

使用含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素 dSPE 对番茄和甘蓝中的农药进行 GC/MS/MS 分析

作者

Jessica Westland
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了用于分析番茄和甘蓝中平面结构农药残留物的多残留方法的验证。该方法涉及使用 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 萃取试剂盒进行萃取，接着使用含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒（类 EN 方法）进行净化，然后使用 Agilent 7010C 三重四极杆气质联用系统 (GC/TQ) 进行 GC/MS/MS 分析。Agilent Carbon S 是一种先进的混合碳吸附剂，可以高效且选择性地去除基质色素，并显著减少与目标分析物之间不必要的相互作用，尤其适用于平面结构农药等敏感化合物。结果表明，超过 85% 的农药被检出，回收率为 70%–130%，RSD < 30%。与其他 EN 色素 dSPE 净化产品中包含的传统石墨化炭黑 (GCB) 相比，Carbon S 为这些敏感农药提供了相当或更出色的回收率。

前言

新鲜水果和蔬菜中含有丰富的天然色素，例如绿色蔬菜中的叶绿素和叶黄素；红色、蓝色、紫色和黑色水果中的花青素和花青素苷类；以及橙色和黄色水果和蔬菜中的类胡萝卜素和叶黄素类。使用有机溶剂通过萃取流程可以轻松萃取这些色素。如果不进一步去除色素共萃取物，在检测仪器（例如 GC/TQ）上直接进样高色素含量的样品萃取物可能会导致多种基质效应，包括基质干扰以及检测流路和质谱离子源上基质沉积物积聚，进而缩短维护运行时间。因此，在进样分析之前通过改进的净化方法去除色素共萃取物非常重要。

GCB 吸附剂广泛应用于样品前处理，以有效去除色素^[1,2]。尤其是在食品分析中常用的 QuEChERS 前处理方法中，GCB 已用于去除色素推荐使用的分散式固相萃取 (dSPE) 试剂盒。尽管研究表明 GCB 可有效去除色素，但它也会导致不必要的分析物损失，尤其是对于具有平面结构的化合物，例如六氯苯、百菌清和五氯硝基苯。因此，许多 QuEChERS dSPE 试剂盒配方都使用限量 GCB 吸附剂进行了精心调整，以实现可接受的目标物回收率。

Agilent Carbon S 吸附剂是一种先进的混合碳材料，对碳含量和孔结构进行了优化，作为 GCB 的替代品用于各种 dSPE 试剂盒。与 GCB 相比，这种改进的吸附剂可为植物源性样品基质提供相同或更出色的色素去除效果，并显著提高敏感分析

物的回收率。因此，与传统的 GCB 吸附剂相比，Carbon S 吸附剂在分析物回收率和基质色素去除效率之间实现了更好的平衡。

本研究考察了使用包含 Carbon S 的高色素 dSPE 试剂盒（类 EN 方法）进行样品前处理，对番茄和甘蓝中选定的平面结构农药进行的 GC/MS/MS 分析。

实验部分

溶液与标准品

使用安捷伦混标（部件号 NPM-619-1、PSM-100-A、PSM-100-AA、PSM-100-AC、PSM-100-G、PSM-100-H、PSM-100-K 和 PSM-100-Z）制备三种氘代化合物的混合标样加标溶液和混合内标 (ISTD)。用乙腈 (ACN) 配制加标溶液 (8 µg/mL) 和内标溶液 (48 µg/mL)。

样品前处理

称取 10 g 均质有机番茄或甘蓝样品，置于装有两粒陶瓷均质子（部件号 5982-9313）的 50 mL 离心管中（部件号 5610-2049）。向指定样品中加入标样加标溶液。向每个样品中加入 10 mL ACN，然后涡旋混合。向每个样品中加入 EN 方法 QuEChERS 萃取盐包（部件号 5982-5650）。然后将样品置于 Geno/Grinder（垂直振荡）上振荡 3 分钟，并在 5000 rpm 的转速下离心 5 分钟。将 1 mL 或 6 mL 粗提物分别转移到含有 Carbon S 的 2 mL（部件号 5610-2074）或 15 mL（部件号 5610-2076）高色素 dSPE 中。然后将样品涡旋混合 2 分钟，并离心 5 分钟。将提取物转移到 2 mL 分析样品瓶（部件号 5183-2072 和 5182-0717）中，以备 7010C 三重四极杆气质联用系统分析。该样品前处理流程如图 1 所示。

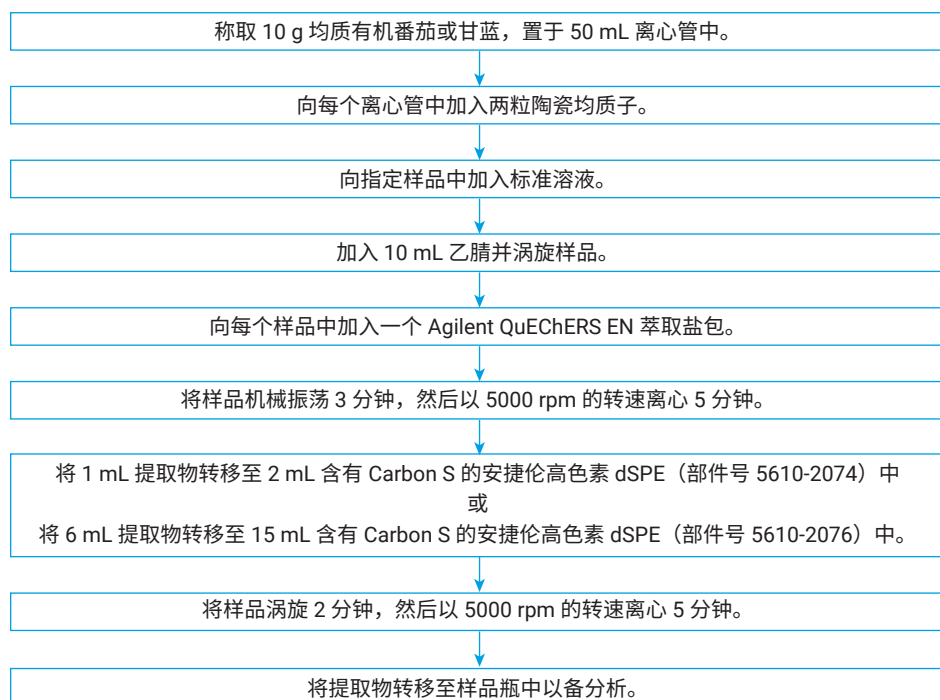


图 1. 番茄和甘蓝样品的前处理流程

仪器

本研究使用 Agilent 8890 GC 与 Agilent 7010C 三重四极杆 GC/MS 的联用系统 (图 2)。气相色谱系统配备 Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS) 进样塔和样品盘、多模式进样口 (MMI)、电子气路控制 (EPC) 以及用于反吹系统的安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU)。采用 Agilent MassHunter 工作站软件进行数据采集和分析。

仪器条件

GC/TQ 仪器条件基于先前发表的使用等效仪器的方法确定^[3]。附录 1 列出了目标物和内标化合物的多反应监测 (MRM) 参数。图 3 显示了加标浓度为 24 ng/g 的甘蓝提取样品中目标农药的 MRM 色谱图, 该样品使用 EN QuEChERS 萃取, 然后使用含有 Carbon S 的 2 mL EN 高色素 dSPE 试剂盒进行净化。

结果与讨论

Carbon S 吸附剂

Carbon S 吸附剂是一种先进的混合碳材料, 对碳含量和孔结构进行了优化。与 GCB 相比, 这种改进的吸附剂可为植物源性样品基质提供相同或更出色的色素去除效果, 并显著提高敏感的目标分析物的回收率。因此, Carbon S 吸附剂在分析物回收率和基质色素去除效率之间实现了出色的平衡 (图 4)。

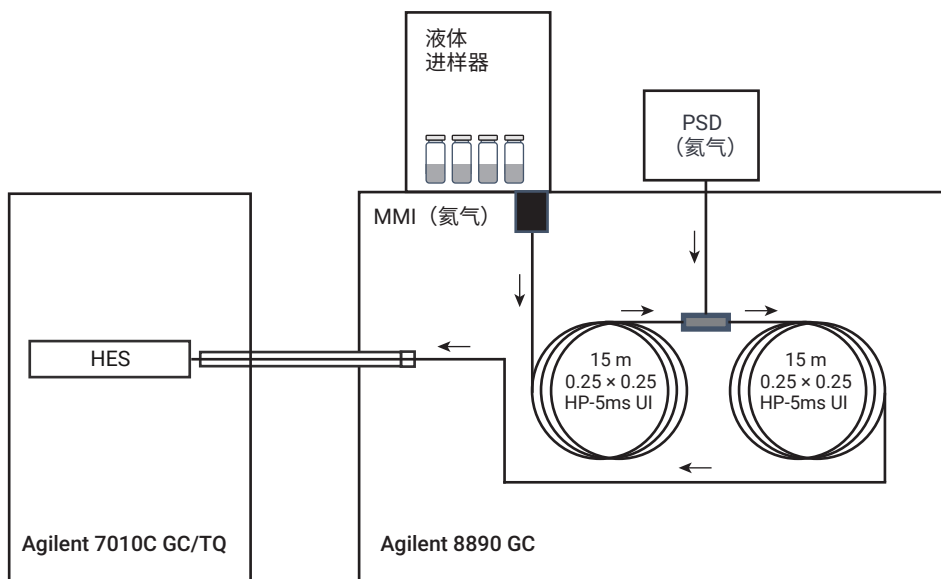


图 2. Agilent 7010C 三重四极杆 GC/MS (GC/TQ) 与 Agilent 8890 GC 的联用系统



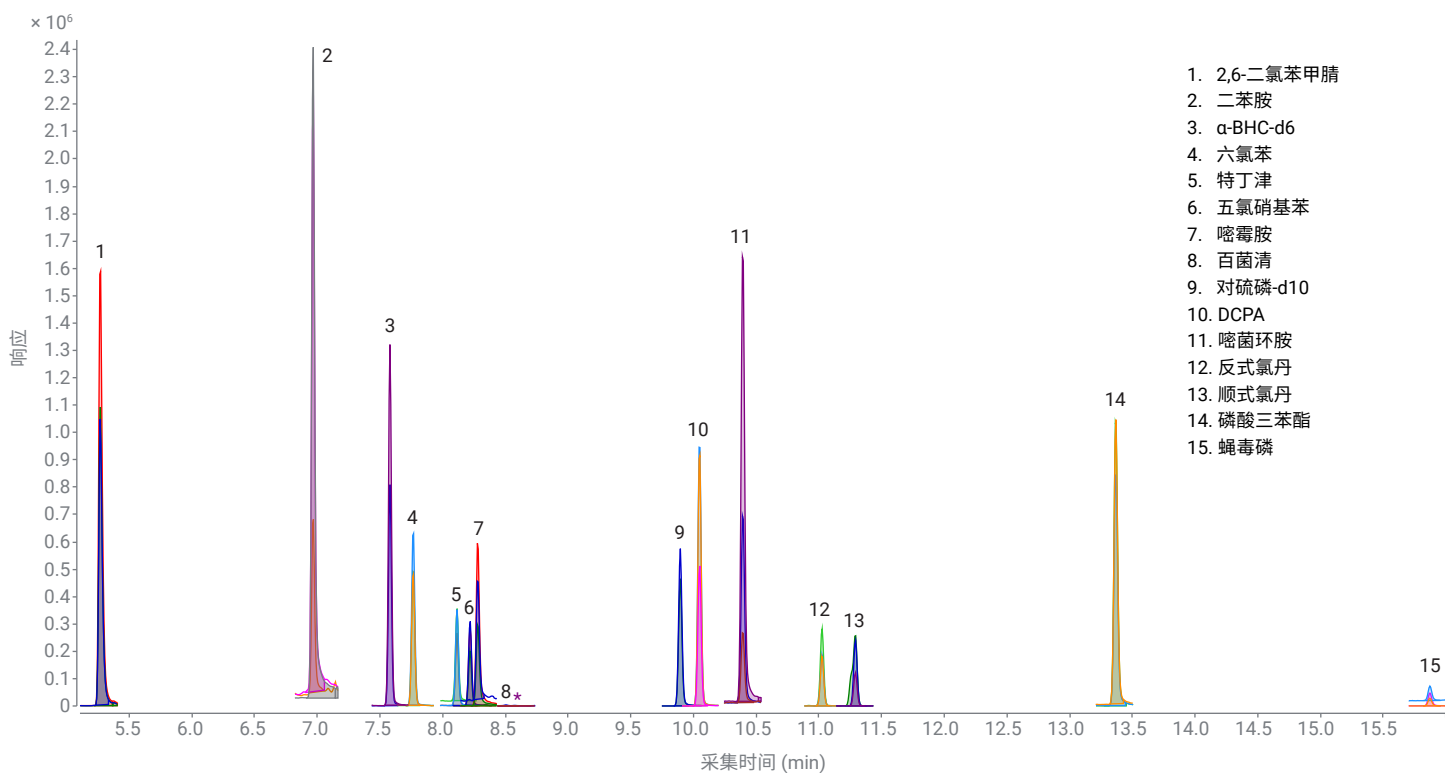


图 3. 加标浓度为 24 ng/g 的甘蓝样品中平面结构农药的 MRM 色谱图，使用了所开发的样品前处理方法

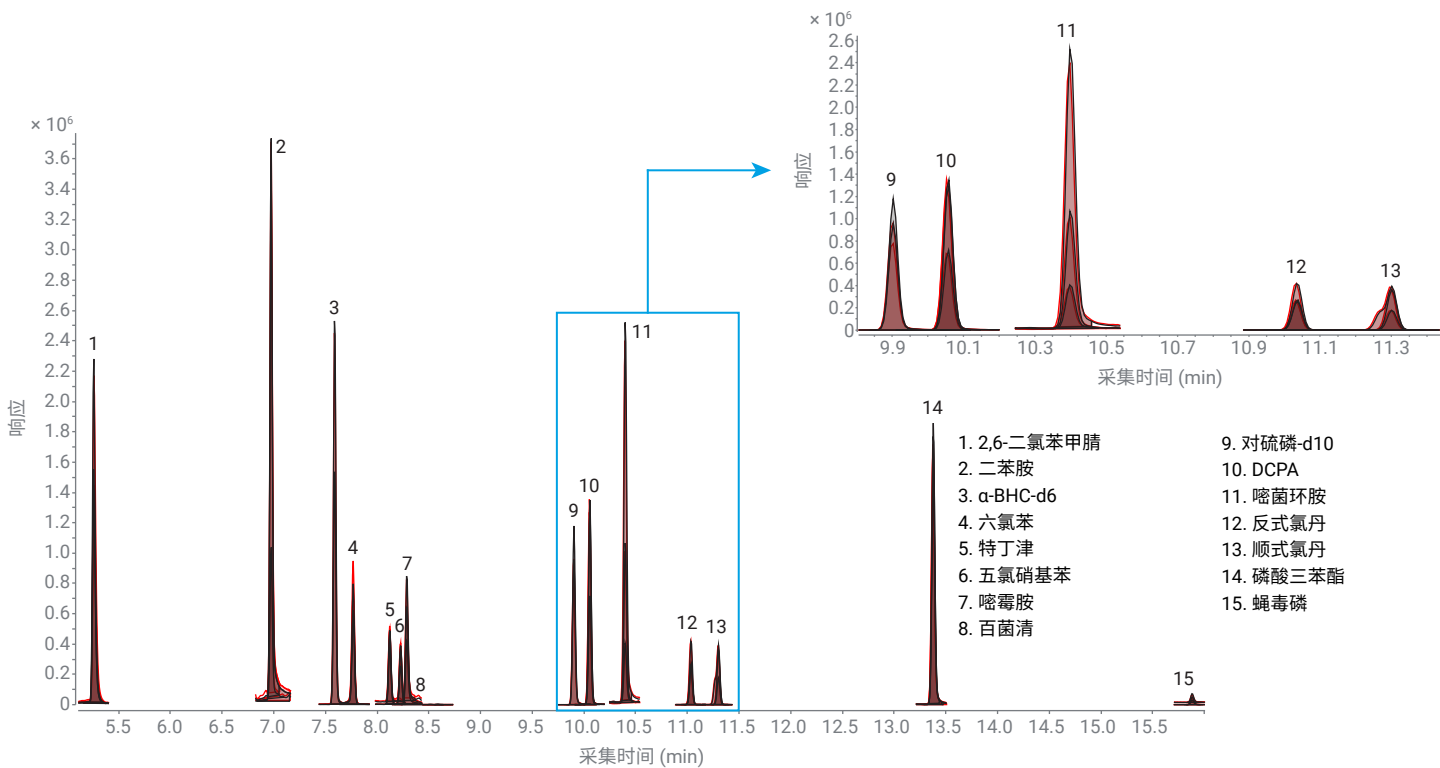


图 4. 使用含有 Carbon S 的 15 mL Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒（类 EN 方法）（黑色迹线）和 15 mL Agilent Bond Elut QuEChERS 一般水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒（EN 方法）（红色迹线）净化后的加标番茄提取物的 MRM 色谱图

样品前处理方法性能评估

使用番茄和甘蓝现有的推荐 dSPE 净化产品以及采用 Carbon S 净化的高色素 dSPE 对番茄和甘蓝的 QuEChERS 样品前处理方法进行了评估。在方法性能评估中使用的 QuEChERS 产品如表 1 所示。

所有目标农药在 0.5–50 ppb (w/v) 的校准范围内的基质匹配校准曲线的 $R^2 > 0.990$ ，并比较了 24 ppb 浓度水平下使用现有的推荐 dSPE 净化产品和采用 Carbon S 净化的高色素 dSPE 时的农药回收率。当使用含有 Carbon S 的高色素 dSPE 进行净化，通过基质匹配校准进行农药定量分析时，番茄中有 83% 的化合物（加标浓度 24 ppb）回收率在 70%–130% 范围内，甘蓝中有 89% 的化合物（加标浓度 24 ppb）回收率在 70%–130% 范围内。

而当使用高色素水果和蔬菜 dSPE 进行净化，通过基质匹配校准进行农药定量分析时，番茄中有 89% 的化合物（加标浓度 24 ppb）回收率在 70%–130% 范围内，甘蓝中有 89% 的化合物（加标浓度 24 ppb）回收率在 70%–130% 范围内。还计算了定量准确度和精密度 ($n = 6$) 以验证结果；无论番茄还是甘蓝样品，使用两种 dSPE 净化产品时均有 89% 的化合物 $RSD < 30\%$ 。图 5 和图 6 提供了番茄和甘蓝的图形化定量数据。

表 1. 在方法性能评估中使用的 Agilent QuEChERS 产品

部件号	产品	基质
5610-2074	含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒 (类 EN 方法), 2 mL	番茄和甘蓝
5610-2076	含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒 (类 EN 方法), 15 mL	番茄和甘蓝
5982-5021	Agilent Bond Elut QuEChERS 一般水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒, EN 方法, 2 mL	番茄
5982-5056	Agilent Bond Elut QuEChERS 一般水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒, EN 方法, 15 mL	番茄
5982-5321	Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒, EN 方法, 2 mL	甘蓝
5982-5356	Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒, EN 方法, 15 mL	甘蓝

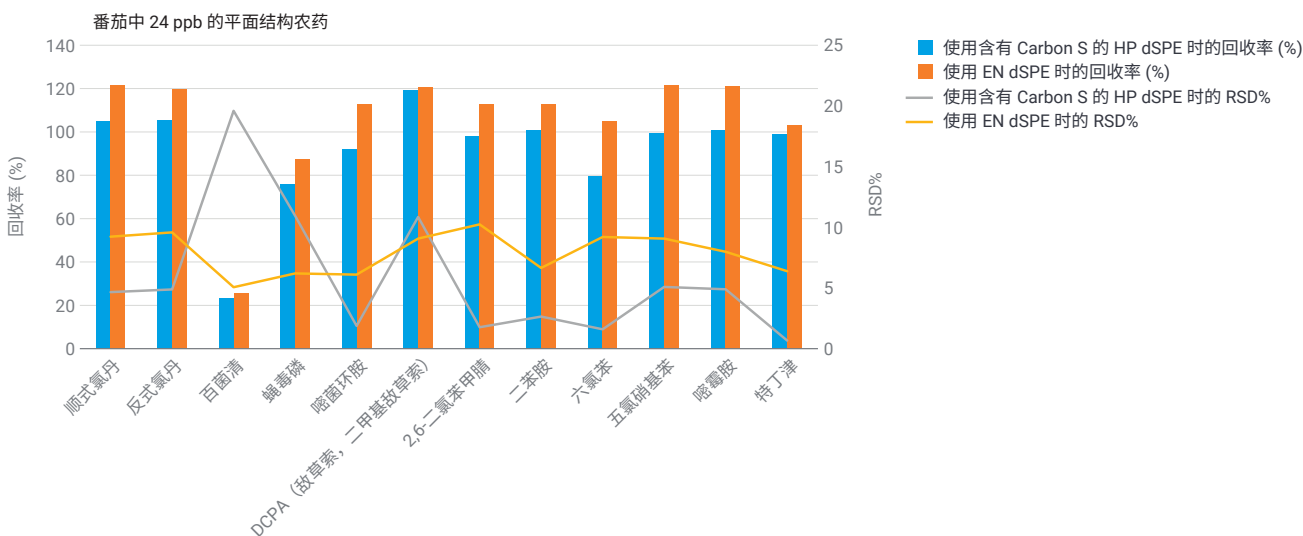


图 5. 使用含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒 (类 EN 方法) (HP dSPE) 和 Agilent Bond Elut QuEChERS 一般水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒 (EN 方法) (GFV dSPE) 的番茄中平面结构农药的回收率和 RSD (%) 比较

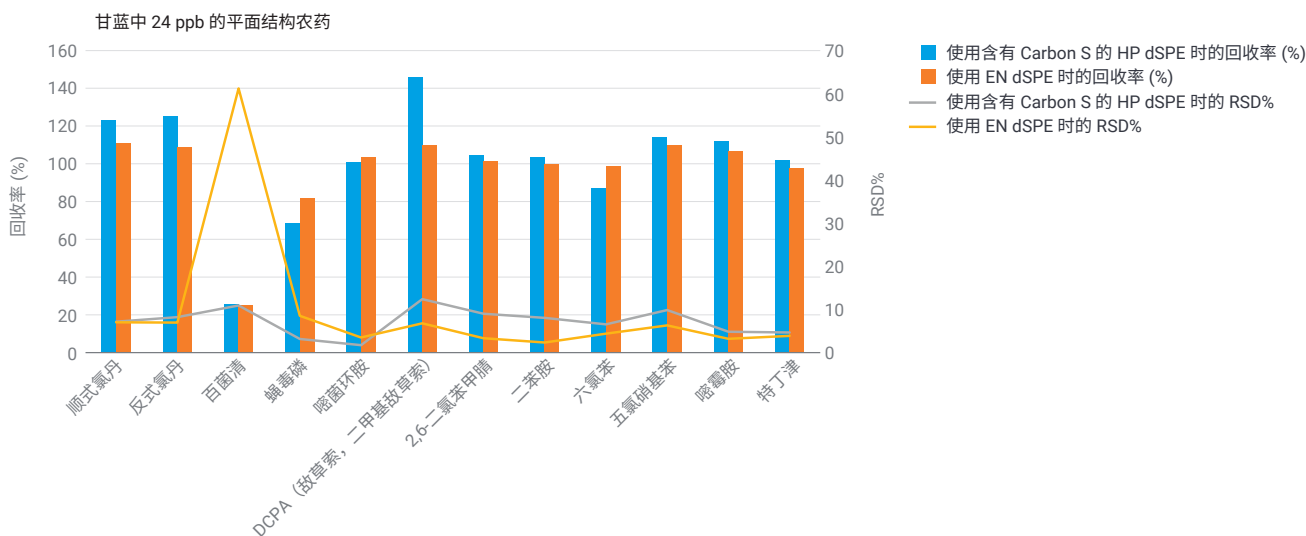


图 6. 使用含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒 (类 EN 方法) (HP dSPE) 和 Agilent Bond Elut QuEChERS 一般水果和蔬菜分散式 SPE 试剂盒 (EN 方法) (GVF dSPE) 的甘蓝中平面结构农药的回收率和 RSD (%) 比较

结论

本研究验证了一种用于平面结构农药靶向 GC/MS/MS 分析的简单、快速且可靠的方法，该方法使用 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 萃取试剂盒进行萃取，然后使用含有 Carbon S 的 Agilent Bond Elut QuEChERS 高色素分散式 SPE 试剂盒 (类 EN 方法) 进行净化。通过比较番茄和甘蓝现有的推荐 dSPE 净化产品与含有 Carbon S 的高色素 dSPE 净化产品的分析物回收率，评估了方法的性能。与传统的 dSPE 净化 (现有的推荐方法) 相比，含有 Carbon S 的高色素 dSPE 可以为含色素的新鲜基质中的平面结构农药分析提供相同或更出色的性能。

参考文献

1. González-Curbelo, M. Á. et al. *Trends In Anal. Chem.* **2015**, 71, 169–185
2. Varela-Martínez, D. A. et al. *Liquid-Phase Extraction Handbooks in Separation Science*, **2020**, Chp 14, 399–437
3. Andrianova, A. 等. 在 US EPA 规定的容许浓度下定量分析草莓中的农药, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-0799ZHCN, **2019**

附录 1

目标物和内标化合物的 MRM 参数

化合物	目标物/内标	RT (min)	母离子	MS1 分辨率	子离子	MS2 分辨率	CE
2,6-二氯苯甲腈	目标物	5.26	173	宽	100	宽	25
2,6-二氯苯甲腈	目标物	5.26	171	宽	136.1	宽	15
2,6-二氯苯甲腈	目标物	5.26	171	宽	100	宽	25
二苯胺	目标物	6.97	169	宽	168.2	宽	15
二苯胺	目标物	6.97	168	宽	167.2	宽	15
二苯胺	目标物	6.97	167	宽	166.2	宽	20
α -BHC-d6	内标	7.58	224	宽	187	宽	15
α -BHC-d6	内标	7.58	224	宽	150	宽	15
六氯苯	目标物	7.78	283.8	宽	248.8	宽	15
六氯苯	目标物	7.78	283.8	宽	213.9	宽	30
六氯苯	目标物	7.78	281.8	宽	211.9	宽	30
特丁津	目标物	8.12	228.9	宽	173.1	宽	5
特丁津	目标物	8.12	172.9	宽	172	宽	5
特丁津	目标物	8.12	172.9	宽	138.1	宽	5
五氯硝基苯	目标物	8.23	248.8	宽	213.8	宽	15
五氯硝基苯	目标物	8.23	176.9	宽	141.9	宽	15
五氯硝基苯	目标物	8.23	141.9	宽	106.9	宽	30
喀霉胺	目标物	8.28	198	宽	183.1	宽	15
喀霉胺	目标物	8.28	198	宽	158.1	宽	20
喀霉胺	目标物	8.28	198	宽	118.1	宽	35
百菌清	目标物	8.59	265.9	宽	230.9	宽	20
百菌清	目标物	8.59	265.9	宽	168	宽	30
百菌清	目标物	8.59	265.9	宽	133	宽	45
对硫磷-d10	内标	9.90	301	宽	115	宽	15
对硫磷-d10	内标	9.90	301	宽	83	宽	35
DCPA	目标物	10.06	331.8	宽	300.9	宽	10
DCPA	目标物	10.06	300.9	宽	223	宽	25
DCPA	目标物	10.06	298.9	宽	221	宽	25
喀菌环胺	目标物	10.39	226.2	宽	225.3	宽	10
喀菌环胺	目标物	10.39	225.2	宽	224.3	宽	10
喀菌环胺	目标物	10.39	224.2	宽	208.2	宽	20
反式氯丹	目标物	11.03	374.8	宽	265.8	宽	15
反式氯丹	目标物	11.03	372.8	宽	265.8	宽	15
反式氯丹	目标物	11.03	271.7	宽	236.9	宽	15
顺式氯丹	目标物	11.29	372.8	宽	300.9	宽	10
顺式氯丹	目标物	11.29	372.8	宽	265.9	宽	25
顺式氯丹	目标物	11.29	271.8	宽	236.9	宽	15
磷酸三苯酯	内标	13.35	326	宽	325	宽	5
磷酸三苯酯	内标	13.35	232.9	宽	215.1	宽	10
磷酸三苯酯	内标	13.35	214.9	宽	168.1	宽	15
蝇毒磷	目标物	15.85	361.9	宽	109	宽	15
蝇毒磷	目标物	15.85	225.9	宽	163.1	宽	15
蝇毒磷	目标物	15.85	210	宽	182	宽	10

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE36126256

本文中的信息、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，2022
2022年6月24日，中国出版
5994-5050ZHCN

