

## Xevo™ TQ Absolute以亚 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级定量限检测食品样品中的阴离子型极性农药

---

Stuart Adams, Gitte Barknowitz, Kari L. Organtini

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

---

### 摘要

过去十年来，阴离子型极性农药分析领域不断发展，通用提取方法（如QuPpe法）的采用使实验室能够通过多残留方法来分析这些棘手分析物。利用Xevo TQ Absolute串联四极杆质谱仪超高的负离子灵敏度执行分析，蔬菜样品的定量限可低至 $0.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，谷物样品的定量限低至 $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。通过10次进样浓度为1和 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的黄瓜基质标准品以及浓度为10和 $50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的小麦面粉基质标准品评估正确度。黄瓜的正确度在91~117%之间，RSD在0.6~8.7%之间；小麦面粉的正确度在96~104%之间，RSD在0.5~9.2%之间。

### 优势

- Xevo TQ Absolute对阴离子型极性农药分析表现出超高的灵敏度性能，方法检测限显著低于既往水平
- 减少样品进样量可减少引入LC-MS/MS系统的样品基质
- 利用我们基于结果的支持模型，使该方法得以在全球范围内实施，确保客户取得成功

---

## 简介

阴离子型极性农药的常规分析已成为许多实验室的要求。这些棘手分析物及其代谢物不“适用”于一些常见的多残留方法（如QuEChERS和mini-Luke），也无法使用反相色谱法<sup>1,2</sup>。极性农药分析方法通常是一系列选择性单残留方法，需要大量分析工作。极性农药快速提取(QuPPE)方法的引入使人们能够分析食品中不适用于常见多残留方法的强极性农药<sup>3</sup>。沃特世™在阴离子型极性农药分析领域发表了几篇应用纪要，重点介绍阴离子型极性农药分析色谱柱如何解决该方法面临的几个关键问题以及预期的提取方法性能<sup>4,5,6,7</sup>。

Xevo TQ Absolute超高的负离子灵敏度可以解决阴离子型极性农药更低的定量限需求。现在，定量限可低至亚 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级，再结合QuPPE等通用提取方法，使实验室能够使用多残留方法分析阴离子型极性农药。此应用的研究重点是借助这种超高的灵敏度达到更低的定量限。使用这种方法也可以减少进样量，从而减少液相色谱/质谱(LC-MS/MS)联用系统中的基质载样。

---

## 实验

按照第12版QuPPE方案制备空白基质提取物<sup>3</sup>。制备0.5~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围的黄瓜基质标准品（瓶内浓度为0.25~100  $\text{ng}/\text{mL}$ ），制备2~200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围的小麦面粉基质标准品（瓶内浓度为0.25~25  $\text{ng}/\text{mL}$ ）。制备各范围对应的溶剂标准品，评估基质效应。

所用色谱条件参见以前发布的应用纪要，使用阴离子型极性农药分析色谱柱<sup>4</sup>。

---

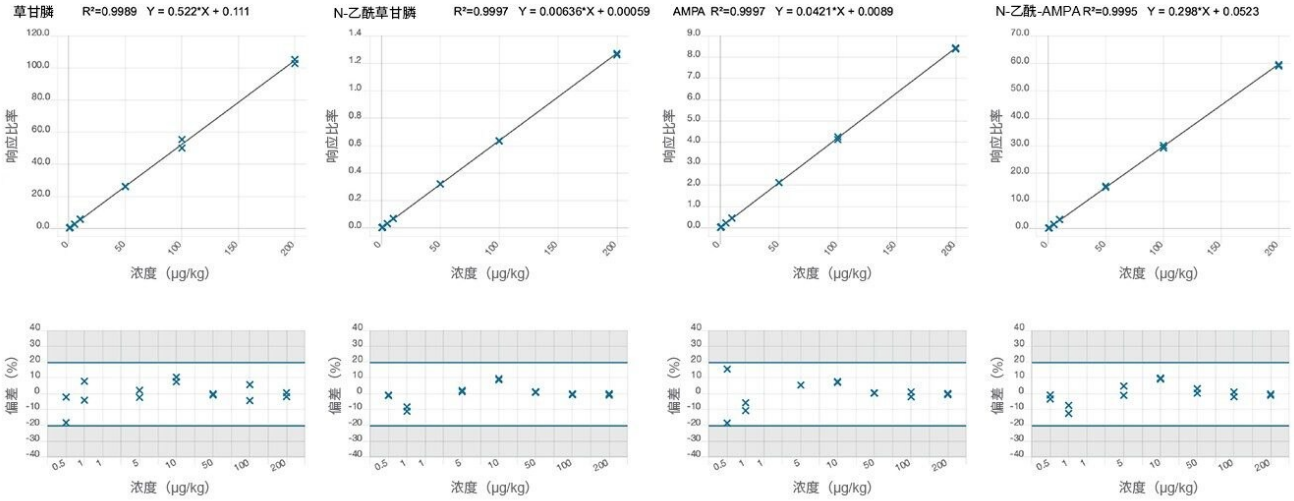
## 结果与讨论

QuPPE提取方法的性能已得到充分证明，表明该提取流程适用于极性农药的定量分析工作<sup>3,4,5,6</sup>。使用阴离子型极性农药分析色谱柱建立了色谱分析方法并证明了方法性能<sup>4,5,6</sup>。

使用建立的沃特世LC方法在Xevo TQ Absolute上评估了线性和定量限。在0.5-200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ （瓶内浓度0.25-100  $\text{ng}/\text{mL}$ ，黄瓜基质）和2-200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ （瓶内浓度0.25-25  $\text{ng}/\text{mL}$ ，小麦面粉基质）范围内测试阴离子型极性农药的线性响应范围。定量限定义为这些校准序列中的最低校准标准品浓度，黄瓜基质为0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，小麦面粉基质为2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

g/kg。除乙烯利外，其余所有化合物都在校准评估中使用了内标。在所有情况下，校准曲线的残差均<20%，决定系数( $r^2$ )值均 $\geq 0.99$ 。黄瓜和小麦面粉基质标准品的校准曲线示例如图1所示。

# 1A.



# 1B.

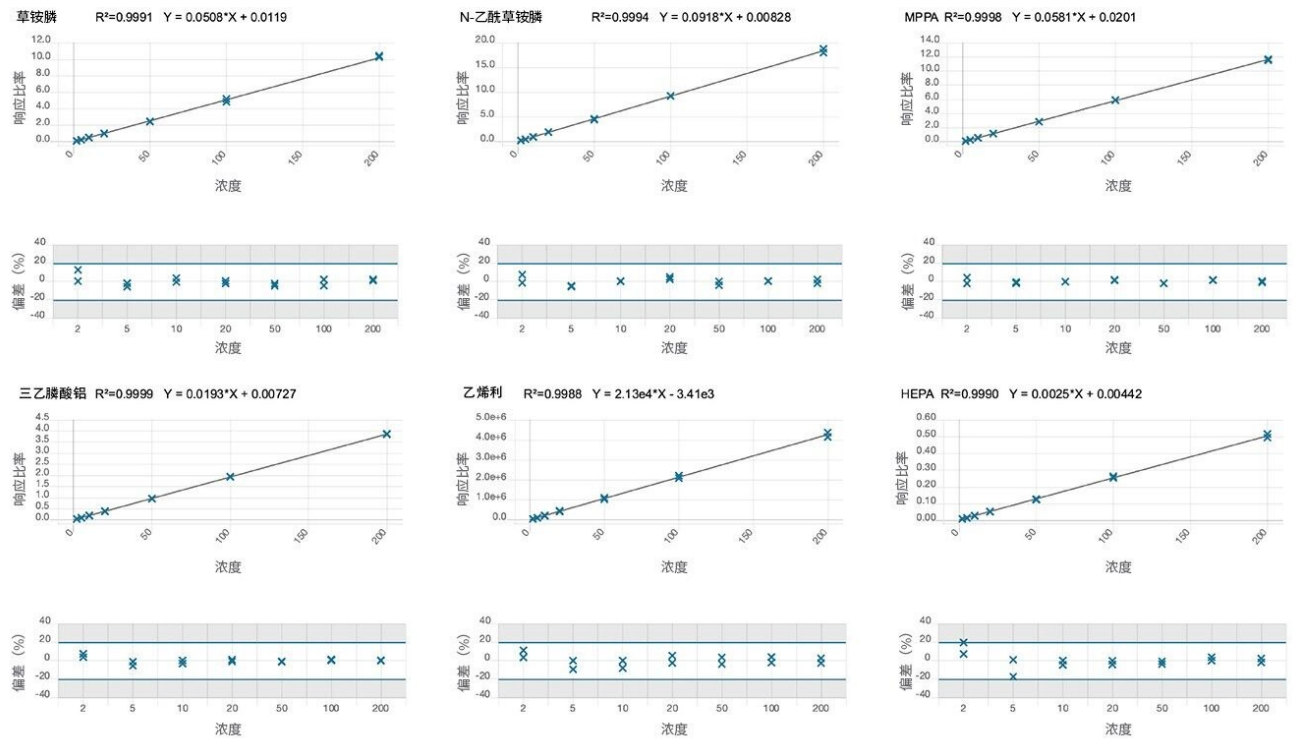


图1A.0.5-200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (瓶内浓度0.25~100  $\text{ng}/\text{mL}$ ) 黄瓜基质中草铵膦、N-乙酰草铵膦、AMPA和N-乙酰-AMPA等阴离子型极性农药的校准曲线和残差图。图1B.2-200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (瓶内浓度0.25~25  $\text{ng}/\text{mL}$ ) 小麦面粉基质中草铵膦、N-乙酰草铵膦、MPPA、三乙膦酸铝、乙烯利和HEPA等阴离子型极性农药的校准曲线和残差图。

从校准实验中计算出方法定量限作为最低校准标准品浓度，在该实验中检出了定量离子和定性离子通道。相应定量限见表1。之所以在2种不同的样品类型之间观察到样品定量限差异，是因为QuPPE v12提取程序中“湿”商品（如黄瓜）和“干”商品（如小麦面粉）的稀释因子不同。除小麦面粉基质中的AMPA检出了较高的瓶内浓度外（0.63 ng/mL，归因于基质造成的信号抑制），其余所有阴离子型极性农药在两种商品中检出的瓶内浓度均为0.25 ng/mL。

化合物	黄瓜		小麦面粉	
	瓶内浓度 (ng/mL)	样品浓度 (µg/kg)	瓶内浓度 (ng/mL)	样品浓度 (µg/kg)
草甘膦	0.25	0.5	0.25	2
N-乙酰草甘膦	0.25	0.5	0.25	2
AMPA	0.25	0.5	0.63	5
N-乙酰-AMPA	0.25	0.5	0.25	2
草铵膦	0.25	0.5	0.25	2
N-乙酰草铵膦	0.25	0.5	0.25	2
MPPA	0.25	0.5	0.25	2
乙烯利	0.25	0.5	0.25	2
HEPA	0.25	0.5	0.25	2
三乙磷酸铝	0.25	0.5	0.25	2

表1. 十种阴离子型极性农药的方法定量限

通过重复进样基质标准品并根据分段校准标准品生成的校准曲线定量响应值，评估了黄瓜和小麦面粉基质中极性农药分析的正确度和重现性。表2中的实验结果表明，Xevo TQ Absolute能够准确定量黄瓜（代表性蔬菜基质）中1 µg/kg浓度和小麦面粉（代表性谷物基质）中2 µg/kg浓度的阴离子型极性农药残留，小麦面粉中AMPA的浓度较高，为5 µg/kg。1 µg/kg黄瓜基质中阴离子型极性农药的色谱图示例见图2。

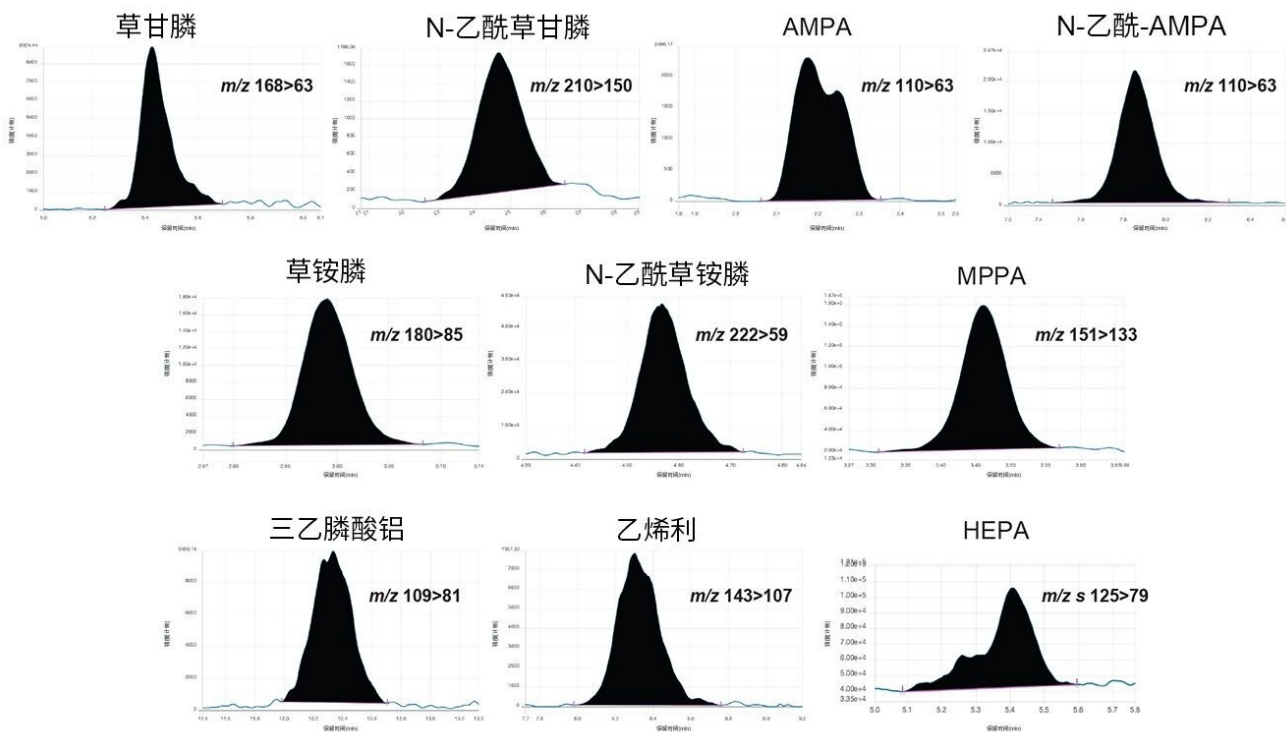


图2.分析1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (瓶内浓度0.5  $\text{ng}/\text{mL}$ ) 黄瓜基质标准品获得的阴离子型极性农药及代谢物色谱图

化合物	黄瓜			小麦面粉		
	基质标准品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	正确度 (%)	RSD (%)	基质标准品浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	正确度 (%)	RSD (%)
草甘膦	1	100	8.1	10	102	5.3
	10	109	3.6	50	104	6.0
N-乙酰草甘膦	1	94	2.1	10	95	1.1
	10	109	0.3	50	98	0.5
AMPA	1	89	8.3	10	99	9.2
	10	108	3.5	50	100	6.5
N-乙酰-AMPA	1	90	2.6	10	99	1.9
	10	109	1.6	50	99	1.6
草铵膦	1	92	2.6	10	99	3.7
	10	108	1.3	50	97	4.3
N-乙酰草铵膦	1	91	1.9	10	101	1.8
	10	108	0.8	50	99	2.4
MPPA	1	91	4.8	10	101	1.7
	10	109	0.6	50	99	0.6
乙烯利	1	117	2.9	10	98	3.4
	10	115	2.7	50	101	2.5
HEPA	1	97	8.7	10	98	4.1
	10	113	1.8	50	96	2.7
三乙磷酸铝	1	96	3.4	10	100	1.9
	10	105	1.1	50	96	1.0

表2. 基质标准品的测量浓度和测量重现性总结 (每个浓度水平 $n=10$ )

通过连续进样 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  (瓶内浓度 $5 \text{ ng}/\text{mL}$ ) 的单个黄瓜基质标准品进行了另一项研究分析物响应重现性的实验。绘制峰面积图, 确保在30次进样的典型分析批次中获得稳定响应。所得响应值没有使用内标响应值调整, 而是使用天然分析物的峰面积响应值。30次连续进样的峰面积RSD通常不超过3%, 但三乙磷酸铝除外, 其RSD值为7%, 如图3所示。

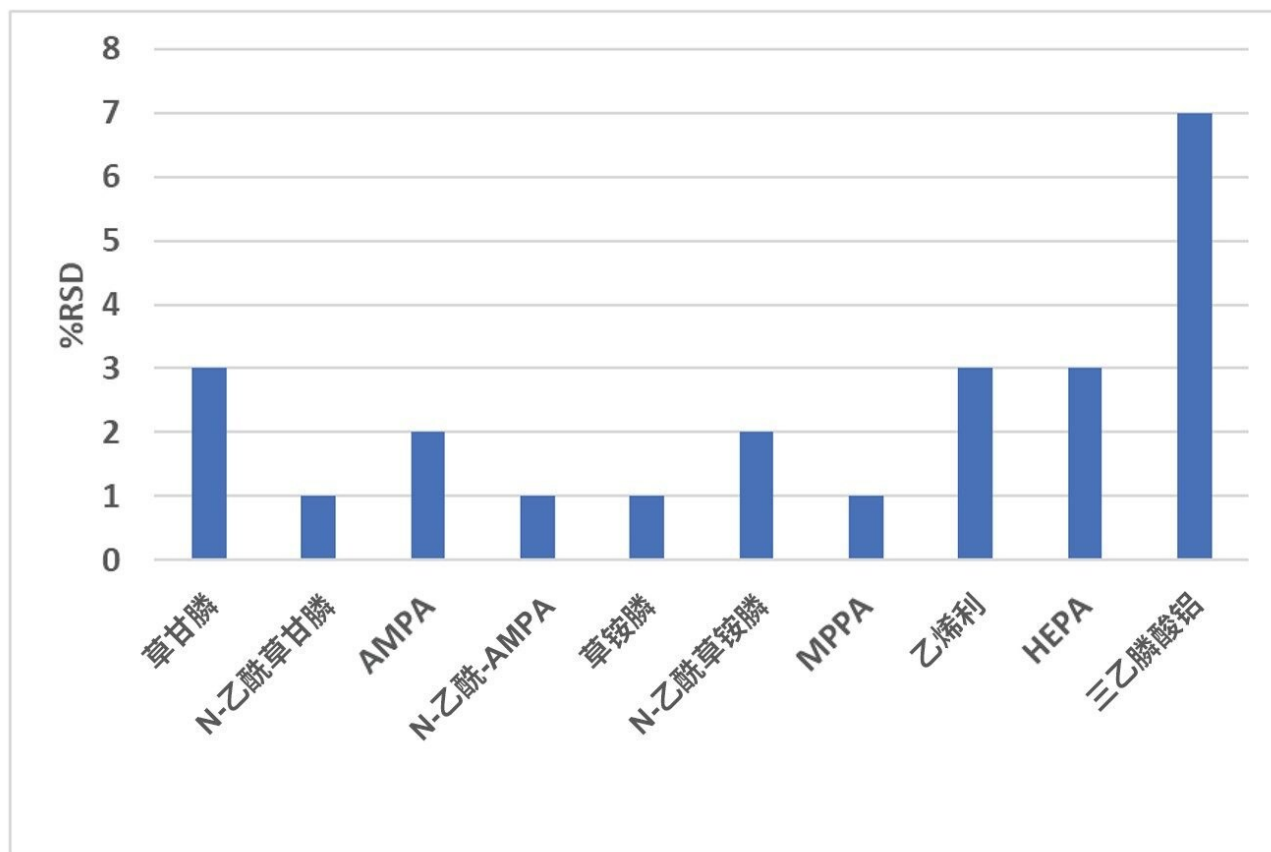


图3.在Xevo TQ Absolute上分析10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (瓶内浓度5  $\text{ng}/\text{mL}$ ) 黄瓜基质标准品( $n=30$ )得到的阴离子型极性农药的峰面积重现性

## 结论

阴离子型极性农药分析对多残留方法的需求不断增加，QuPPE通用提取方法促进了这种方法的发展。随着提取技术的普遍化和简化，这些负离子分析物所需的定量限也不断降低。Xevo TQ Absolute在负电离模式下表现出超高的灵敏度，能够大幅降低定量水平。黄瓜（代表性蔬菜样品）和小麦面粉（代表性谷物样品）中阴离子型极性农药的定量限分别可低至0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，小麦面粉中的AMPA除外，其定量限为5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。



---

## 参考资料

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, F. J. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *J. AOAC Int.*, 86 (2003) 412–431.
2. Dutch mini-Luke ( “NL-” ) Extraction Method Followed by LC and GC-MS/MS for Multiresidue Analysis of Pesticides in Fruits and Vegetables, URL: <https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/NL-miniLuke-extraction-method.pdf> <<https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/NL-miniLuke-extraction-method.pdf>> .
3. M. Anastassiades; A.-K. Wachtler; D. I. Kolberg; E. Eichhorn; H. Marks; A. Benkenstein; S. Zechmann; D. Mack; C. Wi Idgrube; A. Barth; I. Sigalov; S. Görlich; D. Dörk and G. Cerchia. Quick Method for the Analysis of Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC - or IC MS/MS Measurement - I. *Food of Plant Origin* (QuPPE-PO-Method) – 第12版 (2021年7月23日在EURL-SRM网站上发布) ; URL: [https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl\\_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN) <[https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl\\_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN](https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=887&LabID=200&Lang=EN)> .
4. Hird S, Adams S, De-Alwis J. Evaluation of the Performance of a Method for the Determination of Highly Polar, Anionic Pesticides in Foodstuffs Using LC-MS/MS, Waters Application Note, [720007505](#), 2022.
5. De-Alwis J, Williams J, Hird S, Adams S. 使用实验室间研究评估LC-MS/MS方法测定农作物和食品中阴离子型极性农药残留的性能, 沃特世应用纪要, [720007154ZH](#), 2021.
6. Kumar K P, Bhaska K, Gorella T, Wagh P. 使用UPLC-MS和阴离子型极性农药分析色谱柱测定葡萄中的阴离子型极性农药. 沃特世应用纪要, [720006925ZH](#), 2020.
7. Ross E, De-Alwis J, Adams S, Williams J, Shah D D. Determination of Anionic Polar Pesticides in High Water Foodstuffs. Waters Application Note, [720006645](#), 2019.

---

## 特色产品

[Xevo TQ Absolute </nextgen/cn/zh/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html>](/nextgen/cn/zh/products/mass-spectrometry-systems/xevo-tq-absolute.html)

720007567ZH, 2022年3月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号