

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

沃特世公司(Waters®)

超高效液相色谱/三重四极杆质谱联用 (ACQUITY UPLC/Xevo TQ-S)
检测蜂花粉中吡虫啉残留量

Lauren Mullin Michael Young Jennifer Burgess
(沃特世公司)

在分析复杂环境样品中的痕量污染物时,通常会受到基质的严重干扰,使得在进行亚 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 浓度水平检测时,所用仪器面临着必须满足灵敏度要求的挑战.杀虫剂暴露会对蜂群产生致死和亚致死效应,若要监控这些效应带来的影响则需要对蜜蜂和蜂产品中的杀虫剂水平进行可靠定量.某地区使用吡虫啉杀虫剂来应对昆虫的侵害,我们对该地区的蜜蜂样本及花粉产品进行了吡虫啉残留分析,花粉中平均含有 20% 蛋白质和 6% 总脂肪,并且还含有大量的维生素、脂肪酸、酶和色素.使用 Waters Sep-Pak® C18 小柱,通过一种专门的提取技术除去大量的基质干扰物,并采用高灵敏度的三重四极杆质谱联用仪 Xevo TQ-S 在 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 浓度范围内对吡虫啉进行了可靠检测.

1 实验方法

取 300 mg 蜂花粉样品用研钵研磨均匀,然后用 Milli-Q 水按 1:10 的比例进行稀释.向花粉浆中加入 12 mL 含 2% 三乙胺的乙腈,涡旋混合,然后将其加入 QuEChERS AOAC 管(含 6 mg MgSO_4 和 1.5 g 乙酸钠)中.离心后,弃去有机层并稀释至含水量为 15%,在真空状态下通过 Sep-Pak C18 (1 mL)小柱.将最终提取物在温和的氮气流下干燥至近干,并用 4 倍于初始体积的水进行复溶.

采用 ACQUITY UPLC I-Class 系统与 Xevo TQ-S 联用进行样品分析.MRM 通道的 256.2 $\rightarrow$ 175.2 用于定量,256.2 $\rightarrow$ 209.2 用于定性.采用从商店购买的有机花粉营养保健品加 1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 吡虫啉标准品,对提取回收率和基质抑制作用进行评估.结果表明,1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 加标样的提取回收率为 95.57%,RSD 为 9.89% ($n=3$).基质抑制作用为 -62.51%,RSD 为 4.29% ($n=3$).基质加标校准曲线分别用于样品定量和回收率试验,并且 $r^2 > 0.99$.利用基质加标的方法来确定 LOD 和 LOQ,峰间信噪比(S/N)分别大于 3 和 10.良好的离子比率常常被当作鉴定的附加标准.

在来自暴露测试区域的样品中,对其中 3 个花粉样品的吡虫啉残留进行了检测,除其中 1 个样品的吡虫啉残留为 29.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 外,其它样品在基质条件下均低于 LOQ.前文所述的样品、低于 LOQ 的样品和基质匹配 100 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 标准品(峰间信噪比大于 10,并被视作 LOQ 方法)的 MRM 谱图如图 1 所示.Xevo TQ-S 可以对花粉中的吡虫啉进行检测.

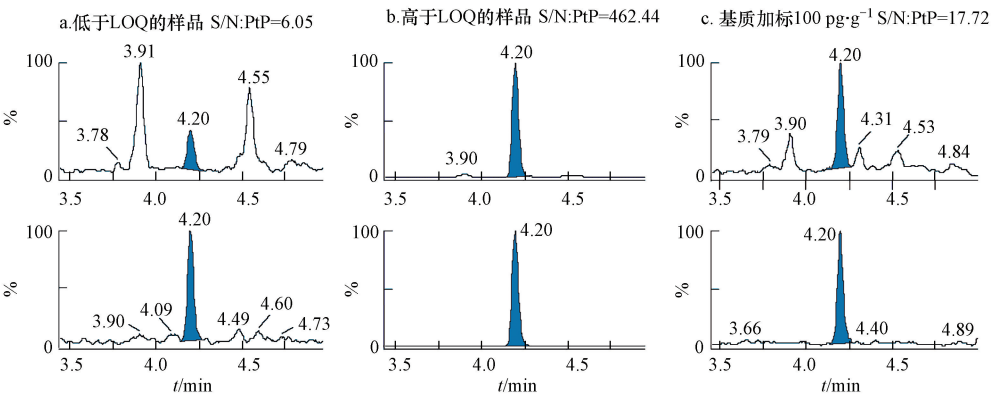


图 1 花粉样品中用于吡虫啉定量和定性的离子通道 MRM 图谱

2 结论

采用高灵敏度的三重四极杆质谱联用仪 Xevo TQ-S 可以对花粉中的吡虫啉进行检测.

采用大体积进样提高水样中农药检测的灵敏度

Lauren Mullin Gareth Cleland Kendon Graham

(沃特世公司)

质谱技术的进步,使得分析方法的检测限不断降低,推动了许多有关环境和食品中痕量污染物的研究.通常情况下,亚 ppb 级的污染物水平分析,首选串联四极杆质谱.使用 Waters® Xevo® G2-S QToF 可轻松实现对 10⁻⁹ 级别的已知和未知化合物的筛查,如果增大样品进样体积,还可进一步提高灵敏度.而仅依靠 MS/MS,是无法得到未知物或大量污染物的分析结果的.结合 Xevo G2-S QToF 的高精确质量数准确度(<3×10⁻⁶) 在低浓度水平下进行筛查实验,对许多环境分析具有较高的实用性.

1 实验方法

在 ACQUITY UPLC® I-Class 系统上安装 100 μL 扩充定量环,可增大样品体积.本研究中使用了两种不同水样,即瓶装饮用水和本地自来水.校准曲线由 10 至 1000 ng·L⁻¹ 范围内的 7 个点构成,通过添加沃特世农药筛查混合物(PSM) 而制得.这种经认证的标准混合物包含 20 种农药,它们具有不同的极性,分属不同的化学类别.在进样之前,用 0.45 μm PTFE 过滤器过滤自来水样品.由于之前观察到瓶装饮用水是洁净的并且对此处所研究的农药没有基质效应,因此瓶装水未经纯化而直接进样.通过比较过滤前和过滤后基质中农药的加标响应,对过滤器上保留性能进行评估,结果表明 PTFE 过滤器适用于这些化合物.

参照图 1,根据各自的峰间信噪比(S/N)(LOD 的 S/N 为 3, LOQ 的 S/N 为 10) 计算出 20 种农药的检测限(LOD) 和定量限(LOQ).由图 1 可知,在瓶装水中检测 20 种农药时的灵敏度比在自来水中高,极有可能是因为自来水基质的复杂度较高.表 1 列出了 PSM 化合物标准曲线的 R² 值,在两种水中均至少有 5 个点超过了 LOQ.通常,即便是由于基质效应而导致在自来水中观察到较少农药,只有 5 个数据点超过 LOQ, 其仍表现出良好的线性(R²>0.99).

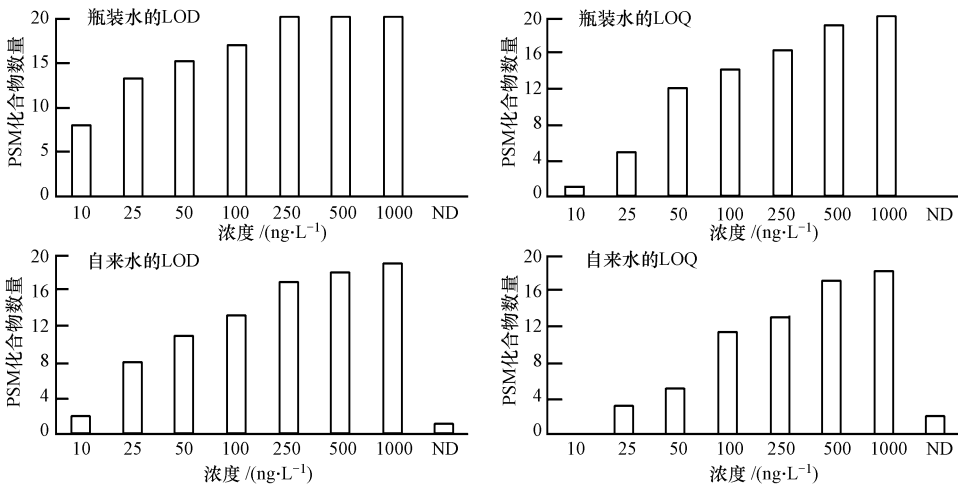


图 1 瓶装水和本地自来水源中农药筛查混合物(PSM) 在指定浓度下的 LOD 和 LOQ 的农药筛查混合物(PSM) 数量

表 1 瓶装水和自来水中 20 种农药的分析结果(ng·L⁻¹)

	瓶装水			本地自来水				瓶装水			本地自来水		
	R ²	LOD	LOQ	R ²	LOD	LOQ		R ²	LOD	LOQ	R ²	LOD	LOQ
高灭磷	NA	250	500	NA	250	500	利谷隆	0.999	25	50	NA	50	100
阿特拉嗪	NA	25	100	NA	25	100	甲胺磷	NA	100	250	NA	250	500
脱乙基阿特拉津	0.994	25	50	NA	50	100	灭多威	NA	100	500	NA	250	500
噻嗪酮	0.996	25	50	NA	1000	ND	秀谷隆	0.998	10	50	0.991	25	50
氯麦隆	0.998	10	25	0.995	10	25	异丙甲草胺	0.999	10	50	0.986	25	50
草净津	NA	50	100	NA	500	1000	甲氧隆	0.999	10	25	0.999	10	25
百治磷	0.999	10	10	NA	250	500	绿谷隆	NA	50	250	NA	50	250
敌草隆	0.998	10	25	0.998	25	25	另丁津	0.998	10	50	NA	25	100
丁苯吗啉	NA	250	1000	NA	ND	ND	西玛津	NA	250	500	NA	100	250
环嗪酮	0.997	10	25	NA	25	100	特丁津	0.998	25	50	NA	100	100

2 结论

使用沃特世基于 UNIFI 的农残筛查平台,在较大进样体积下进行检测时,可有效分析水样中痕量污染物.