

使用APGC/MS/MS对QuEChERS方法提取物中的农药进行定量分析

Dominic Roberts 和 Antonietta Wallace

目的

用QuEChERS方法提取蔬菜和水果物中的农药，检测和定量其中经GC分离的成分。展示使用APGC/MS/MS可达到的检测限和线性。

背景

农药在世界各地被广泛用于农业生产。为了确保食品供应的安全性，监管机构和食品生产商的压力与日俱增。农药残留问题受到了消费者的高度关注，因此，实验室需要能够通过单一分析法，在适当的时间内，从样品中，筛选出尽可能多的农药。大多数国家都对农药残留做出了明确规定。立法规定，对于食品类商品中的农药的最大残留量的确定需依据灵敏、准确而可靠的分析技术。

多残留分析十分困难，这是因为要让各种食品类商品中的多种农药符合最大残留量要求，需要有较低的检测限。目前已知投入使用的农药超过1000种，为了扩大常规监测分析方法的检测范围，实验室所承受的压力日益增长。通常，利用GC-MS/MS（带EI源）和LC-MS/MS的组合来执行这类分析。EI是一种“硬”电离技术，可生成较多的源内裂解碎片。

APGC/MS/MS可灵敏、准确地检测水果和蔬菜中QuEChERS方法提取的多种农药残留。



配有APGC的Xevo® TQ-S

而大气压气相色谱(APGC)是一种“软”电离技术，它生成的碎片较少，因此提高了分子离子的灵敏度和选择性。APGC源可与ESI源轻松互换，形成适用于LC和GC农药分析的单一MS平台，从而提供完整的农药残留分析解决方案。

在本技术简报中，我们介绍了一种新型分析策略，可针对性地分析草莓、梨、菠菜和西红柿中的痕量农药残留。

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

解决方案

采用DisQuE™ QuEChERS (CEN) 方法对草莓、梨、西红柿和菠菜样品进行提取，得到空白基质的乙腈提取液。在每份基质中添加农药混标，制成范围为0至50 ng/mL (µg/Kg) 的九点校准曲线。在分析之前，每个样品瓶添加固定浓度为2 ng/mL的内标物氘代屈作为进样标准。所有标准液均使用配有APGC源和7890A GC的Waters® Xevo TQ-S平行分析三次。监测每种农药的两种MRM通道，丰度最高的离子用于定量，而丰度较低的离子用于确证。在EI条件下，由于产生的碎片过多，因此难以对20种农药进行分析。根据源操作条件，分析人员可选择促使质子转移或电荷转移作为主要的电离方式。存在质子供体时（湿源条件下），APGC通常会生成主要含 [M+H]⁺ 离子的光谱。如果母离子强度较高，会产生特异性强、灵敏度高的MRM通道。相反，对于EI源，许多农药MRM通道则采用低分子量、低特异性的碎片离子作为前驱离子。APGC的这些特性可确保多种水果和蔬菜基质中农药的鉴别及定量的结果可靠。

图1示出了通过对草莓提取物的基质加标液进行三次进样，所得到的甲基谷硫磷的典型校准曲线和残留偏差图。校准曲线在0.05至50 ng/mL 的范围内呈线性，相关系数R²为0.997。所有残留小于20%，表明APGC系统的线性良好、重现性高。使用APGC-Xevo TQ-S分析所有20种农药的检测限和线性汇总于表1中。所有20种农药的检测限在0.01至0.5 ng/mL 的范围内，且线性良好，R² > 0.99。图2展示了1 ng/mL环氧七氯B溶剂和添四种不同样品基质中的提取液，所得到的APGC-MS/MS谱图。据观察，没有显著的基质效应，并且保留时间、峰形和响应均显示出良好的重现性。仅在一些样品提取物（西红柿和梨）中观察到这种化合物的响应略有增强。这些数据表明：使用配有Xevo TQ-S的APGC，观察到：母离子强度增强，从而可对水果和蔬菜基质中适于GC分析的农药进行灵敏的常规检测。

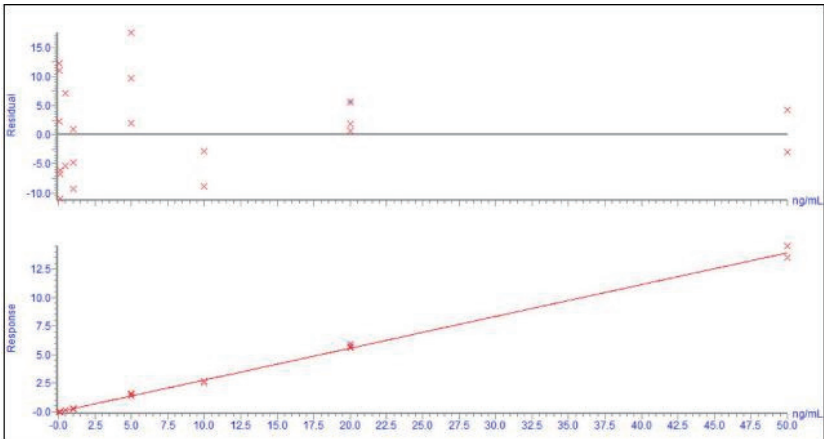


图1. 草莓基质中甲基谷硫磷的校准曲线和残差图，通过每个校准点的三次平行进样构建而成。

化合物	MRM定量	保留时间(min)	检测限(ng/mL)	相关系数(R ²)
艾氏剂	363>159	13.4	0.5	0.992
乙基谷硫磷	289>261	14.2	0.05	0.99
甲基谷硫磷	261>125	20.0	0.50	0.99
噻嗪酮	306>106	15.9	0.05	0.99
毒虫畏	359>170	14.3	0.05	0.994
毒死蜱	350>198	13.2	0.10	0.995
甲基毒死蜱	322>125	12.1	0.05	0.99
敌敌畏	221>145	6.3	0.01	0.99
百治磷	238>112	9.6	0.05	0.99
狄氏剂	379>325	16.0	0.10	0.995
硫丹I	405>323	15.3	0.10	0.99
硫丹醚	341>205	18.7	0.01	0.995
硫丹硫酸酯	323>217	17.7	0.05	0.99
异狄氏剂	379>243	16.5	0.05	0.997
乙硫磷	385>143	16.8	0.05	0.99
氯苯嘧啶醇	331>139	20.7	0.10	0.997
环氧七氯B	387>217	17.7	0.10	0.99
速灭磷	225>127	7.5	0.05	0.99
稻丰散	321>135	14.4	0.05	0.99
磷胺	300>127	12.0	0.10	0.993

表1. 被测农药的MRM监测及定量性能结果汇总。

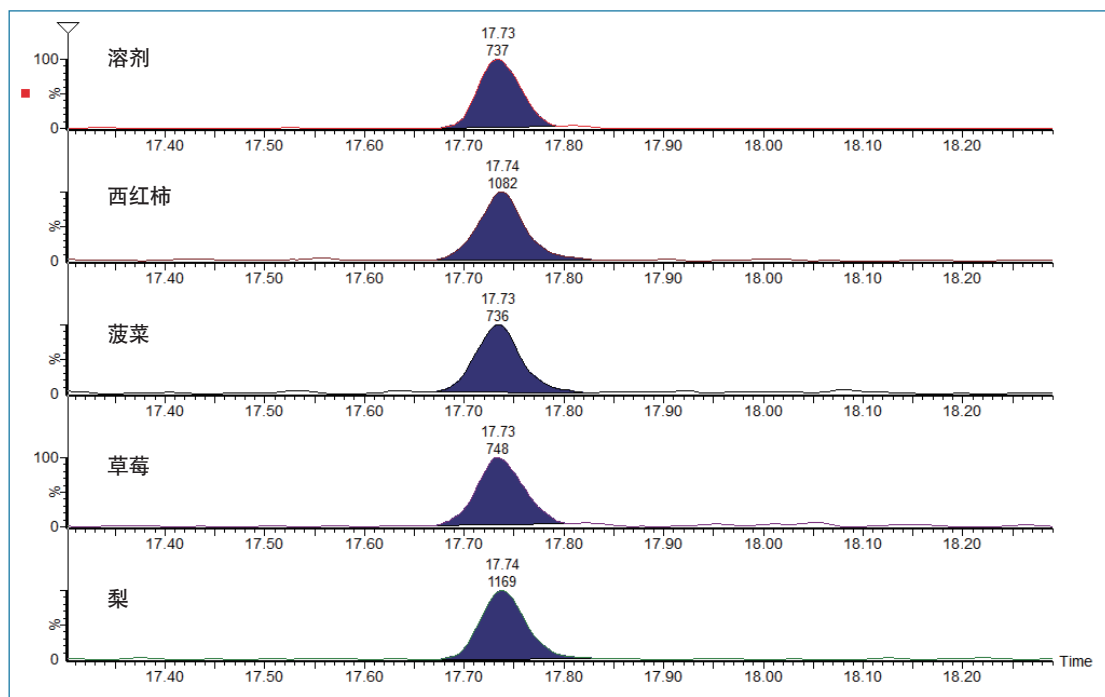


图2. 1 ng/mL环氧七氯B溶液和四种样品基质加标样的APGC/MS/MS谱图示例。

总结

APGC是一种软电离技术，可生成丰富的 $[M+H]^+$ 离子，有助于农药产生高选择性和高灵敏度的MRM通道。沃特世公司提供的通用型电离源，有利于实现APGC、UPLC®或ACQUITY UPC2®在单一MS平台上快速、简便地联用，从而在实验室中最大程度地提升MS系统的利用率。与Xevo TQ-S联用时，APGC能够对多种样品基质中的低含量农药进行准确的定量分析。

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®



Waters、Xevo、UPLC和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。DisQuE和ACQUITY UPC2是沃特世公司的商标。其他所有商标均归各自的拥有者所有。

©2013年 沃特世公司。印制于中国。
2013年8月 720004776ZH VW-PDF

沃特世中国有限公司
沃特世科技（上海）有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 6555
成都：028 - 6554 5999
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com