

应用纪要

## 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

---

Janitha De-Alwis, Joanne Williams, Simon Hird, Stuart Adams

Waters Corporation



这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

---

## 摘要

沃特世之前开发出一种测定各种食品中阴离子型极性农药的方法，即采用成熟的极性农药快速提取(QuPPE)方法从Stuttgart的EURL SRM中提取分析物并使用阴离子型极性农药分析色谱柱进行LC-MS/MS分析。本应用简报使用ACQUITY UPLC系统和Xevo TQ-XS串联四极质谱仪进行实验室间研究，成功评估了该方法的性能。向QuPPE黄瓜提取物添加草甘膦、AMPA、草铵膦、MPPA和乙烯利，然后送至位于欧洲和印度的八家实验室。经测定，该方法的正确度在90%~104%的范围内。观察到各实验室内部的重复性和实验室间的重现性非常一致，RSD均低于7%。

## 优势

- 在入门指南的支持下，该方法在八家不同的实验室中成功实施
- 本实验室间研究表明，该方法的性能使用户对易用性以及官方控制和尽职调查方面的适用性充满信心
- 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

尽管可以使用多种多残留LC-MS/MS方法来分析食品中的农药残留，但极性阴离子型农药仍然具有相当大的挑战。QuPPE（极性农药快速提取）方法<sup>1</sup>可同时提取多种强极性农药及其代谢物。QuPPE方法通常需要配合高灵敏度的LC-MS/MS仪器，以便解决粗提取物（未净化）中显著的基质效应问题。我们之前已经报道过基于QuPPE和阴离子型极性农药分析色谱柱测定各种商品中阴离子型极性农药（包括草甘膦及其代谢物）的方法<sup>2</sup>。

在分析化学领域，实验室间研究对评估分析方法的性能特征发挥了重要作用。在这些研究中，一组经验丰富的实验室接收相同份数的均质且稳定的检测样品，按照严格定义的方案进行测量，以评估方法的准确度、重复性和重现性等特征。本文报告了一项实验室间研究的结果，该研究使用ACQUITY UPLC系统、Xevo TQ-XS串联质谱仪和阴离子型极性农药分析色谱柱进一步评估了该LC-MS/MS方法的性能。

---

## 结果与讨论

本研究为评估实验室提供了：

- 阴离子型极性农药分析色谱柱（5  $\mu\text{m}$ , 2.1 x 100 mm，部件号：186009287 < <https://www.waters.com/nextgen/us/en/shop/columns/186009287-anionic-polar-pesticide-column-130a-5--m-21-mm--x-100-mm-1-pk.html>> )
- 分析方案，包括目标分析物和内标、所需的仪器配置、待使用的方法和参数、色谱柱维护和使用指南<sup>3</sup>、方法入门指南<sup>4</sup>以及分析运行序列
- 一份黄瓜QuPpe提取物，其中关键阴离子型极性农药及代谢物的加标浓度为0.02~0.05 mg/kg，并添加有内标
- 两份相关的空白提取物；一份添加有内标，另一份未添加内标
- 一系列基质匹配的校准标样，浓度范围0.005~0.2 mg/kg，并添加有内标

要求实验室使用分段校准法，通过重复进样(n = 5)加标提取物来测定目标分析物的浓度，按照说明，使用稳定同位素类似物作为内标（乙烯利除外）。还要求实验室将浓度为0.05 mg/kg的基质匹配标准品进样15次，以便评估色谱性能的稳定性。

每家实验室均成功实施了该色谱方法，每种目标化合物的保留时间都处于提供的预期参考值的3%以内。该方法获得的保留性能符合SANTE指南的要求<sup>5</sup>，在整个分析过程中表现出高斯色谱峰形和良好的保留时间稳定性。图1展示了各种分析物(0.01 mg/kg)的典型色谱图和响应值。

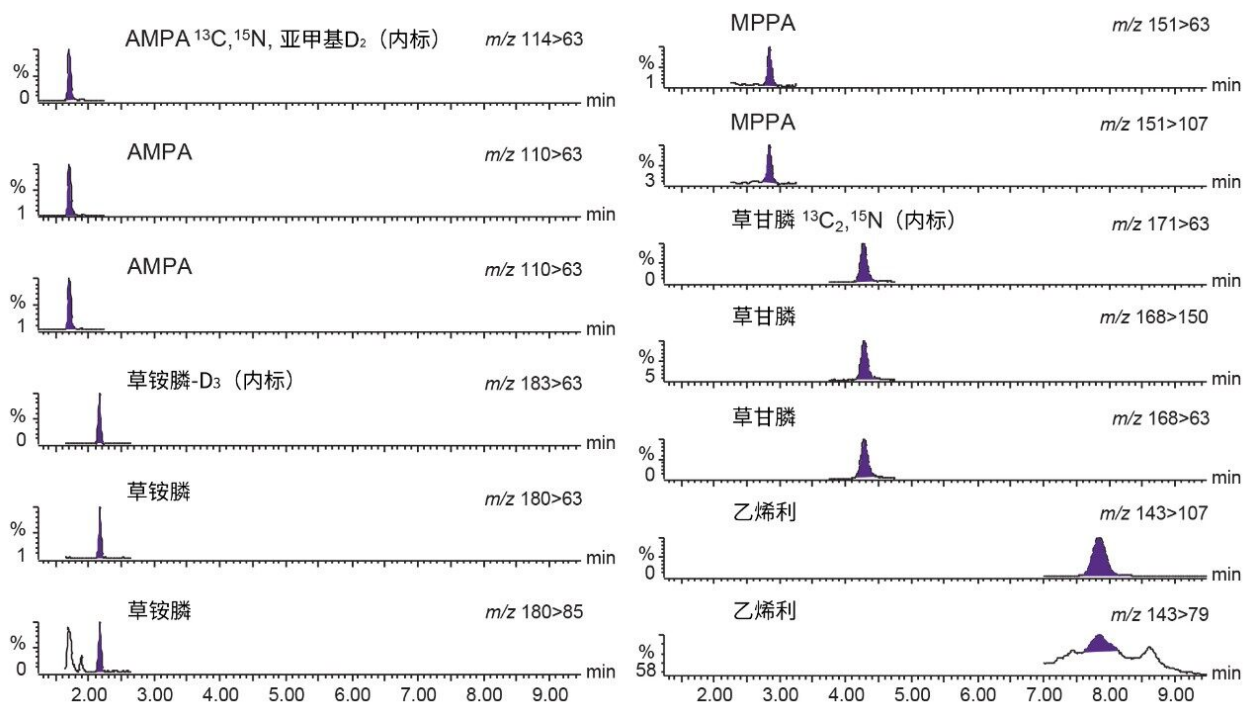


图1.阴离子型极性农药的典型色谱图，检测样品为黄瓜中加标0.01 mg/kg (10 ppb)目标分析物的基质匹配标准品。

色谱分析表现出良好的稳定性，15次进样分析基质匹配标准品(0.05 mg/kg)的保留时间无显著变化（图2）。保留时间与参考实验室值的偏差不大于0.3 min，表明该方法易于设置。每家实验室内的保留时间重复性值(RSDr)均小于0.15%，实验室间的重现性(RSDRL)均小于2.5%。

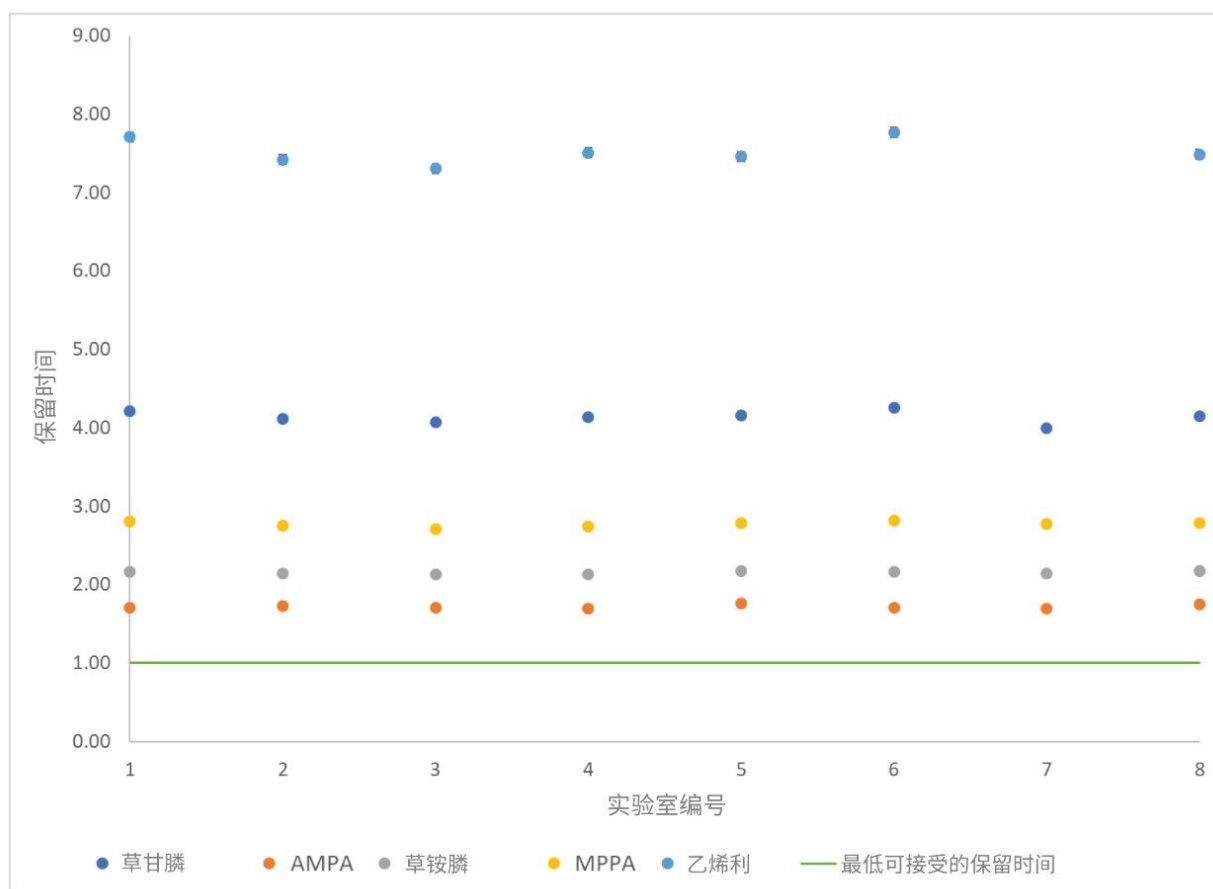


图2.黄瓜中浓度为0.01 mg/kg (10 ppb)的基质匹配标准品重复分析所得到的保留时间变化

校准图表现出优异的响应线性，使用权重为1/x的线性拟合（图3）； $r^2 > 0.99$ 且残差  $< 20\%$ （在一幅乙烯利和一幅MPPA的校准图中，较高浓度下的结果除外）。将这些数据点（0.1 mg/kg和0.2 mg/kg）从校准图中排除，因为无需使用它们来计算加标提取物中的浓度。

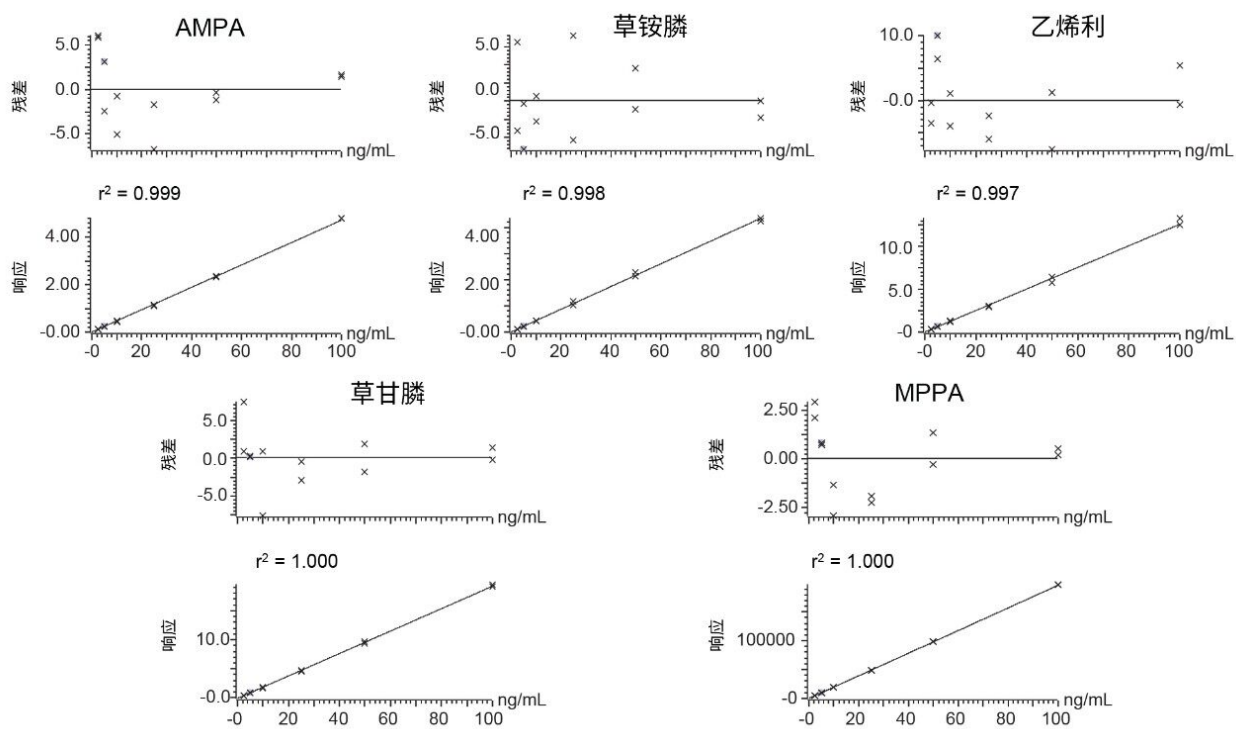


图3.黄瓜中浓度范围为0.005~0.20 mg/kg (5~200 ppb)的阴离子型极性农药的典型校准图

这些实验室在定量分析加标黄瓜提取物中的阴离子型极性农药方面获得了良好的准确度（表1）。不过，有一家实验室未能报告乙烯利的结果。与参考实验室提供的认定值相比，正确度在90%~104%之间，偏差小于10%。每家实验室内的保留时间重复性值和实验室间的重现性均小于7%。验证结果见表1。

	草甘膦	AMPA	草铵膦	MPPA	乙烯利
内标	草甘膦 <sup>13</sup> C <sub>2</sub> , <sup>15</sup> N	AMPA <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N, 亚甲基 D <sub>2</sub>	草铵膦-D <sub>3</sub>	草铵膦-D <sub>3</sub>	N/A
认定值(mg/kg)	0.042	0.017	0.046	0.039	0.0084
正确度(%)	99	100	90	97	104
相对偏差(%)	-1.0	-0.5	-9.7	-3.4	4.4
重复性RSD <sub>i</sub> (%)	3.1%	4.4%	4.8%	5.5%	5.0%
实验室间重现性RSD <sub>n</sub> (%)	3.5%	5.7%	4.5%	6.5%	6.6%

表1.实验室间研究结果

在各种情况下，对于除乙烯利以外的所有化合物，由基质匹配校准品得到的离子丰度比和保留时间均与SANTE指南中规定的标准一致。大多数实验室都遇到了在建议的乙烯利定性离子通道( $m/z$  143 > 79)下背景较高的问题，使用该通道无法获得足够高的响应来鉴定0.05 mg/kg残留。

---

## 结论

本文通过实验室间研究考察了阴离子型极性农药残留测定方法的性能。每家实验室使用入门指南均成功实施了该色谱方法，每种目标化合物的保留时间均与预期参考值相匹配。色谱分析表现稳定并且符合SANTE指南的要求。这些实验室在定量分析加标黄瓜提取物中的阴离子型极性农药方面获得了良好的准确度。正确度在90%~104%之间，偏差不超过10%，且每家实验室内的重复性和实验室间的重现性均小于7%。

---

## 参考资料

1. Anastassiades, M *et al.* (2020). Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement. Food of Plant Origin (QuPPE-PO-Method v11).
2. Ross, E *et al.* (2018). Determination of Anionic Polar Pesticides in High Water Foodstuffs. Waters Application Note [720006645EN](https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720006645en.pdf). <  
<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720006645en.pdf>>
3. Waters Anionic Polar Pesticide Column Care and Use Manual. [720006666EN](https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720006666en.pdf). <  
<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720006666en.pdf>>
4. Waters Method Startup Guide for Anionic Polar Pesticide Column. [720006689EN](https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720006689en.pdf). <  
<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/720006689en.pdf>>
5. Document No. SANTE/12682/2019. Guidance Document on Analytical Quality, Control, and Method Validation Procedures for Pesticides Residues Analysis in Food and Feed.

---

## 特色产品

Xevo TQ-XS三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134889751>>

ACQUITY UPLC I-Class PLUS系统 <<https://www.waters.com/134613317>>

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

TargetLynx <<https://www.waters.com/513791>>

720007154ZH, 2021年2月

© 2021 Waters Corporation. All Rights Reserved.