Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

人参粉中的农药多残留分析：优化的QuEChERS萃取净化方案用于UPLC-MS/MS和GC-MS/MS分析

Michael S. Young，Kim Van Tran和Jeremy C. Shia
沃特世公司（美国马萨诸塞州米尔福德）

应用优势

- QuEChERS快速萃取人参粉末。
- 在UPLC®-MS/MS分析之前进行简单、快速的dSPE纯化；萃取物越洁净，日常仪器维护所需的时间则越少。
- 适用于GC-MS/MS分析的简便直观的SPE纯化，可延长色谱柱寿命并减少进样口的维护。
- 适用于GC-MS/MS的大气压电离（APGC）。
- 使用Xevo® TQ-S质谱仪可为UPLC-MS和APGC-MS提供优异的性能，从LC转换到GC操作只需30 min，且无需放空离子源。

沃特世解决方案

ACQUITY UPLC® I-Class系统

XEVO TQ-S质谱仪

APGC

ACQUITY UPLC BEH C_{18}色谱柱

用于QuEChERS萃取和dSPE纯化的DisQuE™产品

用于GC-MS的Sep-Pak® PSA/碳小柱纯化产品

LCMS认证样品瓶

MassLynx® 4.1版数据系统，带Quanpedia™数据库

关键词

QuEChERS，农药，SPE，人参，UPLC-MS/MS，GC-MS/MS，APGC

简介

QuEChERS方法简化了农药分析的样品制备流程。尽管这一技术对水果、蔬菜以及许多其它类型的样品十分有效，但是在应用到干燥商品时却面临诸多挑战。本文为一系列应用纪要的第二篇，阐述了干燥商品的样品制备。第一篇应用纪要探讨了干茶叶（一种高树脂含量的叶状物质）的分析[1]。本应用纪要介绍了针对西洋参粉（一种常用作中草药保健品的树脂含量极高的根状物质）多残留农药分析的QuEChERS萃取和SPE纯化策略。为了分析干燥的人参粉，在采用CEN QuEChERS的DisQuE试剂袋进行萃取之前，需用水平衡样品。取若干等分的样品进行纯化及色谱分析；其中一份进行dSPE纯化，通过UPLC-MS/MS分析，检测碱性/中性农药。另一份进行SPE小柱纯化，优化后进行GC-MS/MS分析，检测碱性/中性农药。通过这些纯化方案可获得人参粉中萃取的目标农药的回收率数据。

实验

UPLC条件

系统:	ACQUITY UPLC I-Class
色谱柱:	ACQUITY UPLC BEH C_{18}, 2.1×100 mm, 1.7 µm
进样体积:	5 µL
温度:	45 ˚C
流动相A:	10 mM醋酸铵水溶液 (pH 5.0)
流动相B:	10 mM醋酸铵甲醇溶液
流速:	0.45 mL/min
梯度:	初始条件为10%的流动相B保持0.25 min, 然后以线性梯度增加流动相B, 到12.25 min时增加至99%, 保持至13.0 min, 在13.1 min时降回10%, 保持并重新平衡系统直至17 min

UPLC的MS条件

仪器:	Xevo TQ-S
模式:	正离子和负离子电喷雾电离 (ES+, ES-)
毛细管电压:	3.0 kV
提取电压:	3.0 V
离子源温度:	150 ˚C
锥孔气流速:	150 L/h
脱溶剂气温度:	500 ˚C
脱溶剂气:	1000 L/h
碰撞气流速(氩气):	0.18 mL/min

GC条件

仪器:	Agilent 7890
色谱柱:	J&W DB% MS 30 m×0.25 mm×0.25 µm
进样体积:	2 µL, 不分流
流速:	2.0 mL/min氦气 (恒定气流)
升温程序:	初始为80 ˚C, 保持0.5 min, 然后以12 ˚C/min的速度升至300 ˚C, 并保持10 min

APGC的MS条件

仪器:	Xevo TQ-S
模式:	API正离子
电晕电流:	2.2 µA
离子源温度:	150 ˚C
探头温度:	450 ˚C
锥孔气流速:	170 L/h
辅助气流速:	250 L/h
喷雾器气体:	4.0 Bar
碰撞气流速(氩气):	0.18 mL/min

表1列出了用于此研究的LC-MS/MS锥孔和碰撞参数以及MRM通道。表2列出了用于此研究的GC-MS/MS锥孔和碰撞参数以及MRM通道。

样品制备

QuEChERS萃取

将2 g人参粉和10 mL水置于50 mL离心管中。浸泡并平衡30 min。加入10 mL乙腈，盖上盖子并涡旋10 s，然后充分振摇1 min。加入用于CEN QuEChERS的DisQue试剂袋的填料，充分振摇1 min。将样品在4000 RPM（rcf 3250×g）下离心5 min，然后收集上清液。取等分的上清液进行SPE纯化。

针对LC-MS农药分析进行dSPE纯化

将1 mL QuEChERS萃取物置于2 mL DisQuE dSPE试管中（150 mg $MgSO_4$/25 mg PSA/25 mg C_{18}，部件号186004832）。加入7 mg石墨化炭黑（GCB），涡旋10 s，再振摇1 min。将样品在12000 RPM（rcf 13400×g）下离心4 min，然后收集上清液。取200 µL上清液转移至LC-MS认证样品瓶中，用LC-MS流动相A稀释至1.0 mL。

针对GC-MS农药分析进行SPE纯化

使用10 mL 3:1丙酮/甲苯稀释1 mL的QuEChERS萃取物。在真空装置（带收集容器）上安装Sep-Pak Carbon/PSA小柱。在小柱滤头上放200 mg无水$MgSO_4$。让所有稀释的萃取物通过小柱并收集滤液。用2 mL 3:1丙酮/甲苯冲洗小柱并收集滤液（结合由上述步骤通过小柱所得的馏分）。蒸发至恰好低于0.5 mL，加入2 mL甲苯，再蒸发至0.5 mL。

结果与讨论

图1示出了10 ppb人参加标样品的典型UPLC-MS/MS色谱图；所选择的化合物为三唑磷。图2展示了10 ppb人参加标样品的典型APGC-MS/MS色谱图；所选择的化合物为二嗪磷。

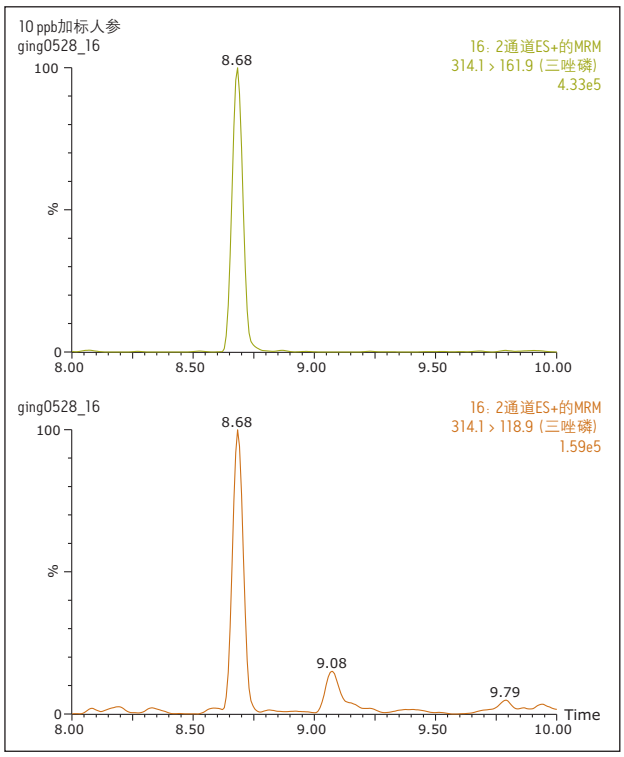

图1. 加标10 ppb三唑磷的人参样品的LC-MS/MS分析结果（上图为定量分析的通道）。

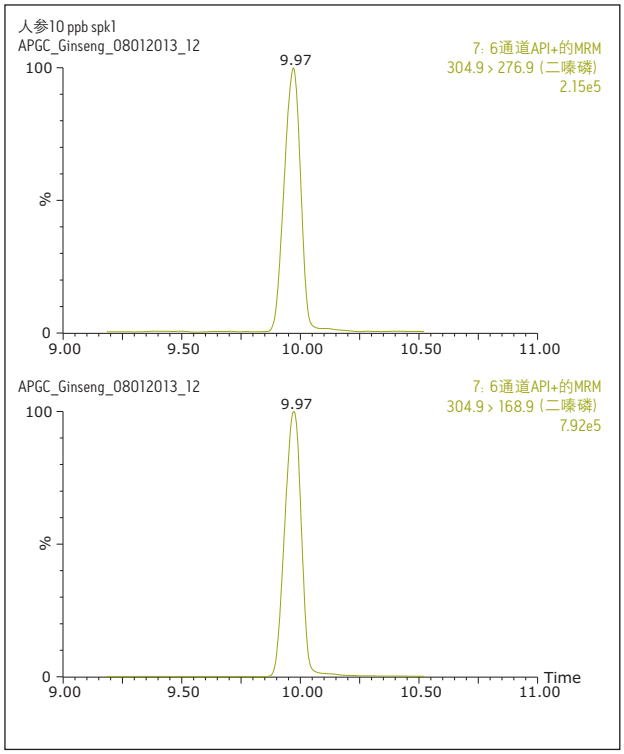

图2. 加标10 ppb二嗪磷的人参样品的APGC-MS/MS分析结果（上图为定量分析的通道）。

本研究通过比较进行样品制备步骤之前加标到样品基质中的样品的峰面积与完成所有样品制备步骤之后加标的样品的峰面积得到回收率数据，结果见表1和表2。

UPLC-MS/MS（dSPE纯化）

农药	MRL ppb (EU)	RT min	MRM *m/z* （锥孔电压V, 碰撞能量eV）		%回收率(n = 6) @ 10,100 ppb (%RSD)	
高灭磷	50	1.37	184.1 > 125.1 (8,18)	184.1 > 143.0 (8,8)	118 (39)	110 (8)
啶虫脒	100	4.08	223.0 > 126.0 (30,20)	223.0 > 56.1 (30,15)	122 (6)	124 (5)
嘧菌酯	50	8.08	404.1 > 344.2 (20,25)	404.1 > 372.1 (20,10)	101 (9)	104 (6)
啶酰菌胺	500	8.30	342.9 > 307.0 (30,20)	342.9 > 139.9 (30,20)	105 (20)	108 (7)
胺甲萘	50	6.45	202.0 > 145 (30,10)	202.0 > 127 (30,26)	113 (13)	146 (4)
唑酮草酯	20	9.31	412.0 > 346.0 (30,24)	412.0 > 266.0 (30,18)	91 (8)	134 (3)
氯虫苯甲酰胺	20	7.72	484.0 > 453.0 (35,20)	484.0 > 283.9 (35,10)	84 (25)	106 (6)
噻虫胺	70	3.57	250.0 > 169.0 (30,12)	250.0 > 132.0 (30,17)	108 (33)	108 (7)
嘧菌环胺	1000	9.39	226.0 > 93.0 (40,33)	226.0 > 108.0 (40,30)	91 (16)	115 (6)
二嗪磷	50	9.53	305.1 > 169.0 (30,22)	305.1 > 96.9 (30,35)	108 (7)	107 (8)
烯酰吗啉E	50*	8.55	388.1 > 300.9 (30,20)	388.1 > 165.0 (30,40)	99 (12)	106 (7)
烯酰吗啉Z	50*	8.23	388.1 > 300.9 (30,20)	388.1 > 165.0 (30,40)	98 (19)	97 (8)
氟吡密胺	20	8.39	383.0 > 173.0 (15,20)	385.0 > 174.9 (15,20)	97 (15)	101 (2)
环酰菌胺	100	8.83	302.1 > 97.2 (32,22)	302.1 > 55.3 (32,38)	106 (11)	107 (8)
咪唑菌酮	50	8.21	312.1 > 236.1 (30,16)	312.1 > 92.0 (30,25)	112 (11)	103 (5)
吡虫啉	50	3.55	256.1 > 175.1 (30,19)	256.1 > 209.1 (30,16)	92 (19)	116 (6)
甲霜灵	100	7.33	280.1 > 220.1 (30,13)	280.1 > 192.1 (30,17)	109 (6)	112 (4)
双苯氟脲	10	10.31	493.0 > 158.0 (30,19)	493 > 141.0 (30,40)	79 (14)	106 (6)
除虫菊酯	50	11.19	329.3 > 161.1 (20,15)	329.3 > 142.9 (20,15)	81 (29)	125 (10)
嘧霉胺	10	7.93	200.0 > 107.0 (42,24)	200.0 > 82.0 (42,24)	109 (4)	120 (4)
吡丙醚	50	10.71	322.1 > 96.0 (30,14)	322.1 > 227.1 (30,14)	115 (6)	106 (6)
吡唑嘧菌酯	50	9.72	388.1 > 163.0 (30,25)	388.1 > 193.9 (30,12)	96 (11)	95 (7)
烯禾啶	100	9.69	328.2 > 178.1 (15,20)	328.2 > 282.2 (15,15)	101 (12)	84 (5)
多杀菌素A	50	10.95	732.6 > 142.0 (40,50)	732.6 > 98.1 (40,50)	105 (12)	110 (8)
多杀菌素D	50	11.35	732.6 > 142.0 (40,50)	732.6 > 98.1 (40,50)	88 (22)	91 (5)
噻虫嗪	20000 (20US)	2.73	292.0 > 181.0 (30,22)	292.0 > 211.0 (30,13)	114 (22)	110 (10)
三唑磷	20	8.86	314.1 > 161.9 (30,18)	314.1 > 118.9 (30,35)	106 (6)	110 (5)
肟菌酯	50	10.16	409.0 > 186.0 (30,16)	409.0 > 145.0 (30,40)	96 (4)	97 (4)

表1. UPLC-MS/MS回收率数据。

APGC-MS/MS（Carbon/PSA小柱纯化）

农药	MRL ppb (EU)	RT min	MRM *m/z* （锥孔电压V，碰撞能量eV）		%回收率(n = 6) @ 10,100 ppb (%RSD)	
高灭磷	50	6.60	183.8 > 94.8 (10,20)	183.8 > 142.8 (10,10)	66 (6)	62 (5)
联苯菊酯	100	15.97	242.8 > 122.9 (20,10)	242.8 > 154.9 (20,10)	86 (20)	122 (15)
唑酮草酯	20	14.85	411.7 > 276.8 (20,30)	411.7 > 301.8 (20,30)	85 (8)	74 (7)
甲基毒死蜱	100	10.90	321.6 > 124.7 (35,20)	321.6 > 289.6 (35,10)	73 (4)	77 (7)
溴虫腈	50000	14.03	408.7 > 270.8 (20,20)	408.7 > 378.7 (20,10)	74 (6)	82 (5)
二嗪磷	50	9.98	304.9 > 168.9 (20,20)	304.9 > 276.9 (20,10)	88 (6)	81 (5)
溴氰菊酯	5000	20.40	505.6 > 252.7 (20,20)	505.6 > 280.7 (20,10)	LOQ	72 (9)
氰戊菊酯	50	19.54	419.8 > 124.8 (10,40)	419.8 > 166.8 (10,10)	61 (4)	75 (9)
高效氯氟氰菊酯	1000	16.95	449.8 > 196.8 (15,20)	449.8 > 224.8 (15,10)	77 (8)	77 (16)
胺丙畏	100 (US)	9.76	281.9 > 137.8 (10,20)	281.9 > 194.8 (10,10)	83 (13)	79 (9)
吡丙醚	50	16.67	321.9 > 95.8 (10,20)	321.9 > 184.8 (10,20)	79 (11)	76 (8)
苯醚菊酯	50	16.45	350.9 > 182.8 (20,40)	350.9 > 248.8 (20,20)	77 (8)	88 (9)
苄蚨菊酯	200	15.46	338.9 > 170.9 (25,10)	338.9 > 292.9 (25,10)	52 (9)	56 (10)
氟乐灵	50	8.76	335.9 > 235.8 (30,10)	335.9 > 251.8 (30,20)	81 (6)	79 (7)

表2. APGC-MS/MS回收率数据。

本研究使用了改良的QuEChERS方法。在加入乙腈和QuEChERS盐之前，首先将人参粉样品与水混合，达到平衡。这一步骤可从人参中有效萃取多种农药残留。在LC-MS分析前取一份QuEChERS萃取物，采用dSPE进行纯化。图3显示了所得的纯化物，大部分带颜色的基质化合物已被去除，因此不会沉积到锥孔上。在GC-MS分析前使用SPE小柱（Carbon/PSA）对另一份QuEChERS萃取物进行纯化。若不进行SPE纯化，使用GC-MS分析较少的样品后就需要对进样口和色谱柱进行维护；而经过SPE纯化后，无需任何日常维护即可分析数百种样品。

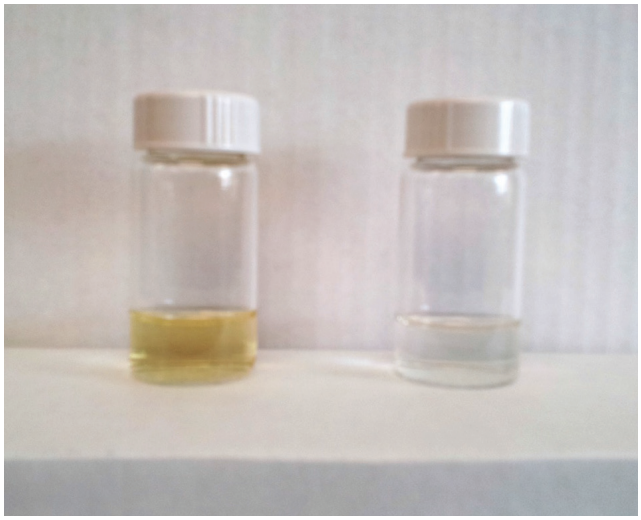

图3. 从人参粉中获得的QuEChERS萃取物，未经dSPE纯化（左图）和经过dSPE纯化（右图）。

结论

- 改良的QuEChERS方法可有效回收人参粉中的多种农药。
- dSPE为UPLC-MS/MS分析提供了适用的纯化操作。
- 基于Carbon/PSA小柱的SPE纯化对于使用APGC-MS的GC-MS/MS分析极其有效。
- Xevo TQ-S质谱仪可提供优异的UPLC-MS和APGC-MS性能。
- 从LC转换到GC接口只需30 min。
- 转换时无需放空质谱仪。

参考文献

1. Multi-Residue Pesticide Analysis in Tea: Optimized Cleanup After QuEChERS Extraction for UPLC-MS/MS and GC-MS/MS Analysis, Waters Application Note 720004819 EN.

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters，The Science of What's Possible，ACQUITY UPLC，ACQUITY，UPLC，Sep-Pak，MassLynx和Xevo是沃特世公司的注册商标。DisQue和Quanpedia是沃特世公司的商标。其它所有商标均归各自的拥有者所有。

©2014 年沃特世公司。印制于中国。2014年3月 720005006ZH AG-PDF

沃特斯中国有限公司
沃特世科技（上海）有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 6555
成都：028 - 6578 4990
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com