

黄德凤¹, Lauren Mullin², Jonathan Fox³

¹沃特世公司亚太区总部, 上海; ²沃特世公司Milford, 美国; ³沃特世公司Wilmslow, 英国。

简介

气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术因其高效的分离能力、定性及定量能力, 成为国际上普遍采用的分析方法。2003年, Lehotay^[1]和Nguyen等^[2]基于QuEChERS-MS技术建立了蔬菜中同时检测多种农药残留的方法。

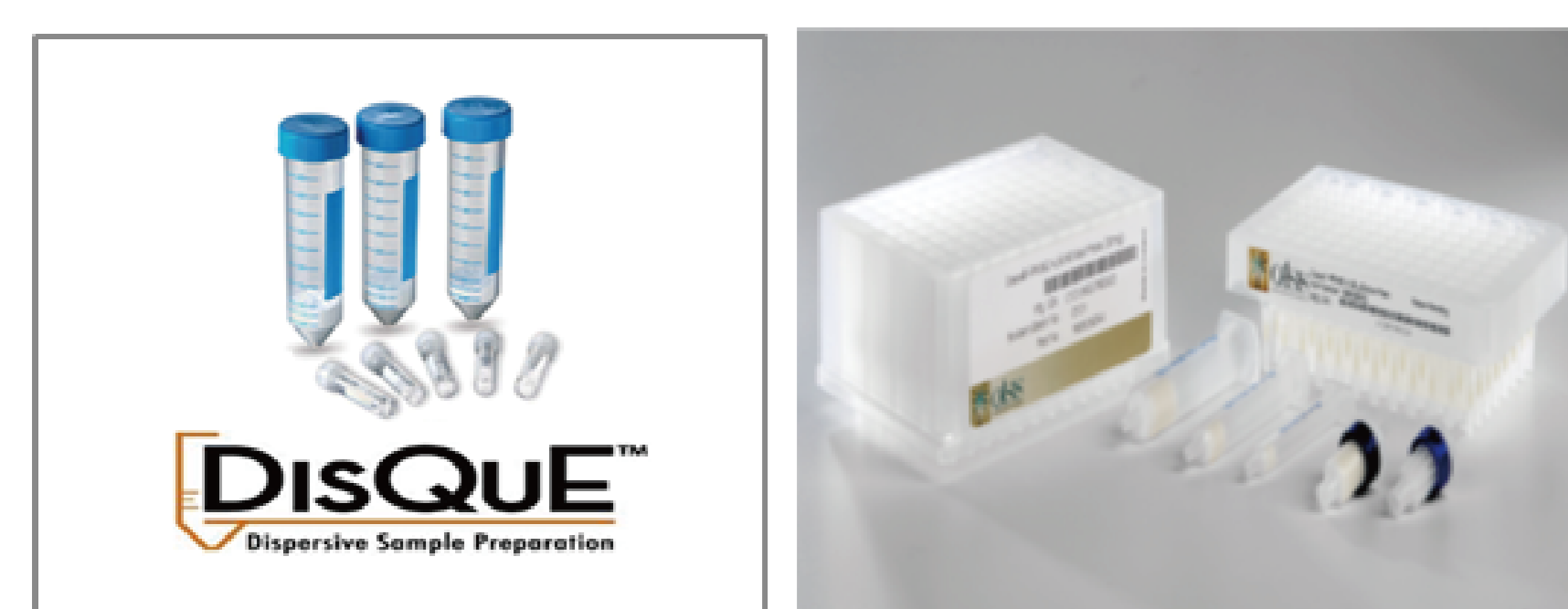
近些年来, 气相色谱-串联质谱联用(GC-MS/MS)技术由于其具有更高的选择性、极强的抗干扰能力、高灵敏度、高通量和准确定量的特点, 正在迅速地成为蔬菜、水果等农产品中多农药残留检测的理想技术^[3]。

时至今日, 首个使用GC-MS/MS检测农药残留的国家标准—《GB 23200.113-2018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-质谱联用法解决方案》即将发布, 新“国标”首次采用了两种高效的方法: QuEChERS前处理法和GC-MS/MS分析法。

本文使用Waters公司最新推出的Xevo TQ-GC三重四极杆气相质谱仪检测, QuEChERS提取, Oasis PRiME HLB净化样品, 对新国标进行了完整的方法验证。方法验证流程遵循SANTE/11813/2017指导文件进行。

实验方法

样品处理方法



称取蔬菜水果样品10g(添加标准品 10ng/g)+10mL乙腈+DisQuE 提取盐包+强力振摇

5000rcf下离心5 min, 5 mL上清液通过PRiME HLB净化

取2mL氮吹至近干, 1mL乙酸乙酯复溶, 过0.2 μm微孔滤膜, 上GC-MSMS测试

气相条件

色谱柱: Rtx-1701; 30 m×0.25 mm×0.25 μm
 色谱柱温度: 80 °C保持1.1 min, 然后以40°C/min程序升温至120 C, 再以5 °C/min升温至240 °C, 再以12 °C/min升温至295 °C, 保持8 min;
 载气: 氦气; 流速1.0 mL/min;
 进样方式: 不分流进样;



MS条件

质谱仪: Waters Xevo TQ-GC
 数据管理系统: MassLynx® v4.2
 电子轰击源: 70eV;

结果与讨论

样品净化

Oasis PRiME HLB具有超强的色素吸附能力。



图1. Oasis PRiME HLB与QuEChERS净化盐包对色素吸附对比。

QuanPedia数据库

使用QuanPedia数据库, 只需三次点击, 即可自动生成208种农药的检测方法。

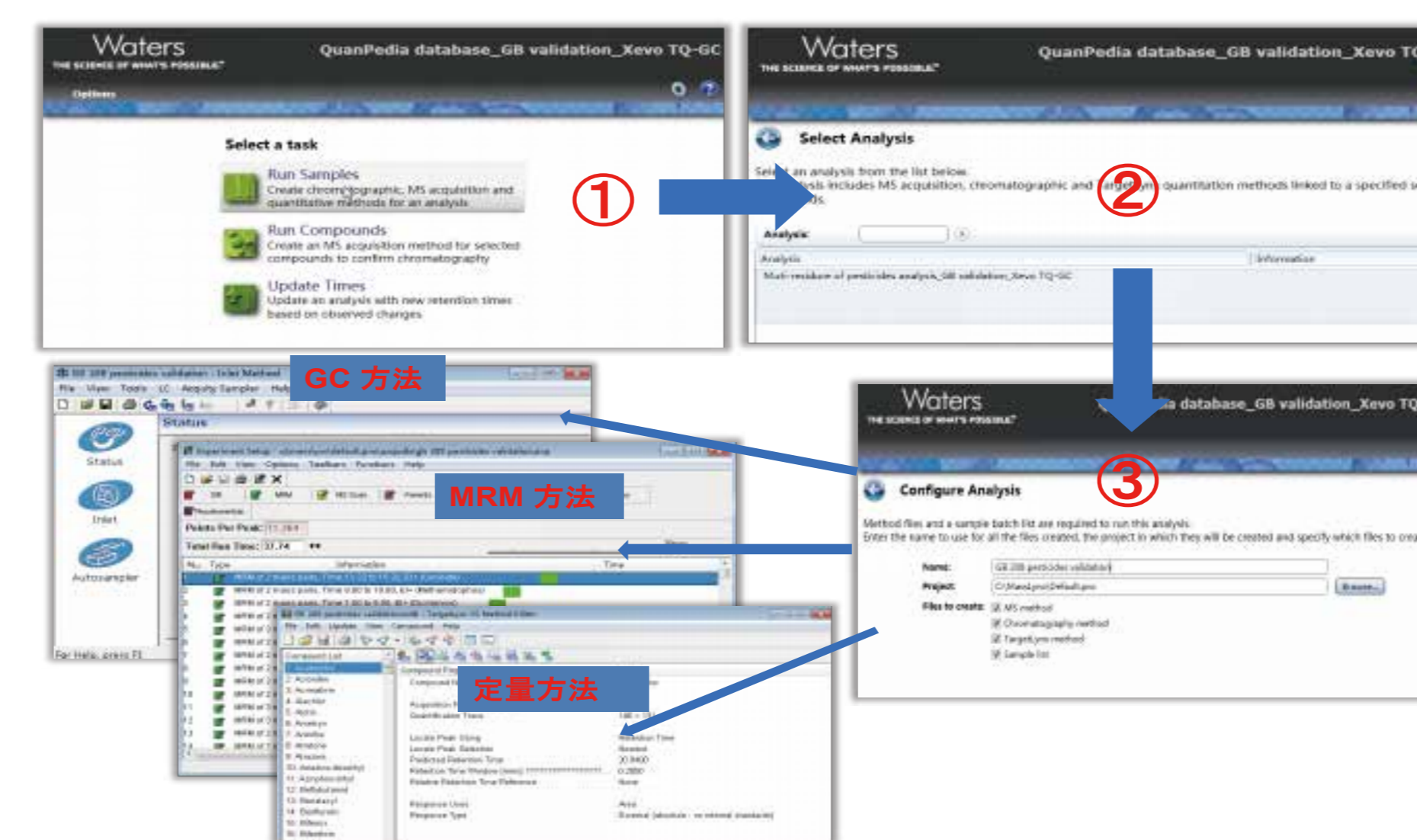


图2. 使用QuanPedia数据库, 通过三次点击即可获得进样所需气相、质谱及定量方法。

回收率和重现性

对三种植物源性样品(黄瓜、大米、葡萄)进行添加回收实验。三个不同的添加水平, 每个添加水平做五个平行, 平均回收率分布(%)及RSD(%)统计结果见图三, 图四。

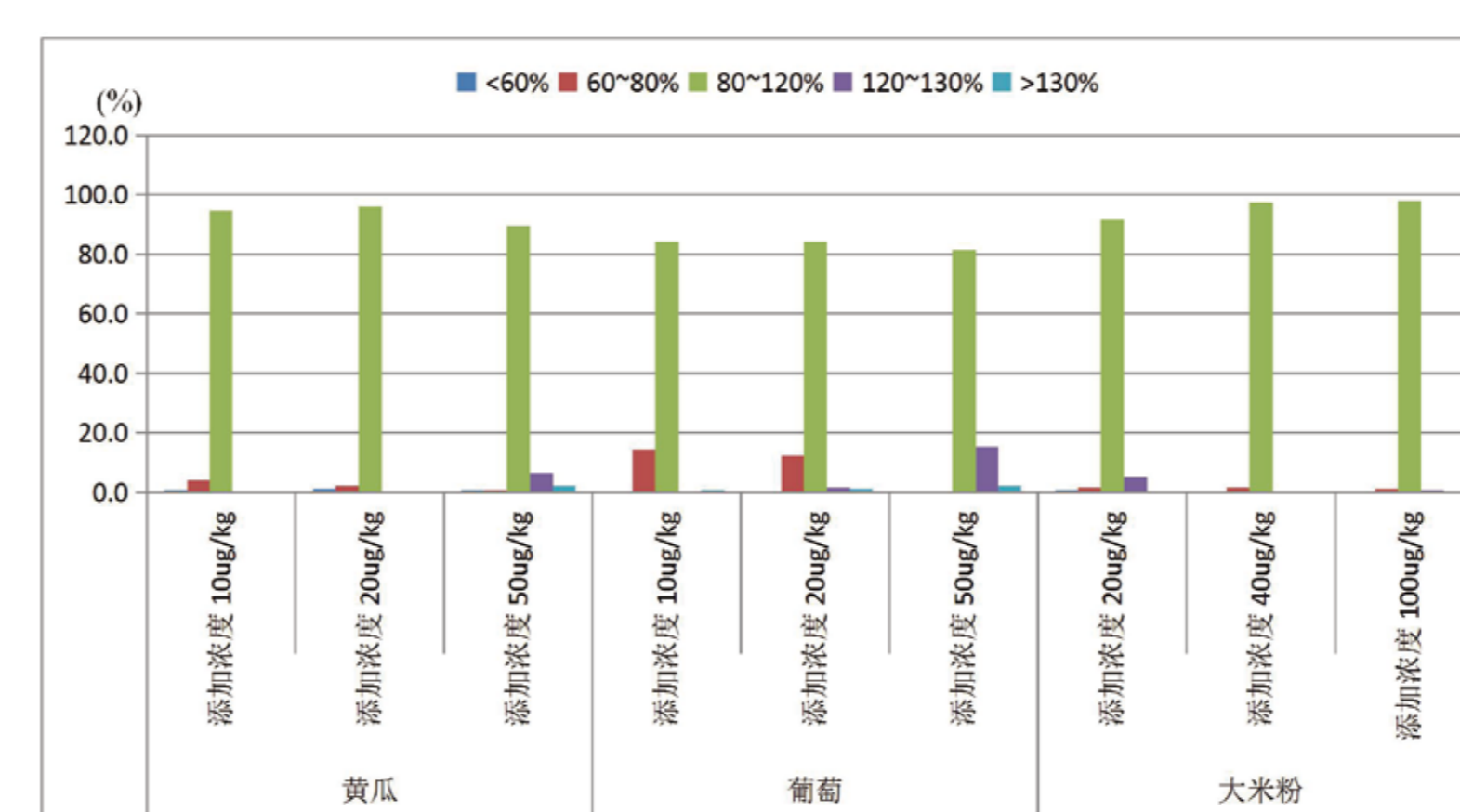


图3. 不同基质中, 不同添加浓度下208种农药回收率分布范围。

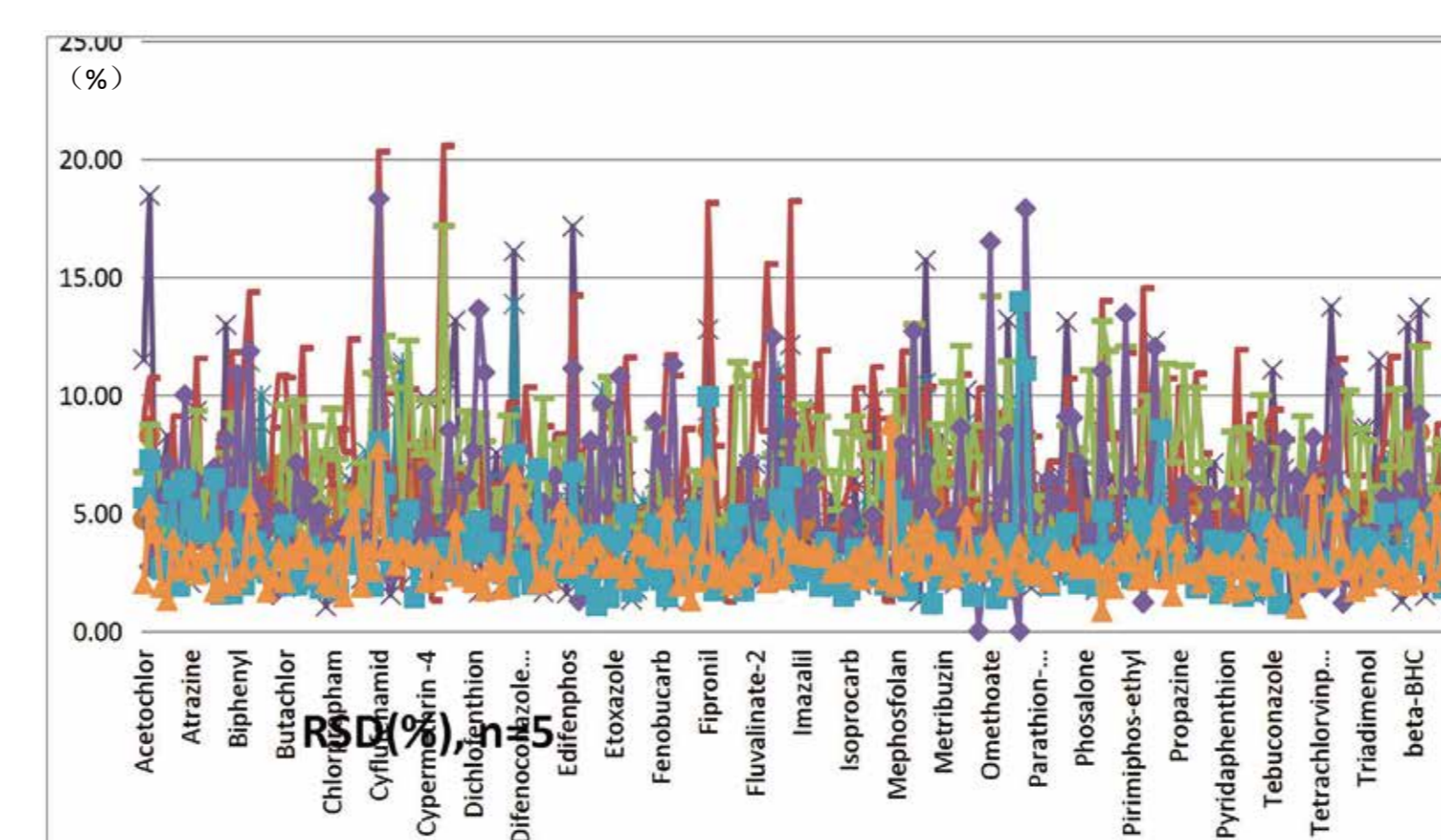


图4. 不同基质中, 不同添加浓度下208种农药RSD(%)分布范围。

定性及定量

使用内标法定量; 基质配置标准曲线, 在5 μg/L - 200 μg/L范围之间具有良好的线性关系, 相关系数R² > 0.99。

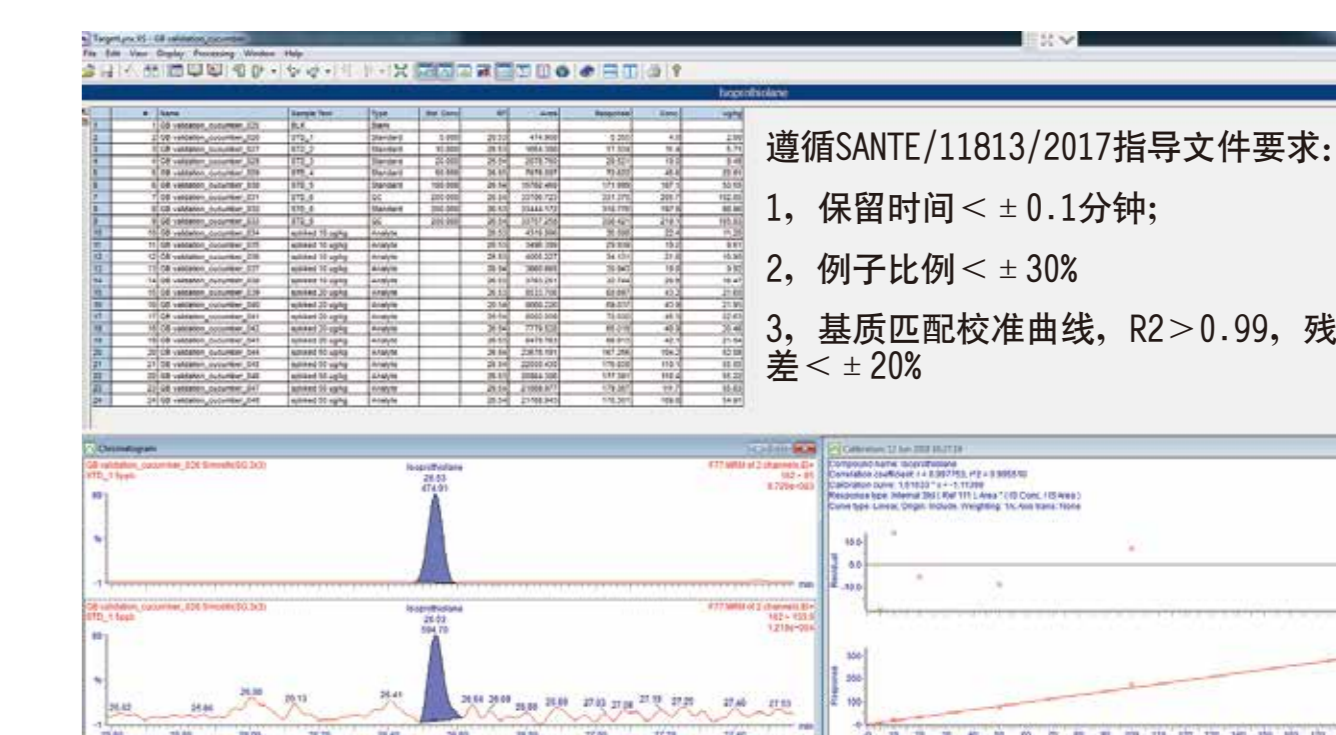


图5. 定性定量结果。

结论

- 本文使用Waters GC-MS/MS多农残解决方案, 遵循SANTE/11813/2017指导文件, 对“植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定”成功进行了方法验证。
- 本研究中, 在黄瓜、大米粉和葡萄基质中, 低、中、高三个不同添加浓度下, 90%以上的农药回收率在80 - 130%之间; 每个样品重复添加5次, 重现性 < 20%。
- Xevo TQ-GC 专门针对实验室日常检测需求设计, 具有通量高, 耐受性好, 维护简单, 操作方便等特点。
- 样品处理结合QuEChERS提取和Oasis PRiME HLB通过式净化, 相较于传统的SPE或QuEChERS方法, 更加方便、简洁, 容易实现高通量。

致谢: 本文得到沃特世公司员工Simon Hird、张婷婷、王志英、蔡麒的协助。

参考文献

- [1] Lehotay S J. J AOAC Int, 2007, 90(2) : 485
- [2] Nguyen T D, Yu J E, Lee D M, et al. Food Chem, 2008, 110(1) : 207
- [3] MA Z L, ZHAO W, LI L Y, ZHENG S N, LIU S, et al. Chinese Journal of Chromatography (马智玲, 赵文, 李凌云, 郑姝宁, 刘肃,等.色谱), 2013, 31(3): 228-239