

# 应用 GC/MS/MS 对食品样品进行快速 农药残留分析

## 作者

Amadeo R. Fernandez-Alba,  
Samanta Uclés, Elena Hakme  
农药残留研究组  
水文地质学与分析化学系  
阿尔梅里亚大学  
西班牙阿尔梅里亚  
Joerg Reiner  
安捷伦科技有限公司  
德国瓦尔德布隆

## 摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统和 Agilent 7010B 三重四极杆质谱仪对多种水果和蔬菜进行 12.4 分钟快速多残留农药分析方法的评估与验证，还介绍了该方法在标准物质和常规样品中的应用。203 种目标化合物是 EURL（欧盟参考实验室）推荐用于水果和蔬菜 GC/MS 分析的主要农药。各种水果和蔬菜均达到了 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的定量限 (LOQ)，获得了灵敏度令人满意结果。由于该方法采用直接加热气相色谱技术，确保色谱分离能力和日常操作稳定性保持较高水平，大大提升了分析速度。该方法能够提高样品通量，为控制实验室带来了巨大优势。

## 前言

快速气相色谱 (GC) 方法受到越来越多的关注。实验室正在寻找缩短分析时间以提高样品通量、降低分析成本，同时又不影响结果的方法。多数气相色谱系统中使用的经典型传统柱温箱首先加热柱温箱内的空气，然后将热量传递到气相色谱柱。该方法的运行时间通常为 20–41 分钟。具有盘式色谱柱设计的 Intuvo 9000 气相色谱仪采用有效的直接接触式传导加热，可通过出色的控制获得更快的热梯度这意味着柱温箱可以更快冷却，且系统功耗不到传统空气浴柱温箱的一半。

最近发表的一篇论文中<sup>[1]</sup> 报道了开发项目的结果，重点研究了基于 Intuvo 的 GC/MS 分析关键农药的不同速度设置。该论文的结论是，只需 12.4 分钟的运行时间即可获得令人满意的控制工作数据。本应用简报重点讨论这一 12.4 分钟的方法，列出了三种食品基质（苹果、橙子、番茄）中浓度分别为 2、10、50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的 203 种农药在线性、回收率、检测限 (LOD)、LOQ、基质效应以及日内和日间精密度等方面的数据。

## 实验部分

### GC/MS 方法

Intuvo 9000 气相色谱仪配置了一个柱中反吹芯片，以及两根 15 Intuvo HP-5ms 超高惰性 (UI) 色谱柱。气相色谱仪与带高效离子源的 7010 质谱仪联用。表 1 列出了本研究所用的仪器条件。使用动态

多反应监测 (dMRM) 而非时间段进行分析。每种分析物设置两个离子对，保留时间窗口范围为 0.2 分钟。dMRM 功能可根据方法中任何给定时间下所需的离子对数量，自动调整驻留时间。表 2 列出了本研究中涵盖的化合物以及每种分析物的两个离子对、碰撞能量和保留时间。

表 1. 9000 Intuvo GC 和 7010B GC/TQ 仪器条件

参数	值
<b>9000 Intuvo GC</b>	
惰性流路配置	柱中反吹芯片 (部件号 G4588-60721)
进样针	10 $\mu\text{L}$ (部件号 G4513-80204)
溶剂清洗	进样前: 2 次溶剂 A, 乙酸乙酯 (8 $\mu\text{L}$ ) 2 次溶剂 B, 乙酸乙酯 (8 $\mu\text{L}$ ) 进样后: 4 次溶剂 A, 乙酸乙酯 (8 $\mu\text{L}$ ) 4 次溶剂 B, 乙酸乙酯 (8 $\mu\text{L}$ )
样品清洗	1 $\times$ 1 $\mu\text{L}$
样品抽吸次数	6
载气	氦气
进样口	多模式进样器 (MMI)，脉冲不分流模式，300 °C
分流出口吹扫流速	60 mL/min (0.75 min 时)
隔垫吹扫流速	2 mL/min, 切换
载气节省	20 mL/min (3 min 后)
Intuvo 芯片式保护柱	炉温跟踪
色谱柱	2 根 Agilent J&W HP-5ms 超高惰性色谱柱 (15 m $\times$ 0.25 mm 内径, 0.25 $\mu\text{m}$ 膜厚度, 部件号 19091S-431UI-INT)
色谱柱流速	色谱柱 1: 1.611 mL/min 色谱柱 2: 1.811 mL/min
柱温程序	80 °C 初始温度 以 20 °C/min 升至 170 °C 以 20 °C/min 升至 310 °C (3.5 min)
<b>7010B 系列三重四极杆 GC/MS</b>	
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	3.1 min
调谐文件	atunes.eihs.tune
采集方法	每个分析物两个离子对，动态 MRM (时间窗口 0.2 分钟)

表2. 所分析的化合物列表及其相应采集参数（保留时间、离子对和碰撞能量）

化合物	RT (min)	SRM 1	CE1 (V)	SRM 2	CE2 (V)
2,4'-DDE	7.083	246 → 211	20	246 → 176	30
2-苯基苯酚	4.412	170 → 141	30	170 → 115	40
4,4'-DDD	7.758	235 → 199	15	235 → 165	20
4,4'-DDE	7.364	246 → 211	20	246 → 176	30
4,4'-DDT	8.11	235 → 199	20	235 → 165	20
氟丙菊酯	9.076	289 → 93	5	208 → 181	5
甲草胺	6.103	188 → 160	10	188 → 130	40
艾氏剂	6.506	293 → 257	8	293 → 186	40
莠灭净	6.09	227 → 212	8	227 → 185	5
莠去津	5.349	215 → 173	5	215 → 58	10
噁菌酯	11.449	344 → 329	10	344 → 156	40
苯霜灵	8.021	204 → 176	2	148 → 105	20
治草醚	8.707	311 → 279	14	311 → 216	25
联苯菊酯	8.527	181 → 166	10	181 → 115	50
联苯	3.894	154 → 126	40	154 → 102	40
联苯吡菌胺	10.301	413 → 159	12	159 → 139	15
啶酰菌胺	10.069	140 → 112	10	140 → 76	25
溴螨酯	8.564	341 → 185	20	341 → 155	20
乙嘧酚磺酸酯	7.441	273 → 193	5	273 → 108	15
噻嗪酮	7.44	305 → 172	5	119 → 91	5
仲丁灵	6.613	266 → 190	12	266 → 174	20
丁草敌	4.013	174 → 146	3	156 → 57	5
硫线磷	5.09	213 → 73	10	158 → 97	15
克百威	5.319	164 → 149	12	164 → 122	12
三硫磷	7.997	342 → 157	10	199 → 143	10
灭螨猛	7.079	234 → 206	10	206 → 148	15
氯溴隆	3.94	233 → 205	12	233 → 124	25
氯丹	7.16	373 → 301	10	373 → 266	20
溴虫腈	7.563	247 → 227	15	247 → 200	25
毒虫畏	6.848	295 → 267	5	267 → 81	40
乙酯杀螨醇	7.649	139 → 111	15	139 → 75	30
百菌清	5.755	266 → 231	20	266 → 133	40
氯苯胺灵	4.902	213 → 171	5	213 → 127	5
毒死蜱	6.474	314 → 286	5	314 → 258	5
甲基毒死蜱	6.045	288 → 93	26	286 → 271	26
氯酞酸甲酯	6.535	330 → 299	12	330 → 221	12
乙菌利	6.791	331 → 216	5	259 → 188	5
蝇毒磷	9.606	362 → 109	15	210 → 182	15
氟氯氰菊酯	9.813	226 → 206	10	263 → 127	10
氯氰菊酯	10.022	209 → 141	20	163 → 127	20
环唑醇	7.595	222 → 125	18	139 → 111	18
噁菌环胺	6.719	224 → 208	20	224 → 197	20
溴氰菊酯	11.16	253 → 172	5	253 → 93	5
脱甲基抗蚜威	5.886	224 → 152	8	152 → 96	8

化合物	RT (min)	SRM 1	CE1 (V)	SRM 2	CE2 (V)
二嗪磷	5.554	304 → 179	15	137 → 84	15
抑菌灵	6.384	224 → 123	8	167 → 124	8
氯硝胺	5.318	206 → 176	5	206 → 148	5
4,4'-二氯二苯甲酮	6.531	250 → 139	8	139 → 111	8
敌敌畏	3.385	185 → 109	15	185 → 93	15
苄氯三唑醇	7.497	270 → 201	8	270 → 159	8
<i>o,p</i> '-三氯杀螨醇和 <i>p,p</i> '-三氯杀螨醇	6.531/9.197 7.454	251 → 139 345 → 263	15 8	139 → 111 279 → 243	15 8
乙霉威	6.353	207 → 151	10	151 → 123	10
二甲酚草胺	5.984	230 → 154	10	154 → 111	10
脱叶噻	5.385	124 → 76	5	118 → 58	10
二苯胺	4.832	169 → 77	35	168 → 140	40
乙拌磷	5.651	142 → 109	5	142 → 81	12
乙拌磷亚砜	3.667	212 → 153	15	125 → 97	3
吗菌灵	6.73	154 → 97	10	154 → 82	20
硫丹硫酸酯	8.134	387 → 289	5	272 → 237	15
α-硫丹	7.211	239 → 204	15	195 → 160	5
β-硫丹	7.745	207 → 172	15	195 → 159	10
异狄氏剂	7.66	263 → 193	35	245 → 173	30
EPN	8.58	157 → 110	15	157 → 77	25
氟环唑	8.389	192 → 138	10	192 → 111	35
乙硫磷	7.772	231 → 175	5	231 → 129	25
醚菊酯	10.165	163 → 135	5	163 → 107	15
甜菜味	6.288	207 → 161	5	207 → 137	10
灭线磷	5.09	158 → 114	5	158 → 97	15
乙氧喹	5.3	202 → 174	15	202 → 145	30
乙嘧硫磷	5.7	292 → 181	5	292 → 153	20
咪唑菌酮	8.679	268 → 180	20	238 → 103	20
氯苯嘧啶醇	9.197	219 → 107	10	139 → 111	15
喹螨醚	8.712	160 → 145	5	160 → 117	20
腈苯唑	9.828	198 → 129	5	129 → 102	15
皮蝇磷	6.181	285 → 270	15	285 → 240	30
环酰菌胺	8.125	177 → 113	10	177 → 78	20
杀螟硫磷	6.282	277 → 260	5	277 → 109	20
甲氰菊酯	8.604	265 → 210	10	181 → 152	25
苯锈定	6.219	273 → 98	3	98 → 55	12
丁苯吗啉	6.437	128 → 110	10	128 → 70	12
倍硫磷	6.455	278 → 169	20	278 → 109	20
氟戊菊酯	10.624/ 10.772	167 → 125	12	125 → 89	20
氟虫腈	6.824	213 → 178	10	213 → 143	20
氟虫腈砜	7.399	452 → 383	8	383 → 255	20
氟甲腈	6.055	388 → 333	20	333 → 281	15
麦草氟异丙酯	7.695	276 → 105	5	276 → 77	40
麦草氟甲酯	7.403	276 → 105	8	230 → 170	15

化合物	RT (min)	SRM 1	CE1 (V)	SRM 2	CE2 (V)
嘧螨酯	7.813	145 → 115	15	145 → 102	30
精吡氟禾草灵	7.512	282 → 238	20	282 → 91	15
氟氯戊菊酯	10.16	199 → 157	5	157 → 107	15
咯菌腈	7.308	248 → 154	25	248 → 127	30
氟吡菌胺	8.115	209 → 182	20	173 → 109	25
氟吡菌酰胺	6.821	223 → 196	15	173 → 145	15
氟喹唑	9.608	340 → 298	20	340 → 286	30
氟硅唑	7.435	233 → 165	20	233 → 152	20
氟酰胺	7.217	323 → 281	5	323 → 173	15
粉唑醇	7.212	219 → 123	12	219 → 95	20
γ-氟胺氰菊酯	10.75	250 → 200	20	250 → 55	15
地虫磷	5.566	246 → 137	5	137 → 109	5
安硫磷	5.841	224 → 125	20	170 → 93	5
噻唑磷	6.67	195 → 139	5	195 → 103	5
HCB	5.315	284 → 249	25	284 → 214	40
α-HCH	5.235	219 → 183	5	219 → 145	25
β-HCH	5.449	219 → 183	5	219 → 145	25
七氯	6.174	272 → 237	10	272 → 143	40
内环氧七氯	6.904	183 → 155	15	183 → 119	30
七氯环氧化物	6.865	217 → 182	22	183 → 119	25
庚烯磷	4.614	215 → 200	10	124 → 89	15
己唑醇	7.281	214 → 172	20	214 → 159	20
茚虫威	11.105	264 → 148	25	203 → 134	10
异菌脲	8.14	314 → 245	10	314 → 56	20
丙森锌	7.38	158 → 116	5	158 → 98	10
氯唑磷	5.696	257 → 162	5	161 → 119	5
水胺硫磷	6.541	230 → 212	8	136 → 108	8
异柳磷	6.842	213 → 185	3	213 → 121	3
甲基异柳磷	6.709	199 → 167	10	199 → 121	10
稻瘟灵	7.29	162 → 134	5	162 → 85	5
吡唑萘菌胺	9.303	359 → 303	8	159 → 139	8
醚菌酯	7.432	206 → 131	10	206 → 116	10
λ-氯氟氰菊酯	9.023	197 → 161	5	197 → 141	5
林丹	5.52	219 → 183	5	219 → 145	5
马拉氧磷	5.986	195 → 125	15	127 → 99	15
马拉硫磷	6.343	173 → 99	15	158 → 125	15
灭蚜磷	6.837	329 → 160	3	131 → 74	3
嘧菌胺	7.12	222 → 207	30	222 → 158	30
脱叶亚磷	7.337	169 → 113	3	169 → 57	3
甲霜灵	6.141	206 → 162	8	206 → 132	20
吡唑草胺	6.789	209 → 133	10	133 → 117	25
叶菌唑	8.744	125 → 99	20	125 → 89	20
杀扑磷	7.042	145 → 85	5	145 → 58	15
灭虫威	6.273	168 → 153	10	153 → 109	10
<i>o,p'</i> -甲氧滴滴涕和 <i>p,p'</i> -甲氧滴滴涕	8.213/8.610	227 → 169	25	227 → 115	40
异丙甲草胺	6.452	238 → 162	8	162 → 133	10

化合物	RT (min)	SRM 1	CE1 (V)	SRM 2	CE2 (V)
速灭磷	3.988	127 → 109	10	127 → 95	15
草达灭	4.492	187 → 126	3	126 → 55	12
腈菌唑	7.415	179 → 152	5	179 → 125	10
敌草胺	7.257	271 → 128	3	128 → 72	3
氟苯嘧啶醇	8.253	235 → 139	12	203 → 107	10
甲呋酰胺	7.989	232 → 186	5	232 → 158	20
恶霜灵	7.795	163 → 132	15	163 → 117	25
多效唑	7.099	236 → 167	20	236 → 125	10
甲基对氧磷	5.645	230 → 200	5	109 → 79	5
对硫磷	6.485	291 → 109	10	139 → 109	10
甲基对硫磷	6.046	263 → 109	10	233 → 124	10
戊菌唑	6.798	248 → 192	15	248 → 157	25
二甲戊乐灵	6.775	252 → 191	10	252 → 162	10
五氯苯胺	5.945	263 → 227	15	263 → 192	25
氯菊酯	9.478	183 → 153	15	163 → 127	5
苯醚菊酯	8.75	183 → 153	15	123 → 81	8
稻丰散	6.887	274 → 246	5	274 → 121	10
甲拌磷	5.12	231 → 175	20	231 → 129	20
甲拌磷砜	6.44	199 < 143	8	153 → 97	10
亚胺硫磷	8.573	160 → 133	15	160 → 77	30
邻苯二甲酰亚胺	4.161	147 → 103	5	147 → 76	30
氟吡酰草胺	8.56	376 → 238	25	238 → 145	25
啶氧菌酯	7.156	335 → 173	10	303 → 157	15
抗蚜威	5.804	238 → 166	10	166 → 96	20
甲基嘧啶磷	6.267	305 → 180	5	290 → 151	15
腐霉利	6.951	283 → 255	8	283 → 96	8
丙溴磷	7.32	337 → 309	5	337 → 267	15
扑灭通	5.29	225 → 183	3	225 → 168	10
扑草净	6.113	241 → 226	8	241 → 184	12
异丙酚	6.997	220 → 140	12	220 → 125	25
扑灭津	5.377	229 → 187	3	214 → 172	8
丙环唑	8.08	259 → 191	8	259 → 173	10
戊炔草胺	5.507	173 → 145	15	173 → 109	30
苄草丹	6.177	251 → 128	5	128 → 86	3
丙硫磷	7.295	309 → 239	15	309 → 221	25
唑菌胺酯	10.666	164 → 132	10	132 → 77	20
吡菌磷	9.175	221 → 193	10	221 → 149	15
哒螨灵	9.553	147 → 132	10	147 → 117	20
啶斑肟	6.820/ 7.068	262 → 227	10	262 → 200	20
嘧霉胺	5.575	198 → 156	25	198 → 118	25
吡丙醚	8.913	136 → 96	10	136 → 78	20
喹硫磷	6.89	157 → 129	15	146 → 91	30
喹氧灵	8.056	307 → 272	5	307 → 237	25
五氯硝基苯	5.558	295 → 265	10	295 → 237	15
密草通	5.643	225 → 196	5	225 → 169	5
螺螨酯	9.496	312 → 259	10	312 → 109	20

化合物	RT (min)	SRM 1	CE1 (V)	SRM 2	CE2 (V)
螺甲螨酯	8.451	272 → 254	3	272 → 209	12
治螟磷	5.053	238 → 146	10	202 → 146	10
硫丙磷	7.894	322 → 156	10	156 → 141	15
戊唑醇	8.233	250 → 153	12	250 → 125	20
吡螨胺	8.638	333 → 276	5	333 → 171	20
四氯硝基苯	4.796	215 → 179	10	203 → 143	20
七氟菊酯	5.617	177 → 137	15	177 → 127	15
特丁磷	5.505	231 → 175	10	231 → 129	25
特丁通	5.391	225 → 169	3	169 → 154	5
去草净	6.244	241 → 185	3	241 → 170	10
杀虫畏	7.108	329 → 109	25	329 → 79	35
氟醚唑	6.517	336 → 218	30	336 → 204	30
四氯杀螨砜	8.831	356 → 229	10	356 → 159	10
四氢邻苯二甲酰亚胺	4.237	151 → 122	8	151 → 80	5
胺菊酯	8.500	164 → 107	15	164 → 77	30
禾草丹	6.389	125 → 89	15	100 → 72	3
甲基立枯磷	6.096	265 → 250	15	265 → 220	25
对甲抑菌灵	6.844	238 → 137	10	137 → 91	20
三唑酮	6.503	208 → 181	5	208 → 127	15
三唑磷	7.887	161 → 134	5	161 → 106	10
肟菌酯	8.003	222 → 190	3	222 → 130	15
氟乐灵	4.966	306 → 264	10	264 → 160	15
乙烯菌核利	6.02	212 → 172	15	212 → 109	40

## 方法验证

本方法已根据欧盟质量控制程序进行了验证<sup>[2]</sup>。评估的分析参数有：

- 选择性
- 灵敏度
- 线性
- 回收率
- 重现性
- 基质效应
- 日内和日间精密度

利用苹果、橙子、番茄三种不同基质建立三条基质匹配校准曲线，来评估仪器方法的线性。通过加标苹果、橙和番茄的相应空白萃取物制备七个浓度（1、2、5、10、50、100、200 µg/kg）的校准溶液，空白萃取物之前由柠檬酸 QuEChERS 萃取制备而成。本文还通过检查 1 µg/kg 的最低校准浓度（具有正确的准确性）、检查两个离子对和离子比 (< 30%)，研究了所有化合物的 LOD。

分别用番茄、苹果和橙子中 2 和 5 µg/kg 的两个浓度水平，评估了仪器方法的精密度。每个样品进行五次重复进样。

在五天分别进行 2、10、50 µg/kg 的加标实验，以此研究总体方法的日间精密度。在同一天进行五次加标实验，来研究日内精密度。

将五天加标实验的平均值与分析当天的校准值进行比较，研究了总体方法的准确度。

## 加标步骤

在 35 g 均质番茄空白样品中加入 203 种农药标准品。为确保均质化，将样品搅拌 30 分钟，在室温下静置 30 分钟后再进行萃取。加标样品分为三部分。最终加标浓度分别为 2、10、50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对苹果和橙子基质重复相同步骤。样品前处理的后续步骤适用于每个浓度。

## 样品前处理

在考虑开发和验证常规气相色谱方法的优点时，应考虑样品前处理时间；否则，加快气相色谱仪分离的优势就不会凸显。采用柠檬酸 QuEChERS 方法<sup>[4]</sup>，通过省去净化步骤进一步简化该方法。因此，称量 10 g 样品置于 50 mL PTFE 离心管中。加入 10 mL 乙腈。加入 10  $\mu\text{L}$  等分试样，其中包括三种程序标准品（敌敌畏-D<sub>6</sub>、马拉硫磷-D<sub>10</sub> 和 磷酸三苯酯）的 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  混合物，然后在自动轴向搅拌器中 (AGYTAX, Cirta lab. S.L., Spain) 振摇离心管 4 分钟。然后，加入 4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 二水合柠檬酸三钠和 0.5 g 半水柠檬酸氢二钠，在自动轴向搅拌器中再次振摇样品 4 分钟。随后将萃取物在 3500 rpm 下离心 5 分钟。在进样至气相色谱仪之前，先进行溶剂交换，蒸发 50  $\mu\text{L}$  萃取物，然后用 50  $\mu\text{L}$  乙酸乙酯复溶。然后加入林丹-D<sub>6</sub> 进样标准品，浓度为 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 结果与讨论

### 缩短方法运行时间

之前已经发表了完整研究和优化<sup>[1]</sup>。已证明 dMRM 是实用工具，因为对不同方法的评估无需不同的 MRM 采集时间段。此举节省了方法开发过程中的大量手动操作。

### 仪器方法的线性和重现性

所有情况下均获得了良好的线性，残差低于 20%，相关系数 ( $R^2$ ) 高于 0.99。所有化合物在浓度高达 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (最高检测浓度) 时均呈线性。但是，某些农药的线性浓度范围有所不同。番茄样品中分析的 99% 化合物的线性范围为 1–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。邻苯二酚和丁苯丙酸的线性范围较窄，为 2–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。异丙酚的线性范围为 1–100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对于苹果样品的线性研究，98% 化合物的线性范围为 1–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由于喹硫磷、叶菌唑、氟虫腈和环酰菌胺在 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  下的准确度较低，其线性范围为 2–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。氯丹的线性结果介于 5–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。由于酸性基质难度较大，橙子样品的图片有所不同。此外，94% 的化合物在 1–200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间表现出良好的线性。由于化合物灵敏

度的问题，治螟磷、甲基对氧磷、脱叶亚磷、Mercabam、氯唑磷、氯丹、乙拌磷、乙霉威、马拉氧磷、喹硫磷和密草通表现出较窄的线性范围。乙氧喹是唯一一种线性范围为 1–10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的化合物。

在 2 和 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的重现性评估中，所有化合物和所有基质的 RSD 均 < 10%。

### 仪器方法的鉴定限

番茄样品中的所有化合物均可在 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  下得到鉴定。两个离子对和良好峰形可证明鉴定结果。在使用研究相关基质研究方法的线性时，还要检查该仪器的限值。

### 总体方法的日间和日内精密度

对于日间精密度 (五天)，所研究化合物中有 97% 表现出令人满意的结果 (RSD < 20%)。某些化合物 (如联苯和丁草敌) 显示出更高的 RSD 值。对于日内精密度，除联苯、丁草敌、乙菌利和啶斑肟外，所有基质中 97% 的农药 RSD 均低于 20%。苹果样品中的乙菌利和啶斑肟表现出不同的行为。日内精密度研究包括不同的基质，这也正是这两种化合物获得高 RSD 的原因。

## 方法总体准确度

回收率数据显示，在苹果、橙子和番茄样品中，浓度为 2、5、10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，97% 的化合物在可接受范围内（70%–120%）具有良好的回收率。图 1 给出了得到的值。

根据欧盟分析质量控制程序，LOQ 是回收率和重现性值均令人满意的最低检测浓度<sup>[5]</sup>。因此，97% 化合物的 LOQ 为 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，这是经过验证的最低浓度，具有可接受的准确度和精密度。

这对于婴儿食品的分析非常重要，因为婴儿食品具有专门的 MRL，通常低于 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的默认 MRL。

## 实际样品

验证研究完成后，为证明 12.4 分钟运行时间方法的有效性及其在常规分析中的适用性，将该方法首先应用于 EUPT-FV18（菠菜）和 EUPT-FV19（柠檬）样品<sup>[6]</sup>。EUPT-FV18 样品中适用于气相色谱分析的农药为氟吡菌酰胺、茚虫威和甲霜灵。EUPT-FV18 样品中含有的农药为氟吡菌酰胺、啶酰菌胺、毒死蜱、二嗪磷、氟虫腈、异菌脲和唑菌胺酯。计算了每种化合物的 Z 分数，结果均可接受。EUPT-FV18 和 EUPT-FV19 的 Z 分数分别介于 -0.9 和 +0.1 以及 -1.49 和 +0.84 之间。

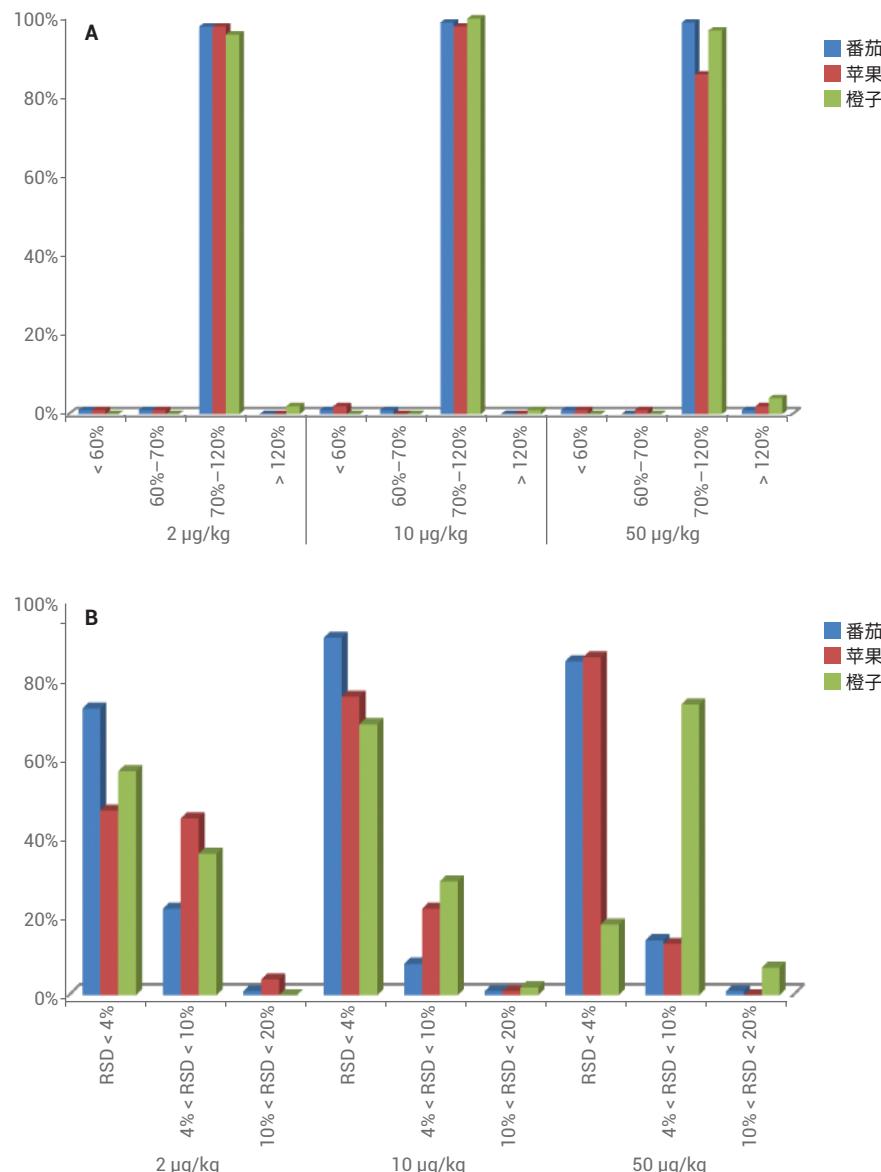


图 1. 采用运行时间 12.4 分钟的方法分析苹果、橙子和番茄样品获得的回收率值 (A) 和 RSD (B)

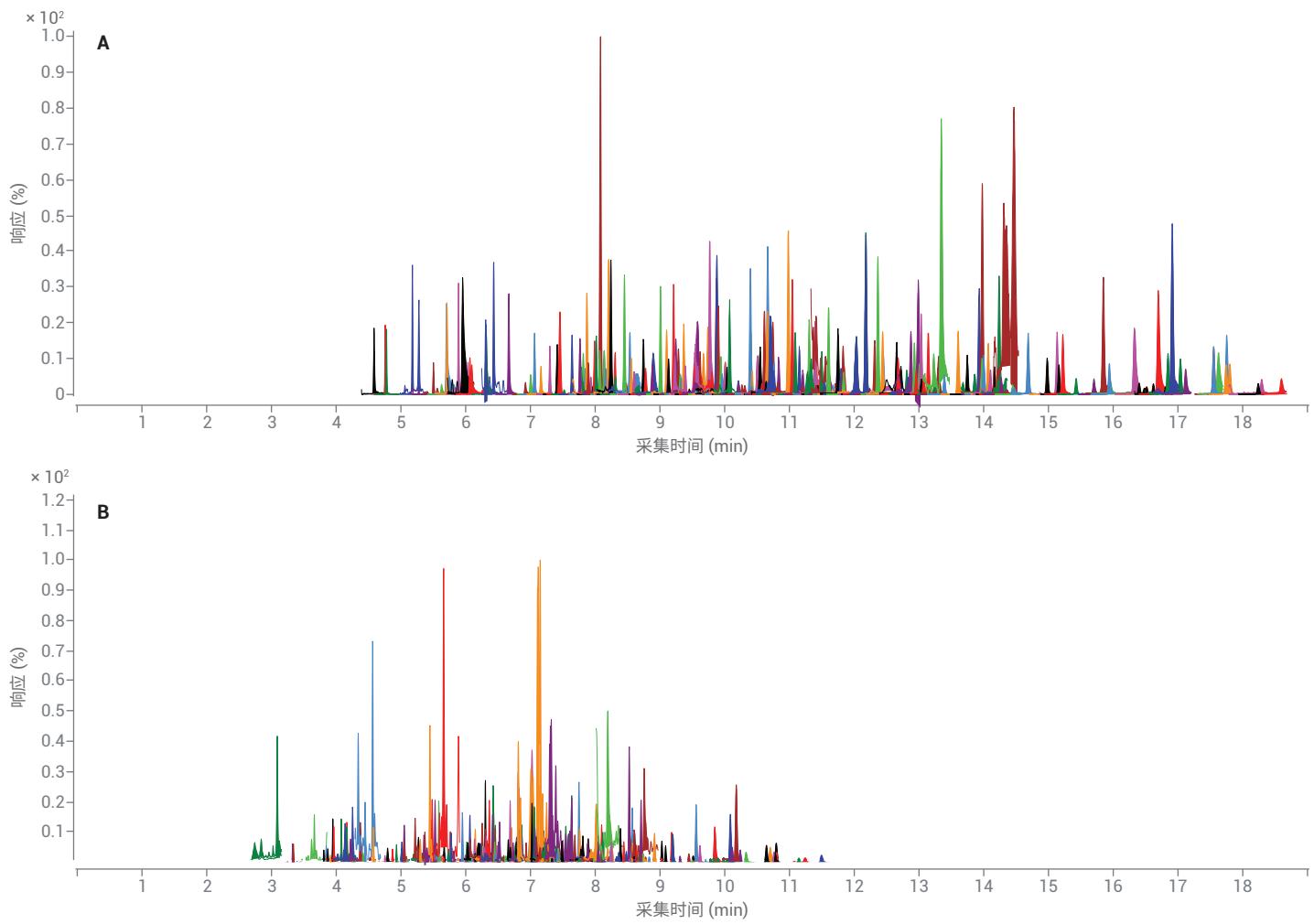


图2. 标准方法 (A) 与快速 Agilent Intuvo 9000 气相色谱方法 (B) 的比较 (由 21 分钟缩短至 12 分钟)

## 结论

使用快速气相色谱程序温度可以将气相色谱分析总时间缩短为 2/3，同时不会影响结果质量或方法灵敏度。快速气相色谱方法的主要优势是在保持必需分离的同时提高实验室通量。在大多数情况下，即使浓度低至 2 µg/kg，也可获得令人满意的方 法验证参数（回收率、重现性、线性和基 质效应）。通过分析两个 EUPT-FV 样品，评估了该方法的定量准确性。

## 参考文献

1. Hakme, E.; et al. Further improvements in pesticide residue analysis in food by applying gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry (GC-QqQ-MS/MS) technologies, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2018**, 410/22, 5491–5506, <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0723-x>
2. European Commission DG-SANTE (2015) Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed, No SANTE 11945/2015
3. EU pesticides database available at <http://www.ec.europa.eu>
4. Anastassiades, M.; et al. Fast and easy multiresidue method using acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.* **2003**, 86, 412–31
5. Maštovská, K.; Hajšlová, J.; Lehota, S.J. Ruggedness and other performance characteristics of low-pressure gas chromatography-mass spectrometry for the fast analysis of multiple pesticide residues in food crops. *J Chromatogr A* **2004**, 1054(1–2), 335–49
6. Ferrer, C.; et al. European Union proficiency tests for pesticide residues in fruit and vegetables from 2009 to 2016: Overview of the results and main achievements, *Food Control* **2017**, 82, 101–113

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

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, 2019

2019年1月9日, 中国出版

5994-0496ZHCN

