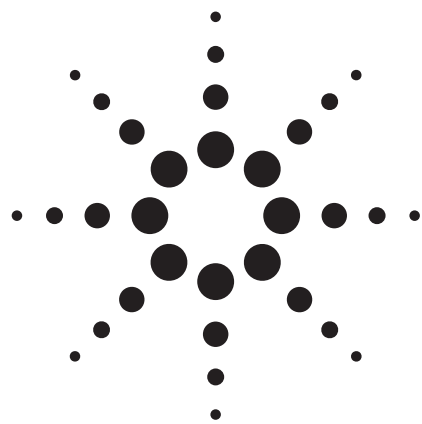




使用带玻璃毛超惰性衬管的 GC/MS/MS 进行食品中农药的分析

应用报告

食品

作者

Limian Zhao
安捷伦科技公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19809
美国
David Mao
安捷伦科技公司
91 Blue Ravine Road
Folsom, CA 95630
美国

摘要

由于具有高效去活的玻璃毛，超高惰性带玻璃毛衬管能为 GC/MS/MS 分析食品中的农药提供了卓越的情性、均匀的样品混合和汽化及最大化的色谱柱和检测器保护。

前言

GC 进样口衬管是进样口系统的核心部件，样品在其中汽化，与载气混合并且进入毛细管色谱柱。由于带玻璃毛进样口衬管具有众多优点而被广泛的使用。玻璃毛促进了样品均匀混合及更好的定量。它提供了较大的表面积有助于液体样品的汽化。它也能捕集不挥发残留物，保护 GC 色谱柱不受样品基质的负面影响。玻璃毛衬管也防止样品在汽化前触及进样口底部。

然而，由于玻璃毛表面上的硅醇基 ($-\text{SiOH}$) 很难去活而产生的高活性，因此玻璃毛的大表面积限制了玻璃毛衬管的实际应用。这些活性位点会影响许多种类样品的精确定量，尤其对如农药、活泼的酸性和碱性化合物等不稳定分析物就更是如此。传统的去活技术通常不能使玻璃毛表面积有效去活。留在玻璃毛上的活性位点可导致敏感化合物到达色谱柱前发生降解或吸附。这将使定量复杂化，导致峰拖尾或分裂，或者对于一些特别敏感的分析组分，会造成灵敏度损失。因此，带玻璃毛的进样口衬管通常不推荐用于如农药等活性化合物的分析。

食品中农药的测定在世界范围内获得了越来越多的关注。在水果、蔬菜和其他食品中的农药多残留分析始终是样品制备和仪器检测的一项挑战。2003 年，QuEChERS 样品制备方法被 USDA 科学家引入食品的农药分析中 [1]。由于其具有快速、简便、廉价、高效、耐用和安全等特点，这种方法已经被全世界范围所接受用于农药的多残留分析。在一个宽广



Agilent Technologies

的浓度范围内同时使用 LC 和 GC/MS 对 QuEChERS 提取物进行农药残留测定。然而，即使使用 QuEChERS 方法处理，食品萃取物仍然包括如高沸点固有化合物等的复杂杂质。当使用 GC/MS 或 GC/MS/MS 时，QuEChERS 萃取物可以引起分析柱和 MS 源的污染以及性能下降，导致较差的峰形以及活性物的相应损失。也会导致分析柱使用寿命的缩短及频繁的 MS 系统维护。因此，如需获得可靠的结果并在最大程度上保护分析柱和 MS 源，使用适当的技术和备件是非常必要的。

色谱柱反吹对于食品中提取物的分析是大有好处的，因为它大大减少了分析时间，并且如果操作适当，能够减少色谱柱头修剪和 MSD 源清洗的频率 [2]。安捷伦的微管路控制技术 (CFT) 使色谱柱反吹常规化，当一个分析柱连接到微管路控制装置时，用一个短的限流器使微管路控制装置与质谱仪连接 [3,4]。带玻璃毛的进样口衬管通过捕集不挥发化合物在分析复杂基质样品时能够提供最大化的保护。带玻璃毛的衬管被限制用于农药的分析。通常，农药化合物包括活性官能团如羟基 (-OH) 和氨基 (R-NH-)、咪唑类和苯并咪唑类化合物 (-N=)，氨基甲酸酯 (-O-CO-NH-)，尿素衍生物 (-NH-CO-NH-) 和有机磷 (-P=O) 基团，这些类型的分子易与硅醇基，也很可能与玻璃或玻璃毛表面的金属离子发生相互作用，导致化合物的吸附和降解。其他配置衬管早已经被用于食品中农药的分析，如“Cyclosplitter”衬管、单细径锥或双细径锥衬管等。

安捷伦的超高惰性衬管去活技术极大的提高了玻璃毛去活的效率和耐用性。玻璃毛的大表面积完全去活。超高惰性去活带玻璃毛衬管可以用于食品中农药的分析。选择 33 种有代表性的农药用于衬管的评估。将农药标准品加入到由 QuEChERS AOAC 方法提取的水果和蔬菜基质空白样品中 [1, 5]。然后在多反应监控模式 (MRM) 下使用 GC/MS/MS 分析。使用浓度范围 5-500 纳克/毫升的校准曲线用于线性评估，50 纳克/毫升的样品用于重现性测试。衬管间重复性由三个批次的七根衬管来进行评估。此外，使用广泛用于食品中农药分析的 Siltek Cyclosplitter 不分流衬管和鹅颈不分流衬管进行同样的测试，以用于比较。

实验部分

化学品和试剂

所有的试剂和溶剂均为 HPLC 级或分析纯，乙腈 (AcN) 购自 Honeywell B&J 公司 (Muskegon, MI, USA)；超低残留级纯丙酮购自 J.T.Baker 公司 (Phillipsburg, NJ, USA)；醋酸购自 Sigma - Aldrich 公司 (St Louis, MO, USA)。农药标准品和内标物 (磷酸三苯酯，TPP) 购自 Sigma- Aldrich 公司 (St Louis, MO, USA)，Chem Service 公司 (West Chester, PA, USA)，或 Ultra Scientific 公司 (North Kingstown, RI, USA)。

溶液和标准品

在 100 毫升丙腈中加入 1 毫升冰醋酸制成 1% 的乙酸的丙腈溶液，作为空白试剂。上述溶液也作为 QuEChERS 方法的萃取溶剂以及制备纯农药标准品的空白溶剂使用。标准品和内标 (IS) 储备液 (2 毫克/毫升) 使用丙酮制备，并储存在 -20 °C 的环境中。从储备液中取出适量标准品经丙酮稀释制备成 20 微克/毫升混合标准品 (33 种农药)。使用 20 微克/毫升磷酸三苯酯 (TPP) 的丙腈溶液作为内标。在水果和蔬菜基质空白中加入适量 20 微克/毫升的混合标样溶液制备成浓度为 5、10、50、100、250 和 500 纳克/毫升的六种标准溶液并以 50 纳克/毫升浓度作为 QC 溶液。然后在样品中加入一定量的 IS 使内标浓度为 500 纳克/毫升。

基质空白制备

选择五种水果和蔬菜制备基质空白样品，包括白色花、香蕉、草莓、梨以及莴苣。萃取过程在以前的文章中已经详细的介绍过 [5]。水果和蔬菜经过冷冻、切碎然后彻底的均质化。均质化的样品使用安捷伦 BondElut QuEChERS AOAC 萃取试剂盒 (部件号 5982-5755) 以及用于一般水果和蔬菜的分散 SPE 试剂盒，按照 QuEChERS AOAC 方法步骤进行萃取。简单地说，使用 15 毫升 1% 醋酸的乙腈萃取 15 克的均质样品，通过加入 BondElut QuEChERS AOAC 萃取盐包与水相分离。对于花卉样品，取 5 克均质样品与 10 毫升水混合并浸

表 1. 用于农药测试的安捷伦 GC/MS 系统的仪器条件

GC	安捷伦 7890A 系列
自动进样器	安捷伦 7693 自动进样器和样品盘, 5 微升注射器 (部件号 5181-5246), 1 微升进样量。进样后溶剂 A (丙酮) 清洗: 3, 样品抽取: 3 进样后溶剂 B (乙腈) 清洗: 3
载气	氮气, 恒压
进样口	MMI 进样口, 脉冲不分流模式: 280 °C
进样脉冲压力	保持 36 psi 1 分钟
分流出口的吹扫流量	在 1 分钟时开启, 流量 50 毫升/分钟
进样口压力	运行时 18.35 psi (保留时间锁定), 反吹时 1.0 psi
保留时间锁定	8.298 分钟的甲基毒死蜱
柱温箱升温程序	100 °C 保持 2 分钟, 然后以 50 °C/分钟升温至 150 °C, 后以 6 °C/分钟升温至 200 °C, 再以 16 °C/分钟升温至 280 °C 并保持 6 分钟 (样品运行); 100 °C 保持 1 分钟, 然后以 100 °C/分钟升温至 280 °C, 保持 5.2 分钟 (基质空白运行)
后运行	280 °C 保持 2 分钟
微板流路控制技术	吹扫 Ultimate 两通接头 (部件号 G3182-61580) - 用于反吹分析柱和进样口 辅助 EPC 气体: 氮气连接至吹扫 Ultimate 两通接头
流失线	0.0625 英寸外径 × 0.010 英寸内径 × 100 厘米, 316 SS 管, 柱温箱顶部
辅助压力	运行时 4 psi, 反吹时 75 psi
分析柱	HP-5MSUI, 15 米 × 0.25 毫米, 0.25 微米 (部件号 19091-431UI)
连接	进样口和吹扫 Ultimate 两通接头之间 (部件号 G3182-61580)
限流器	惰性熔融石英毛细管, 0.65 米 × 0.15 毫米 (部件号 160-7625-5)
连接	吹扫 Ultimate 两通接头和 MSD 之间
质谱检测器	带高性能电路的安捷伦 7000 惰性三重四级杆
真空泵	高性能涡轮泵
模式	MRM
调谐文件	Atune.u
传输管线温度	280 °C
离子源温度	300 °C
四级杆温度	Q1 和 Q2 = 150 °C
溶剂延迟	2.3 分钟
碰撞气流量	氮气淬灭气流量 2.35 毫升/分, 氮气碰撞气流量 1.5 毫升/分
MS 保留	MS1 和 MS2 = 1.2 u

泡过夜。然后按照 QuEChERS 程序进行萃取, 离心后, 取上层清液并用一般的分散 SPE 试剂盒进行提纯。混合样品离心后取上层清液。然后合并五个不同的基质萃取物, 作为线性评估测试的基质空白使用。

仪器

所有测试均使用配有 7693B 自动进样器和 7000 系列 Triple Quad MSD 系统的安捷伦 7890 GC 进行。使用安捷伦超高惰性 GC 色谱柱, HP-5MSUI 作为进入检测器前的高惰性流路。表 1 列出了仪器条件。表 2 列出了流路耗材, 表 3 列出了分析 33 种目标物的 MRM 检测器条件。

表 2. 流路配件

样品瓶	琥珀色螺纹口瓶 (部件号 5182-0716)
样品瓶盖	蓝色螺纹口瓶盖 (部件号 5182-0717)
样品瓶内插管	150 微升玻璃带聚合物支脚 (部件号 5183-2088)
隔垫	高级绿色不粘连 11 毫米 (部件号 5183-4759)
垫圈	0.4 毫米内径, 85/15 聚酰亚胺/石墨 (部件号 5181-3323)
O 形圈	不粘连衬管 O 形圈 (部件号 5188-5365)
微板流路控制技术	吹扫 Ultimate 两通接头 (部件号 G3182-61580) 内螺母 (部件号 G2855-20530) SilTite 金属垫圈, 0.10-0.25 毫米内径 (部件号 5188-5361)
进样口密封垫	带垫片的进样口分流平板密封垫 (部件号 5188-5367)
进样口衬管	安捷伦超高惰性去活单细径锥不分流带玻璃毛衬管 (部件号 5190-2293)

表 3. 33 种农药的定量和定性 MRM 转换

分析物 (色谱图上峰号)	定量 MRM (CE)	定性 MRM (CE)	RT (分)
甲胺磷 (1)	141.0 → 95.0 (6)	95.0 → 79.0 (13)	2.5
敌敌畏 (2)	185.0 → 93.0 (15)	108.9 → 79.0 (5)	2.7
乙酰甲胺磷 (3)	136.0 → 42.0 (6)	136.0 → 94.0 (14)	3.9
速灭磷 (4)	127.0 → 109.0 (10)	191.9 → 127.0 (10)	3.9
σ-苯基苯酚 (5)	169.9 → 115.0 (30)	169.9 → 141.0 (15)	4.5
氧乐果 (6)	156.1 → 79.0 (15)	156.1 → 110.0 (20)	5.2
乐果 (7)	125.0 → 47.0 (15)	143.0 → 111.0 (10)	6.6
阿特拉津 (8)	214.9 → 58.0 (11)	200.0 → 94.1 (20)	6.9
林丹 (9)	180.8 → 145.0 (12)	218.8 → 183.0 (20)	7.0
二嗪农 (10)	304.0 → 178.9 (15)	178.9 → 121.0 (28)	7.6
百菌清 (11)	265.8 → 133.0 (53)	265.8 → 169.9 (28)	7.7
毒死蜱甲基 (12)*	285.8 → 271.0 (16)	287.8 → 93.0 (26)	8.6
乙烯菌核利 (13)	211.8 → 172.0 (15)	211.8 → 145.0 (15)	8.7
西维因 (14)	143.9 → 116.0 (15)	143.9 → 89.0 (50)	8.8
甲基立枯磷 (15)	264.8 → 250.0 (15)	264.8 → 93.0 (50)	8.8
抑菌灵 (16)	223.9 → 123.0 (8)	223.9 → 77.0 (45)	9.6
奥尔德林 (17)	262.8 → 193.0 (30)	262.8 → 191.0 (30)	9.6
马拉硫磷 (18)	173.0 → 99.0 (15)	157.9 → 125.0 (5)	9.8
二氯二苯甲酮 (19)	249.9 → 139.0 (5)	249.9 → 214.9 (15)	10.0
乙基嘧啶 (20)	318.0 → 166.0 (12)	333.1 → 318.0 (5)	10.7
对甲抑菌灵 (21)	237.9 → 137.0 (15)	237.9 → 91.1 (50)	11.0
速克灵 (22)	282.9 → 96.0 (10)	282.9 → 67.1 (40)	11.4
异狄氏剂 (23)	262.8 → 193.0 (35)	262.8 → 191.0 (35)	12.8
乙硫磷 (24)	230.8 → 129.0 (25)	230.8 → 175.0 (35)	13.4
硫丹硫酸盐 (25)	271.7 → 236.8 (20)	386.7 → 253.0 (5)	13.8
滴滴涕 (26)	234.9 → 165.0 (20)	236.8 → 165.0 (5)	13.9
磷酸三苯酯 (内标)	325.9 → 169.0 (30)	325.9 → 233.0 (27)	14.3
异狄氏剂酮 (27)	316.7 → 101.0 (20)	316.7 → 245.0 (20)	14.5
扑海因 (28)	313.8 → 56.0 (20)	186.9 → 123.0 (25)	14.6
亚胺硫磷 (29)	159.9 → 77.0 (30)	159.9 → 133.1 (20)	14.7
伏杀磷 (30)	181.9 → 138.0 (5)	366.9 → 182.0 (5)	15.3
氯菊酯 (31)	183.0 → 168.1 (15)	183.0 → 153.1 (15)	16.1 和 16.2
蝇毒磷 (32)	361.9 → 109.0 (15)	361.9 → 81.0 (35)	16.3
溴氰菊酯 (33)	180.9 → 152.0 (26)	252.8 → 93.0 (20)	18.2 和 18.5

*将甲基毒死蜱作为保留时间锁定。

使用反吹系统，因为它能明显的缩短含有高沸点基质干扰物的样品分析时间，并正像前面所提到的，减少系统维护 [2, 4]。仪器配置非常接近以前文献设置图 1B 中的配置 [4]，除了没有保留间隙。保留时间锁定用于消除各个保留时间和诸如 MRM 基团 [6] 的定时事件再校正。加入标准品的样品运行总时间为 23 分钟，反吹时间 2 分钟。对于在这中间运行的基质空白，使用一个总时间 8 分钟，反吹时间 2 分钟的快速柱温箱升温梯度以节约时间。

结果和讨论

测试的目的是评估用于 GC/MS/MS 分析水果和蔬菜样品中农药的超高惰性去活带玻璃毛衬管性能。带玻璃毛惰性衬管有利于复杂基质中样品的分析。使用高效去活玻璃毛，带玻璃毛的超高惰性衬管在食品的农药分析中提供了优异的性能。通过色谱评估、灵敏度和线性、衬管之间重复性、样品进样衬管的去活稳定性以及对色谱柱和 MS 源提供的保护性，说明使用带玻璃毛超高惰性不分流衬管的可行性。由于 Restek Siltek Cyclosplitter 双细径锥不分流衬管和 Siltek 单细径锥不分流不带玻璃毛衬管普遍用于农药的分析中，因此选择它们进行比较。

选择 33 种有代表性和复杂农药化合物用于评估 (表 3)。这些化合物具有不同的官能团, 如有机磷农药 (OPs)、有机氯农药 (OCs)、氨基甲酸酯和酚类。也包括许多难分析的活性农药如甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、乐果、西维因、异狄氏剂、对甲抑菌灵、百菌清, 滴滴涕, 亚胺硫磷和异菌脲。对衬管的评估和比较主要集中在分析上述化合物的衬管性能上。

色谱性能

农药的吸附或分解可能会导致一些色谱问题, 包括峰展宽, 峰变形, 峰拖尾, 峰强度损失等。较早洗脱农药如甲胺磷, 乙酰甲胺磷在活性位点存在时通常出现峰拖尾现象。氧化乐果也是一种敏感的化合物, 在含量较低、流路非惰性时可能完全消失。随着衬管的连续使用, 脏样品的不挥发性残留物在惰性衬管和色谱柱上逐渐累积, 进样口衬管去活性降低, 吸附或降解会逐渐增加。因此, 进样的样品越复杂, 峰形和峰强度就恶化的越快。

由于 MRM 模式下的 GC/MS/MS 具有优秀的选择性, 当分析复杂基质中的样品时, 很容易获得具有更少干扰峰的“干净的”色谱图。图 1 所示的是加入 10 纳克/毫升农药标准品的水果和蔬菜样品混合物的 GC/MS/MS 色谱 (MRM) 图。如图 1 所示, 色谱图显示出在目标物周围相对干净的背景。但仍然有一些特定农药 MRM 通道的干扰峰出现。这些干扰峰或者与真正的农药峰完全分开, 或者与实际峰相比具有明显低的强度; 因此这些干扰峰的存在不会影响目标分析物的积分和定量。除了甲胺磷和乙酰甲胺磷之外所有分析物都表现出了优异的、尖锐和对称的峰形。甲胺磷和乙酰甲胺磷的极性更强, 具有负 Log P 值 (甲胺磷: -0.79, 与乙酰甲胺磷: -0.89), 进行气相色谱分析相对困难。在 10 ppb 水平时, 这两种化合物仍获得了带轻微拖尾的可接受峰形。氧化乐果是另一种难分析的农药, 当含量较低且流路中存在活性点时将不出峰。如图 1 所示, 氧化乐果峰 (峰号 6) 在 10 ppb 时表现出了优异的峰形和强度, 其 S/N 比为 20。

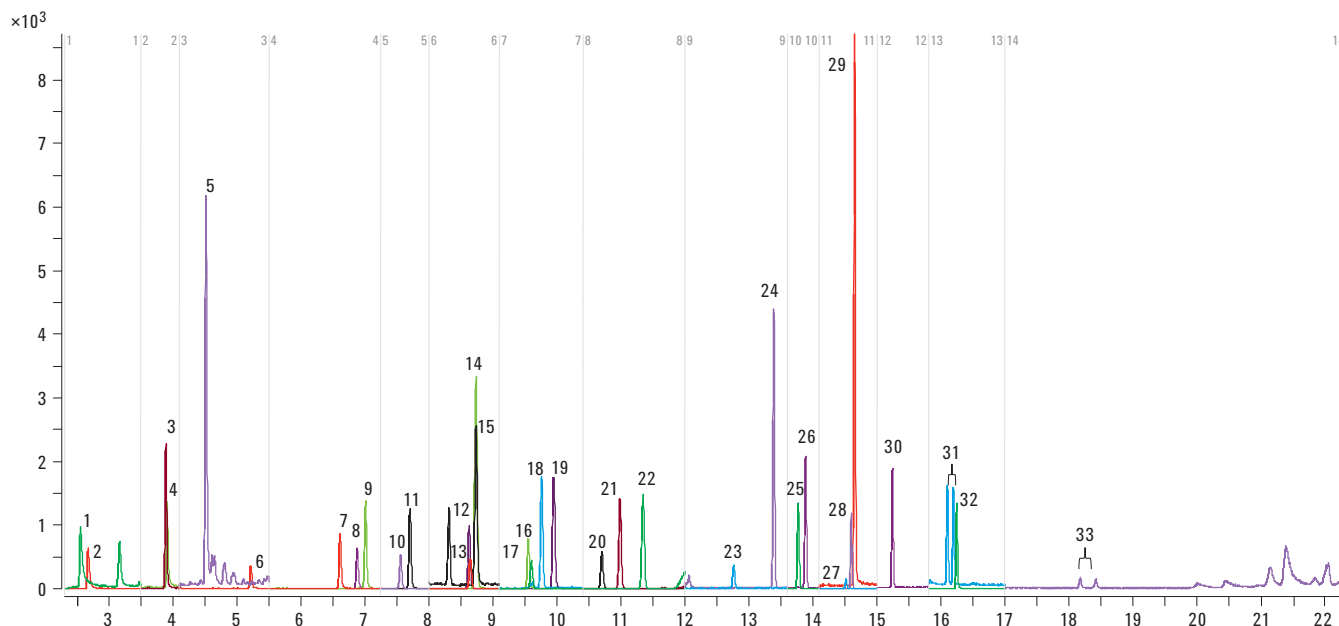


图 1. 10 ppb 添加 QuEChERS 样品, 使用超高惰性带玻璃毛衬管分析的 GC/MS/MS 色谱图 (MRM) (部件号 5190-2293)。
谱峰识别: 1. 甲胺磷, 2. 敌敌畏, 3. 速灭磷, 4. 乙酰甲胺磷, 5. σ -苯基苯酚, 6. 氧化乐果, 7. 乐果, 8. 阿特拉津, 9. 林丹, 10. 二嗪农, 11. 百菌清, 12. 甲基毒死蜱, 13. 乙烯菌核利, 14. 甲萘威, 15. 甲基立枯磷, 16. 抑菌灵, 17. 奥尔德林, 18. 马拉硫磷, 19. 二氯二苯甲酮, 20. 乙基嘧啶磷, 21. 对甲抑菌灵, 22. 腐霉利, 23. 异狄氏剂, 24. 乙硫磷, 25. 硫丹硫酸, 26. 滴滴涕, 27. 异狄氏剂酮, 28. 扑海因, 29. 亚胺硫磷, 30. 伏杀磷, 31. 氯菊酯异构体, 32. 蝇毒磷, 33. 溴氰菊酯异构体

灵敏度和线性

使用QuEChERS 萃取法和 GC/MS/MS 能很轻易地获得所有农药的 5 纳克/毫升定量限 (LOQ)。这一指标远远低于这些农药的最高残留限 (MRL)。使用 5-500 纳克/毫升的校准曲线覆盖广泛的直接定量范围；将标准品加入空白基质形成 5、10、50、100、250 和 500 纳克/毫升的曲线。与 $1/x^2$ 拟合线性回归用于校准曲线回归。所有分析物的校准曲线的相关系数 (r^2) 均超过 0.99，显示出出色的线性。为了证明复杂化合物的线性，对每个校准水平的响应因子 (RF) 和整个校准范围的 RSD 值进行了计算。在整个校准范围 RSD 越低，校准曲线的线性越好，因为 RSD 较低表明校准标样的 RF 值一致程度较高。表 4 的结果显示，18 种选定农药在 5–500 纳克/毫升的范围内校准标样 RSD 值均小于 13%，显示了这些复杂农药的出色线性。

衬管间的重现性

为了定量的评估衬管间的重现性，测试了三个不同批次中的 7 根超高惰性衬管。选择一组含有 18 种复杂的活性农药用于评估。计算了每个校准水平的响应因子 (RFs)，并使用平均 RFs 值作为测试的评估标准。结果列于表 5。由于标样加入到 QuEChERS 萃取物中，这项重现性测试包括了基质变化。结果表明衬管间良好的性能重现性，对复杂活性农药的 RSD 小于 16%。

表 4. 使用带玻璃毛超高惰性衬管的 GC/MS/MS，对选定活性农药进行分析，得到校准曲线的 (5-500 纳克/毫升在 QuEChERS 萃取物中) 平均 RFs 和 RSD 值

农药	平均 RFs	RSD	农药	平均 RFs	RSD
甲胺磷	1.117	11.4	对甲抑菌灵	1.580	7.4
乙酰甲胺磷	0.905	6.2	腐霉利	1.547	3.4
σ-苯基苯酚	4.193	4.9	异狄氏剂	0.298	3.7
氧化乐果	0.277	10.3	硫丹硫酸盐	0.982	4.0
乐果	0.758	5.6	滴滴涕	1.233	9.0
林丹	1.262	4.5	异狄氏剂酮	0.102	5.9
百菌清	0.983	4.6	扑海因	0.780	4.4
西维因	2.315	4.7	亚胺硫磷	5.405	9.0
抑菌灵	0.744	5.5	蝇毒磷	0.871	12.9

表 5. 衬管间重复性：18 种复杂的活性农药使用 7 根超高惰性去活带玻璃毛衬管（部件号 5190-2293）在校准范围内重复评估的 (5-500 纳克/毫升) 平均 RF 值和 RSD

化合物 (峰号)	超惰性衬管 1 (批次 1)	超惰性衬管 2 (批次 1)	超惰性衬管 3 (批次 1)	超惰性衬管 4 (批次 2)	超惰性衬管 5 (批次 2)	超惰性衬管 6 (批次 3)	超惰性衬管 7 (批次 3)	RSD
甲胺磷 (1)	1.211	1.314	1.292	1.235	1.123	0.862	1.204	12.9
乙酰甲胺磷 (4)	0.622	0.877	0.934	0.929	0.946	1.017	1.01	14.8
σ-苯基苯酚 (5)	3.876	4.416	4.426	4.434	4.219	4.383	3.897	5.9
氧化乐果 (6)	0.356	0.238	0.267	0.256	0.271	0.291	0.259	13.9
乐果 (7)	0.727	0.744	0.755	0.748	0.759	0.784	0.786	2.8
林丹 (9)	1.191	1.27	1.252	1.301	1.211	1.269	1.342	4.1
百菌清 (11)	0.963	0.961	1.114	1.016	0.963	1.002	0.861	7.7
西维因 (14)	1.844	2.282	2.348	2.44	2.447	2.585	2.26	10.2
抑菌灵 (16)	0.715	0.751	0.769	0.772	0.696	0.717	0.786	4.6
对甲抑菌灵 (21)	1.99	1.642	1.47	1.467	1.437	1.519	1.538	12.2
速克灵 (22)	1.581	1.629	1.494	1.575	1.581	1.596	1.376	5.6
异狄氏剂 (23)	0.288	0.295	0.3	0.297	0.28	0.293	0.331	5.4
硫丹硫酸盐 (25)	0.885	0.912	0.949	1.015	0.977	1.016	1.123	8.1
滴滴涕 (26)	1.326	1.52	1.449	1.115	1.009	1.1	1.112	16.0
异狄氏剂酮 (27)	0.098	0.103	0.107	0.111	0.096	0.105	0.093	6.3
扑海因 (28)	0.628	0.747	0.774	0.848	0.872	0.897	0.695	12.6
亚胺硫磷 (29)	4.432	5.727	5.904	5.137	5.819	5.803	5.01	10.3
蝇毒磷 (32)	0.864	0.955	0.907	0.856	0.825	0.885	0.805	5.8

进样重现性和性能稳定性

通过运行 100 个纯标样或基质样品测试进样重现性和衬管性能稳定性。每 10 次进样运行一次 50 纳克/毫升的溶剂或样本 QC，溶剂空白或基质空白在中间运行。校准曲线通常在第一个 10 次进样间运行取得，用于定量。QC 样品与在同一序列的校准曲线进行反推计算，计算出的浓度用于 RSD 计算。表 6 的结果显示了 18 种复杂农药进行 100 次纯标样进样和基质样品的 RSD 值。对于基质样品的重现性，50 次进样的 RSD 值也包括在内。

如表 6 所示，当使用超高惰性带玻璃毛衬管时，没有基质的样品重现性显示出了优秀的一致性，其 100 次进样的 RSD < 12%。由于基质效应以其对衬管和色谱柱的负面影响，随着系统运行的样品基质越多，活性农药响应的降低就越多。这种降低对某些活性极高的农药如乙酰甲胺磷、氧化乐果、滴滴涕和亚胺硫磷更为明显，结果导致在样品运行时具有较高的 RSD。该系统性能的降低不仅表现为活性分析物响应的损失，对某些活性农药而言也表现为峰形积分的损失。图 2。（与超高惰性带玻璃毛衬管一同使用的色谱柱）表明几种关键活性化合物在使用超高惰性带玻璃毛衬管、50 纳克/毫升农药加入基质样品中的 100 次进样的开始和结束的峰形区别。如图 6 所示，在基质样品 100 次进样后，甲胺磷的峰形变差具有轻微的拖尾，而其它三种关键化合物基本保持较好的峰形。

表 6. 进样重复性和性能稳定性：使用超高惰性带玻璃毛衬管、50 纳克/毫升标准品在纯溶剂和 QuEChERS 空白萃取物中的 100 次进样重现性 (%RSD)

农药（峰号）	纯标准品重现性 (衬管的数量 = 5)	基质样品重现性 (衬管的数量 = 7)	
	100 次进样	50 次进样	100 次进样
甲胺磷 (1)	7.7	5.1	11.7
乙酰甲胺磷 (4)	5.4	16.6	30.1
o-苯基苯酚 (5)	6.4	1.6	2.2
氧化乐果 (6)	10.5	27.1	44.8
乐果 (7)	4.8	7.3	13.4
林丹 (9)	11.5	3.6	6.5
百菌清 (11)	8.6	9.3	15.2
西维因 (14)	8.7	11.7	19.9
抑菌灵 (16)	5.3	6.3	11.8
对甲抑菌灵 (21)	7.3	7.3	13.4
速克灵 (22)	8.0	0.9	1.9
异狄氏剂 (23)	6.6	3.2	6.0
硫丹硫酸盐 (25)	7.7	9.5	14.1
滴滴涕 (26)	6.3	23.1	36.4
异狄氏剂酮 (27)	7.3	9.3	14.2
扑海因 (28)	5.1	5.0	8.1
亚胺硫磷 (29)	6.9	15.4	27.2
蝇毒磷 (32)	5.9	7.8	15.0

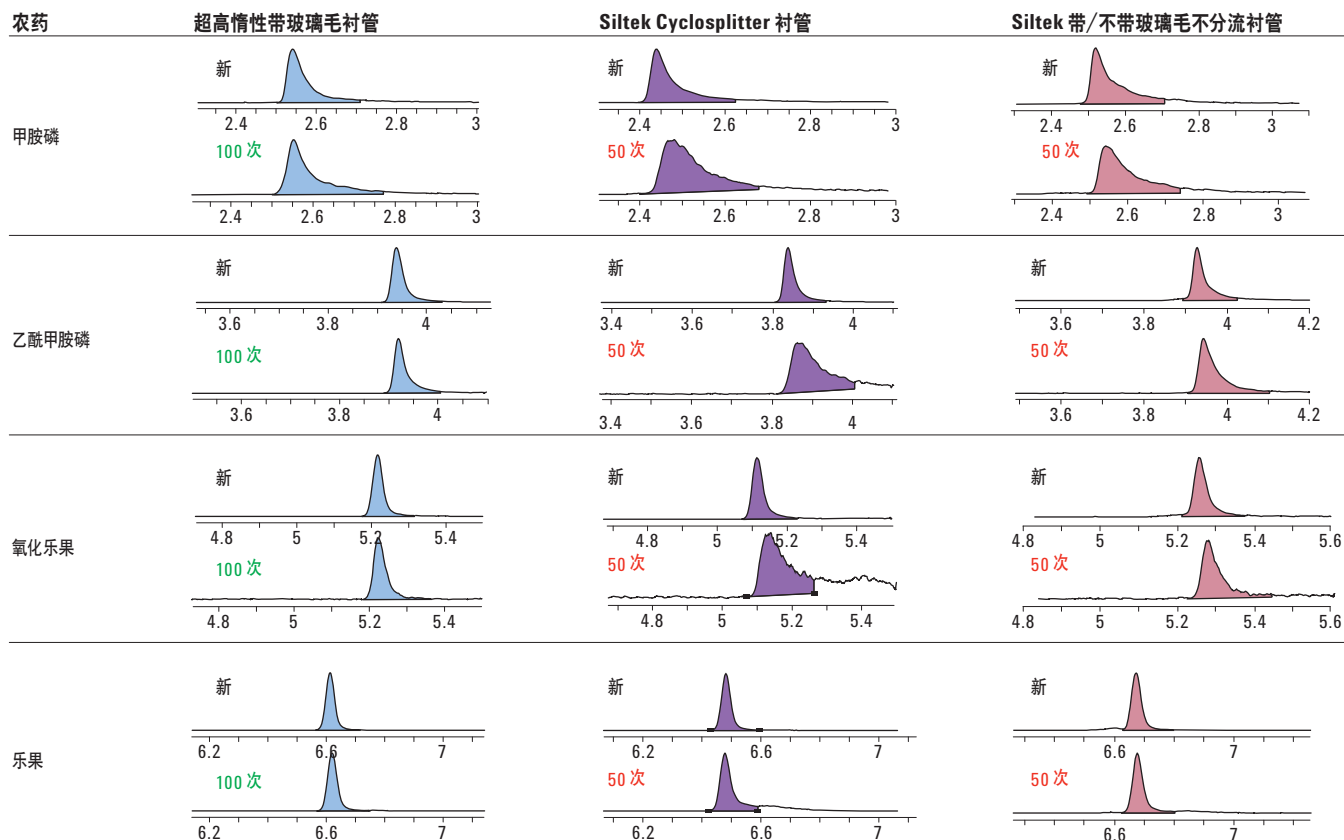


图 2. 使用超高惰性单细径锥不分流带玻璃毛衬管（部件号 5190-2293）、Restek Siltek Cyclosplitter 双细径锥不分流衬管和 Restek Siltek 鹅颈不带玻璃毛不分流衬管对 QuEChERS 萃取物样品进行分析，关键的活性化合物峰形比较色谱图。样品运行的是 50 纳克/毫升农药加入 QuEChERS 水果和蔬菜基质空白中

对分析柱和 MS 源的保护

超高惰性带玻璃毛衬管对分析柱和 MSD 源提供了更好的保护。衬管捕集和过滤掉了更多的基质干扰物，尤其是高沸点固有化合物。这种保护大大的延长了分析柱的使用寿命，降低了 MS 源清洁与维护的频率。一根新的超高惰性色谱柱在 300 多次基质样品分析之内能保持令人接受的性能。当某些关键农药是目标分析物时，在 50-100 次样品运行后就需要更换一个新的超高惰性衬管。必要时重新安装一个新的超高惰性衬管并修剪色谱柱头（< 10 厘米），系统性能就可以得到恢复。

对 MS 源的长期保护没有进行完全评估，但是我们进行了 3000 多次进样，包括 2000 多次基质样品和大约 1000 次纯样品，在我们的 GC/MS 三重四级杆仪器上使用了 3 个多月且没有进行源清洁。然后，MS 谐调程序仍然是可接受的。

超高惰性带玻璃毛衬管与脉冲不分流进样兼容性更强。脉冲不分流进样能够良好的降低停留时间，将溶剂扩张体积降至最低，但是这种方法会强制不挥发基质样品更多的进入色谱柱，这是我们不希望看到的。带玻璃毛衬管的使用能够帮助捕集和过滤不挥发杂质，使脉冲不分流进样更好的工作。

与其它在农药分析中常用衬管的比较

Siltek 去活衬管被广泛应用于农药分析。选择 Siltek Cyclosplitter 双细径锥不分流衬管和 Siltek 单细径锥不带玻璃毛不分流衬管与超高惰性带玻璃毛衬管进行性能比较。在 Siltek Cyclosplitter 和单细径锥带玻璃毛衬管上重复 3 次相同的测试。由于性能迅速下降及较差的色谱柱保护，这些衬管上仅做了 50 次基质样品测试而不是 100 次。50 次基质样品进样平均 RSD 值与超高惰性带玻璃毛衬管平均 RSD 值的比较结果见表 7。

从表 7 中可以看出，三种衬管对大部分活性农药的 RSD 值相近。然而，当使用超高惰性带玻璃毛衬管分析某些关键物质如甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果和异菌脲时，获得了较低的 RSD 值。这表明超高惰性衬管即使带有玻璃毛也能提供较好的惰性。两种 Siltek 衬管对滴滴涕产生了稍好的 RSD 值并通过 20% 的规定。流路活性位点可能包括 DDT 以及其分解物 DDE 和 DDD。然而，这一降解一般通过无基质效应的低分解而被较好控制 [7]。当基质进样时，DDT 的重复性看起来也受到了基质效应的影响。DDT 的峰强在基质样品运行中是不稳定的，而不是像观察到的其他农药如乙酰甲胺磷和氧化乐果出现连续的降低。为了更好的分析 DDT 在 GC/MS 分析时样本中的稳定性，则需要做更多的调查实验。

超高惰性带玻璃毛衬管能比 Siltek Cyclosplitter 衬管和单细径锥不分流不带玻璃毛衬管提供给分析柱更好的保护。这种保护使得在分析复杂样品时色谱柱的修剪较短、更容易恢复系统性能以及更长的色谱柱使用寿命。使用 Siltek 衬管，基质干扰物可以轻易的进入分析柱，尤其是单细径锥不分流不带玻璃毛衬管。这些干扰物，尤其是高沸点杂质聚集在色谱柱中将导致色谱性能更迅速的降低，需要从色谱柱前端更长的修剪才能恢复可接受的性能。这种恶化不仅表现在活性农药响应的损失，也表现为仅 50 次基质样品运行（图 2）后的较差的峰形。通常，当使用 Siltek 衬管时，一根新的色谱柱不能运行超过 150 次基质样品。对关键活性农药的分析，一根新的 Siltek 不带玻璃毛衬管不能运行超过 50 次进样（见表 7 和图 2 的数据）。50 次进样后，需要一根新的 Siltek 衬管和相应的色谱柱头修剪（30-50 厘米）以获得可接受的（但是不如新色谱柱的原始性能

一样好）峰形和强度。即使更换衬管，色谱柱性能仍然持续恶化。在 100-150 次基质进样后色谱柱可能“死去”。

相反的，当使用超高惰性带玻璃毛衬管时，一根新的色谱柱可以支持同一样品超过 300 次的进样。一根新的超高惰性带玻璃毛衬管可以支持 50-100 个基质样品的分析，并且系统性能通过更换一个新的衬管和/或一次短的色谱柱修剪即可轻松恢复。

比较结果证明超高惰性带玻璃毛衬管比 Siltek Cyclosplitter 衬管和单细径锥不分流不带玻璃毛衬管在对水果和蔬菜基质中活性农药的分析实例中提供了同等或者更高的惰性。超高惰性带玻璃毛衬管比不带玻璃毛 Siltek 衬管提供了对整个系统更好的保护，因此延长了色谱柱寿命并减少了 MS 源维护的频率。

表 7. 超高惰性带玻璃毛衬管、Restek Siltek 双细径锥 Cyclosplitter 不分流衬管和单细径锥不分流不带玻璃毛衬管之间的进样重现性和性能稳定性比较

农药（峰号）	50 个基质样品运行的进样重现性和性能稳定性 (%RSD)		
	超高惰性单细径锥不分流带玻璃毛衬管 (n = 7)	Siltek 双细径锥 Cyclosplitter 衬管 (n = 3)	Siltek 单细径锥不分流不带玻璃毛衬管 (n = 3)
甲胺磷 (1)	5.1	25.4	9.6
乙酰甲胺磷 (4)	16.6	55.6	22.3
σ-苯基苯酚 (5)	1.6	2.5	4.7
氧化乐果 (6)	27.1	49.9	41.0
乐果 (7)	7.3	14.9	6.8
林丹 (9)	3.6	4.2	3.2
百菌清 (11)	9.3	11.7	5.4
西维因 (14)	11.7	13.4	3.2
抑菌灵 (16)	6.3	3.9	5.6
对甲抑菌灵 (21)	7.3	5.7	6.9
速克灵 (22)	0.9	1.6	3.9
异狄氏剂 (23)	3.2	2.7	3.7
硫丹硫酸盐 (25)	9.5	10.5	5.6
滴滴涕 (26)	23.1	16.8	18.4
异狄氏剂酮 (27)	9.3	9.4	8.5
扑海因 (28)	5.0	20.3	7.9
亚胺硫磷 (29)	15.4	16.3	13.6
蝇毒磷 (32)	7.8	7.5	8.6

结论

安捷伦超高惰性不分流带玻璃毛衬管表明对水果和蔬菜基质中活性和复杂农药的精确定量分析具有卓越的惰性。评估结果表明超高惰性不分流带玻璃毛衬管能提供出色的低浓度色谱分析、优异的灵敏度 (LOQ 5 纳克/毫升) 和线性 ($R^2 > 0.99$)、一致的衬管间重现性、在样品实例进样中可接受的重现性和性能稳定性。超高惰性带玻璃毛衬管的使用也更好的保护了整个系统, 延长了色谱柱使用寿命, 并减少了 MS 源的维护频率。当与广泛使用于农药分析的其它衬管相比较时, 超高惰性带玻璃毛衬管的性能优于 Restek Siltek Cyclosplitter 衬管和不分流不带玻璃毛衬管。超高惰性带玻璃毛衬管是精确分析水果和蔬菜中活性和复杂农药的最佳选择, 因此将被更多的用于农药分析中。

感谢

作者要感谢 Dr. Phil Wiley, Dr. Qing-Kai Meng 在仪器设置、MRM 条件建立和故障排除上的大力帮助。

参考:

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, “使用乙腈萃取/分离和分散固相萃取的快速便捷的多残留方法用于产品中农药残留的测定”, J. AOAC Int., 2003, 86, 412- 431。
2. M. J. Szelewski, B. Quimby, “复杂基质样品中快速检测农药的新手段”, 安捷伦科技出版号 5989-1716CHCN。
3. C-K. Meng, “用反吹技术提高柱效和延长柱寿命”, 安捷伦科技出版号 5989-6018CHCN。
4. P. L. Wylie, C-K. Meng, “安捷伦三重四级杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留”, 安捷伦科技出版号 5990-3578CHCN。
5. L. Zhao, D. Schultz, J. Stevens, “使用安捷伦 SampliQ QuEChERS AOAC 试剂盒测定苹果中农药残留的 LC/MS/MS 分析”, 安捷伦科技出版号 5990-3937CHCN。
6. V. Giarrocco, B. Quimby, “保留时间锁定: 概念和应用”, 安捷伦科技出版, 5966-2469CHCN。
7. L. Zhao, A. D. Broske, D. Mao, A. Vickers, “用于 GC 活性化合物分析的安捷伦超高惰性去活性能的评估”, 安捷伦科技出版, 5990-7380EN。

更多信息

如需获得更多产品和服务, 请访问网站
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能出现的错误, 或由于提供、展示或使用本资料所造成的直接或间接的损失不承担任何责任。

本文涉及的信息、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, 2011
2011 年 3 月 25 日 中国印刷
5990-7706CHCN



Agilent Technologies