

# Application News

## No. M279

GC-MS/MS

### GC-MS/MS 农药残留分析中减小基质效应方法的讨论

在使用 GC-MS/MS 分析食品中农药残留时，如何减小引起异常回收率的基质效应是常见课题之一。基质效应是指与标准样品相比，基质样品响应偏高的现象。原因在于纯溶剂的标准样品会在衬管活性点上进行吸附和分解，而存在基质时，基质会覆盖活性点（图 1）。

减小基质效应可采用添加分析物保护剂（AP）的方法。具有代表性的 AP 如 PEG（聚乙二醇）300。另外，据 K. Mastovska 等报道，还有使用甘油乙酯、山梨糖醇、古洛糖酸内酯的混合物作为 AP 的方法。1)

本应用新闻中讨论了使用 PEG300 及 AP 混合物作为分析物保护剂的结果。

X. Chu

#### 样品和分析条件

将 312 种组分混标作为添加回收试验用的农药标准样品，分别将菠菜、橙子、玄米用作基质样品。

使用乙腈萃取基质样品，利用固相萃取纯化后，添加农药，添加浓度为 5 ppb。

使用 PEG300 作为保护剂时，将丙酮 / 正己烷溶液作为最终溶剂，添加 PEG300，添加浓度为 200 ng/mL。

使用 AP 混合物作为保护剂时，将乙腈作为最终溶剂，添加了三种 AP。AP 的构成和浓度依据 K. Matovska（2005）等报道的方法。另外，不添加保护剂，仅使用溶剂样品进行相同的试验，用以比较。

表 1 所示为使用装置和分析条件。分析方法使用 Smart Pesticides Database™ Ver. 2 创建。

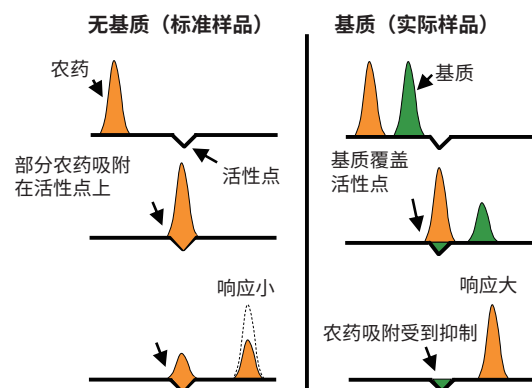


图1 基质效应引起的峰面积异常

表1 使用装置和分析条件

<b>使用装置</b>			
GCMS	: GCMS-TQ8050		
自动进样器	: AOC-20i+s		
色谱柱	: SH-Rxi™-5Sil MS(L: 30 m, df: 0.25µm, ID: 0.25 mm)		
预柱	: SH-Rxi™ Guard Column(L: 1.5 m, ID: 0.25 mm)		
衬管	: Topaz Liner, Splitless Single Taper w/Wool		
<b>GC 条件 (添加 PEG)</b>		<b>MS 条件</b>	
气化室温度	: 250°C	接口温度	: 250°C
进样量	: 2µ L	离子源温度	: 230°C
进样模式	: 不分流进样	离子化方式	: EI
载气控制模式	: 线速度 (47.2 cm/sec)	测定模式	: MRM
柱温程序	: 50°C (1 min) → (25°C/min) → 125°C → (10°C/min) → 300°C (15 min)	事件时间	: 0.3 秒
		循环时间	: 0.5 秒
<b>GC 条件 (添加 AP)</b>			
气化室温度	: 250°C		
进样量	: 2µ L		
进样模式	: 不分流进样		
载气控制模式	: 线速度 (44.1 cm/sec)		
柱温程序	: 105°C (3 min) → (10°C/min) → 130°C → (4°C/min) → 200°C → (8°C/min) → 290°C (6 min)		

## ■ 添加模拟基质的效果

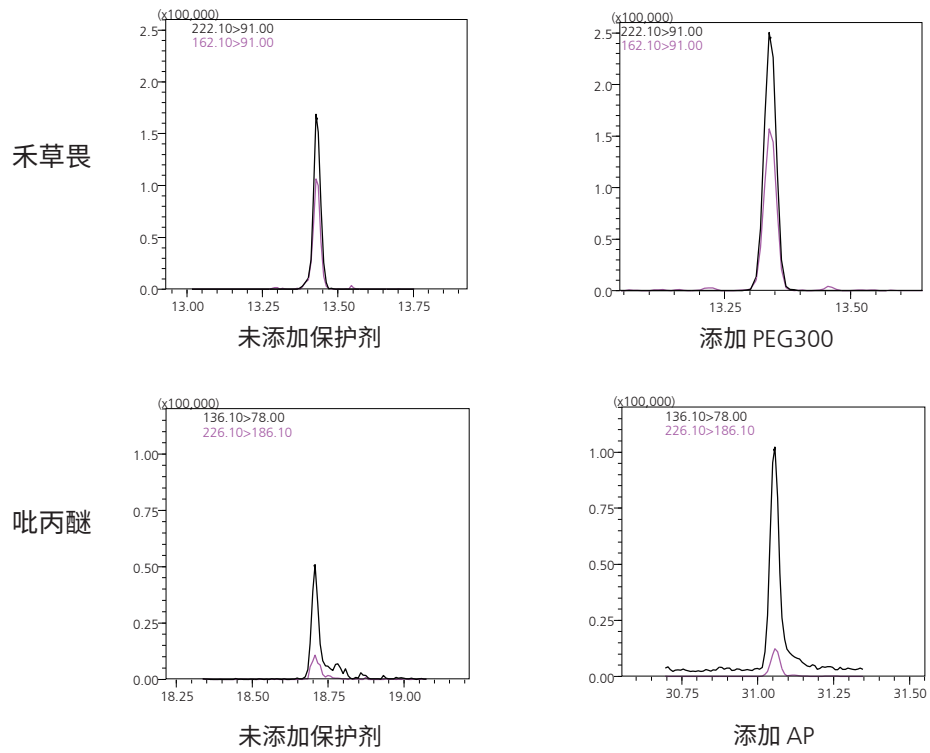


图2 5 ppb标准品中有无保护剂的质谱图比较

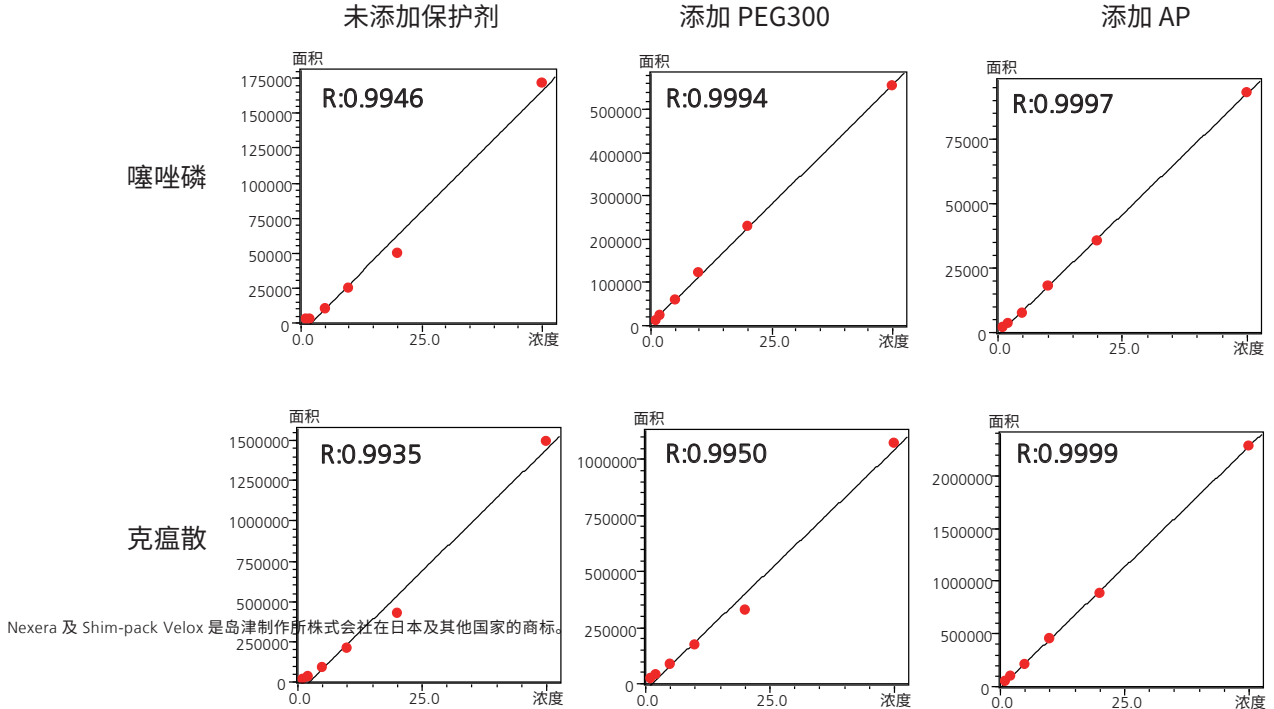
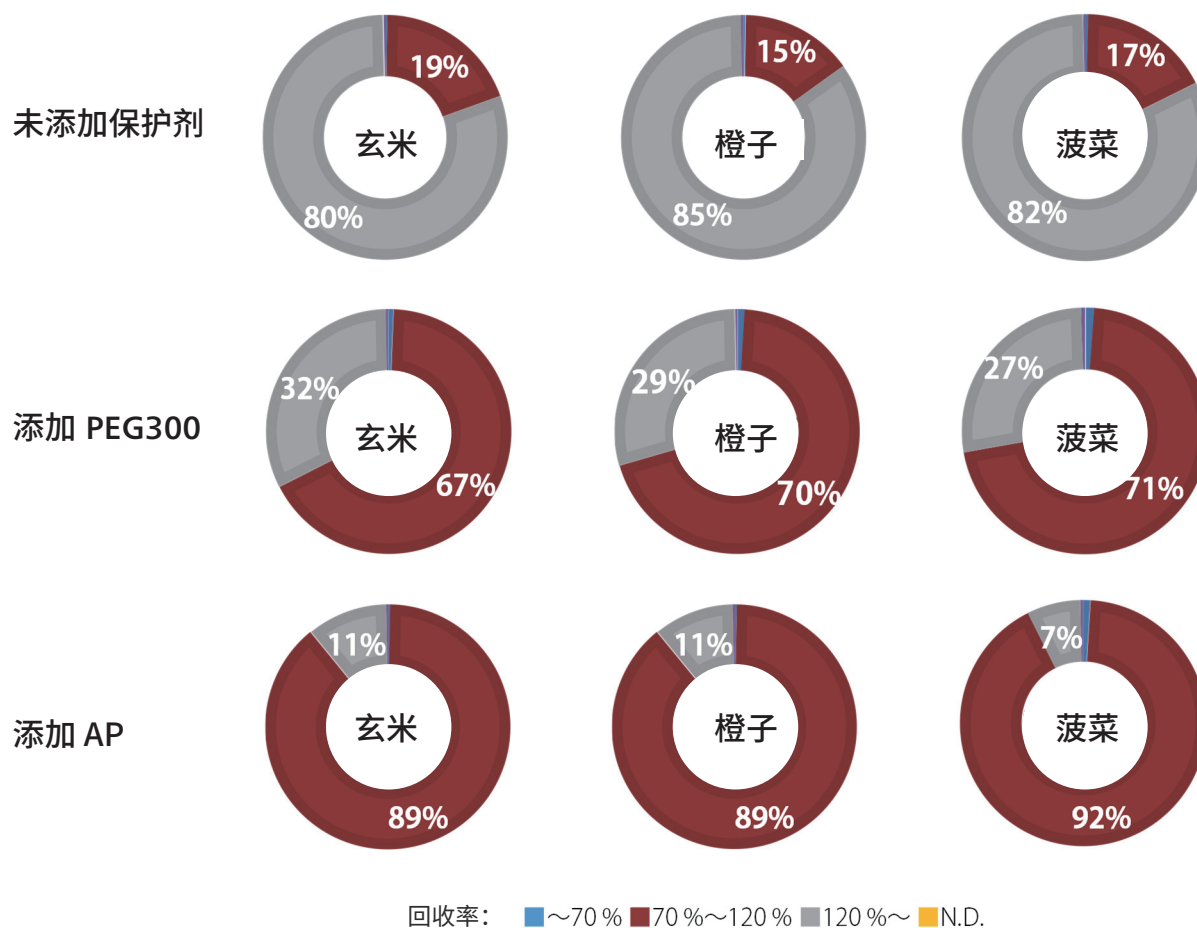


图3 农药标准品噻唑磷和克瘟散校准曲线比较结果

## ■ 添加回收试验

未添加保护剂、添加 PEG300 及添加 AP 混合物时各基质样品（玄米、橙子、菠菜）的回收率如图 4 所示。另外，以异戊乙净和杀螟松为例，回收率比较如表 2 所示。未添加保护剂时，多数农药的回收率超过 120%，70%~120% 的化合物约有 15% 左右。

另一方面，添加 PEG300 和 AP 混合物作为保护剂时，回收率为 70%~120% 的农药分别提高了 70% 和 90% 左右。结果表明添加保护剂后，多数农药的回收率得到改善。



回收率：■ ~70% ■ 70%~120% ■ 120%~ ■ N.D.

图 4 添加不同种类保护剂的实际样品回收率比较

表 2 添加不同种类保护剂的实际样品中异戊乙净和杀螟松的回收率比较

异戊乙净	玄米		橙子		菠菜	
	回收率	%RSD	回收率	%RSD	回收率	%RSD
未添加保护剂	130	2.53	134	3.46	126	7.43
添加 PEG300	106	1.24	108	2.90	103	4.32
添加 AP 混合物	103	2.22	106	2.42	102	4.46

杀螟松	玄米		橙子		菠菜	
	回收率	%RSD	回收率	%RSD	回收率	%RSD
未添加保护剂	153	9.41	158	3.09	134	8.08
添加 PEG300	111	6.80	118	3.84	117	4.75
添加 AP 混合物	105	2.01	108	2.07	105	2.56

## ■ 添加保护剂的注意事项

结果表明，添加 PEG300 和 AP 混合物作为保护剂时，基质效应得到改善。但是，某些农药在添加 PEG300 或 AP 混合物后，会发生分解，或导致本底上升。

添加 PEG300 后发生分解的扑海因以及添加 AP 混合物后本底上升的内吸磷-S-甲基的色谱图如图 5 所示。

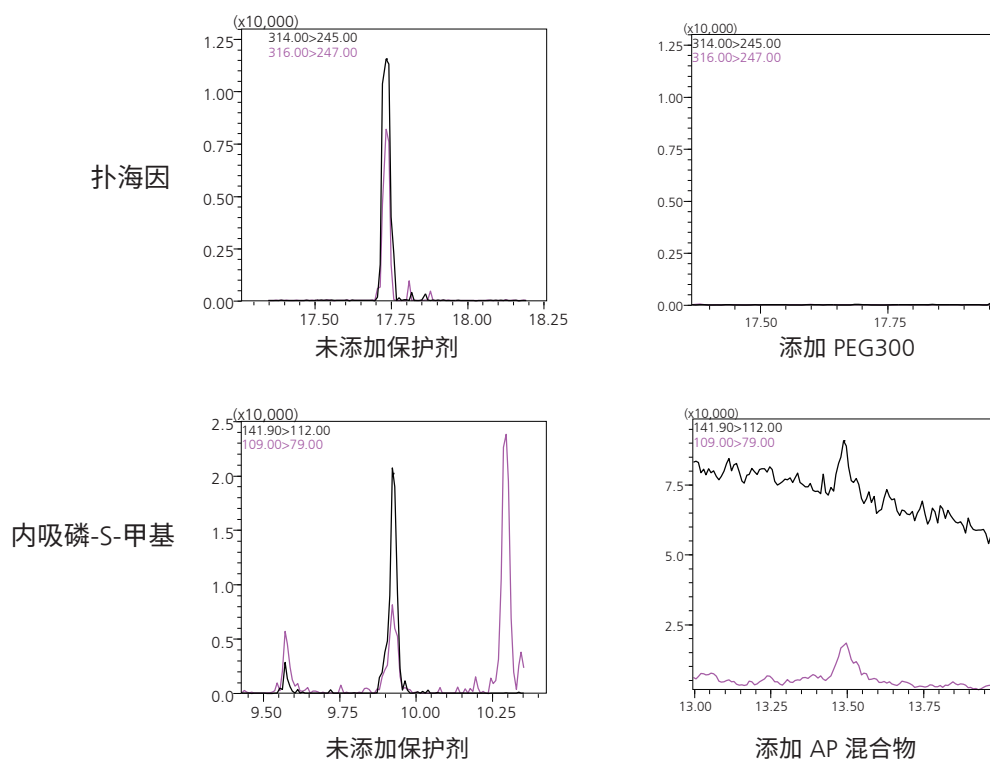


图 5 添加模拟基质后谱峰形状受到影响的农药

## ■ 总结

在使用 GC-MS/MS 分析残留农药时，讨论了添加保护剂 PEG300 和 AP 混合物对减小基质效应的效果。结果表明，通过添加 PEG300 和 AP 混合物，大幅改善了基质效应引起的回收率异常现象。另外，作为保护剂，AP 混合物的效果优于 PEG300。

### 参考文献

1) K. Matovska, S.J. Lehotay, M. Anastassiades, Anal. Chem. 77 (2005) 8129-8137

Smart Pesticides Database 及 GCMS-TQ 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。

Rxi 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

### 免责声明：

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
\* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2019 年 3 月