



采用液相色谱/三重四极杆质谱对食物样品中的 301 种农药进行多残留分析

应用简报

农药

作者

E. Michael Thurman 与 Imma Ferrer
Department of Civil, Environmental and
Architectural Engineering Center for
Environmental Mass Spectrometry
University of Colorado
ECOT 441, 428 UCB
Boulder, CO 80309
美国

Jerry A. Zweigenbaum
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road
Wilmington, Delaware 19806
美国

摘要

采用安捷伦 G6410A 三重四极杆质谱 (QQQ) 开发了一种用于筛选和确证蔬菜样品中 301 种农药的分析方法。我们发现这 301 种化合物中的 90% 都可以通过该方法被鉴定出来，蔬菜基质样品的分析检测限 (LOD) 为 0.01 mg/kg (ppm) 或更低，该检测限符合婴儿食品和禁用物质的限量要求，也是欧盟规定的最大残留限量 (MRL)。本文采用正离子电喷雾模式，在每个时间段 99 次的监测速度下，使用每种化合物的定量和确认离子，在单次分析中即可达到上述浓度。利用不同类型的蔬菜（西红柿和青椒）对该方法的分析性能进行评价，发现基质效应很小或几乎没有。所有化合物的响应值在 2 个数量级范围内线性关系良好 ($r^2 > 0.99$)。



Agilent Technologies

前言

当前世界上用于食品以及土壤与作物处理的农药（包括合法的与不合法的）就有 900 多种。为保护消费者安全，食物和饮用水中的上述大多数农药都有最大残留限量（MRL）。作为食物质量控制的一部分，尤其是水果和蔬菜，必须对其最大残留限量浓度进行监测；因此，食物质量控制需要涉及数百种农药的多残留分析方法。然而，一次分析同时监测数百种农药的要求，对于色谱和质谱分析来说都是一种极大的挑战。

在本文中，我们联合使用了新型的 1.8 μm 液相色谱柱（可获得最大的峰容量）及每个时间段可进行 100 次 transitions 的八个时间段，评价了单次分析中采用安捷伦 6410 三重串联四极杆质谱对 301 种农药的筛选和确证，以获得相应的满足欧盟（EU）采用质谱分析实现明确鉴定规定的定量离子和定性离子。本研究在检测限、响应速度以及色谱分离方面拓展了仪器的测试能力。

本研究系首次全面检验安捷伦三重串联四极杆质谱在单次运行中分析食物中数百种农药的能力。选择本课题是因为这些化合物与食品的相关性，以及其在食品上的广泛使用。三重串联四极杆质谱的检测灵敏度很容易满足食物中 90% 所研究农药的限量规定。

实验部分

样品制备

农药分析标准品购自 Chem Services 有限公司（费城，美国）和 Sigma Aldrich 公司（路易斯维尔，美国）。各农药贮备液（浓度约 1000 $\mu\text{g/mL}$ ）根据每个化合物的溶解性采用纯乙腈或甲醇制备，并于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮藏。取上述母液适量，用乙腈和水稀释制备工作标准溶液。

蔬菜样品采自当地市场。为进行方法验证，采用“空白”蔬菜提取物制备基质匹配的标准样品。因此，采用 QuEChERS 方法 [2] 对两种蔬菜（青椒和西红柿）进行提取。将农药标准品混合物以不同浓度加标到蔬菜提取物中（0.1 - 100 ng/mL 或 ppb ），然后采用液相色谱-串联质谱进行分析。

液相色谱串联质谱联用仪

液相色谱条件

色谱柱：	Agilent SB C18, 4.6mm $\times$ 150 mm, 1.8 μm (部件号 829975-902)
柱温：	25 $^{\circ}\text{C}$
流动相：	10% ACN 和 90% H_2O , 含 0.1% HCOOH
流速：	0.6 mL/min
梯度程序：	时间 0 = 10% ACN 线性升至 时间 28 = 98% ACN 时间 30 = 100% ACN 时间 31 = 100% ACN
进样体积：	10 μL

质谱条件

模式：	正离子 ESI 模式的 Agilent G6410AA 三重四极杆质谱
雾化器：	40 psig
干燥气流速：	9 L/min
毛细管电压：	4000 V
干燥气温度：	350 $^{\circ}\text{C}$
碎裂电压：	70-120 V
碰撞能量：	5-30 V
MRM：	各化合物的两个离子 transitions 见表 1
驻留时间：	10 ms

结果与讨论

液相色谱串联质谱联用条件优化

初始研究包括两方面的内容：首先是优化这 301 个化合物各自的碎裂电压，以获得相关母离子的最大信号。通常质子化的分子可以用来作为母离子。采用自动程序分别对每个化合物进行分析，考察每个电压下的碎片丰度。选择产生最佳碎片信号的碎裂电压，在程序运行中注入浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的各化合物，测定定量和定性离子的碰撞能量。研究中对这些化合物施加了不同的碰撞能量（5、10、15、20、25 和 30 V）。针对每种离子进行能量优化，最终选择能给出最高检测灵敏度的电压。本研究中的 MRM transitions 和这 301 种化合物均列于表 1A 和 1B。

表 1A. 分析条件、MRM、检测限和测试化合物的 r^2

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r^2
3,4,5-三甲苯	194	137 122	0.9	0.5	0.999
3-羟基吡喃丹	238	163 220	5.0	5.0	0.999
高灭磷	184	143 125	9.0	5.0	1.000
啉虫脒	223	126 56	0.2	0.5	1.000
苯草醚	265	248 193	20.0	10.0	0.979
涕灭威	116	89 70	1.5	5.0	1.000
涕灭威砒	223	148 76	6.0	1.0	1.000
涕灭威亚砒	207	89 132	4.0	1.0	0.999
莠灭净	228	186 96	4.3	4.3	0.999
灭害威	209	137 152	4.5	2.0	1.000
阿特拉津	216	174 132	0.8	0.6	1.000
甲基吡啶磷	325	183 139	0.9	0.9	0.993
甲基谷硫磷	318	132 160	1.0	1.0	0.975
啉菌酯	404	372 344	0.5	0.5	0.973
苯霜灵	326	148 294	1.0	0.5	0.992
恶虫威	224	109 167	1.0	1.0	0.996
吡啶磺隆	411	149 182	0.5	0.4	0.998
苯螨特	364	199 105	1.0	0.5	0.999
治草醚	342	189 310	25.0	40.0	***
双苯三唑醇	338	99 269	0.6	2.0	0.995
除草定	261	205 188	2.0	1.0	0.999

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
糠菌唑 1	376	159 70	1.0	1.0	1.000
糠菌唑 2	376	159 70	4.0	2.0	0.983
磺酸丁嘧啶	317	166 272	1.0	5.0	0.999
稻虱净	306	201 116	0.7	0.8	0.999
丁酮威	213	156 75	5.0	***	0.940
丁酮威亚砷	207	75 132	5.0	5.0	0.997
播土隆	237	84 126	1.0	0.5	0.999
苏达灭	218	57 156	5.0	45.0	0.990
西维因	202	145 117	5.0	5.0	0.999
多菌灵	192	160 132	0.5	1.0	0.997
长杀草	237	118 192	0.5	0.5	0.996
呋喃丹	222	165 123	1.0	1.0	0.999
萎锈灵	236	143 87	0.5	0.5	0.993
唑酮草酯	412	346 366	8.0	8.0	0.998
氯溴隆	293	204 182	7.0	10.0	0.996
毒虫畏	359	155 127	2.0	1.0	0.990
定虫隆	540	383 158	1.0	1.0	0.989
氯草敏	222	104 92	0.9	1.0	1.000
枯草隆	291	72 218	0.5	2.0	0.983
氯苯胺灵	214	172 154	1.0	1.0	0.998
甲基毒死蜱	322	125 290	7.0	35.0	0.978

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
氯磺隆	358	141 167	1.0	1.0	0.999
醚磺隆	414	183 157	3.0	1.0	0.998
烯草酮	360	164 268	5.0	10.0	0.940
炔草酯	350	266 238	5.0	1.0	0.993
四螨嗪	303	138 102	6.0	10.0	0.998
异恶草酮	240	125 89	0.9	5.0	0.999
解毒唑	336	238 192	0.1	0.5	0.990
蝇毒磷	363	227 307	1.0	5.0	1.000
草净津	241	214 174	2.0	1.0	0.999
草灭特	216	83 154	1.0	10.0	0.999
霜脲氰	199	128 111	6.0	5.0	1.000
环唑醇	292	70 125	1.0	2.0	0.993
噁菌环胺	226	93 108	5.0	7.0	1.000
环丙马秦	167	85 125	10.0	10.0	0.997
丁酰肼	161	143 61	50.0	40.0	0.999
脱乙基阿特拉津	188	146 104	1.0	1.0	0.999
去乙基特丁津	202	146 110	1.0	0.5	0.999
脱异丙基莠去津	174	96 132	4.0	5.0	0.998
内吸磷-S-甲基砒	263	169 125	0.5	0.5	0.990
甜菜安	301	136 182	1.0	10.0	0.999
二嗪农	305	169 153	0.5	0.2	1.000

(续)

化合物 除线磷	母离子 315	子离子 287 259	青椒的检测限 (ppb) 10.0	西红柿的检测限 (ppb) 40.0	r ² 0.520
抑菌灵	333	123 224	10.0	10.0	0.999
敌敌畏	221	109 145	5.0	5.0	0.999
苯氯三唑醇	328	70 159	2.0	5.0	1.000
乙霉威	268	152 226	0.5	1.0	0.998
苯醚甲环唑-1	406	251 337	0.3	0.5	0.989
苯醚甲环唑-2	406	251 337	0.3	0.5	0.989
枯莠隆	287	72 123	0.6	0.2	0.980
除虫脲	311	158 141	6.0	6.0	0.959
吡氟草胺	395	266 246	5.0	1.0	0.999
噁唑隆	339	72 167	0.5	1.0	0.991
二甲草胺	256	224 148	0.5	1.0	0.993
二甲噻草胺	276	244 168	0.6	0.1	0.987
乐果	230	199 171	0.7	0.7	0.994
烯酰吗啉 1	388	301 165	0.6	0.6	0.998
烯酰吗啉 2	388	301 165	0.6	0.6	0.998
烯唑醇	326	70 159	1.0	1.0	0.988
二苯胺	170	93 65	0.5	0.1	0.985
乙拌磷	275	89 61	5.0	10.0	0.991
敌草隆	233	72 160	0.8	1.0	0.996
吗菌灵	282	116 98	10.0	10.0	0.983
EPN	324	157 296	30.0	10.0	0.991

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
氟环唑	330	121 141	20.0	***	***
乙硫苯威	226	107 164	0.9	1.0	0.995
乙硫苯威砒	258	107 201	6.0	6.0	0.998
乙硫苯威亚砒	242	107 185	0.5	1.0	0.990
乙硫磷	385	171 199	1.0	5.0	1.000
乙菌定	210	98 140	50.0	45.0	0.990
唑啉草	287	121 161	7.0	10.0	0.974
灭线磷	243	173 215	2.0	2.0	0.987
乙嘧硫磷	293	125 265	0.7	5.0	0.999
噁唑菌酮	331	195 238	5.0	5.0	***
苯线磷	304	217 234	1.0	0.5	0.989
氯苯嘧啶醇	331	81 268	5.0	6.0	0.984
喹螨醚	307	57 161	1.0	5.0	0.999
腈苯唑	337	125 70	0.5	2.0	1.000
甲氟酰胺	202	109 83	5.0	2.0	0.999
环酰菌胺	302	97 55	3.0	9.0	1.000
仲丁威	208	95 152	1.0	1.0	1.000
恶唑禾草灵	362	288 244	0.6	2.0	0.999
苯氧威	302	88 116	1.0	1.0	0.999
拌种咯	237	202 166	1.0	10.0	0.998
甲氰菊酯	350	125 97	50.0	5.0	0.967
丁苯吗啉	304	147 130	10.0	10.0	1.000

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
倍硫磷 1	279	247 169	5.0	9.0	0.998
倍硫磷 2	279	169 247	5.0	10.0	0.999
非草隆	165	72 120	1.0	2.0	0.999
氟虫腈	437	263 368	10.0	50.0	0.994
麦草氟异丙酯	364	105 304	5.0	10.0	0.974
麦草氟甲酯	336	105 304	5.0	9.0	0.986
啶嘧磺隆	408	182 301	8.0	5.0	0.898
吡氟禾草灵	384	282 328	1.0	0.5	0.991
氟噻草胺	364	152 194	0.5	1.0	0.991
氟虫脲	489	158 141	9.0	5.0	0.990
咯菌腈	229	158 185	5.0	10.0	0.987
伏草隆	233	72 160	2.0	1.0	0.988
乙羧氟草醚	344	223 300	25.0	10.0	0.999
氟草烟	255	209 181	10.0	5.0	0.997
呋草酮	334	247 303	0.5	0.4	0.996
氟硅唑	316	247 165	0.1	0.1	0.991
粉唑醇	302	70 123	1.0	1.0	0.998
灭菌丹	260	130 232	5.0	50.0	***
地虫磷	247	109 137	1.0	5.0	***
伐虫脒	222	165 120	10.0	9.0	0.995
麦穗宁	185	157 156	1.1	1.0	1.000
呋线威	383	195 252	0.5	0.1	0.991

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
氟吡甲禾灵	376	316 288	1.0	5.0	1.000
蚜磷	251	127 125	2.0	1.0	0.999
己唑醇	314	70 159	1.0	0.6	0.993
氟铃脲	461	158 141	5.0	10.0	0.984
环嗪酮	253	171 71	0.5	1.0	0.994
噻磷酮	353	168 228	2.0	1.0	0.996
羟基莠去津	198	156 86	4.0	4.0	0.998
抑霉唑	297	159 255	10.0	10.0	0.850
咪唑烟酸	262	217 234	1.0	1.0	0.996
咪唑喹啉酸	312	199 267	0.6	1.0	0.998
吡虫啉	256	175 209	5.0	1.0	0.993
茚虫威	528	249 293	5.0	1.0	0.997
碘苯腈	372	118 245	30.0	10.0	0.998
咪唑霉	330	245 288	10.0	30.0	0.999
缬霉威	321	119 203	1.0	1.0	0.997
2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6- 环丙基氨基-S-三嗪	254	198 156	1.0	1.0	0.999
2-甲硫基-4-叔丁基氨基-6- 环丙基氨基-S-三嗪代谢物	214	158 110	5.0	4.0	1.000
氯唑磷	314	120 162	1.0	0.5	0.991
异丙胺磷	346	217 245	3.0	0.5	0.996
异丙隆	207	72 165	1.0	1.0	0.999
异噁唑草酮	360	251 69	1.0	20.0	1.000

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
醚菌酯	314	206 267	5.0	5.0	0.997
环草定	235	153 136	5.0	25.0	0.998
利谷隆	249	160 182	1.0	5.0	1.000
氯芬奴隆	511	158 141	5.0	10.0	0.995
马拉氧磷	315	99 127	1.0	0.5	0.996
马拉硫磷	331	99 127	0.8	2.0	0.998
甲苯咪唑	296	264 105	0.6	0.6	0.990
灭蚜磷	330	199 227	2.0	1.0	0.989
啉菌胺	224	77 106	1.0	1.0	0.997
甲霜灵	280	192 220	1.0	2.0	0.994
苯噻草酮	203	175 104	1.0	1.0	1.000
吡草胺	278	134 210	1.0	1.0	0.986
叶菌唑	320	70 125	1.0	0.5	0.979
噻唑隆	222	165 150	0.5	1.0	0.999
甲胺磷	142	94 125	1.0	1.0	0.999
呋菌胺	230	137 111	0.5	0.4	1.000
杀扑磷	303	85 145	1.0	0.5	0.987
灭虫威	226	121 169	0.9	1.0	0.996
灭多虫	163	88 106	1.0	1.0	0.990
秀谷隆	259	170 148	5.0	10.0	0.999
甲氧草安	284	252 176	0.5	1.0	0.988
速灭威	166	109 91	3.0	1.0	1.000

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
磺草唑胺	418	175 354	5.0	1.0	0.993
甲氧隆	229	72 156	0.5	1.0	0.996
赛克津	215	187 131	2.0	0.5	0.999
甲磺隆	382	167 141	1.0	0.5	0.996
草达灭	188	126 83	2.0	5.0	0.999
绿谷隆	215	126 148	1.0	2.0	1.000
灭草隆	199	72 126	1.0	5.0	0.995
腈菌唑	289	70 125	0.5	1.0	0.997
二溴磷	379	127 297	10.0	10.0	0.997
敌草胺	272	129 171	1.0	1.0	1.000
草不隆	275	57 88	1.0	0.5	0.989
烟嘧磺隆	411	182 213	1.0	0.6	0.937
氟苯嘧啶醇	315	81 252	1.0	1.0	***
呋酰胺	282	160 254	0.5	1.0	0.981
氧化乐果	214	125 183	1.1	1.0	1.000
恶霜灵	279	219 102	5.3	5.0	0.989
草氨酰	242	72 121	45.0	50.0	0.990
砒吸磷	263	169 109	1.1	1.0	0.990
多效唑	294	70 165	0.5	2.0	0.998
甲基对氧磷	248	90 202	3.0	5.0	0.994
乙基对硫磷	292	236 264	5.0	10.0	0.999
甲基对硫磷	264	125 232	10.0	10.0	0.986

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
戊菌唑	284	70 159	0.5	1.0	0.986
戊菌隆	329	125 218	0.5	5.0	0.987
二甲戊乐灵	282	212 194	5.0	2.0	0.990
苯敌草	301	136 168	1.0	1.0	0.999
稻丰散	321	163 247	5.0	9.0	0.975
甲拌磷	261	75 199	25.0	8.0	0.999
伏杀磷	368	182 322	5.0	1.0	1.000
亚胺硫磷	318	160 133	5.0	7.0	0.988
肟硫磷	299	77 129	5.0	5.0	0.998
氟吡啶草胺	377	238 359	1.0	1.0	0.999
啶氧菌酯	368	145 205	0.5	0.5	0.991
抗蚜威	239	72 182	2.0	8.0	0.999
乙基虫螨磷	334	198 182	0.1	0.1	0.995
甲基虫螨磷	306	164 108	0.1	0.1	0.934
甲基氟啶磺隆	469	254 199	1.0	1.0	0.980
咪鲜胺	376	308 266	5.0	10.0	0.999
腐霉利	284	256 67	30.0	8.0	0.998
丙溴磷	373	303 345	5.0	5.0	1.000
猛杀威	208	109 151	1.0	1.0	0.998
扑灭通	226	142 184	3.0	3.0	1.000
扑草净	242	158 200	1.0	5.0	0.999
扑草胺	212	170 152	1.0	1.0	0.998

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
霜霉威	189	102 144	8.7	9.0	0.999
敌稗	218	127 162	1.0	4.0	0.963
扑灭津	230	146 188	1.0	0.5	1.000
巴胺磷	282	138 156	5.0	0.5	0.972
苯胺灵	180	120 138	5.0	2.0	1.000
戊唑醇-1	342	159 69	0.5	1.0	0.997
戊唑醇-2	342	159 69	0.5	1.0	0.995
残杀威	210	111 168	0.5	0.5	0.999
拿草特	256	190 173	3.0	1.0	0.998
苜草丹	252	91 128	0.8	1.0	1.000
氟磺隆	420	141 167	1.0	1.0	0.989
吡蚜酮	218	105 79	30.0	50.0	0.980
吡唑醚菌酯	388	163 194	0.5	0.1	0.976
定菌磷	374	222 194	0.5	0.1	0.996
吡螨灵	365	147 309	0.1	0.5	0.997
啉霉胺	200	107 183	8.0	5.0	0.999
吡丙醚	322	96 227	0.6	0.5	0.999
喹硫磷	299	147 163	1.0	1.0	0.999
氯甲喹啉酸	222	204 176	4.7	5.0	0.999
灭螨猛	235	207 163	5.0	10.0	0.994
喹氧灵	308	197 272	1.0	0.5	0.998

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
噻禾灵	373	299 271	0.5	5.0	1.000
玉噻磺隆	432	182 325	5.0	1.0	0.810
鱼藤酮	395	213 192	1.0	1.0	0.999
西玛津	202	132 124	1.0	1.0	0.998
西草净	214	124 144	10.0	10.0	0.998
螺甲螨酯	371	273 255	7.0	10.0	0.968
磺酰磺隆	471	211 261	1.0	1.0	1.000
硫特普	323	171 143	1.0	5.0	0.999
硫灭克磷	323	219 247	30.0	30.0	0.990
戊唑醇	308	70 151	1.0	0.5	0.983
虫酰肼	353	133 297	0.5	0.1	0.983
牧草胺	234	91 192	0.5	0.5	0.987
特丁噻草隆	229	172 116	0.9	1.0	1.000
伏虫隆	381	158 141	10.0	9.0	0.981
特丁磷	289	57 103	12.0	10.0	0.976
特丁通	226	170 114	5.0	5.0	1.000
特丁津	230	174 132	0.1	0.5	0.999
特丁净	242	186 71	5.0	2.0	1.000
杀虫畏	365	127 239	1.0	5.0	0.999
噻苯达唑	202	175 131	6.0	1.0	0.999
噻虫啉	253	126 186	3.0	1.0	0.998
噻虫嗪	292	211 181	5.0	8.0	0.990

(续)

化合物	母离子	子离子	青椒的检测限 (ppb)	西红柿的检测限 (ppb)	r ²
噻吩磺隆	388	167 141	0.9	1.0	0.998
杀虫环	182	137 73	54.0	54.0	0.986
硫双威	355	88 163	5.0	1.0	0.980
久效威	241	184 57	5.0	10.0	0.987
甲基硫菌灵	343	151 311	10.0	1.0	0.999
甲基立枯磷	301	125 269	6.0	10.0	0.999
甲苯氟磺胺	347	137 238	10.0	1.0	0.999
三唑酮	294	69 197	1.0	1.0	0.998
三唑醇	296	70 227	10.0	1.0	0.976
醚苯磺隆	402	167 141	2.0	0.5	0.991
三唑磷	314	162 286	0.7	1.0	0.984
苯磺隆	396	155 181	100.0	10.0	0.981
敌百虫	257	109 221	10.0	10.0	0.997
三氯卡班	315	162 128	1.0	1.0	0.998
三环唑	190	163 136	1.0	1.0	0.998
草达津	230	132 202	2.0	0.8	1.000
肟菌酯	409	186 206	0.5	0.5	0.997
氟菌唑	346	278 73	4.0	1.0	0.974
杀铃脲	359	156 139	4.0	1.0	0.999
氟胺磺隆	493	264 238	4.0	1.0	0.990
蚜灭多	288	146 118	0.8	2.0	0.998

表 1B. SB C18 色谱柱检测的灵敏度低和色谱分离度差的化合物

	母离子	子离子	溶剂检测限 (pg)	原因
乙草胺	270	148 224	10	在 SB C18 色谱柱上分离度差
苯并噻二唑	211	136 91	50	超出窗口
草不绿	270	162 238	10	在 SB C18 色谱柱上分离度差
涕灭砒威	223	149 177	50	干扰
敌菌灵	275	153 178	1	超出窗口
乙基谷硫磷	346	160 132	1	超出窗口
丙硫克百威	411	195 252	1.0	超出窗口
溴苯腈	278	199 223	>100	灵敏度低
绿麦隆	213	72 140	20	超出窗口
乙氧喹	218	174 148	>100	色谱分离度差
苯锈啶	274	147 57	100	色谱分离度差
伊曲康唑	705	450 404	***	无定性离子
甲硫威砒	258	122 217	***	无定性离子
尼古丁	163	130 132	***	离子化效率低
大灭虫	300	129 153	100	超出窗口
克螨特	373 Na	81 57	>100	灵敏度低
啉斑脒	295	93 263	>100	灵敏度低
多杀菌素 A	732.4	142 99	20	未从 SB C18 柱流出
多杀菌素 D	746.4	558 142	100	未从 SB C18 柱流出
螺环菌胺	298	144 100	>100	标准品分解
特草定	217	161 144	>100	灵敏度低

MRM transitions 的驻留时间为 10 ms。记录了色谱运行中八个不同的时间段，每个时间段包含大约 50 种农药。为了监测恰好在时间段交界处流出的化合物，有必要交叠此时流出的农药。图 1 为浓度均为 100 ppb 的 301 种化合物标准品经色谱分离的色谱图。根据每个质子化的分子及其 MRM transitions 子离子，将每个目标分析物的萃取离子色谱图进行重叠。

蔬菜基质样品的分析应用

为确证方法是否可适用于实际样品的分析，对两个不同基质（青椒和西红柿）匹配的标准样品进行了分析，并与相应纯溶剂标准

样品比较，采用六个样品浓度（0.1、0.5、1.0、10.0、50.0 和 100 ng/mL 或 ppb）。图 2 展示了青椒基质中二嗪农的标准曲线。表 1A 列出了青椒基质条件下分析的 r^2 值，还有纯溶剂和西红柿基质的相关数据。各化合物在超过两个数量级的浓度范围内线性关系良好，并且检测灵敏度高，大多数化合物的线性相关系数 r^2 大于 0.99，其中 150 个化合物的检测限在 1-10 pg 范围内，而另 140 个化合物的检测限在 10-100 pg 范围内。有 11 个化合物离子化效果很差或色谱分离不佳，未能达到 0.010 mg/kg 的检测水平。这些化合物见表 1B。

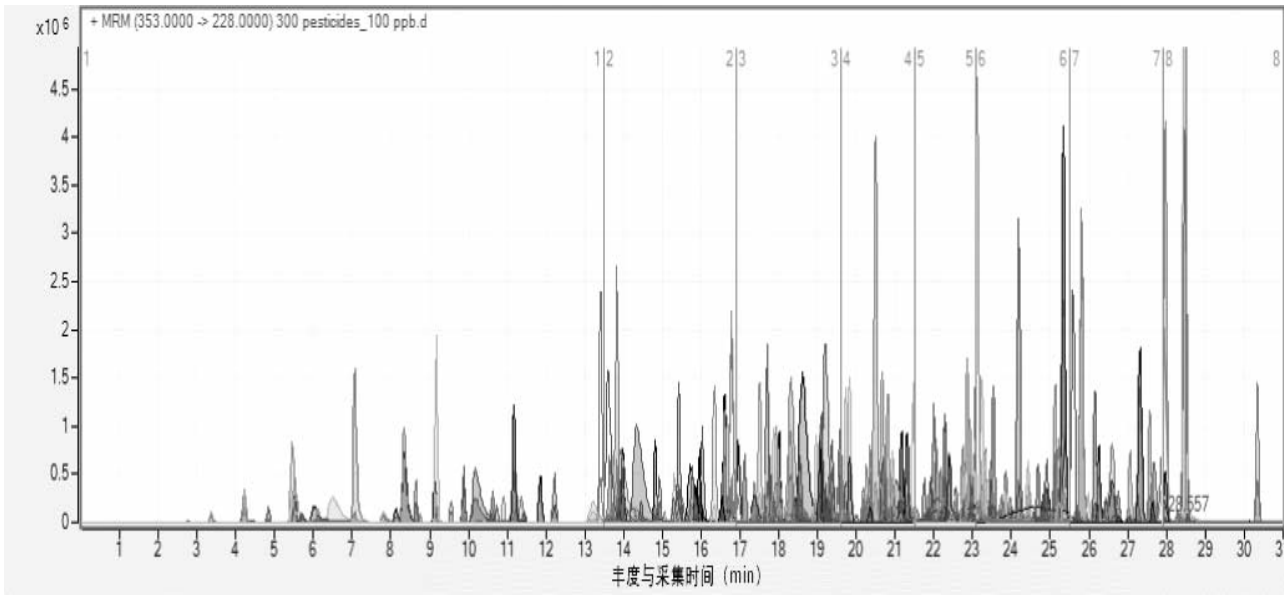


图 1. 八个时间段下浓度均为 100 ppb 的 301 种农药标准品子离子的色谱图（MRM）

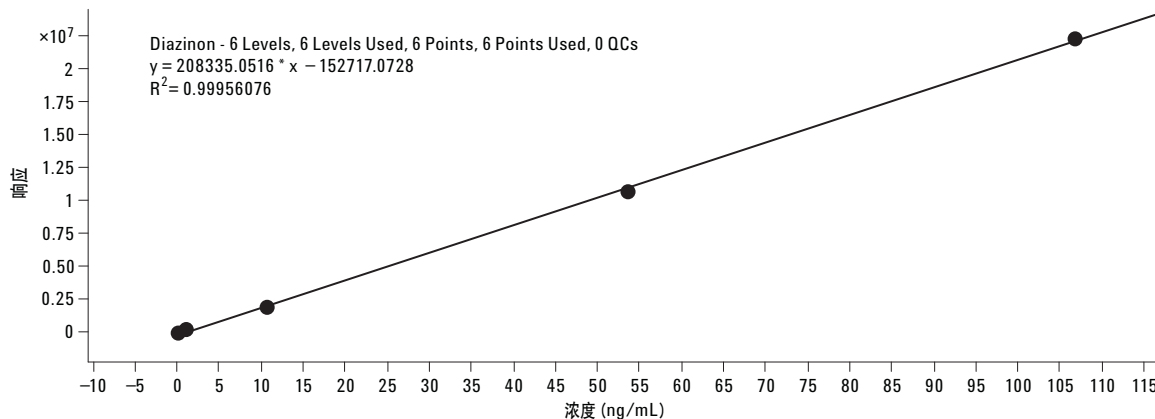


图 2. 未经任何处理的青椒中二嗪农在 0.1-100 ng/mL (ppb) 范围内六 MRMR 个浓度点的校准曲线

图 3 展示了青椒提取物中二嗪农的定性离子比率，农药混合物加标浓度 0.010 $\mu\text{g/g}$ (柱上 100 pg)。m/z 169 的离子作为定量离子，m/z 153 的离子作为定性离子，范围定为离子比率的 $\pm 20\%$ 。如图 3 的两个离子曲线所示，由于 MRM transitions 的选择性和仪器的检测灵敏度，在这种复杂基质中，二嗪农很容易被鉴定。大体上，301 种农药的检测限符合当前欧盟规定的相应最大残留限量要求。

而且，使用 1.8 μm 填料色谱柱可以得到 5-10 s 峰宽的尖锐色谱峰。因此，使用 10 ms 快速的驻留时间对于获得表 1A 所列的定量结果非常重要。最后，定量离子仪器的五次重复性分析的相对标准偏差 (RSD) 是 6% (中间) 或者 6.7% (平均)。这些数据在 0.1 mg/kg 浓度水平下得到。

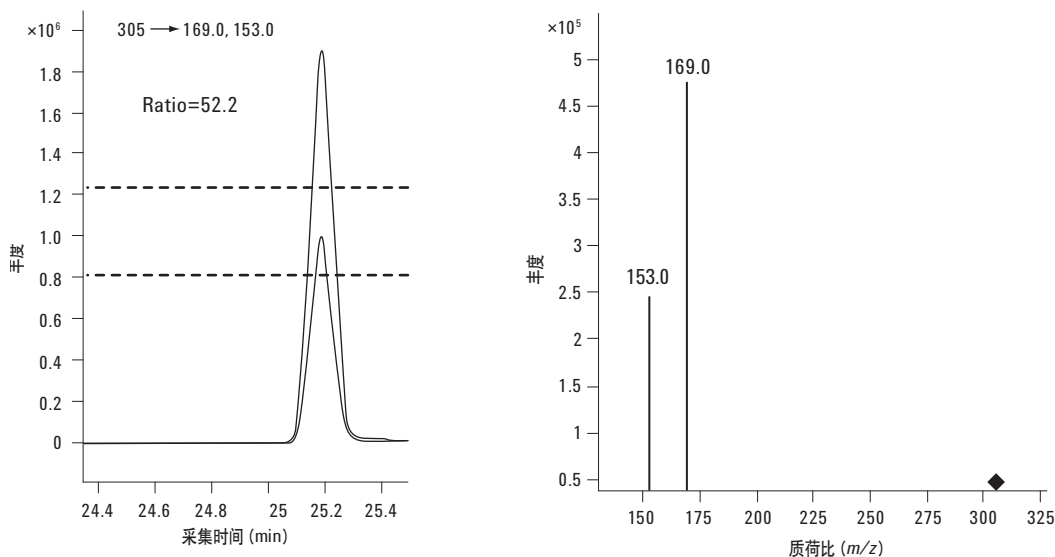


图 3. 展示了青椒基质中二嗪农定性离子和定量离子的离子比率

结论

本研究的结果显示，Agilent 6410 三重四极杆是一种耐用性强、灵敏度高并且重现性好的仪器，可用于食物如蔬菜提取物中农药的高通量研究。50% 的化合物仪器的检测限在 1-10 pg 范围内，90% 的化合物在 100 pg 以下。这些检测限包括对于化合物鉴定非常重要的定量离子和定性离子。由于每个时间段包含 100 次 transitions，所以这些检测限使检测非常灵敏，足够每个时间段分析约 30-40 个化合物（当方法具有良好重现性时，每个时间段最少重叠 5-10 个化合物）。

采用 Agilent 6410 三重四极杆质谱和两种子离子确证，进样体积 10 μ L 时，对于至少 90% 的农药，检测限一可达到 0.010 mg/kg (ppm)。该最大残留限量是婴儿食品限量、禁用农药限量以及环境与食品分析科学家使用新购液相色谱串联质谱联用系统进行实际食品基质样品检测的一般要求。

参考文献

1. Imma Ferrer, E. M. Thurman, Y. Fang, P. Zavitsanos, J. A. Zweigenbaum, “采用液相色谱/三重串联四极杆质谱技术进行食品中 100 种农药的多残留分析”，安捷伦科技出版号 5989- 5469CHCN, 2006 年 8 月
2. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck, *J. AOAC International*, 86 (2003) 412–431.

更多信息

如需了解更多有关我们产品和服务的信息，请访问我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料可能存在的错误，或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明及技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2008

2008 年 11 月 5 日，中国印刷

5989-8614CHCN



Agilent Technologies