溶剂延迟时间：4.5 min

电子倍增器 (EM) 增益因子：10

检测模式：多反应监测 (MRM)，化合物保留时间 (RT)、定量和定性离子见表 1

碰撞气体：N_2，1.5 mL/min

猝灭气体：He，2.25 mL/min

表 1. 67 种化合物及其保留时间 (RT)、内标以及定量离子和定性离子

序号	化合物	内标	RT (min)	定量离子	定性离子
1	甲胺磷	磷酸三苯酯	6.766	141.0 -> 95.0 CE 5	141.0 -> 79.0 CE 15
2	敌敌畏	磷酸三苯酯	6.999	109.0 -> 79.0 CE 5	184.9 -> 93.0 CE 10
3	乙酰甲胺磷	磷酸三苯酯	9.813	136.0 -> 42.0 CE 5	136.0 -> 94.0 CE 10
4	虫线磷	磷酸三苯酯	13.031	143.0 -> 79.0 CE 10	175.0 -> 79.0 CE 10
5	二溴磷	磷酸三苯酯	14.021	108.9 -> 79.0 CE 5	144.9 -> 109.0 CE 15
6	乙丁氟灵	磷酸三苯酯	14.525	292.0 -> 264.0 CE 5	292.0 -> 206.0 CE 10
7	久效磷	磷酸三苯酯	14.551	127.1 -> 109.0 CE 10	127.1 -> 95.0 CE 15
8	α-六六六	磷酸三苯酯	14.856	216.9 -> 181.0 CE 5	218.9 -> 183.0 CE 5
9	六氯苯	磷酸三苯酯	15.129	283.8 -> 248.8 CE 15	283.8 -> 213.9 CE 30
10	氯硝胺	磷酸三苯酯	15.290	206.1 -> 176.0 CE 10	160.1 -> 124.1 CE 10
11	乐果	磷酸三苯酯	15.391	86.9 -> 46.0 CE 15	142.9 -> 111.0 CE 10
12	β-六六六	磷酸三苯酯	15.867	216.9 -> 181.0 CE 5	181.0 -> 145.0 CE 15
13	异恶草酮	磷酸三苯酯	15.893	125.0 -> 89.0 CE 15	204.1 -> 107.1 CE 20
14	林丹	磷酸三苯酯	16.096	216.9 -> 181.0 CE 5	181.0 -> 145.0 CE 15
15	二嗪磷	磷酸三苯酯	16.895	137.1 -> 84.0 CE 10	137.1 -> 54.0 CE 20
16	磷胺	磷酸三苯酯	16.902	127.0 -> 109.0 CE 10	127.0 -> 95.0 CE 15
17	δ-六六六	磷酸三苯酯	17.006	217.0 -> 181.1 CE 5	181.1 -> 145.1 CE 15

序号	化合物	内标	RT (min)	定量离子	定性离子
18	安硫磷	磷酸三苯酯	17.766	170.0 -> 93.0 CE 5	197.9 -> 92.9 CE 10
19	甲基对硫磷	磷酸三苯酯	18.575	262.9 -> 109.0 CE 10	232.9 -> 109.0 CE 10
20	甲基毒死蜱	磷酸三苯酯	18.587	285.9 -> 92.9 CE 20	287.9 -> 92.9 CE 20
21	甲草胺	磷酸三苯酯	18.894	188.1 -> 160.2 CE 10	160.0 -> 132.1 CE 10
22	甲霜灵	磷酸三苯酯	19.112	234.0 -> 146.1 CE 20	220.0 -> 192.1 CE 5
23	皮蝇磷	磷酸三苯酯	19.132	285.0-269.9 CE 15	286.9 -> 272.0 CE 15
24	杀螟硫磷	磷酸三苯酯	19.643	277.0 -> 260.0 CE 5	277.0 -> 109.0 CE 20
25	甲基嘧啶磷	磷酸三苯酯	19.770	290.0 -> 125.0 CE 20	232.9 -> 151.0 CE 5
26	艾试剂	磷酸三苯酯	20.078	262.9 -> 192.9 CE 35	254.9 -> 220.0 CE 20
27	马拉硫磷	磷酸三苯酯	20.107	126.9 -> 99.0 CE 5	172.9 -> 99.0 CE 15
28	异丙甲草胺	磷酸三苯酯	20.266	238.0 -> 162.2 CE 10	162.2 -> 133.2 CE 15
29	毒死蜱	磷酸三苯酯	20.459	196.9 -> 169.0 CE 15	198.9 -> 171.0 CE 15
30	对硫磷	磷酸三苯酯	20.477	290.0 -> 109.0 CE 10	138.9 -> 109.0 CE 5
31	三唑酮	磷酸三苯酯	20.571	208.0 -> 181.1 CE 5	208.0 -> 111.0 CE 20
32	溴硫磷	磷酸三苯酯	21.070	330.8 -> 315.8 CE 15	328.8 -> 313.8 CE 15
33	二甲戊灵	磷酸三苯酯	21.656	251.8 -> 162.2 CE 10	251.8 -> 161.1 CE 15
34	戊菌唑	磷酸三苯酯	21.687	248.0 -> 192.1 CE 15	248.0 -> 157.1 CE 25
35	毒虫畏	磷酸三苯酯	22.015	266.9 -> 159.1 CE 15	322.8 -> 266.8 CE 10
36	o,p'-DDE	磷酸三苯酯	22.723	246.0 -> 176.2 CE 30	248.0 -> 176.2 CE 30
37	α-硫丹	磷酸三苯酯	22.918	194.9 -> 159.0 CE 5	194.9 -> 125.0 CE 20
38	杀虫畏	磷酸三苯酯	23.002	328.9 -> 109.0 CE 15	330.9 -> 109.0 CE 15
39	敌草胺	磷酸三苯酯	23.436	128.0 -> 72.1 CE 5	128.0 -> 100.1 CE 10
40	稻瘟灵	磷酸三苯酯	23.728	162.1 -> 85.0 CE 20	162.1 -> 134.0 CE 5
41	狄氏剂	磷酸三苯酯	23.879	262.9 -> 193.0 CE 35	277.0 -> 241.0 CE 5
42	p,p'-DDE	磷酸三苯酯	23.897	246.1 -> 176.2 CE 30	315.8 -> 246.0 CE 15
43	o,p'-DDD	磷酸三苯酯	24.201	235.0 -> 165.2 CE 20	237.0 -> 165.2 CE 20
44	腈菌唑	磷酸三苯酯	24.205	179.0 -> 125.1 CE 10	179.0 -> 90.0 CE 30
45	除草醚	磷酸三苯酯	24.647	202.0 -> 139.1 CE 20	282.9 -> 253.0 CE 10
46	异狄氏剂	磷酸三苯酯	24.669	262.8 -> 193.0 CE 35	244.8 -> 173.0 CE 30
47	β-硫丹	磷酸三苯酯	25.019	206.9 -> 172.0 CE 15	194.9 -> 124.9 CE 25
48	反-氯丹	磷酸三苯酯	25.021	271.7 -> 236.9 CE 15	372.8 -> 265.8 CE 15
49	乙酯杀螨醇	磷酸三苯酯	25.112	139.1 -> 111.0 CE 10	251.1 -> 139.1 CE 15
50	p,p'-DDD	磷酸三苯酯	25.428	234.9 -> 165.1 CE 20	236.9 -> 165.2 CE 20
51	o,p'-DDT	磷酸三苯酯	25.540	235.0 -> 165.2 CE 20	237.0 -> 165.2 CE 20
52	恶霜灵	磷酸三苯酯	25.599	163.0 -> 132.1 CE 5	163.0 -> 117.1 CE 25
53	p,p'-DDT	磷酸三苯酯	26.784	235.0 -> 165.2 CE 20	237.0 -> 165.2 CE 20
54	增效醚	磷酸三苯酯	27.706	176.1 -> 103.1 CE 25	176.1 -> 131.1 CE 15
55	联苯菊酯	磷酸三苯酯	28.685	181.2 -> 166.2 CE 10	181.2 -> 165.2 CE 25
56	三氯杀螨砜	磷酸三苯酯	29.257	158.9 -> 131.0 CE 10	226.9 -> 199.0 CE 15
57	伏杀硫磷	磷酸三苯酯	29.532	182.0 -> 111.0 CE 15	182.0 -> 102.1 CE 15
58	溴苯磷	磷酸三苯酯	29.589	171.0 -> 77.1 CE 15	154.9 -> 77.1 CE 15
59	高效氯氟氰菊酯	磷酸三苯酯	30.142	197.0 -> 141.0 CE 10	197.0 -> 161.0 CE 5
60	益棉磷	磷酸三苯酯	30.408	132.0 -> 77.1 CE 15	160.0 -> 77.1 CE 20
61	反-氯菊酯	磷酸三苯酯	31.021	183.1 -> 168.1 CE 10	183.1 -> 153.0 CE 15
62	氟氯氰菊酯	磷酸三苯酯	31.724	226.0 -> 206.0 CE 15	198.9 -> 170.1 CE 25
63	氯氰菊酯	磷酸三苯酯	32.198	163.0 -> 91.0 CE 10	163.0 -> 127.0 CE 5
64	氟氰戊菊酯	磷酸三苯酯	32.307	156.9 -> 107.1 CE 15	198.9 -> 157.0 CE 10
65	氰戊菊酯	磷酸三苯酯	33.135	167.0 -> 125.1 CE 5	224.9 -> 119.0 CE 15
66	苯醚甲环唑	磷酸三苯酯	33.729	322.8 -> 264.8 CE 15	264.9 -> 202.0 CE 20
67	溴氰菊酯	磷酸三苯酯	34.068	250.7 -> 172.0 CE 15	252.9 -> 90.0 CE 5

结果与讨论

Intuvo 模块化设计：自动识别流路配置

与传统气相色谱气体流路不同，Intuvo 9000 的气体流路采用模块化设计，整个系统包括进样口、芯片式保护柱、芯片式流路、盘式色谱柱和检测器等。芯片式保护柱有助于保护色谱柱不受基质中高沸点化合物的污染，保持色谱柱的洁净，无需在系统维护中剪切色谱柱前端。芯片式流路用于连接进样口、色谱柱和检测器，可简化色谱柱安装操作。通过选择采用不同设计的芯片式流路，即可实现不同的色谱柱连接方案，如本应用中所用的反吹方案。

反吹是指在色谱流路中加入某一点（所谓“反吹点”），在每次样品运行完成后，使柱温箱保持高温，同时升高反吹点压力，降低进样口压力，使载气反向吹扫色谱柱前柱。其作用在于及时除去色谱柱中残留的高沸点物质，减少样品基质对色谱系统的污染。反吹过程如图 1 所示。

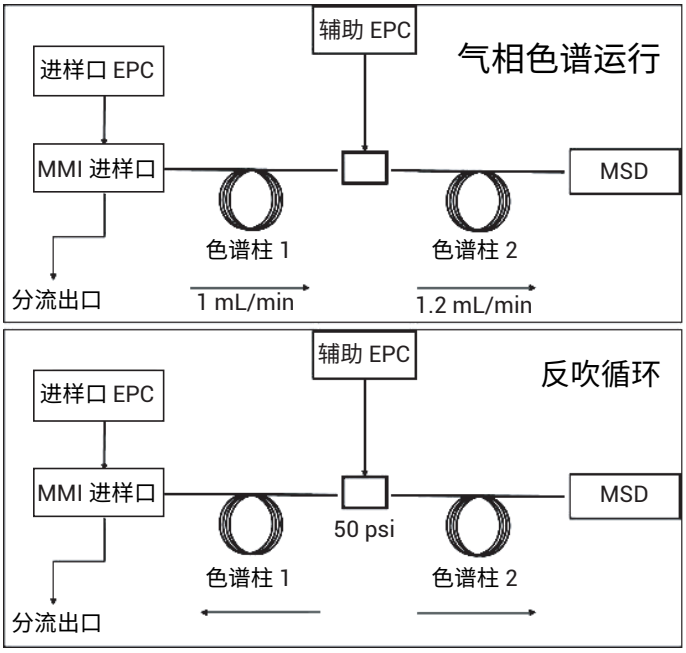

图 1. 反吹过程示意图

图 2. Intuvo 9000 自动配置流路

同时，Intuvo 9000 的芯片式流路和色谱柱均配有 ID 智能钥匙。在 Intuvo 9000 系统中完成柱中反吹芯片式流路和色谱柱安装后，插入各自的智能钥匙，仪器即可自行识别并完成设置，如图 2 所示。这样既可借助反吹确保仪器的抗污染性能，又有助于简化安装和操作过程。

仪器灵敏度

仪器检测限 (IDL) 指仪器在指定的可信度条件下能够检出的分析物的最低信号或最低含量，常被用来衡量仪器灵敏度。虽然信噪比 (SNR) 对于大多数基质噪音干扰明显的 GC/MS 应用具有一定的价值，但基于统计学原理，IDL 消除了低噪音 SNR 带来的不确定性，因此是一项更好的仪器灵敏度评价指标。

IDL 与重复进样测得的峰面积标准偏差 (STD) 和置信因子 t_α 有关。在计算得出相对标准偏差（RSD = STD/平均值）的情况下，IDL 可以用进样的标样量的单位来表示。如使用置信水平为 99% (1 - α = 0.99) 的 Student-t 检验来统计 8 次连续进样的 %RSD，则 IDL 的计算公式为：

$$IDL = (t_\alpha)(\%RSD)(\text{标样量})$$

本文采用 5 ng/mL 的样品基质加标溶液作为 IDL 测试溶液，计算得出 8 次重复进样的响应值 %RSD（自由度 n = 7），并从 t 表中查出置信水平为 99% 时的 t_α = 2.998，由此得到 67 种农药的 IDL，结果如图 3 所示。

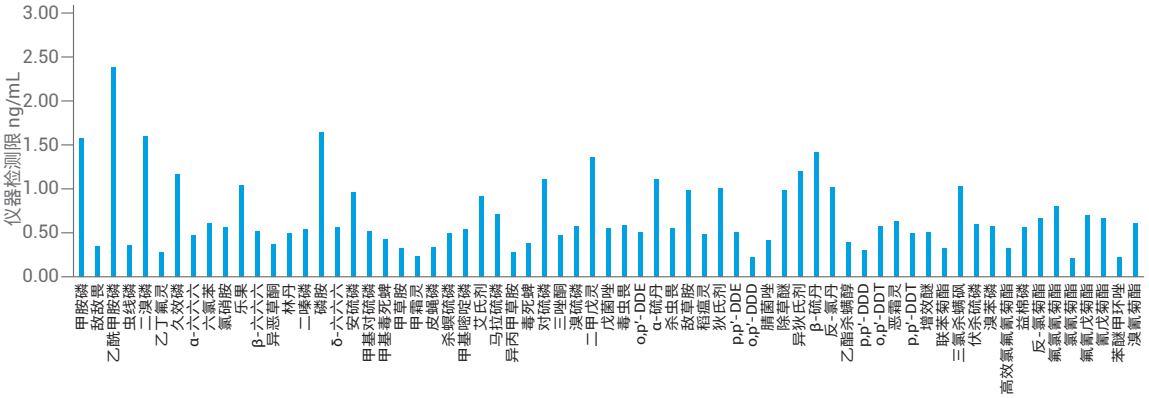

图 3. 混合样品基质中各种化合物仪器检测限（进样量 1.0 μL）

在 67 种化合物中，54 种化合物的 IDL 低于 1 ng/mL，12 种化合物的 IDL 为 1–2 ng/mL，仅乙酰甲胺磷的 IDL 高于 2 ng/mL（达到 2.4 ng/mL）。

另外，在 5.0–200.0 ng/mL 的浓度范围内（内标浓度为 100.0 ng/mL）绘制了基质匹配校准曲线，结果发现所有化合物在该浓度范围内均表现出良好的线性，R^2 均高于 0.995，具体结果如表 2 所示：

表 2. 67 种化合物在 5–200 ng/mL 浓度范围内的校准曲线分析结果

化合物名称	保留时间	定量离子对	校准曲线方程	相关系数 R^2
甲胺磷	6.766	141.0 -> 95.0	y = 0.336026 * x - 0.015990	0.9992
敌敌畏	6.999	109.0 -> 79.0	y = 1.529720 * x - 0.048676	0.9993
乙酰甲胺磷	9.813	136.0 -> 42.0	y = 0.081683 * x - 0.005463	0.9983
虫线磷	13.031	143.0 -> 79.0	y = 0.730394 * x - 0.038288	0.9987
二溴磷	14.021	108.9 -> 79.0	y = 0.030662 * x - 0.001049	0.9970
久效磷	14.525	127.1 -> 109.0	y = 0.195350 * x - 0.013331	0.9976
乙丁氟灵	14.551	292.0 -> 264.0	y = 1.504416 * x - 0.123493	0.9953
α-六六六	14.856	216.9 -> 181.0	y = 5.152795 * x - 0.189596	0.9993
六氯苯	15.129	283.8 -> 248.8	y = 1.994740 * x - 0.045759	0.9992
氯硝胺	15.290	206.1 -> 176.0	y = 0.749132 * x - 0.044906	0.9967
乐果	15.391	86.9 -> 46.0	y = 0.335038 * x - 0.023696	0.9975
林丹	15.867	216.9 -> 181.0	y = 2.507230 * x - 0.111530	0.9991
β-六六六	15.893	216.9 -> 181.0	y = 2.507216 * x - 0.111545	0.9991
异恶草酮	16.096	125.0 -> 89.0	y = 2.118989 * x - 0.095956	0.9990
二嗪磷	16.895	137.1 -> 84.0	y = 0.647091 * x - 0.035895	0.9982
磷胺	16.902	127.0 -> 109.0	y = 0.076740 * x - 0.006733	0.9988
δ-六六六	17.006	217.0 -> 181.1	y = 0.816777 * x - 0.036710	0.9991
安硫磷	17.766	170.0 -> 93.0	y = 0.192309 * x - 0.006979	0.9995
甲基对硫磷	18.575	262.9 -> 109.0	y = 0.623927 * x - 0.042885	0.9963
甲基毒死蜱	18.587	285.9 -> 92.9	y = 0.834959 * x - 0.049061	0.9982
甲草胺	18.894	188.1 -> 160.2	y = 1.201779 * x - 0.069429	0.9984
甲霜灵	19.112	234.0 -> 146.1	y = 0.620862 * x + 0.267263	0.9986
皮蝇磷	19.132	285.0 -> 269.9	y = 1.884347 * x - 0.105696	0.9986
杀螟硫磷	19.643	277.0 -> 260.0	y = 0.486560 * x - 0.036146	0.9957

化合物名称	保留时间	定量离子对	校准曲线方程	相关系数 R^2
甲基嘧啶磷	19.770	290.0 -> 125.0	y = 0.924916 * x - 0.068251	0.9969
艾氏剂	20.078	262.9 -> 192.9	y = 0.476713 * x - 0.014071	0.9991
马拉硫磷	20.107	126.9 -> 99.0	y = 0.970949 * x - 0.056662	0.9984
异丙甲草胺	20.266	238.0 -> 162.2	y = 4.665829 * x - 0.267789	0.9985
毒死蜱	20.459	196.9 -> 169.0	y = 1.291770 * x - 0.031297	0.9981
对硫磷	20.477	290.9 -> 109.0	y = 0.406851 * x - 0.032277	0.9966
三唑酮	20.571	208.0 -> 181.1	y = 1.050904 * x - 0.072981	0.9977
溴硫磷	21.070	330.8 -> 315.8	y = 1.208014 * x - 0.071225	0.9985
二甲戊灵	21.656	251.8 -> 161.1	y = 0.268265 * x - 0.025628	0.9951
戊菌唑	21.687	248.0 -> 192.1	y = 1.796065 * x - 0.144951	0.9961
毒虫畏	22.015	266.9 -> 159.1	y = 0.748674 * x - 0.054375	0.9975
o,p'-DDE	22.723	246.0 -> 176.2	y = 4.188361 * x - 0.127943	0.9992
α-硫丹	22.918	194.9 -> 159.0	y = 0.156733 * x - 0.004778	0.9992
杀虫畏	23.002	328.9 -> 109.0	y = 0.583567 * x - 0.037157	0.9983
敌草胺	23.436	128.0 -> 72.1	y = 1.228636 * x - 0.084541	0.9977
稻瘟灵	23.728	162.1 -> 85.0	y = 0.864093 * x - 0.051175	0.9986
狄氏剂	23.879	262.9 -> 193.0	y = 0.250300 * x - 0.005519	0.9992
p,p'-DDE	23.897	246.1 -> 176.2	y = 3.297640 * x - 0.114087	0.9993
o,p'-DDD	24.201	235.0 -> 165.2	y = 7.075798 * x - 0.331479	0.9989
腈菌唑	24.205	179.0 -> 125.1	y = 2.282486 * x - 0.140834	0.9984
除草醚	24.647	202.0 -> 139.1	y = 0.335342 * x - 0.020121	0.9964
异狄氏剂	24.669	262.8 -> 193.0	y = 0.196681 * x - 0.012432	0.9994
β-硫丹	25.019	206.9 -> 172.0	y = 0.160571 * x - 0.003876	0.9993
反-氯丹	25.021	271.7 -> 236.9	y = 0.127552 * x - 0.003534	0.9998
p,p'-DDD	25.112	234.9 -> 165.1	y = 0.478695 * x + 0.003287	0.9973
乙酯杀螨醇	25.428	139.1 -> 111.0	y = 2.545009 * x - 0.158975	0.9981
o,p'-DDT	25.540	235.0 -> 165.2	y = 12.186610 * x - 0.695281	0.9985
恶霜灵	25.599	163.0 -> 132.1	y = 1.230509 * x - 0.071124	0.9984
p,p'-DDT	26.784	235.0 -> 165.2	y = 0.697444 * x - 0.071738	0.9957
增效醚	27.706	176.1 -> 103.1	y = 1.283837 * x - 0.112979	0.9965
联苯菊酯	28.685	181.2 -> 166.2	y = 6.303610 * x - 0.416677	0.9978
三氯杀螨砜	29.257	158.9 -> 131.0	y = 1.145359 * x - 0.047045	0.9992
伏杀硫磷	29.532	182.0 -> 111.0	y = 0.687280 * x - 0.049529	0.9972
溴苯磷	29.589	171.0 -> 77.1	y = 1.196509 * x - 0.086968	0.9970
高效氯氟氰菊酯	30.142	197.0 -> 141.0	y = 0.338378 * x + 0.388830	0.9998
益棉磷	30.408	132.0 -> 77.1	y = 0.369305 * x - 0.028463	0.9975
反-氯菊酯	31.021	183.1 -> 168.1	y = 1.003380 * x - 0.081167	0.9958
氟氯氰菊酯	31.724	226.0 -> 206.0	y = 0.191942 * x - 0.008326	0.9992
氯氰菊酯	32.198	163.0 -> 91.0	y = 0.348074 * x + 0.494671	0.9962
氟氰戊菊酯	32.307	156.9 -> 107.1	y = 0.715327 * x - 0.045061	0.9978
氰戊菊酯	33.135	167.0 -> 125.1	y = 0.261249 * x - 0.015713	0.9984
苯醚甲环唑	33.729	322.8 -> 264.8	y = 1.266685 * x - 0.098719	0.9961
溴氰菊酯	34.068	250.7 -> 172.0	y = 0.039992 * x - 0.001231	0.9989

系统长期稳定性

在使用 QuEChERs 前处理方法分析大批量样品时，样品基质中的高沸点物质可能污染进样口、色谱柱和离子源，造成分析农药残留时出现响应降低和色谱峰不对称等问题，影响分析灵敏度和准确度。因此，这种前处理方法虽然操作简便，但是获得的样品不够洁净。反吹能够在每次样品运行后将残留的高沸点物质及时从色谱柱中去除，减少样品基质对色谱系统的污染。这不仅有助于延长色谱柱的使用寿命，而且能够使系统在分析大批量样品时保持最佳工作状态，确保分析结果的稳定性。

本应用采用配置柱中反吹的 Intuvo 9000 GC/7000D GC/MS/MS 系统，在 3 个月内分析了 59 个批次，共 1000 多针样品。每 20 针样品作为一个批次，在每一批次后插入一针基质加标质控样品（浓度为 10 ng/mL），将其结果代入校准曲线回归方程进行计算。当结果准确度超出 70%–120% 的范围时，进行相关的系统维护（更换衬管或芯片式保护柱）并重新校准。在为期 3 个月的样品运行过程中，整套 GC/MS/MS 系统表现出极高的稳定性，期间只更换了两次衬管和一个芯片式保护柱。

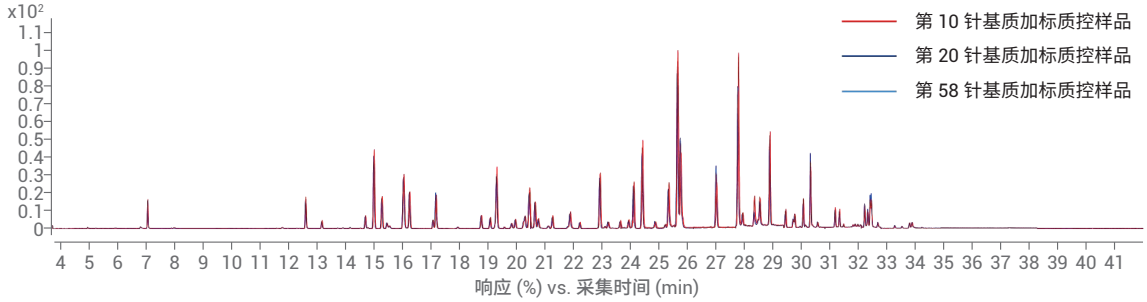

图 4. 第 10、20、58 针基质加标质控样品的总离子流色谱图对比

图 4 为第 10、20 和 58 针基质加标质控样品的总离子流色谱图的对比。从图中可以看出，在分析了 1000 多针样品后，基质加标质控样品中的各种化合物均表现出良好的保留时间重现性和色谱峰对称性。这证明通过反吹去除样品中的高沸点物质，有效提高了仪器的抗污染能力，确保系统在长时间运行过程中保持优异的性能。

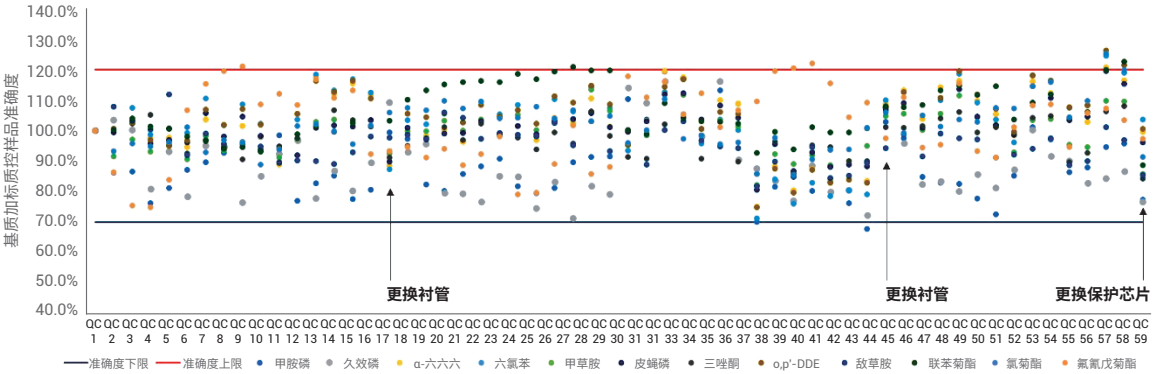

图 5. 59 个基质加标质控样品中 12 种农药（甲胺磷、久效磷、α-六六六、六氯苯、甲草胺、皮蝇磷、三唑酮、o,p'-DDE、敌草胺、联苯菊酯、氯菊酯和氟氰戊菊酯）的结果准确度分析

图 5 是在 59 个批次共 1000 多针测试样品分析过程中，59 个基质加标质控样品中的 12 种代表性农药（甲胺磷、久效磷、α-六六六、六氯苯、甲草胺、皮蝇磷、三唑酮、o,p'-DDE、敌草胺、联苯菊酯、氯菊酯和氟氰戊菊酯）的准确度结果。图中所示的 12 种化合物分别属于有机磷、有机氯和菊酯类农药，其保留时间分别处于前、中、后三个时间段。从图中可以看出，在上千次不间断的样品运行过程中，只需简单更换衬管和芯片式保护柱（在第 17、44 和 58 针基质加标质控样品运行结束后更换），即可使基质加标质控样品的分析准确度保持在 70%–120% 之间，而无需其他维护操作。

图 6 为第 58 针基质加标质控样品中部分农药的 MRM 提取离子色谱图（此时尚未更换芯片式保护柱）。从图中可以看出，在长时间运行样品之后，这些化合物不仅有良好的定量离子对响应，而且定性离子对/定量离子对的比例依然保持在允许的偏差范围内（虚线标注区域），证明仪器系统在不间断分析大批量样品的过程中具有优异的稳定性和可靠性。

图 7 为 59 个批次基质加标质控样品中所有 67 种农药浓度的相对标准偏差 (%RSD)。在为期 3 个月 1000 多针样品运行过程中，80% 农药的浓度 RSD 小于 15%，进一步证明采用芯片式保护柱和反吹技术的 Intuvo 9000 GC/7000D GC/MS/MS 系统能够在长时间、大批量样品分析过程中保持良好的稳定性。在 67 种农药中，仅乙酰甲胺磷和益棉磷的 RSD 高于 20%。有机磷类农药乙酰甲胺磷属于强极性化合物，易于吸附到气相色谱流路中的活性位点，造成峰形拖尾和响应降低，因此其响应容易随进样次数的增加和衬管的更换而发生较大波动；而益棉磷又名乙基谷硫磷，因具有受高热易分解的特性，所以容易出现化合物测试结果稳定性较差的现象。

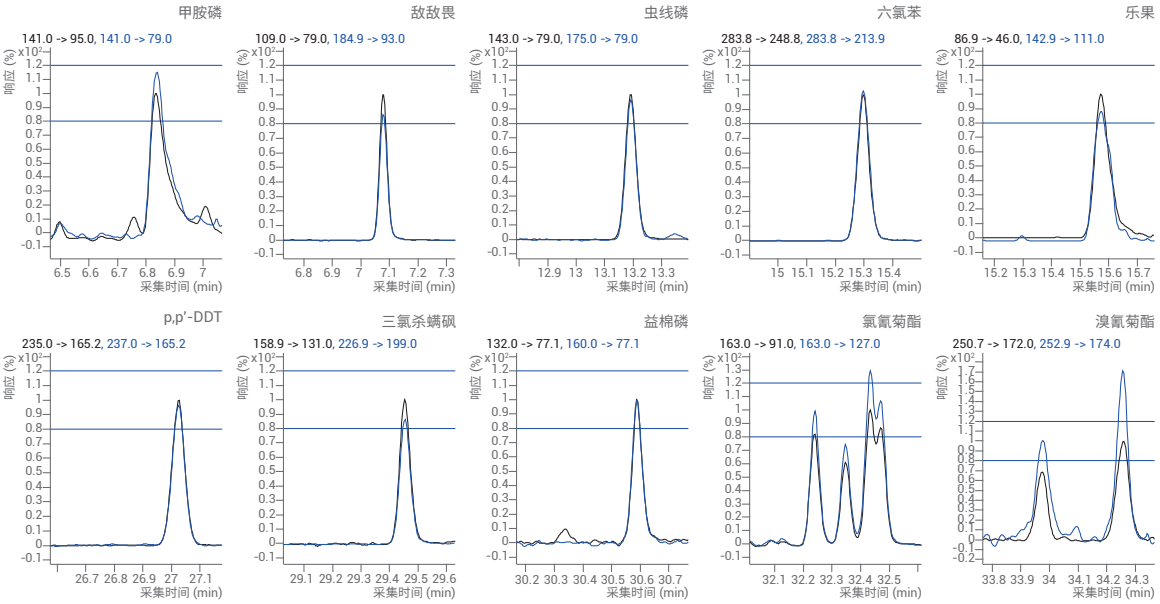

图 6. 第 58 针基质加标质控样品中部分农药的 MRM 提取离子色谱图

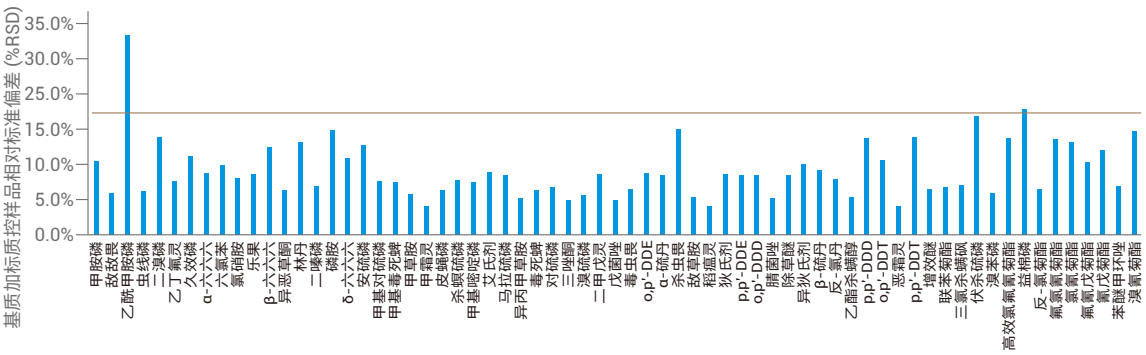

图 7. 59 个基质加标质控样品的回测浓度结果稳定性 (%RSD)

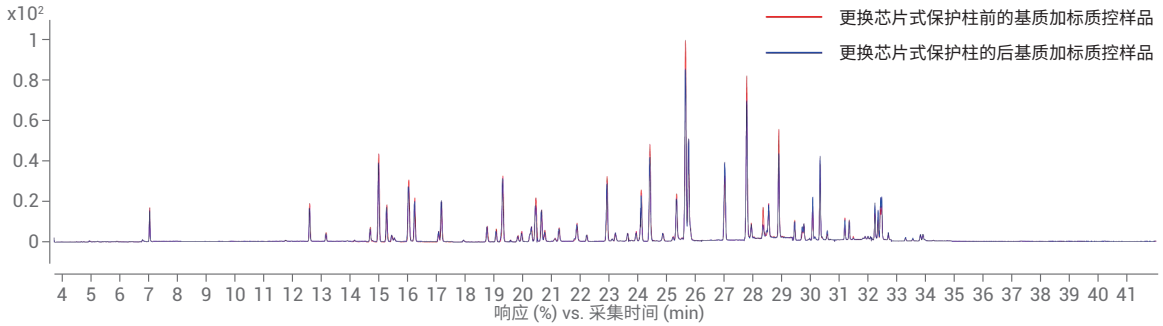

图 8. 更换芯片式保护柱前后基质加标质控样品的总离子流色谱图

在样品分析过程中，如果在更换衬管后，基质加标质控样品准确度仍超出合理范围，则可以选择更换芯片式保护柱。芯片式保护柱为 Intuvo 9000 的重大技术创新，不仅能起到保护色谱柱的作用，而且更换芯片式保护柱能够代替传统气相色谱系统中剪切色谱柱前端的维护操作，恢复色谱系统的性能，同时有助于保持化合物的保留时间不变。本方法在第 58 针基质加标质控样品运行后更换了芯片式保护柱，图 8 为更换芯片式保护柱前后，两针基质加标质控样品的总离子流色谱图的叠加图。从图中可以看出，更换芯片式保护柱后，保留时间保持不变。因此只需重新建立标准曲线即可继续分析样品，而无需更新方法参数，从而加快大批量样品的分析速度，提高分析效率。

结论

将 Agilent Intuvo 9000 GC/7000D GC/MS/MS 与 QuEChERS 样品前处理方法相结合，为植物源性食品中多农药残留检测提供了一种简便的高灵敏度分析方法，满足常规检测中大批量分析、长时间连续进样的需求。

该方法采用的反吹技术有助于提高系统的抗污染性。在分析非常复杂的样品时，Intuvo 9000 仍可保持非常稳定的色谱性能。通过更换衬管或芯片式保护柱等常规操作，分析系统可承受多达上千次的进样而不发生响应降低的现象，保证数据分析质量。将反吹与芯片式保护柱结合，不仅能够最大程度降低系统维护频率，而且有助于保持保留时间不变，因此在长时间分析大批量样品过程中无需进行方法更新。

Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统采用全新模块化设计的气路，通过芯片式流路连接进样口、色谱柱和检测器，采用面压力接口代替原有的柱螺母接口，安装操作更加简单。同时 Intuvo 芯片式流路和色谱柱均配有 ID 智能钥匙，完成芯片式流路和色谱柱安装后，插入各自的智能钥匙，仪器即可自行识别流路并完成配置，省去手动设置步骤。

参考文献

1. Z. He, L. Wang, Y. Peng, M. Luo, X. Liu, W. Wang. 应用 QuEChERs 方法和 Agilent 7000 系列三重四极杆气质联用仪测定谷物中的 200 多种农药残留，安捷伦应用简报 5991-5553CHCN

2. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412-431

3. L. Zhao, D. Lucas. 使用 Agilent Bound Elut EMR-Lipid 增强型脂质去除产品对牛油果中的农药多残留分析进行 GC/MS/MS 检测，安捷伦应用简报 5991-6097CHCN

www.agilent.com

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。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017

2017 年 12 月 20 日，中国出版
5991-8801ZHCN

Agilent
Trusted Answers