

使用支持低能量 EI 离子源的新型高分辨率 GC/Q-TOF 筛查食品基质中的农药及其他污染物

应用简报

作者

Kai Chen 和 Jennifer Sanderson
安捷伦科技有限公司
Santa Clara, CA, USA

前言

对食品中污染物的筛查需求不断增长，这时需要一种高效灵敏的技术^[1]。高分辨率 GC/Q-TOF 成为了满足这一目标的技术，用于适合气相色谱分析的化合物。相同的全谱精确质量数据有助于对样品中的化合物进行可靠的鉴定，其定量分析能力也满足严格的最大残留限量 (MRL) 要求。低能量电子轰击 (EI) 离子源的加入增强了在 EI 质谱图中保留或确认分子离子的可能性，有助于研究未知物。本文介绍了如何使用支持低能量 EI 的新型高分辨率 GC/Q-TOF 筛查食品基质中的农药及其他污染物。



Agilent Technologies

实验部分

样品前处理

使用 QuEChERS (EN) 试剂盒对均质化食品进行萃取。采用 EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管和除水盐包对鳄梨萃取物进行净化。通过用于色素基质的分散固相萃取包对西兰花萃取物进行净化，通过用于水果/蔬菜的分散固相萃取包对其他萃取物进行净化。为评估方法，将 140 多种农药的混合物加入有机基质中。对无机食品萃取物进行污染物筛查。

仪器分析

使用配置柱中反吹系统（图 2）的 Agilent 7250 GC/Q-TOF 系统（图 1）设置保留时间锁定方法，以进行数据采集。表 1 列出了操作参数。



图 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF 系统

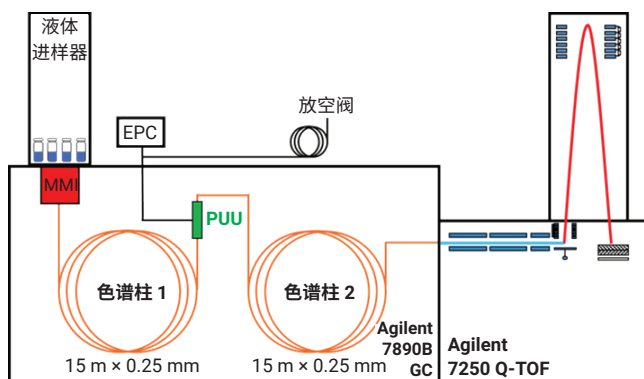


图 2. 柱中反吹系统

表 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF 操作条件

参数	值
色谱柱 (各两根)	Agilent HP-5 MS UI, 15 m × 0.25 mm, 0.25 μm (膜厚)
进样口	MMI, 4 mm UI 单细径衬管, 带玻璃毛
进样	2 μL, 冷柱头不分流
载气	氮气
进样口流速 (色谱柱 1)	约 1 mL/min (甲基毒死蜱锁定在 9.143 min 处)
PUU 流速 (色谱柱 2)	色谱柱 1 流速 + 0.2 mL/min
柱温箱升温程序	60 °C 保持 1 min 以 40 °C/min 升至 170 °C, 保持 0 min 以 10 °C/min 升至 310 °C, 保持 3 min
反吹条件	5 min (后运行) 310 °C (柱温箱) 50 psi (辅助 EPC) 2 psi (进样口)
传输线温度	280 °C
离子源	EI, 70 eV、15 eV
离子源温度	280 °C (70 eV) 250 °C (15 eV)
四极杆温度	180 °C
谱图采集	45–650 m/z 5 质谱图/秒 (70 eV)

数据分析

采用 Agilent MassHunter 数据分析软件 B.08.00 (包含 SureMass) 进行数据处理。

农药的靶向筛查 (综合定量与定性工作流程) 基于商用 GC/Q-TOF 农药谱库^[2], 该谱库中包含 850 多种化合物的质谱图和保留时间。

其他污染物的非靶向筛查依赖于 NIST GC/MS 谱库。

结果与讨论

食品基质和农药

图 3 示出本研究 TIC 所反映出的食品基质复杂性的差异。方法评估中加入的农药代表有机氯、有机磷、氨基甲酸酯、三唑类、拟除虫菊酯等。

方法重现性

图 4 和 5 示出所有鉴定出的化合物 (加标浓度 10 ng/mL) 的保留时间和响应的重现性 (重复测定六次)。

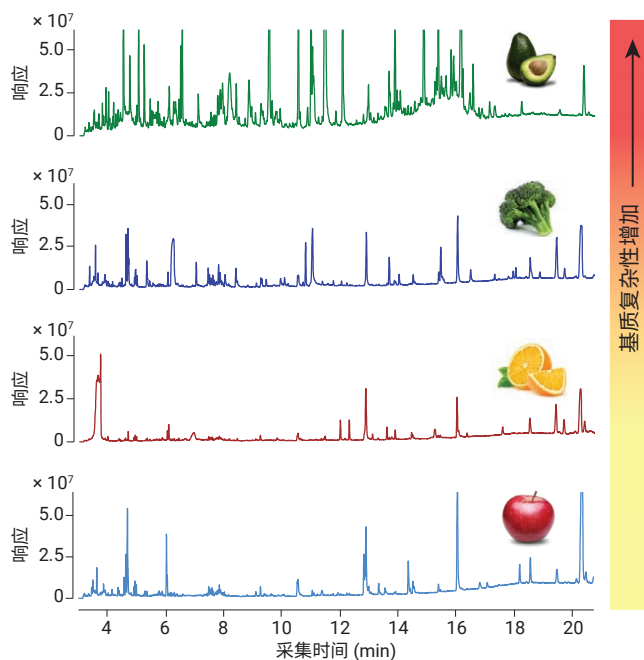


图 3. 加入 10 ng/mL 各种农药的有机食品基质的总离子流色谱图

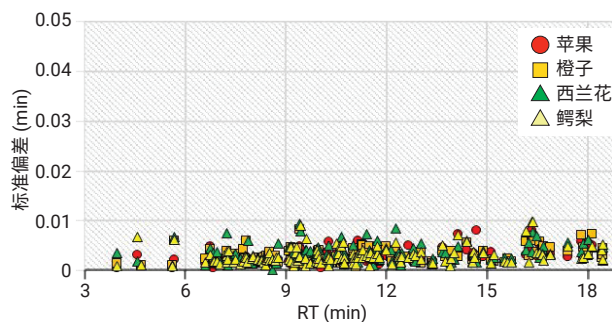


图 4. 保留时间重复性 ($SD \leq 0.01$ min)

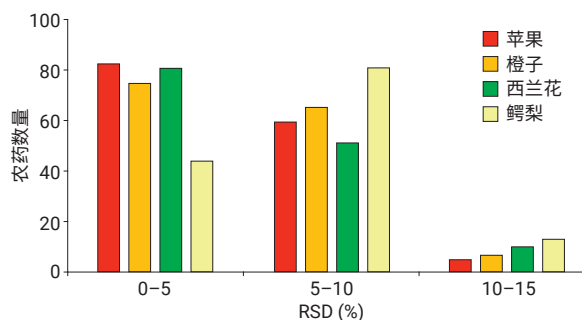


图 5. 食品基质中农药响应的 RSD%

基质匹配校准

借助用于定量分析的 SureMass 得到的鳄梨中多浓度基质匹配校准（每种浓度重复测定三次）的结果表明，85% 以上的目标农药获得了线性校准曲线，5–500 ng/mL 范围内的 $R^2 \geq 0.99$ 。剩余农药中的大部分在相同浓度范围内获得了不低于 0.985 的 R^2 。图 6 显示了各类农药的示例。

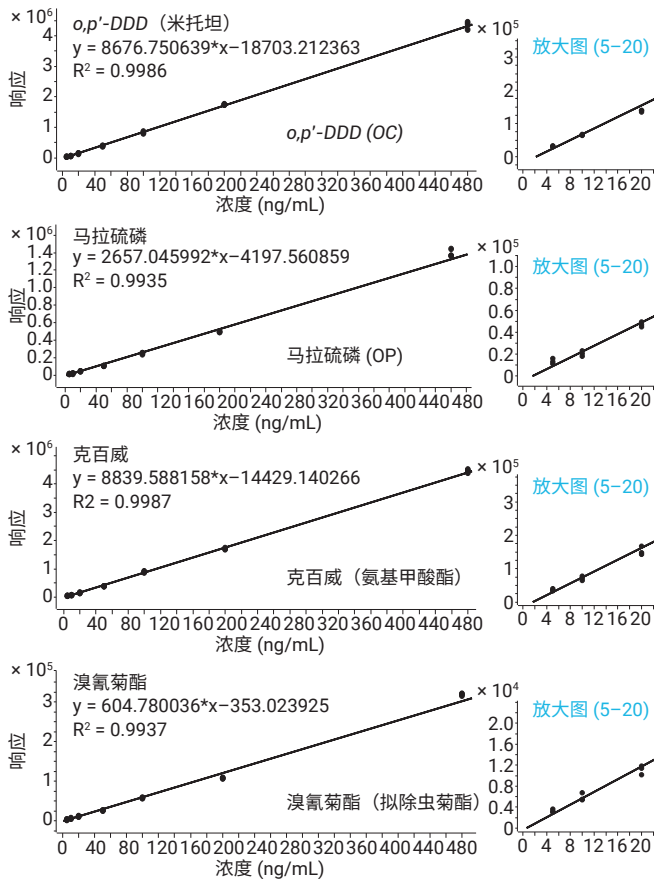


图 6. 5–500 ng/mL 范围内的校准曲线

质量准确度

图 7 显示出示例性农药在宽浓度范围内的质量准确度。在加标浓度为 10 ng/mL 的情况下，每种食品中检出的所有农药的质量准确度测定值均 ≤ 5 ppm。

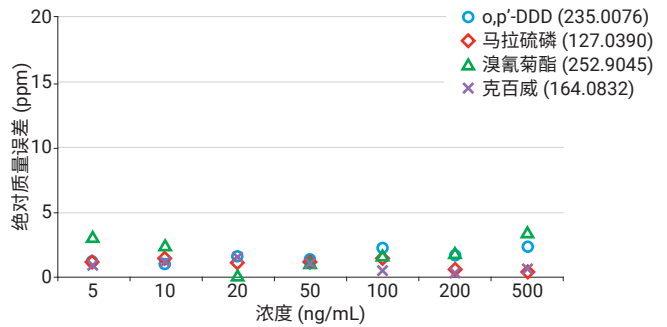


图 7. 鳄梨基质中 5–500 ng/mL 示例性农药的质量准确度

靶向筛查（定量与定性结合）

无机食品中农药的靶向筛查采用精确质量农药谱库（表 2）。

表 2. 无机食品的靶向筛查结果

基质	鉴定出的农药*	含量 (ppb)
苹果	啶酰菌胺	仅定性
	咯菌腈	仅定性
	唑菌胺酯	仅定性
	啉霉胺	仅定性
	TBZ/噻菌灵	仅定性
橙子	甲萘威	6.5
	丙环唑 (I 和 II)	仅定性
	啉霉胺	仅定性
	TBZ/噻菌灵	仅定性
西兰花	(1R)-顺式氯菊酯	30.7
	(1R)-反式氯菊酯	30.6
	啉菌酯	878 (> 500)
	啶酰菌胺	仅定性
	烯酰吗啉 (E)	535 (> 500)
	咯菌腈	仅定性
	五氯苯甲腈	仅定性
	唑菌胺酯	仅定性
	TBP/磷酸三丁酯	仅定性
	λ-氯氟氰菊酯	43.0

* 鉴定标准（碎片离子查找）：质量误差 < 5 ppm
 （不少于两个离子），RT ≤ 0.1 min，S/N ≥ 3。
 仅定性 = 仅定性筛查；无校准标样可用

非靶向筛查

通过在 SureMass 峰检测后进行 NIST 谱库匹配，对其他污染物进行非靶向筛查。低能量 EI 谱图有助于确认分子离子（图 8）。

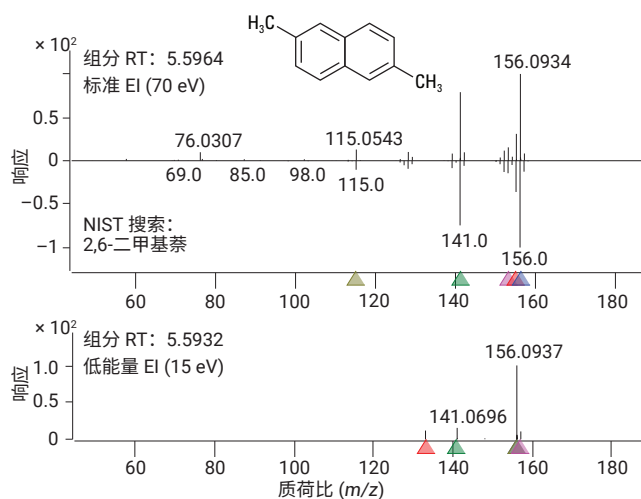


图 8. 无机西兰花萃取物的非靶向筛查结果示例

结论

- Agilent 7250 GC/Q-TOF 可成功应用于各种食品基质中农药的筛查
- 稳定的 RT、可重现的响应和良好的质量准确度提高了结果的可靠性
- 基质匹配校准获得了较宽的线性响应范围
- 低能量 EI 有利于非靶向筛查

参考文献

1. N. Belmonte-Valles, et al. "Analysis of pesticides residues in fruits and vegetables using gas chromatography-high resolution time of flight mass spectrometry" *Anal. Methods* **7**, 2162-2171 (2015)
2. K. Chen, S. Nieto, J. Stevens, 使用 GC/Q-TOF MS 监测食品中的农药, 安捷伦科技公司应用简报, 5991-7691CHCN (2016)

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

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

DE.2675578704

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、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，2020

2020年9月16日，中国出版

5991-8170ZHCHN



Agilent Technologies