



安捷伦 7000A GC/MS/MS 在中药基质 ppb 级杀虫剂筛查中的应用

Wei Luan, Melissa Churley, and Mike Szelewski

应用摘要

提高农残监测水平受到越来越普遍的关注。一些国际组织和国家制定了不同产品中农药最高残余量限制标准（MRLS）。农残检测实验室的首要任务是发展分析方法，能够在有限时间内进行大量的分析，筛查出痕量的农药。GC/MS 已经成为这种分析的标准仪器。日本和欧盟都制定了很低的农残 MRLs。最近又挑战性地规定了复杂基质中数百种农药残留达到 PPB 级浓度以下，这就要求有更高的农药筛查的灵敏度和效率。三重四极杆质谱运用多反应监测（MRM）模式可以显著除去基质干扰，有效地提高信噪比（S/N）。本文描述运用色谱与三重四极杆联用（GC/MS/MS）从中药（TCM）中筛查浓度低至 1ppb 的农药。农药目标物和各自的 MRM 条件列于表 1。

要点

- 在宽的线性范围内离子比率有良好的—致性，在基质中样品浓度极低时峰面积有良好的重现性，这些性能使农药筛查变得更为可靠
- Agilent 的碰撞池在 5 ms 的驻留时间下，2 ppb 的浓度也可以达到极好的重现性。在单一的时间段中，可以通过设置更多的 MRM transition 来提高工作效率
- 使用 MRM 模式可以减小基质干扰，使农药筛查达到更低检测限



Agilent Technologies

表 1. 农残目标物及其 MRM 条件

分组时间	化合物名称	保留时间	定量	碰撞能量	限定 1	碰撞能量	限定 2	碰撞能量
1	敌敌畏	6.00	185 → 93	15	185 → 109	15	109 → 79	5
1	甲胺磷	6.10	141 → 95	5	95 → 80	5		
1	乙酰甲胺磷	7.82	136 → 94	10	142 → 96	5		
1	乐果	8.53	125 → 79	5	125 → 93	15		
1	氧化乐果	9.53	156 → 110	5	156 → 79	20		
2	落长灵	11.12	118 → 90	5	118 → 73	5		
2	杀螟腈	11.41	243 → 109	10	243 → 116	5		
3	八甲磷-E	12.41	264 → 127	15	127 → 109	10		
3	甲基对硫磷	12.58	263 → 109	10				
3	八甲磷-Z	13.13	264 → 127	15	127 → 109	10		
3	灭藻醌	13.23	207 → 172	15	207 → 179	12	172 → 128	10
3	毒死蜱	13.52	314 → 258	15	314 → 286	5	197 → 169	15
3	氟草津	13.52	225 → 189	15	240 → 225	5	198 → 91	10
3	对硫磷	13.54	291 → 109	10	291 → 81	10		
3	1-2 噻唑磷	13.85	195 → 103	5	195 → 139	5		
4	氟虫腈	14.33	367 → 225	25	367 → 224	20		
4	啶硫磷	14.36	146 → 118	10	157 → 129	15		
4	硫丹 α -体	14.83	241 → 206	15	229 → 194	10	195 → 159	10
4	虫螨腈	15.77	247 → 227	15	247 → 197	20	408 → 59	10
4	硫丹 β -体	15.90	241 → 206	15	229 → 194	10	195 → 159	10
5	三唑磷	16.38	161 → 134	5	161 → 106	10	257 → 162	5
5	溴螨酯	17.64	341 → 183	20	341 → 185	20		
5	谷硫磷	18.31	160 → 77	20	160 → 132	5	132 → 77	15
6	唑草胺	19.92	100 → 72	5	188 → 119	25	188 → 82	20
6	1-4 氟氯氟菊酯	20.03	163 → 127	5	163 → 91	15	206 → 151	25
7	氟氰戊菊酯 1	20.46	199 → 157	5	199 → 107	30	157 → 107	15
7	氟氰戊菊酯 2	20.64	199 → 157	5	199 → 107	30	157 → 107	15
8	氰戊菊酯 1	21.14	167 → 125	10	225 → 119	15		
8	氰戊菊酯 2	21.33	167 → 125	10	225 → 119	15		
8	恶醚唑 1	21.53	323 → 265	15	265 → 202	20		
8	恶醚唑 2	21.60	323 → 265	15	265 → 202	20		
8	溴氰菊酯	21.85	181 → 152	30	253 → 172	5	253 → 93	20

实验

痕量级别化合物的定量难度很高，原因是基质复杂、限定离子比例超出范围或者目标离子隐藏在复杂背景中。单四极杆质谱中，选择离子监测（SIM）往往用来改善检测限和定量重现性。在 SIM 模式，谱检测器只监测在一段保留时间范围内出现的目标化合物的对应几个离子。通过监测少数特定离子，信号噪声比（S/N）显著改善。当基质复杂时，SIM 可能与全扫描一样，无法在基质干扰下正常检测痕量水平的农药。三重四极杆质谱，通过

在六极杆中选择性地对母离子碰撞碎裂产生子离子，可大幅度减少或消除基体干扰。这个过程中，通过多反应监测（MRM）模式，基于高选择性的母离子与子离子的反应通道，而不会对基质中的干扰化合物进行碎裂。母离子的选择类似于 SIM，但是最终的子离子是由所选择的母离子唯一产生的，而不是由干扰物离子产生。

它的主要优点是即使在最复杂的基质中，在超低水平浓度的检测范围内改善目标化合物的信噪比同时获得一致的离子比例。图 1 显示安捷伦气相色谱/质谱/质谱工作站定量。红色框内的数字为浓度范围从 0.1ppb 至 1000ppb 杀螟腈在中药基质中限定离子比率，图中显示标准曲线及低浓度端放大图。在绿色框显示的数字为校准曲线的精度。表 2 是中药中 1ppb 杀虫剂 6 次进样峰面积的重现性。

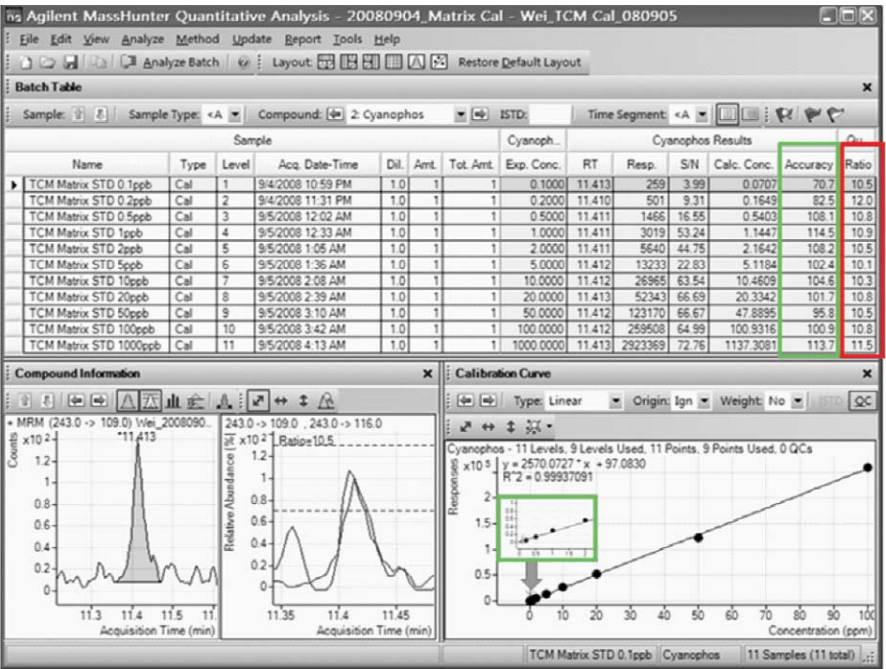


图 1. 中药基质中杀螟腈校正曲线与离子比例

表 2. 中药基质中 1ppb 杀虫剂峰面积

峰面积标准偏差 RSD (%) (n = 6)	
杀螟腈	4.83
溴氰酯	5.12

线性加速度设计的安捷伦六极杆碰撞室经过优化，适合于高速度运行并且排除鬼峰和交叉污染，最高 500MRM/秒的 MRM 能力允许每个时间段中离子驻留时间最少，transitions 的数目达到最大，因此每次运行可以筛选多个化合物。驻留时间的试验描述在表 3 中，是采用中医基质 2ppb 溴氰酯所测。驻留时间的减少至 5 毫秒，重复运行峰面积的相对标准偏差 < 5.0%。至 2 毫秒时精度较低，但在复杂基质中 2PPB 的分析结果是可以接受的。

表 3. 驻留时间实验结果：中药基质中 2ppb 溴磷酯

	100 ms	50 ms	10 ms	5 ms	2 ms
面积 1	5849	5910	6265	6704	6747
面积 2	5712	6167	6189	6728	6279
面积 3	5895	5941	5966	6131	6523
面积 4	5921	6471	6551	6243	6397
面积 5	5999	6299	6119	6504	4831
面积 6	5999	6524	6415	6796	4737
加和	35375	37312	37505	39106	35514
平均	5895.83333	6218.667	6250.833	6517.667	5919
Std	107.618617	260.1528	209.5638	276.2496	893.2359
RSD	1.83	4.18	3.35	4.24	15.1

图 2 为 中药萃取液在 GC/MS/MS MRM 1 微升进样时的总离子流色谱图。11 种 ppb 级杀虫剂鉴定列于表 4。

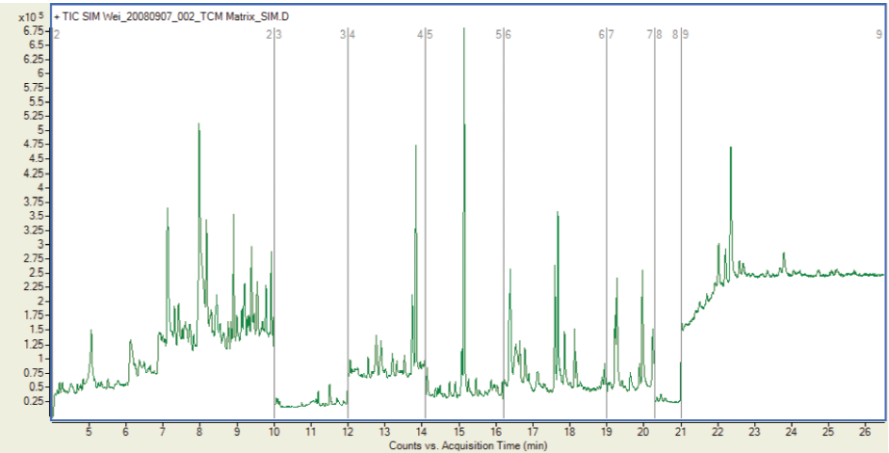


图 2. 中药萃取液在 GC/MS/MS MRM 的总离子流色谱图

表 4. 中药基质空白 GC/MS/MS 筛查结果

RT	名称	定量 transition	基质面积 (未加标)	校正结果
5.995	敌敌畏	185.0 → 93.0	68	—
6.100	甲胺磷	141.0 → 95.0	0	—
7.760	乙酰甲胺磷	136.0 → 94.0	0	—
8.526	乐果	125.0 → 79.0	0	—
9.478	氧化乐果	156.0 → 110.0	0	—
11.100	落长灵	118.0 → 90.0	0	—
11.414	杀螟腈	243.0 → 109.0	0	—
12.390	八甲磷-E	264.0 → 127.0	0	—
12.560	甲基对硫磷	263.0 → 109.0	1227	6.21*
13.200	灭藻醌	207.0 → 172.0	38	—
13.500	氟草津	225.0 → 189.0	16	—
13.510	毒死蜱	314.0 → 258.0	1224	1.99*
13.520	对硫磷	291.0 → 109.0	3950	5.62*
13.840	噻唑磷	195.0 → 103.0	0	—
14.320	氟虫腈	367.0 → 255.0	0	—
14.340	啶硫磷	146.0 → 118.0	3970	1.11*
14.820	硫丹 α -体	241.0 → 206.0	156	1.89*
15.750	虫螨腈	247.0 → 227.0	0	—
15.880	硫丹 β -体	241.0 → 206.0	208	1.61*
16.360	三唑磷	161.0 → 134.0	531	1.63*
17.620	溴螨酯	341.0 → 183.0	63	—
18.290	谷硫磷	160.0 → 77.0	0	—
19.900	唑草胺	100.0 → 72.0	1260	3.37*
20.026	氟氯氰菊酯;	163.0 → 127.0	0	—
20.439	氟氰戊菊酯-1	199.0 → 157.0	0	—
20.624	氟氰戊菊酯-2	199.0 → 157.0	0	—
21.122	氰戊菊酯-1	167.0 → 125.0	4188	1.79*
21.326	氰戊菊酯-2	167.0 → 125.0	13070	1.79*
21.520	恶醚唑-1	323.0 → 265.0	0	—
21.574	恶醚唑-2	323.0 → 265.0	0	—
21.840	溴氰菊酯	181.0 → 152.0	2078	3.53*

* 可能为阳性样品

结论

农药残留监测需要在一个非常有限的时间和超低浓度筛选数百个目标化合物。气相色谱与三重串联四极杆质谱可以执行非常有选择性的 MRM，可以大大消除来自基质的化学噪音干扰并改进信噪比，降低检测限。此应用开发的方法筛查中药中 ppb 级浓度水平的农药残留。气相色谱/质谱/质谱能够真正有助于提高筛查超低水平的农药残留。

参考文献

1. Wei Luan, and Zhixiu Xu, "Screening for 430 Pesticide Residues in Traditional Chinese Medicine Using GC/MS: From Sample Preparation to Report Generation in One Hour," Agilent Technologies publication 5989-9341EN

栾伟是安捷伦科技上海有限公司应用化学家；Melissa Churley 是安捷伦安捷伦科技的应用化学家，美国加州 Santa Clara；Mike Szelewski 是安捷伦科技公司的应用化学家，美国特拉华州 Wilmington。

如需了解更多信息

有关我们产品及服务的更多信息，
敬请登录我们的网站
www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对于本文中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损坏不负任何责任。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2009
中国印刷
2009 年 2 月 6 日
5990-3568CHCN



Agilent Technologies