

利用 GC/MS/MS 与超高惰性不分流玻璃砂芯衬管对食品基质进行多残留农药分析

作者

Angela Smith Henry 博士
安捷伦科技有限公司

摘要

食品基质中的农药可能对进样口条件（包括衬管中的屏障类型，无论是玻璃毛、浅凹坑还是烧结砂芯）非常敏感。利用气相色谱/串联四极杆质谱 (GC/MS/MS) 多残留农药分析方法评估安捷伦超高惰性不分流烧结玻璃砂芯衬管的有效性。结果证明，使用砂芯衬管使 22 种农药在 1–500 ng/mL 的范围内实现了线性校准。在第一组基质进样时，砂芯衬管还获得了与常用的玻璃毛衬管相媲美的响应和峰形，但在 70 次基质进样后，砂芯衬管保持了更高的峰响应。

前言

农药对气相色谱-串联质谱 (GC/MS/MS) 系统中的活性位点很敏感，因此使用惰性流路至关重要；但是，某些食品基质会改变流路的惰性。之前的研究表明，基质匹配校准标样和带有屏障（例如玻璃毛）的衬管可延长色谱柱使用寿命和分析寿命^[1,2]。填充有玻璃毛的进样口衬管通常用于提供挥发位点，并用作收集非挥发性基质化合物的屏障。但是，玻璃毛也会引入活性位点，因为其不规则的表面可能没有完全去活，或者可能在玻璃毛的断裂点形成新的活性位点。

玻璃毛的一种替代品是烧结玻璃砂芯衬管，这种衬管也提供了屏障和挥发位点，且不存在玻璃毛断裂或在衬管内移动的风险。不分流衬管在单锥衬管的底部（类似于不分流玻璃毛衬管中玻璃毛的位置）具有砂芯。使用一组浓度范围为 1–500 ng/mL 的 22 种农药的基质匹配校准标样，对烧结砂芯衬管进行测试。为考察每根衬管的进样重复性和一组衬管之间的重现性，利用含有低浓度 (10 ng/mL) 农药的食品基质进行 GC/MS/MS 分析，对不分流砂芯衬管和两种不分流玻璃毛衬管进行测试。对烧结砂芯衬管与玻璃毛衬管进行比较，以确定它们在农药分析中的有效性以及衬管性能的相似性或差异性，因为玻璃毛衬管常用于农药分析。

实验部分

选择七种食品基质进行分析：草莓、李子、洋葱、柿子椒、橙子、牛油果和菠菜。按照 QuEChERS 方法萃取各种基质，并采用适合基质的分散 SPE 技术进行基质净化。所有七种基质遵循相同的 QuEChERS 萃取方案：

1. 将 15 克均质化食品加入 50 mL 离心管中
2. 加入两粒陶瓷均质子和 15 mL 水，对样品进行涡旋混合
3. 然后用 15 mL 酸化乙腈（含 1% 乙酸的乙腈）对样品进行萃取，并涡旋混合 2–5 分钟
4. 将 QuEChERS 萃取盐（部件号 5982-7555）加入每个样品中，并将样品机械振荡 5 分钟，然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟
5. 然后将每个乙腈萃取液样品（顶层）转移至适当的 dSPE 净化管中

对于牛油果

将约 10 mL 牛油果提取物从离心管中移至新管中，并加入 2 mL 水。将混合物摇匀。使用两个 Captiva EMR-Lipid 6 mL 小柱（部件号 5190-1004），将提取物/水混合物移入每个小柱中，使其在约 20 分

钟内穿过小柱滴出，进入收集管。在大部分提取物通过小柱后，利用多管真空装置使少量剩余液体通过小柱进入收集管中。将收集管中的液体倒入 15 mL 离心瓶中，加入 Bond Elut EMR-Lipid 除脂萃取盐包（部件号 5982-0102），并在 5000 rpm 下将内容物离心 5 分钟。然后将最终的牛油果提取物转移至储存瓶中。

对于所有其他基质

将 8 mL 乙腈/食品提取物加入用于一般水果和蔬菜的 QuEChERS dSPE（部件号 5982-5058）中，涡旋混合 2 分钟，然后在 5000 rpm 下离心 5 分钟。将各种最终食品提取物转移至单独的储存瓶中。

农药标样

购得 22 种农药（浓度为 10 ppm）的定制混标。用丙酮将 10 ppm 标样稀释至 1、2、5、10、20、50、100、200 和 500 ng/mL，制得一组九个校准浓度的标样。将六种氘代 PAH 的混合物作为内标 (ISTD) 加入各种校准混标中，其中各自浓度均为 40 ng/mL。将磷酸三苯酯 (TPP) 作为替代物以 200 ng/mL 的浓度加入各种混合物中。表 1 按洗脱顺序列出了农药化合物，并在表格底部列出了内标和替代物。

表 1. 按保留时间顺序列出农药化合物名称。
内标和替代物在末尾列出，并未按其保留时间顺序

	化合物名称
1	虫螨畏
2	氧化乐果
3	乙丁烯氟灵
4	治螟磷
5	内吸磷-S
6	西玛津
7	γ-林丹 (γ-BHC)
8	甲基毒死蜱
9	杀螟硫磷
10	艾氏剂
11	二甲戊乐灵
12	灭菌丹
13	乙噻酚磺酸酯
14	狄氏剂
15	三唑磷
16	异菌脲
17	EPN
18	伏杀磷
19	灭蚊灵
20	蝇毒磷
21	啮菌胺酯
22	溴氰菊酯
内标	1,4-二氯苯-d ₄
内标	萘-d ₈
内标	萘-d ₁₀
内标	菲-d ₁₀
内标	蒽-d ₁₂
内标	花-d ₁₂
替代物	磷酸三苯酯

方法参数

Agilent 7890B 气相色谱系统采用柱中反吹设置，其中两根 15 m 长的 DB-5ms UI 色谱柱通过吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 连接。将色谱柱 2 的流速设置为比色谱柱 1 的流速高 0.2 mL/min，同时在电子压力控制 (EPC) 模块和 PUU 之间设有排气管以防止逆流至 EPC 模块。表 2 总结了本研究中所用的 GC/MS/MS 仪器和消

耗品。GC/MS/MS 方法参数（表 3）经过优化，得到运行时间为 25 分钟的方法。Agilent 7000D MS/MS 在动态 MRM (dMRM) 模式下运行。采集方法针对各种基质量身制定，并对每种农药采用基质匹配的离子对。使用 Agilent 7693B 自动液体进样器进行夹层进样，以缩短样品前处理时间。

仪器

表 2. GC 和 MSD 仪器与消耗品

参数	值
GC	Agilent 7890 气相色谱系统
MS/MS	配备 InertPlus EI 离子源的 Agilent 7000D MS/MS
自动进样器	Agilent 7693B 自动液体进样器，配备样品盘
进样针	安捷伦蓝色系列 10 µL PTFE 头推杆锥形进样针 (G4513-80203)
色谱柱	两根 Agilent DB-5ms 超高惰性柱，15 m × 0.25 mm, 0.25 µm（部件号 122-5512UI）
进样口隔垫	安捷伦高级隔垫，绿色，不粘连，11 mm（部件号 5183-4759，50/包）
样品瓶	Agilent A-Line 认证棕色样品瓶（螺口盖），100/包（部件号 5190-9590）
样品瓶内插管	安捷伦去活样品瓶内插管，100/包（部件号 5181-8872）
样品瓶螺口盖	安捷伦螺口盖，PTFE/硅橡胶/PTFE 隔垫，瓶盖尺寸：12 mm，500/包（部件号 5185-5862）

仪器条件

表 3. GC 和 MSD 仪器条件

参数	值
进样类型	双层夹层
进样量	1 µL 标样和 1 µL 基质
进样口	分流/不分流 280 °C； 0.5 分钟时吹扫流速为 30 mL/min； 切换为隔垫吹扫 3 mL/min
载气和流速	氮气，1.20 mL/min（色谱柱 1）； 1.4 mL/min（色谱柱 2），恒流
传输线温度	280 °C
柱温程序	60 °C（1 分钟） 以 40 °C/min 升至 170 °C 以 10 °C/min 升至 310 °C（3 分钟）
反吹/后运行设置	5 分钟，310 °C 和 48 psi（中点压力）下
离子源温度	250 °C
四极杆温度	150 °C
采集	dMRM
增益因子	10
MS 分辨率设置	宽
溶剂延迟	2 min

夹层进样

利用夹层进样减少混合农药标样、内标、替代物（磷酸三苯酯）和基质所需的样品前处理时间^[3]。在 Agilent MassHunter 数据采集软件（ALS 选项卡）中选择双层进样。将内标和替代物以前文所述的浓度加入每个校准标样小瓶中。在采用双层夹层进样的 70 次运行基质研究中，L1 是吸入进样针中的第二种液体和进样至衬管中的第一种液体。该液体为特定进样的基质；例如，第一次运行使用柿子椒。L2 是吸入进样针中的第一种液体，为 10 ng/mL 农药标样（包含 ISTD 和替代物）。将 L1 吸入进样针后，在两个液位之间保持 0.2 µL 的气隙，以免任何液体在进样前漏出进样针。双层夹层进样首先进样基质，然后进样标样，使基质能够覆盖衬管中的任何活性位点。

衬管

考察了三种衬管形式。对带有砂芯的安捷伦超高惰性不分流单锥衬管、底部带有约 5 mm 玻璃毛的不分流单锥衬管（玻璃毛 A）以及底部带有约 8 mm 玻璃毛的不分

流单锥衬管（玻璃毛 B）进行测试，比较砂芯衬管相比于玻璃毛衬管的有效性。

用含有和不含基质的农药标样对不分流砂芯衬管和不分流玻璃毛衬管进行测试。对基质与 10 ng/mL 农药标样进行夹层进样，以说明基质导致化合物响应增强还是减弱。每种基质和标样的十次进样以随机顺序完成，每个序列总共包含 70 次进样。

结果与讨论

本研究证明了不分流砂芯衬管在农药分析中的线性和色谱峰一致性。对于各种基质，对每个标样进行双层夹层进样获得了校准曲线。利用 100 ng/mL 标样检查校准结果并监测峰形。为监测峰形和回收率随时间的变化，对 10 ng/mL 标样与每种基质进行夹层进样，总共进行 70 次基质进样（每种基质 10 次，随机进样）。完成 70 次基质进样后，执行系统维护，更换进样口衬管和隔垫。利用 100 ng/mL 标样，通过跟踪其峰形来确定何时需要切割色谱柱。通常，在更换三次衬管之后将色谱柱切去 0.5 m。

校准曲线

为验证砂芯衬管用于农药分析的能力，利用所选基质与农药标样（1 ng/mL 和 500 ng/mL 之间的各浓度）的夹层进样生成基质匹配校准曲线。针对每种基质单独生成校准曲线，但不同浓度的标样按随机顺序进样至砂芯衬管。按照欧盟委员会的指导，使用 SANTE/11813/2017，可通过在浓度水平 ±20% 以内的平均响应因子、线性拟合或二次拟合来绘制校准曲线^[4]。对于基质中的大多数化合物，利用平均响应因子获得了相对标准偏差 (RSD) 在 ±20% 范围内的校准曲线。表 4 总结了使用平均响应因子绘制校准曲线的化合物的数量，以及每种基质中需要线性或二次拟合的化合物。即使化合物平均响应因子符合要求，由定量分析软件生成的线性拟合和校准曲线 (R²) 系数也可以用于对结果进行高水平审查。

表 4. 每种基质的校准曲线结果汇总，列出了使用平均响应因子绘制校准曲线的化合物以及需要线性拟合或二次拟合的化合物

	牛油果	柿子椒	洋葱	橙子	李子	菠菜	草莓
平均响应因子 (RF)	20 种化合物	18 种化合物	20 种化合物	20 种化合物	17 种化合物	18 种化合物	21 种化合物
线性拟合	内吸磷-S， 溴氰菊酯	氧化乐果， 内吸磷-S， 灭菌丹，溴氰菊酯	溴氰菊酯	溴氰菊酯， 灭菌丹	内吸磷-S， γ-林丹， 异菌脲	虫螨畏， 内吸磷-S， 灭菌丹，溴氰菊酯	
二次拟合			灭菌丹		灭菌丹， 溴氰菊酯		灭菌丹

表 5 总结了七种基质中一组选定的 12 种农药的相关系数 (R^2 值)，其中标有星号 (*) 的校准系数表示通过线性拟合实现校准的化合物，而标有十字的系数表示通过二次拟合实现校准的化合物。

在 22 种化合物和 7 种基质中， R^2 系数的范围为 0.9819–1.0。牛油果基质中的虫螨畏以及李子中的唑菌胺酯的 R^2 值均低于 0.990，但两者的平均响应因子均满足校准标准。柿子椒基质中的溴氰菊酯需要进行线性拟合， R^2 值为 0.9819。尽管该校准系数较低，但是与其他校准浓度较少的线性方程或二次拟合相比，该线性方程在 1–500 ng/mL 的校准范围内获得了最佳拟合结果。如表 4 中所示，除草莓外，各种基质中的溴氰菊酯都需要线性或二次拟合。除牛油果以外的所有基质中的灭菌丹也需要进行二次拟合和线性拟

合以通过校准，并且四种基质中的内吸磷-S 通过线性拟合实现了校准。所有这些化合物的分析都非常具有挑战性，对基质效应和流路中的活性位点都非常敏感。对表 4 中列出的洋葱、李子和草莓基质中的化合物使用二次拟合，得到的 R^2 值高于 0.992。多种化合物获得了高线性度 ($R^2 = 0.9999$ –1.0)；一般来讲，这些化合物可使用平均响应因子进行校准。柿子椒基质中具有高线性度的化合物数量最多，包括虫螨畏、西玛津、 γ -林丹和蝇毒磷。其他具有高线性度的化合物（和基质）包括牛油果中的甲基毒死蜱 ($R^2 = 1.0000$) 和伏杀磷 ($R^2 = 0.9999$)、橙子中的狄氏剂 ($R^2 = 0.9999$) 以及洋葱中的灭蚁灵 ($R^2 = 1.0000$)。各种不同基质中还存在多种 R^2 值高于 0.9990 的化合物。

对 R^2 系数一起取平均值，可以表明农药化合物与相应基质的相互作用一致程度以及流路的惰性情况。柿子椒和牛油果的平均 R^2 值最高，分别达到 0.9980 和 0.9975，这与表现出高 R^2 系数的化合物数量一致。洋葱的平均 R^2 值最低，为 0.9962，表明即使经过 QuEChERS 萃取和 dSPE 净化处理后，洋葱基质对于农药分析而言仍然比其他基质更具挑战性。橙子 (0.9974)、李子 (0.9964)、草莓 (0.9969) 和菠菜 (0.9972) 的平均 R^2 值均处于该范围内，其中李子的平均系数接近洋葱，表明这些农药的分析有些困难。总体而言，采用砂芯衬管时，这些校准曲线的系数都非常出色，并且需要线性或二次拟合化合物也较少。

回收率

为测试许多次随机基质进样和衬管间的回收率、重复性和重现性，完成一个包含 70 次运行的序列。以这种方式对六根砂芯衬管以及三根玻璃毛 A 和三根玻璃毛 B 衬管进行测试。由于对农药与基质进行夹层进样，因此使用包含 70 次运行的序列的数据来计算农药的回收率，对不同的衬管类型进行评估。用于获得 70 次运行数据集的样品为 10 ng/mL 农药标样，并且对于每种化合物和基质，使用校准曲线平均响应因子、线性拟合或二次拟合来计算回收率。图 1 示出一组选定基质中的 10 ng/mL 标样在六根衬管上进行 70 次进样所得到的平均回收率：牛油果（高油基质）、柿子椒、菠菜（高色素基质）和草莓。

表 5. 所有七种基质中 12 种选定农药的 R^2 值

化合物	R^2 校准系数						
	牛油果	柿子椒	洋葱	橙子	李子	菠菜	草莓
虫螨畏	0.9849	0.9999	0.9996	0.9993	0.9992	0.9957*	0.9995
氧化乐果	0.9985	0.9949*	0.9982	0.9996	0.9928	0.9911	0.9944
治螟磷	0.9990	0.9997	0.9994	0.9991	0.9967	0.9967	0.9995
西玛津	0.9984	0.9999	0.9992	0.9989	0.9972	0.9951	0.9973
杀螟硫磷	0.9994	0.9980	0.9962	0.9954	0.9987	0.9989	0.9994
艾氏剂	0.9958	0.9987	0.9992	0.9994	0.9987	0.9993	0.9998
狄氏剂	0.9991	0.9998	0.9996	0.9999	0.9975	0.9975	0.9995
异菌脲	0.9997	0.9996	0.9959	0.9985	0.9925*	0.9990	0.9994
EPN	0.9998	0.9960	0.9931	0.9934	0.9921	0.9975	0.9949
灭蚁灵	0.9967	0.9998	1.0	0.9994	0.9988	0.9996	0.9938
唑菌胺酯	0.9984	0.9996	0.9958	0.9981	0.9896	0.9992	0.9991
溴氰菊酯	0.9965*	0.9819*	0.9930*	0.9981*	0.9975 [†]	0.9942*	0.9907

* 化合物的相关系数需要线性拟合

[†] 化合物的相关系数需要二次拟合

某些分析物（如灭菌丹）在不同基质中的回收率差异很大，或回收率较低（如溴氰菊酯）；但是，七种基质中的大多数农药均获得了 70%–130% 的回收率。这七种基质中目标农药的平均回收率为 106%，并且七种基质之间的平均 RSD 为 10.9%。柿子椒、菠菜和草莓基质（分别如图 1B、1C 和 1D 所示）在砂芯衬管上表现出优异的回收率，菠菜基质中所有化

合物的回收率均在 70%–130% 之间，并且在柿子椒和草莓中分别只有一种化合物超出典型的回收率范围：在柿子椒中为乙啶酚磺酸酯，在草莓中为唑菌胺酯。结果证明，牛油果是一种农药回收率良好的基质（图 1A），其中只有三种化合物的回收率超出典型范围，西玛津的回收率结果高达 132%，而具有挑战性的灭菌丹和溴氰菊酯的回收率结果则比较低。与牛油

果类似，李子中的两种化合物（氧化乐果和灭菌丹）的回收率较低，而蝇毒磷的回收率结果则偏高。在橙子基质中，有四种化合物的回收率高于 130%，同时还有 18 种化合物以及替代物的回收率在 70%–130% 范围内。一般来讲，在洋葱基质中报告的总体回收率较高，大多数化合物的回收率在 70%–130% 范围内；但是，几种化合物的回收率超过了 130%。

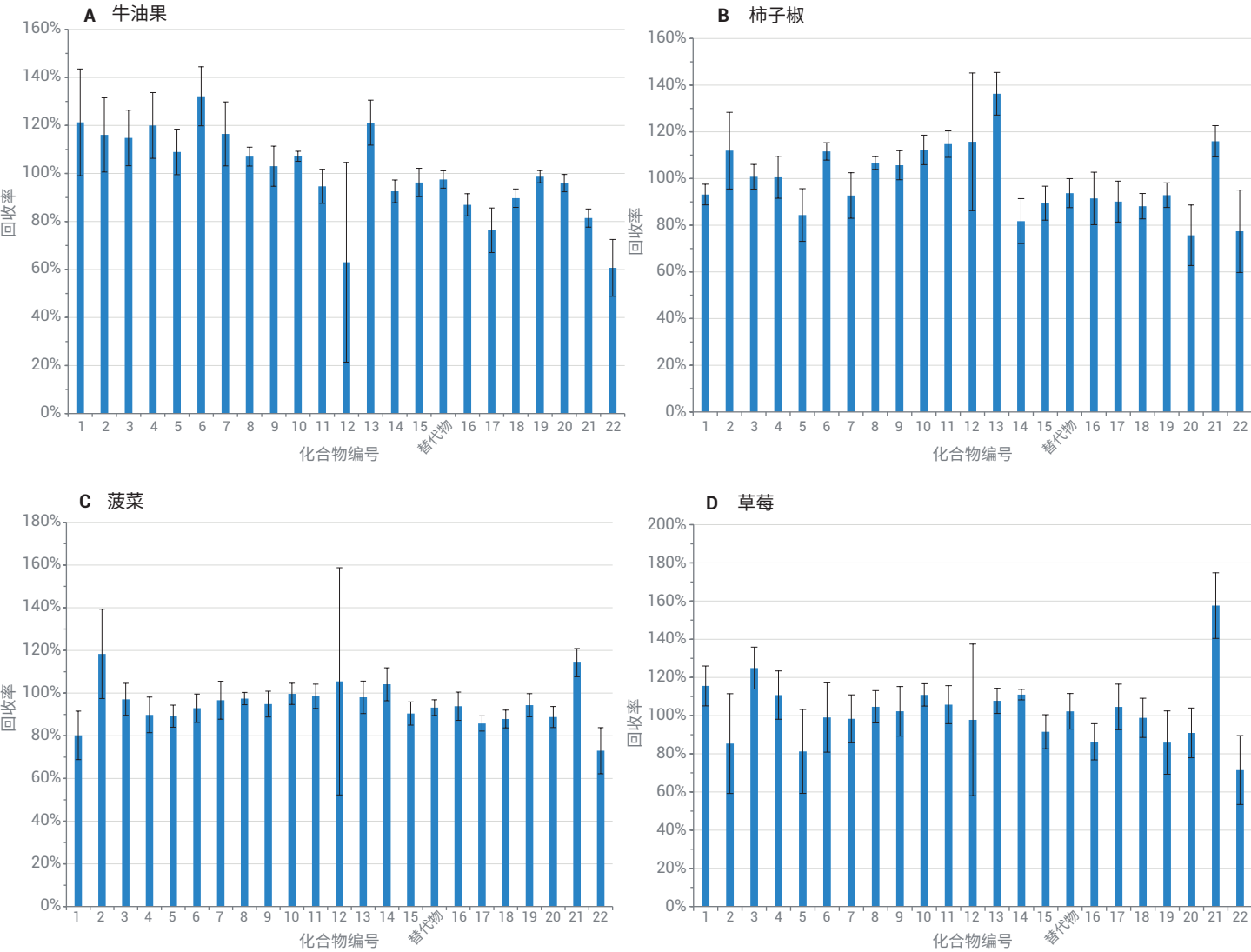


图 1. 由六根砂芯衬管的 70 次运行序列得到的 22 种农药和替代物的平均回收率：A) 牛油果，B) 柿子椒，C) 菠菜，D) 草莓基质。误差线表示相应基质中各种农药的回收率的标准偏差。表 1 显示了化合物编号

如此高的回收率可能是由于基质增强效应，为实现更准确的定量，可能需要采用标准加入法。

响应变化

使用含有和不含基质的农药标样对不分流砂芯衬管和两种形式的的分流玻璃毛衬管（玻璃毛 A 和玻璃毛 B）进行测试。对基质与 10 ng/mL 农药标样进行夹层进样，

以说明基质导致化合物响应增强还是减弱，尤其在衬管中可能发生基质积聚的情况下。预计在整个 70 次进样序列中，会观察到峰面积减小和峰形变差的信号变化，对于敏感化合物（例如氧化乐果、灭菌丹和唑菌胺酯）来说尤其如此。同时还跟踪了替代物和 ISTD 的峰面积，以考察整个样品中的各种农药是否受到类似的影响。图 2 和图 3 分别显示了牛油果和洋

葱基质中选定峰的示例，以及在各种基质从首次运行到末次运行过程中，峰面积和峰形变化的示例；附录（图 A2 和 A3）中提供了另外两种基质中其他选定的峰。每幅图中均包含所测试的衬管形式的叠加图，这些衬管如下所列：A) 砂芯衬管、B) 玻璃毛 A 衬管、C) 玻璃毛 B 衬管、D) 砂芯衬管、E) 玻璃毛 A 衬管和 F) 玻璃毛 B 衬管。

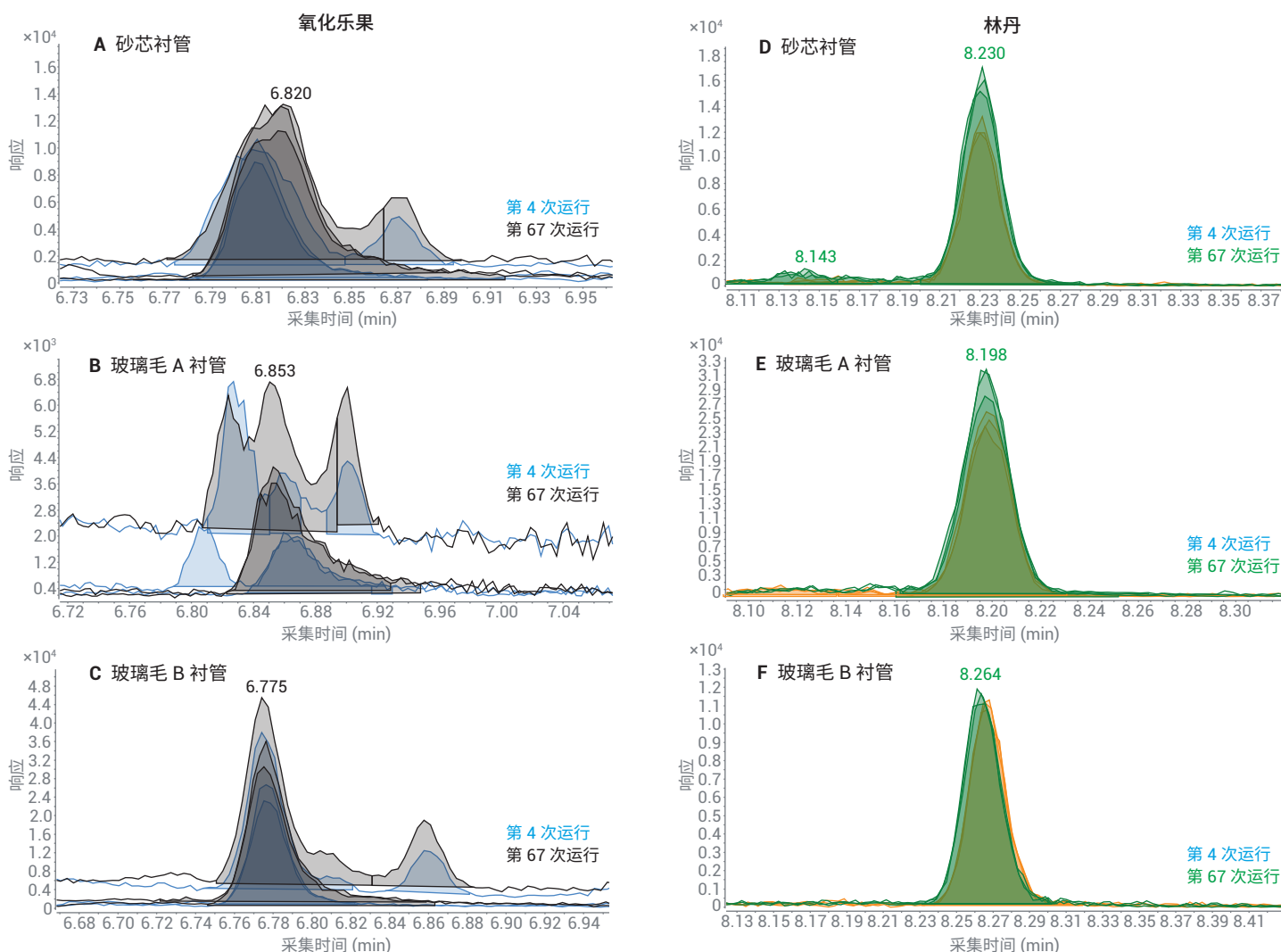


图 2. 在砂芯衬管 (A, D)、玻璃毛 A 衬管 (B, E) 和玻璃毛 B 衬管 (C, F) 上，所选化合物在首次（第 4 次运行）和末次（第 67 次运行）牛油果基质运行中得到的 MRM 离子对的提取离子色谱图叠加结果。对 10 ng/mL 的农药与牛油果基质进行夹层进样

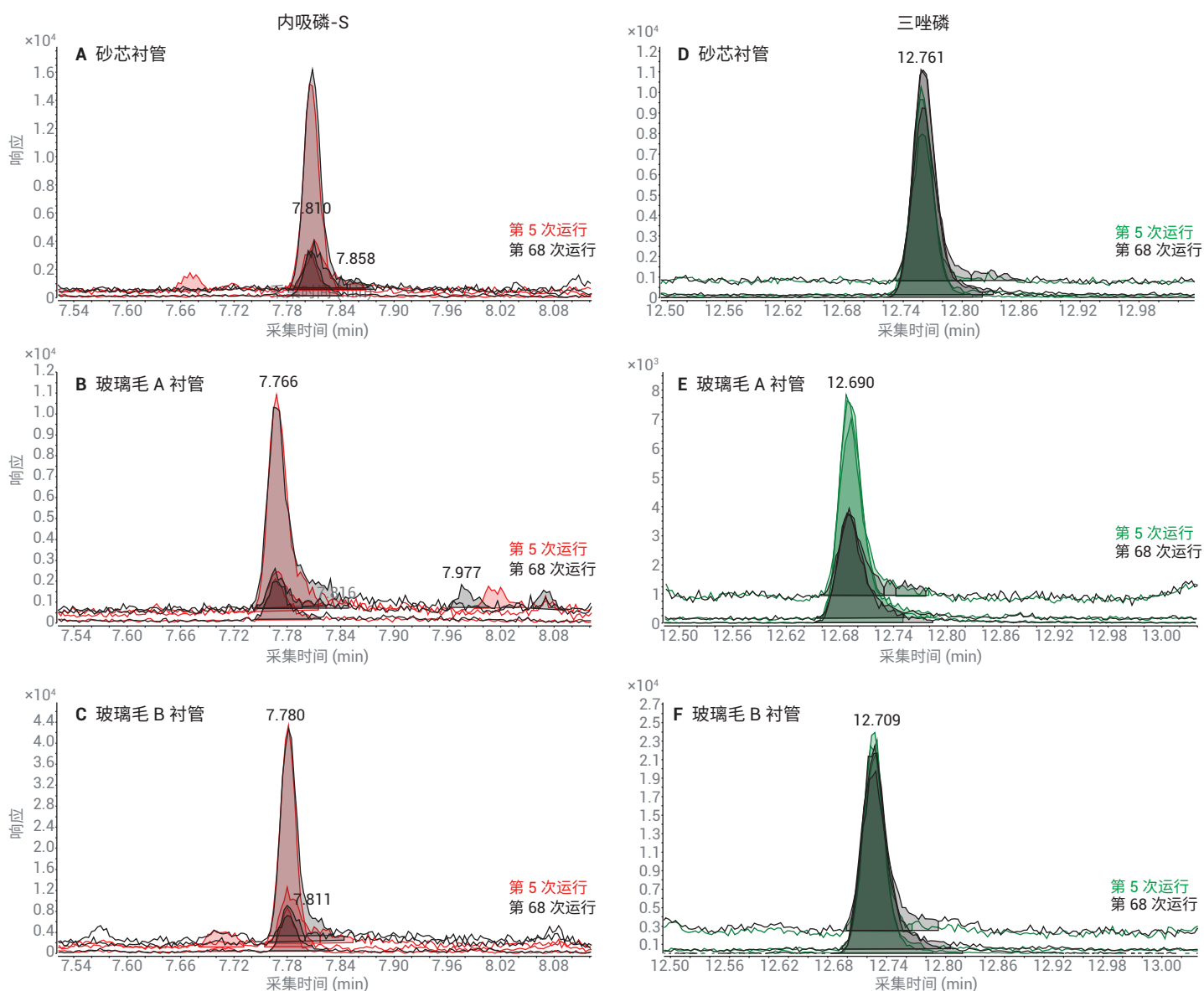


图 3. 在砂芯衬管 (A, D)、玻璃毛 A 衬管 (B, E) 和玻璃毛 B 衬管 (C, F) 上, 所选化合物在首次 (第 5 次运行) 和末次 (第 68 次运行) 洋葱基质运行中得到的 MRM 离子对的提取离子色谱图叠加结果。对 10 ng/mL 的农药与洋葱基质进行夹层进样

如预期一样, 随基质进样次数的增加, 氧化乐果或啉菌胺酯等较敏感化合物的峰形变差。例如, 至少对于砂芯衬管和玻璃毛 A 衬管 (图 2A 和 2B), 随基质进样次数的增加, 氧化乐果的拖尾现象增加, 而玻璃毛 B 衬管则保持了更接近高斯峰形的结果 (图 2C)。对于所有三种形式的衬管, 随基质进样次数的增加, 啉菌胺酯的峰拖尾均有所增加 (图 2D-F)。相比之下,

许多其他峰在整个进样过程中都保持高斯峰形, 例如牛油果中的林丹 (图 2D-F)、洋葱中的内吸磷-S (图 3A-C) 和草莓中的灭蚁灵 (图 A3)。

综合所有三种形式衬管的数据, 每种基质从首次运行到末次运行, 各基质中的许多化合物的峰面积都有所增加, 这与峰面积将随基质进样次数增加而减小的预期相反。对于每种基质和衬管形式而言, 峰面

积增加的化合物有所不同, 但是可以根据衬管形式确定趋势。对于所有三种衬管形式, 在五种基质中, 包括内标在内的一半以上的化合物的峰面积在每种基质首次运行到末次运行过程中有所增加或保持不变。在橙子和草莓基质中, 随基质进样次数的增加, 砂芯衬管和玻璃毛 B 衬管使一半以上化合物的峰面积有所增加, 而玻璃毛 A 衬管则导致一半以上化合物的峰

面积减小。图 3D–3F、图 A2 和图 A3 显示了衬管之间农药响应的这些差异的示例。采用砂芯衬管（图 3D）和玻璃毛 B 衬管（图 3F）时，洋葱中的三唑磷在整个 70 次进样序列中表现出相似的峰面积、峰高和峰形，而采用玻璃毛 A 衬管（图 3E）时，洋葱中的三唑磷的峰面积相比于首次运行显著减小。对活性位点很敏感的蝇毒磷的分析结果也突显了草莓基质中的峰响应差异。在图 A3-D 中，采用砂芯衬管时，蝇毒磷在第 3 次运行到第 66 次运行中保持相似的峰形，尽管其峰略有展宽且出现圆顶。相比之下，采用玻璃毛 A 和玻璃毛 B 衬管时，蝇毒磷的峰面积显著减小（图 A3-E 和 A3-F）且峰变宽。在柿子椒基质中，玻璃毛 A 和玻璃毛 B 也显示出衬管形式和峰变化的相似性，其中乙噻酚磺酸酯在整个 70 次运行中得到的峰面积和峰形不变（图 A2-B 和 A2-C），而采用砂芯衬管时，峰面积有所增加（图 A2-A），这与内标峰面积变化相匹配，并且在整个序列中保持相似的响应因子。

在所有基质中，使用玻璃毛 A 时峰面积减小的化合物数量最多（在 70 次进样序列中），而使用砂芯衬管时峰面积减小的化合物数量最少。在任何基质中，砂芯衬管仅使 1 至 3 种化合物的峰面积减小，而其他 19 至 21 种化合物在整个 70 次进样序列中保持相同的峰面积或峰面积有所增加。玻璃毛 B 衬管的结果通常介于这两种衬管形式之间，但有两种基质除外，它们在玻璃毛 B 上获得的结果与在砂芯衬管或玻璃毛 A 上获得的结果相当。对于牛油果基质，玻璃毛 B 和砂芯衬管都

仅有一种化合物的峰面积有所减小，而在柿子椒数据中，玻璃毛 A 和玻璃毛 B 衬管使三种化合物的峰面积减小。面积减小的总体趋势可能是屏障类型、尺寸以及（屏障）表面去活之间相互作用的结果。玻璃毛 A 衬管中的玻璃毛塞较短（长约 5 mm），而玻璃毛 B 衬管中的玻璃毛塞则比较长（约 8 mm）；这种尺寸差异可能提供了更大的表面积以扩散基质。使用砂芯衬管时峰面积减小的化合物数量最少，这表明与不规则的玻璃毛相比，玻璃砂芯的去活化更彻底。表面去活更彻底则活性位点也更少，能够获得更出色的回收率和峰响应。

内部衬管重复性

使用 70 次进样的数据考察六根砂芯衬管、三根玻璃毛 A 衬管和三根玻璃毛 B 衬管的衬管重复性，重复性可以显示出一组进样中每根衬管的内部一致性。选择浓度为 10 ng/mL 的标样作为衬管中活性位点的一种更具挑战性和敏感性的“探针”，因为较高的浓度可能会掩盖问题。对烧结砂芯衬管与玻璃毛衬管进行比较，以确定它们在农药分析中的有效性以及衬管性能的相似性或差异性，因为玻璃毛

衬管常用于农药分析。根据响应因子和 RSD% 值，计算了每种基质在 10 次进样中的内部衬管重复性。表 6 列出了一部分砂芯衬管和玻璃毛衬管的重复性数据，完整数据请参见表 A2（砂芯衬管）和表 A3（玻璃毛 A 和玻璃毛 B 衬管）。

对于所有六根砂芯衬管、三根玻璃毛 B 衬管，每种基质的内部衬管重复性均低于 20% RSD；对于玻璃毛 A 衬管，大多数基质的内部衬管重复性低于 20% RSD。对于洋葱基质、李子数据集和两个草莓数据集，玻璃毛 A 衬管表现出低于 25% 的 RSD%。在草莓基质数据集中，仅一根玻璃毛 A 衬管的 RSD 高于 30%，表明进样可能存在问题，因为在该衬管上测试的所有其他基质的 RSD 值均低于 25%。对于每种基质，所有六根砂芯衬管均表现出良好的重复性，RSD 在 16% 以内；此外，各种基质和衬管的 RSD% 范围在 8%–16% 之间，表明与砂芯衬管形式存在一致的去活、孔径和农药相互作用。总体而言，砂芯衬管和大多数玻璃毛衬管均具有优异的重复性，大多数 RSD% 值低于 15%，表明即使更多基质沉积到衬管中，也能实现良好的内部一致性。

表 6. 一部分砂芯衬管、玻璃毛 A 衬管和玻璃毛 B 衬管在对 10 ng/mL 农药和基质进行 10 次进样时得到的重复性（平均响应因子的 RSD%），在包含 70 次运行的基质匹配序列中随机进样

	平均响应因子的 RSD%（在 10 ng/mL 下重复测定 10 次）				
基质/衬管	砂芯 2	砂芯 4	砂芯 6	玻璃毛 A2	玻璃毛 B2
牛油果	7.23%	15.93%	8.57%	10.84%	5.95%
柿子椒	9.47%	13.73%	11.70%	11.34%	10.36%
洋葱	9.11%	11.09%	10.02%	17.38%	11.22%
橙子	8.94%	12.88%	11.35%	13.77%	8.24%
李子	9.50%	12.10%	12.08%	23.69%	10.03%
菠菜	8.47%	10.65%	9.68%	12.34%	6.12%
草莓	9.12%	11.80%	11.15%	21.70%	9.99%

衬管重现性

使用每种基质和每根衬管的所有响应因子的 RSD% 来评估衬管重现性，对同一类型的多根衬管之间的一致性进行测试。在确定各个衬管间的结果相似度时，为计算平均响应因子和 RSD%，将砂芯衬管的 60 个数据点（以及每种玻璃毛衬管的 30 个数据点）一起取平均值。较低的 RSD% 值表明去活以及农药与衬管的相互作用一致。较高的 RSD% 值则表明去活不一致或多次基质进样中农药相互作用不同。总体而言，所有 RSD% 值均低于 20%，表明不同衬管之间具有优异的重现性。砂芯衬管和玻璃毛 B 衬管得到的所有基质的 RSD% 均低于 15%，而采用玻璃毛 A 衬管得到的大部分基质的 RSD% 低于 15%。采用玻璃毛 A 衬管得到的洋葱、李子和草莓基质的 RSD% 高于 15%，但低于 20%。就重现性而言，很难确定某类衬管为最佳衬管。唯一的例外是玻璃毛 A 衬管和洋葱、李子以及草莓基质，因为此时的 RSD% 值高于使用砂芯衬管或玻璃毛 B 衬管获得的值。大多数 RSD% 值表明，在各种基质和三种衬管形式中，去活化和农药相互作用是一致的。

表 7. 六根砂芯衬管、三根玻璃毛 A 衬管和三根玻璃毛 B 衬管之间的重现性结果，以响应因子 (RF) 的 RSD% 来表示

基质	砂芯衬管： 响应因子 (RF) 的 RSD%	玻璃毛 A 衬管： RF 的 RSD%	玻璃毛 B 衬管： RF 的 RSD%
牛油果	7.00%	6.94%	9.35%
柿子椒	8.35%	8.86%	8.25%
洋葱	13.62%	15.98%	11.38%
橙子	8.59%	10.18%	7.97%
李子	9.34%	16.12%	9.68%
菠菜	7.40%	8.54%	12.44%
草莓	12.69%	17.24%	8.85%

结论

安捷伦超高惰性不分流砂芯衬管适用于通过 GC/MS/MS 检测食品中的农药。砂芯衬管使 22 种目标农药在 1–500 ng/mL 的浓度范围内成功实现了校准，平均校准系数 (R^2) 为 0.996。砂芯衬管提供了与不分流玻璃毛衬管类似的响应，但与玻璃毛衬管相比，在 70 次基质匹配进样过程中，随着基质进样次数的增加，砂芯衬管能够更好的保持峰面积。此外，获得了优异的重复性和重现性，所有砂芯衬管的 RSD% 值均低于 16%，玻璃毛 B 衬管的 RSD% 值低于 20%，表明去活效果以及农药与衬管的相互作用是一致的。

参考文献

1. Veeneman, R.; Stevens, J. 使用 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪和 Agilent 7000 系列质谱仪进行多残留农药分析, 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7216CHCN, **2016**
2. Zhao, L.; Meng, C. GC/MS/MS 法定量和重复性分析种植作物中的痕量农残, 安捷伦科技公司, 出版号 5990-9317CHCN, **2011**
3. Westland, J. Advantages of Reversed Sandwich Injection for Pesticide Residue Analysis (反向夹层进样在农残分析中的优势), 安捷伦科技公司, 出版号 5991-7973EN, **2017**
4. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed; *European Commission Directorate for Health and Food Safety*, SANTE/11813/2017, 21-22 November **2017** rev. 0, 2017

附录

表 A1. 七种基质中所有 22 种农药的校准曲线 (1–500 ng/mL) 线性系数 (R² 值)

化合物	RT (min)	1–500 ng/mL 范围内的校准曲线的 R ² 值						
		牛油果	柿子椒	洋葱	橙子	李子	菠菜	草莓
虫螨畏	6.029	0.9849	0.9999	0.9996	0.9993	0.9992	0.9957	0.9995
氧化乐果	6.838	0.9985	0.9949	0.9982	0.9996	0.9928	0.9911	0.9944
乙丁烯氟灵	7.047	0.9993	0.9994	0.9970	0.9983	0.9998	0.9968	0.9997
治螟磷	7.288	0.9990	0.9997	0.9994	0.9991	0.9967	0.9967	0.9995
内吸磷-S	7.772	0.9946	0.9958	0.9975	0.9971	0.9990	0.9921	0.9966
西玛津	7.891	0.9984	0.9999	0.9992	0.9989	0.9972	0.9951	0.9973
γ-林丹 (γ-BHC)	8.177	0.9954	0.9999	0.9963	0.9939	0.9991	0.9958	0.9987
甲基毒死蜱	9.072	1.0	0.9998	0.9934	0.9995	0.9997	0.9994	0.9995
杀螟硫磷	9.602	0.9994	0.9980	0.9962	0.9954	0.9987	0.9989	0.9994
艾氏剂	10.026	0.9958	0.9987	0.9992	0.9994	0.9987	0.9993	0.9998
二甲戊乐灵	10.451	0.9986	0.9981	0.9950	0.9929	0.9931	0.9988	0.9977
灭菌丹	10.966	0.9969	0.9966	0.9965	0.9911	0.9997	0.9933	0.9924
狄氏剂	11.847	0.9991	0.9998	0.9996	0.9999	0.9975	0.9975	0.9995
乙噻酚磺酸酯	11.759	0.9965	0.9993	0.9984	0.9994	0.9985	0.9972	0.9992
三唑磷	12.711	0.9996	0.9991	0.9913	0.9979	0.9956	0.9953	0.9973
异菌脲	13.826	0.9997	0.9996	0.9959	0.9985	0.9925	0.9990	0.9994
EPN	14.035	0.9998	0.9960	0.9931	0.9934	0.9921	0.9975	0.9949
伏杀磷	14.65	0.9999	0.9994	0.9904	0.9978	0.9932	0.9997	0.9972
灭蚊灵	15.147	0.9967	0.9998	1.0	0.9994	0.9988	0.9996	0.9938
蝇毒磷	15.904	0.9982	0.9999	0.9908	0.9956	0.9921	0.9998	0.9932
唑菌胺酯	17.63	0.9984	0.9996	0.9958	0.9981	0.9896	0.9992	0.9991
溴氰菊酯	18.265	0.9965	0.9819	0.9930	0.9981	0.9975	0.9942	0.9907

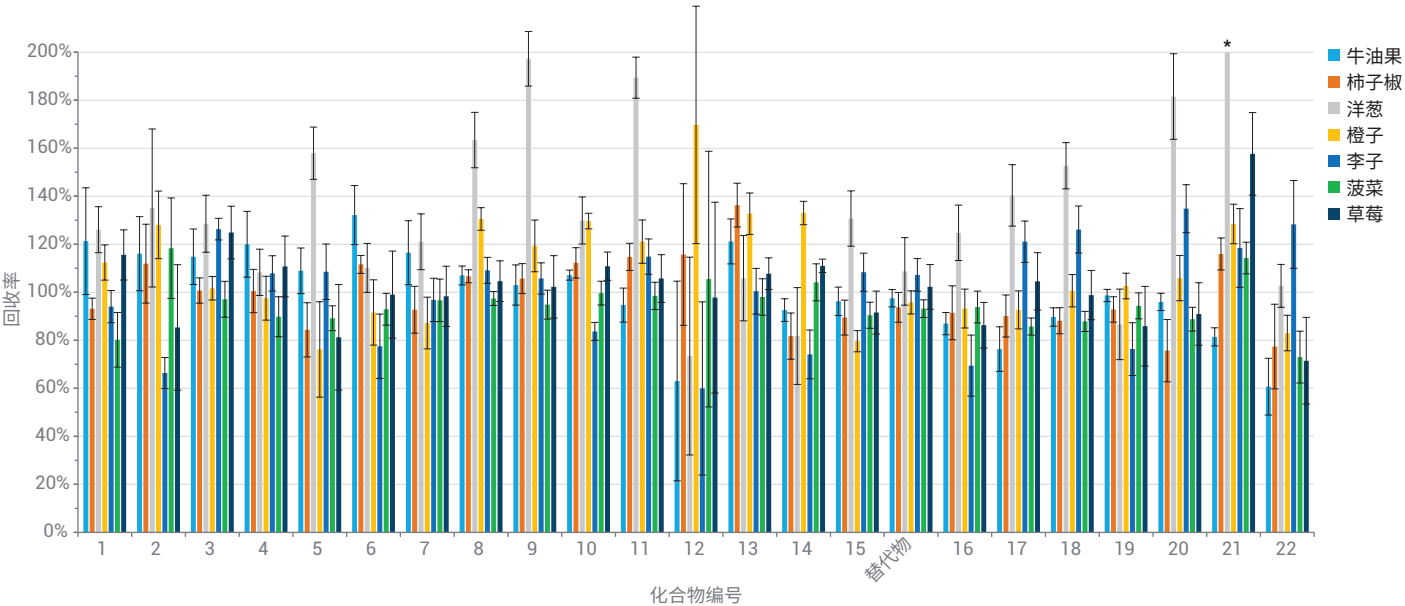


图 A1. 七种基质的平均回收率表明，大多数基质均获得了良好的回收率。共完成 70 次进样，其中每种基质进行 10 次随机进样，并对六根衬管的结果取平均值。化合物编号来自表 1；洋葱基质中唑菌胺酯上方的星号（化合物 21，灰色条）表示回收率超出范围 (> 250%)

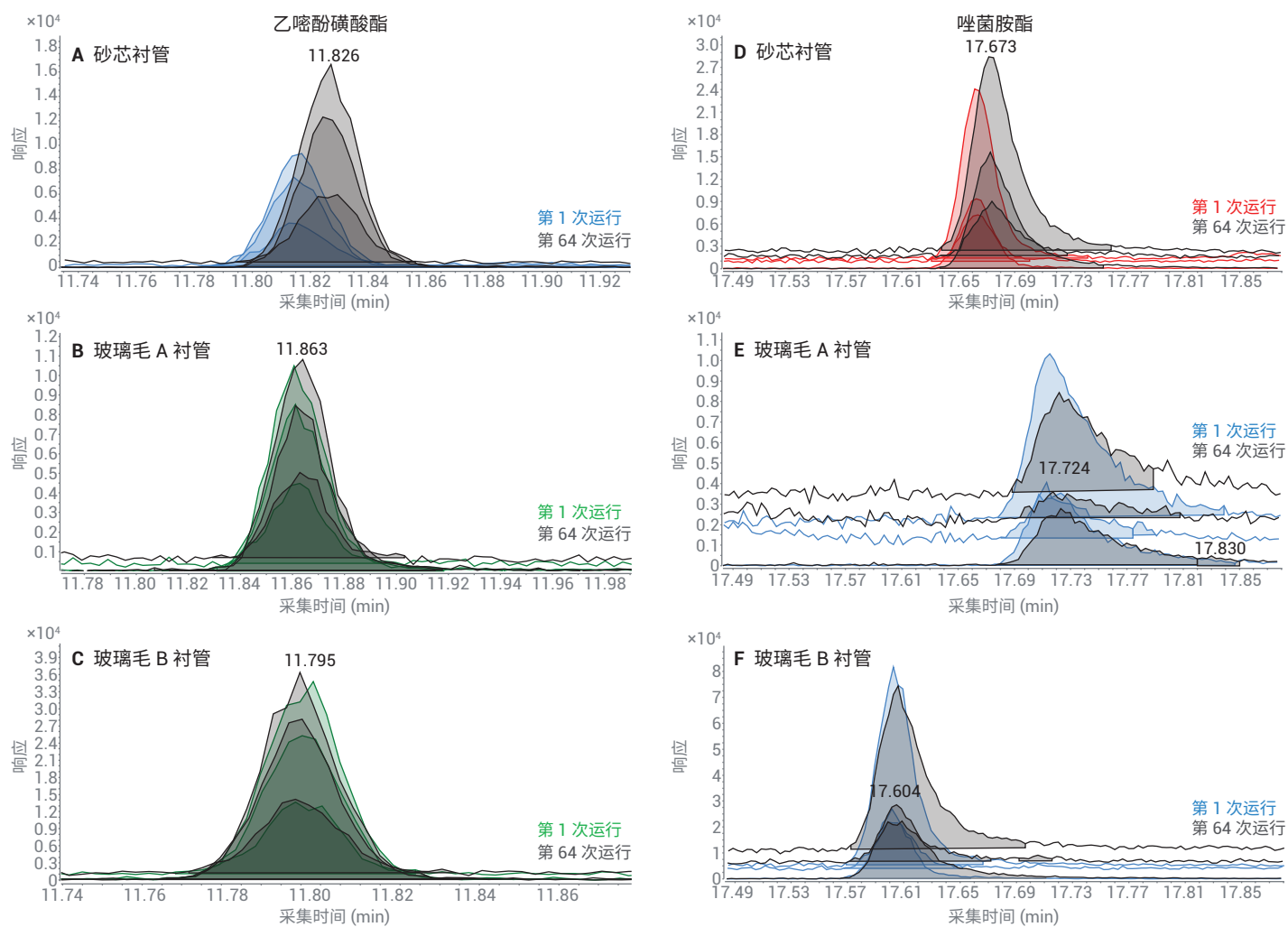


图 A2. 在砂芯衬管 (A, D)、玻璃毛 A 衬管 (B, E) 和玻璃毛 B 衬管 (C, F) 上, 所选化合物在首次 (第 1 次运行) 和末次 (第 64 次运行) 柿子椒基质运行中得到的 MRM 离子对的提取离子色谱图叠加结果。对 10 ng/mL 的农药与柿子椒基质进行夹层进样

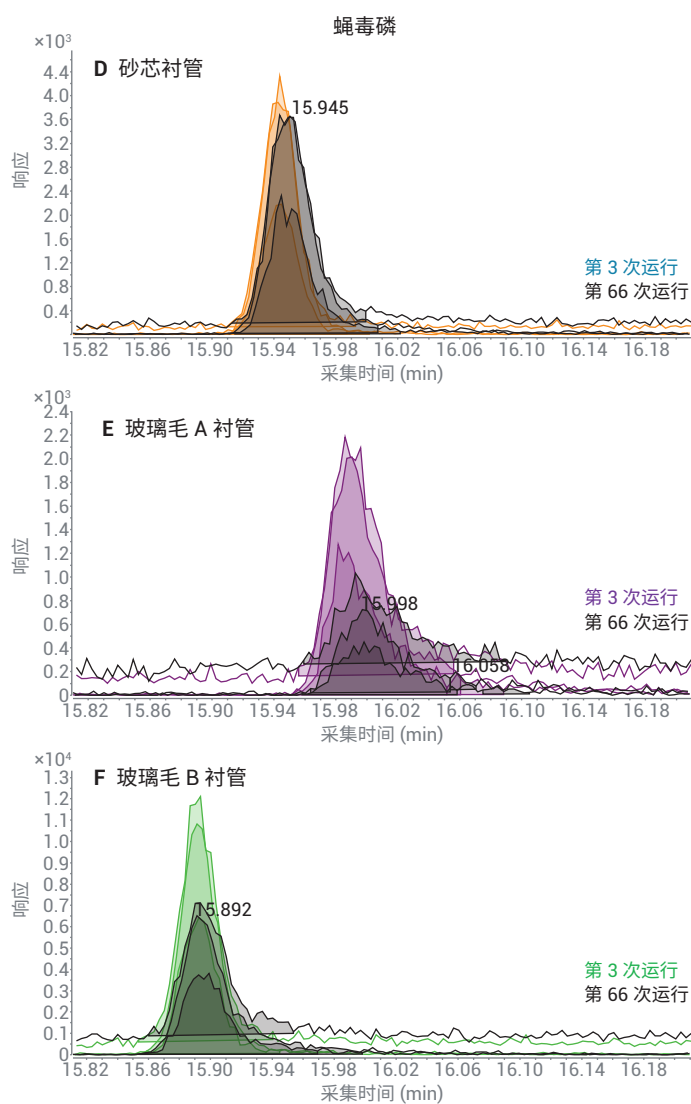
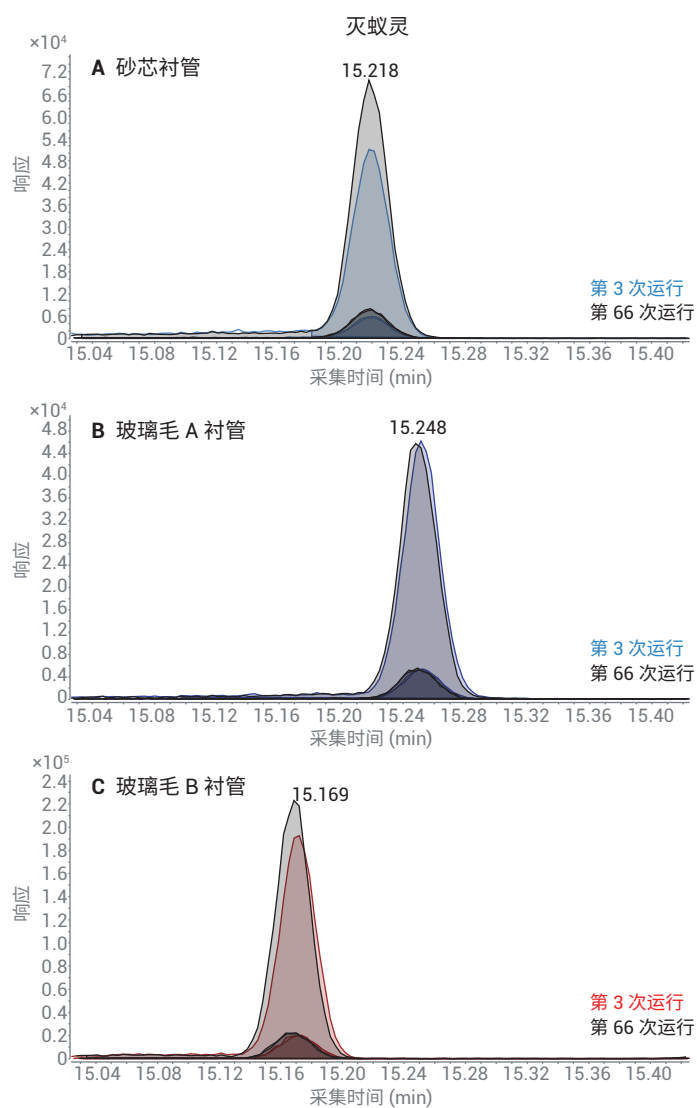


图 A3. 在砂芯衬管 (A, D)、玻璃毛 A 衬管 (B, E) 和玻璃毛 B 衬管 (C, F) 上, 所选化合物在首次 (第 3 次运行) 和末次 (第 66 次运行) 草莓基质运行中得到的 MRM 离子对的提取离子色谱图叠加结果。对 10 ng/mL 的农药与草莓基质进行夹层进样

表 A2. 对 10 ng/mL 农药和基质进行 10 次进样得到的六根砂芯衬管的重复性（平均响应因子的 RSD%），在包含 70 次运行的基质匹配序列中随机进样

基质/衬管	平均响应因子的 RSD%（在 10 ng/mL 下重复测定 10 次）					
	砂芯 1	砂芯 2	砂芯 3	砂芯 4	砂芯 5	砂芯 6
牛油果	10.40%	7.23%	10.72%	15.93%	12.65%	8.57%
柿子椒	11.45%	9.47%	9.60%	13.73%	11.90%	11.70%
洋葱	10.14%	9.11%	13.21%	11.09%	12.16%	10.02%
橙子	11.14%	8.94%	9.91%	12.88%	14.10%	11.35%
李子	10.35%	9.50%	12.63%	12.10%	13.82%	12.08%
菠菜	11.72%	8.47%	9.18%	10.65%	14.33%	9.68%
草莓	12.57%	9.12%	11.14%	11.80%	17.12%	11.15%

表 A3. 对 10 ng/mL 农药和基质进行 10 次进样得到的三根玻璃毛 A 衬管和三根玻璃毛 B 衬管的重复性（平均响应因子的 RSD%），在包含 70 次运行的基质匹配序列中随机进样

基质/衬管	平均响应因子的 RSD%（在 10 ng/mL 下重复测定 10 次）					
	玻璃毛 A 衬管 1	玻璃毛 A 衬管 2	玻璃毛 A 衬管 3	玻璃毛 B 衬管 1	玻璃毛 B 衬管 2	玻璃毛 B 衬管 3
牛油果	14.45%	10.84%	8.08%	8.96%	5.95%	12.55%
柿子椒	14.30%	11.34%	8.91%	10.51%	10.36%	9.86%
洋葱	22.41%	17.38%	14.24%	11.15%	11.22%	18.55%
橙子	16.13%	10.11%	11.00%	12.76%	8.24%	10.45%
李子	24.51%	23.69%	12.50%	12.61%	10.03%	13.64%
菠菜	12.56%	12.34%	7.99%	8.98%	6.12%	13.21%
草莓	32.19%	21.70%	11.61%	10.14%	9.99%	16.21%

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/chem

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。