

安捷伦三重串联四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留

应用

食品安全

作者

Philip L. Wylie and Chin-Kai Meng
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd.
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

本文介绍了用安捷伦的 7890A/7000A GC/MS/MS，采用多反应监测模式(MRM) 分析 175 种常用农药残留的方法。使用这个分析方法分析了大量蔬菜、水果样品，同时我们用单四极杆 GC/MS (GC/Q) 也做了同样的样品以便进行数据的比较。GC/Q 运用选择离子检测 (SIM) 和全扫描方式。全扫描方式测定结果运用安捷伦的解卷积报告软件 (DRS) 及 RTL 农药及内分泌干扰物数据库进行评价。GC/Q 配置有多模式进样口，采用不分流 (splitless) 模式，进样量为 5 μ L。相同的样品，GC/QQQ 的进样量为 1 μ L。分析发现 GC/QQQ 的灵敏度和选择性比 GC/Q 的任何模式都高，主要是由于它受萃取液基质干扰少得多。然而，GC/QQQ 在 MRM 模式下只能对目标化合物进行分析，所以仍然需要 GC/Q 方法和 DRS 软件对 900 种以上的农药和其它污染物进行筛选。



Agilent Technologies

引言

农残检测是一项很复杂的任务。需要对各种各样的农作物基质中几十种甚至几百种化合物进行检测。样品的提取技术，如 QuEChERS 方法（见 1-3），其提取液中仍然存在大量基质，如果增加净化步骤，在去除干扰化合物的同时，又存在更多需要检测农药丢失的风险。很多农残的检测限在 10 µg/KG(10ppb)或更低。所以需要更可靠的分析手段进行分析。

对于适合 GC 分析的农药，很多实验室采用两种辅助技术进行筛选和确认。对于浓度范围为 5-100ppb 的农药，使用 GC/单四极(GC/Q)全扫描方式和 DRS 以及 RTL 农药及内分泌干扰物数据库(4-6)进行大范围的筛选，依据基质和进样体积的不同，大多数农药的检出限为 5-100ppb。对于很多复杂基质中目标农药的分析，安捷伦 7890A/7000A GC 三重四极杆(GC/QQQ)要优越得多。

本文比较了三种质谱分析技术对多种农作物中农药残留的分析。加标和未加标样品中的农药用 GC/Q 选择离子检测(SIM)和全扫描加 DRS 进行分析。同样的样品用 GC/QQQ 运用多反应监测(MRM)模式对 175 种农药进行分析。这样做可以对 GC/Q 和 GC/QQQ 分析不同农作物基质中低含量农药的检出情况进行比较。

实验

样品

加标与未加标新鲜样品提取液由食品与药物管理部门(U.S. FDA, CFSAN, College Park, MD)和美国农业局(USDA ARS, ERRC, Wyndmoor, PA)提供。样品通过 QuEChERS [1-3]方法提取并且经石墨化碳黑净化。最终的甲苯液含 4.5 克样品/毫升。USDA 提供的样品依照 QuEChERS 方法萃取。每毫升乙腈含 1 克样品。

仪器

实验用 GC/Q 和 GC/QQQ 条件参数在表 1 和 2 中列出。

表 1. GC/Q 仪器分析条件

GC	安捷伦 7890A 系列
自动进样器	安捷伦 7693A 进样器及样品盘
进样口	多模式
载气	氦气
进样压力	运行期间 18.420 psi(恒压模式) 2 psi(反吹时)
不分流模式进样口参数	
温度	250 °C
衬管	Helix 双锥去活化(P/N 5188-5398)
进样体积	1 µL
分流阀开启时间和分流出口流量	30 mL/min, 0.75 min
冷不分流模式进样口参数	
升温程序	60 °C (0.01 min), 以 700 °C/min 升至 280 °C (保持)
衬管	Helix 双锥去活化(P/N 5188-5398)
进样体积	5 µL
分流阀开启时间和分流出口流量	30 mL/min / 1.25 min
炉温升温程序	70 °C (1 min), 以 50 °C/min 升至 150 °C (0 min), 以 6 °C/min 升至 200 °C (0 min), 以 16 °C/min 升至 280 °C (5 min)
微板控制技术	2 路分流器, 其中一路封闭 — 用来反吹分析柱和 保护柱
气流控制模块(PCM)	氦气, 连接到 2 路分流器
PCM 压力	运行时 4.0psi, 反吹时 60.0psi
分析柱	Agilent J&W HP-5ms UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm (P/N 19091S-431UI)
连接	在保护柱与双路分流器之间
保护柱	2.0 m × 0.25 mm Siltek 去活化石英柱 (Restek, Bellefonte, PA)
连接	进样口与分析柱之间使用一个接头 (P/N G3182-61580), 与保护柱相连
限流器	80 cm × 0.15 mm 去活化石英柱 (Agilent)
连接	双路分流器与 MSD 之间.
初始柱流量	2.705 mL/min
保留时间锁定	甲基毒死蜱锁定在 8.298 分钟
质量选择检测器	安捷伦 5975c 系列, 分子涡轮泵
模式	EI
传输线温度	280 °C
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
阈值	100
采样频率	A/D=4
增益因子	1
SIM 驻留时间	4-25 ms
痕量离子检测	开启
溶剂延迟	2.5 分钟

(待续)

表 1. GC/Q 仪器及分析条件(续)

反吹条件	
时间	后运行时持续 5 分钟
炉温	280 °C
辅助 EPC 压力	60 psi
进样口压力	2 psi
软件	安捷伦 GC/MS 化学工作站控制与分析软件 (P/N G1701EA E.02.00 SP1)
DRS 软件	Agilent P/N G1716AA (Ver. A.04.00)
谱库检索	NIST MS 检索 (Ver 2.0d)
去卷积软件	自动质谱解卷积及识别软件(AMDIS) (AMDIS_32 版 2.62 或更高, 与 NIST 质谱库一起 – Agilent P/N G1033A)
质谱库	NIST08 (Agilent P/N G1033A) 杀虫剂及内分泌干扰物数据库 (Agilent P/N G1672AA)

表 2. GC/QQQ 仪器分析条件

GC	安捷伦 7890A 系列
自动进样器	安捷伦 7683A 进样器及样品盘
进样口	分流/不分流
衬管	Helix 双锥去活化(P/N 5188-5398)
载气	氮气
进样压力	运行期间 18.350 psi(恒压模式) 1.0psi(反吹)
温度	250 °C
进样体积	1 µL
分流阀开启时间和分流出口流量	30 mL/min, 0.75 min
节省载气	开(20 mL/min, 2.0 min)
升温程序	70 °C (1 min), 以 50 °C/min 升至 150 °C (0 min), 以 6 °C/min 升至 200 °C (0 min), 以 16 °C/min 升至 280 °C (5.5 min)
毛细管柱流量技术	可吹扫柱接头 (P/N G3186B) – 用于分析柱和保护柱反吹
辅助 EPC 气	氮气, 连接至可吹扫接头
辅助 EPC 压力	运行时 4psi, 反吹时 80psi
分析柱	Agilent J&W HP-5ms UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm (P/N 19091S-431UI)
连接	一端接保护柱, 另一端接可吹扫柱接头 (P/N G3186B)
保护柱	2.0 m × 0.25 mm Siltek 去活化石英柱 (Restek, Bellefonte, PA)
连接	一端接进样口, 另一端接柱接头 (P/N G3182-61580)
限流器	65 cm × 0.15 mm 去活化石英管 (Agilent)
连接	一端接可吹扫柱接头(P/N G3186B), 另一端接质谱
进样口流速	2.688 mL/min

保留时间锁定	甲基毒死蜱锁定于 8.298 min
三重串联四极杆质谱仪	Agilent 7000A 系列
模式	EI
传输线温度	280 °C
溶剂延迟	2.3 min
离子源温度	300 °C
四极杆温度	Q1 和 Q2 = 150 °C
MRM 模式条件	
MS1 分辨率	1.2 u
MS2 分辨率	1.2 u
碰撞气流量	氮 1.5 mL/min, 氦 2.35 mL/min
反吹条件	
时间	后运行时持续 3 min
炉温	280 °C
辅助 EPC 压力	80 psi
进样口压力	1 psi
软件	
数据采集	Agilent MassHunter 数据采集软件 (Ver. B.04.00)
定性分析	MassHunter Workstation 定性分析软件 (Ver. B.03.01)
定量分析	MassHunter Workstation 定量分析软件 (Ver. B.03.01)

结果与讨论

色谱配置

两个 GC 系统都使用了 15-m × 0.25 mm × 0.25 µm Agilent J&W HP-5ms UI 柱子。并且以两倍速度运行安捷伦标准农残分析方法。这个方法的初始温度为 70 °C 对于多数 GC 溶剂不需要保护柱。但是, 1 微升的甲苯进样量会导致峰形很差, 而在柱前安装 2 米去活化的保护柱可以使峰形得到改善。

柱反吹对于食品基质(4,8-9)分析是必要的, 因为这类样品中通常含有高沸点化合物。仅仅数次进样就会导致这些物质残留在柱头(或保护柱)中, 造成峰拖尾、保留时间偏移。再后来它们会由柱子进入离子源导致离子源必须清洗。

安捷伦的毛细管流量技术通过几段不同的毛细管流量设置造就了反吹流程(4, 8-9)。GC/QQQ 系统用了可吹扫柱接头, GC/Q 系统运用双路分流器。两种系统中, 分析柱都连接在毛细管流量装置中。两系统中都用了一个短的限流器连接质谱。图 1 介绍了每种仪器的配置。

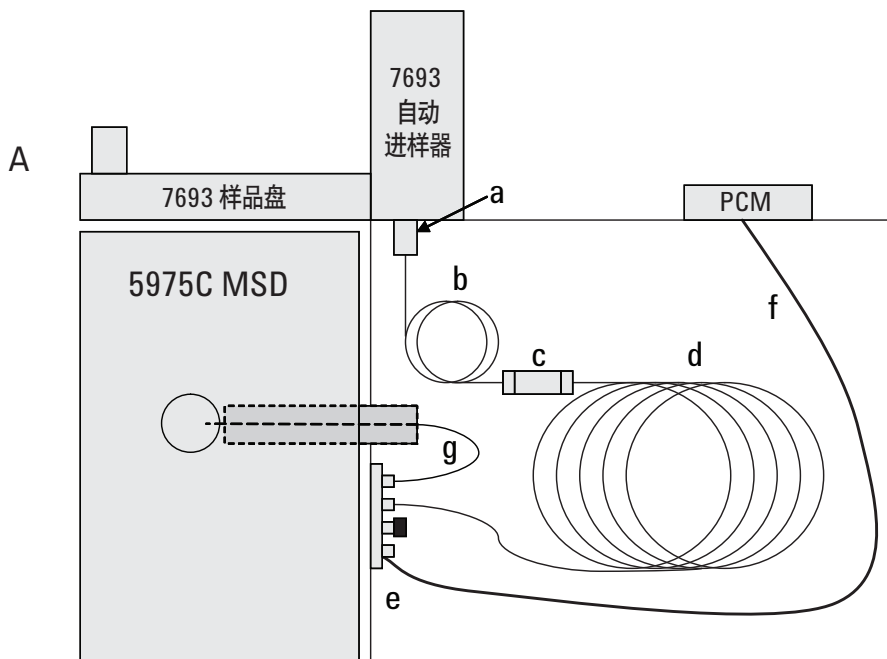


图 1A. 用于 scan 和 SIM 的 GC/MS 配置有 a) 多模式进样口, b) $2\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ 去活化保护柱, c) 柱接头, d) $15\text{ m} \times 0.25 \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ Agilent J&W HP-5ms UI 柱, e) 双路可吹扫分流器, 其中一路密封, f) 气流控制模块(PCM)控制氮气吹扫流量, g) $80\text{ cm} \times 0.15\text{ mm}$ 去活化限流柱

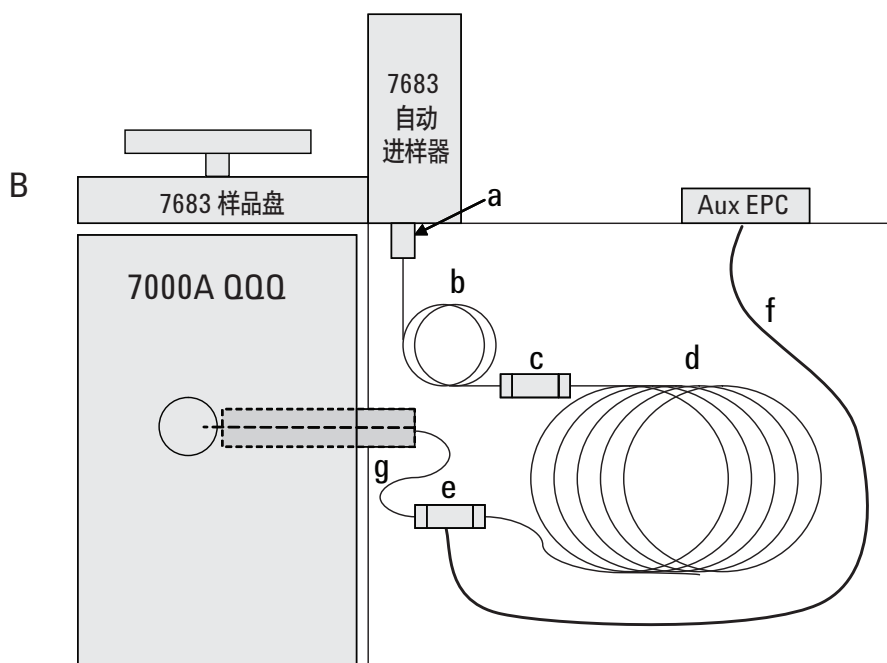


图 1B. GC/QQQ 使用 MRM 分析 配置有 a) 分流、不分流进样口, b) $2\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ 去活化保护柱, c) 柱接头 d) $15\text{ m} \times 0.25 \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ Agilent J&W HP-5ms UI 柱子, e) 可吹扫柱接头, f) 氮吹扫流量, g) $65\text{ cm} \times 0.15\text{ mm}$ 去活化限流柱。

MRM 方法

这个多反应监测方法可以对 175 种常用农药进行分析。每种化合物使用两个 transitions 检测，并且优化了各自的碰撞电压。

表 3. 175 种农药 transitions 的目标离子与定性离子

化合物名称	保留时间	定量转换			定量转换		
		原始离子	产物离子	CE	原始离子	产物离子	CE
氟丙菊酯	15.371	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
阿米卡星水合物	11.403	282.9	219.0	10	282.9	184.0	25
甲草胺	8.507	188.1	130.1	40	188.1	160.1	10
艾试剂	9.247	262.9	192.9	40	262.9	190.9	40
丙稀除虫菊酯	10.908	123.1	81.1	10	123.1	79.1	20
莠去津	6.581	200.1	122.1	10	200.1	104.0	20
甲安非他明	13.248	215.0	171.0	15	215.0	128.0	30
甲基谷硫磷	14.835	160.1	77.1	20	160.1	132.1	0
氟草胺	5.842	292.1	264.0	10	292.1	160.1	20
α -六氯环己烷	6.025	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
β -六氯环己烷	6.595	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
δ -六氯环己烷	7.266	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
苯菊酯	14.428	181.1	165.1	30	181.1	166.1	15
除草定	9.186	205.0	132.0	30	205.0	187.9	20
溴硫磷	10.020	330.9	315.9	20	330.9	285.9	35
乙基溴硫磷	11.261	358.9	302.9	15	358.9	284.8	35
菊酯	14.320	183.0	155.0	15	183.0	76.0	35
克菌丹	10.617	79.1	77.1	10	79.1	51.1	25
卡波硫磷	13.316	157.0	121.0	25	157.0	75.1	40
氯丹-顺	11.410	372.9	265.9	40	372.9	263.9	30
氯丹-反	11.010	372.9	265.9	20	372.9	263.9	25
α -氯丹	8.562	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
β -氯丹	9.376	230.0	160.0	35	230.0	195.0	25
γ -氯丹	9.314	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
β -毒虫畏	10.779	267.0	159.0	20	267.0	81.0	40
杀螨酯	12.706	139.0	111.0	15	139.0	75.0	30
地茂散	4.323	191.0	113.0	15	191.0	141.0	10
百菌清	7.395	265.9	133.0	40	265.9	230.9	20
毒死蜱	9.606	196.9	168.9	15	196.9	107.0	40
甲基毒死蜱	8.284	286.0	93.0	25	286.0	270.9	20
对硫磷	13.051	268.9	205.0	15	268.9	177.0	25
香豆磷	15.859	362.0	109.0	15	362.0	81.0	40
草净津	9.694	212.1	123.1	20	212.1	151.1	10
杀螟腈	6.887	243.0	109.0	10	243.0	79.0	30
百树菊酯 1	16.144	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
百树菊酯 2	16.212	163.0	91.1	15	163.0	127.1	5

(Continued)

化合物名称	保留时间	定量转换			定量转换		
		原始离子	产物离子	CE	原始离子	产物离子	CE
百树菊酯 3	16.273	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
百树菊酯 4	16.307	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
λ-氯氟菊酯	15.208	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
氯氟菊酯 1	16.381	181.1	152.1	25	181.1	127.1	35
氯氟菊酯 2	16.463	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
氯氟菊酯 3	16.531	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
氯氟菊酯 4	16.558	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
敌草索 (二甲基敌草索)	9.721	300.9	222.9	25	300.9	166.9	40
DDD, o,p'-	12.170	235.0	165.1	30	235.0	199.1	15
DDD, p,p'-	12.841	235.0	165.1	25	235.0	199.1	20
DDE, o,p'-	11.241	246.0	176.1	40	246.0	211.0	20
DDE, p,p'-	12.007	246.0	176.1	40	246.0	175.1	40
DDT, o,p'-	12.882	235.0	165.1	30	235.0	199.1	20
DDT, p,p'-	13.492	235.0	165.1	30	235.0	199.1	20
脱叶磷	12.054	169.0	57.1	5	169.0	112.9	5
敌杀死	18.016	181.1	152.1	25	181.1	127.1	25
内吸磷-S	6.303	88.1	60.0	5	88.1	59.0	20
甲基内吸磷-S	5.230	88.1	60.0	5	88.1	59.0	15
氯亚胺硫磷	15.432	208.0	102.1	40	208.0	89.0	40
燕麦敌 1	5.957	234.1	150.0	20	234.1	192.0	10
燕麦敌 2	6.127	234.1	150.0	20	234.1	192.0	10
二嗪农	7.226	179.1	121.1	40	179.1	137.2	20
异氯磷	9.694	262.0	216.0	15	262.0	123.0	40
敌草腈	8.067	279.0	223.0	15	279.0	205.0	30
苯氟磺胺	9.199	123.0	77.1	20	123.0	51.1	40
4,4'-二氯苯甲酮	9.593	139.0	111.0	15	139.0	75.1	30
敌敌畏	2.905	109.0	79.0	5	109.0	47.0	15
二氯苯甲酰胺	3.367	171.0	100.0	25	171.0	136.0	15
氯硝铵	6.269	206.0	176.0	10	206.0	124.0	30
狄氏剂	11.926	262.9	192.9	40	262.9	190.9	35
二甲草胺	8.080	134.1	105.1	15	134.1	77.1	30
敌杀磷	15.934	125.0	97.0	5	125.0	65.0	25
乙拌磷	7.260	88.1	60.0	5	88.1	59.0	25
灭菌磷	11.586	130.0	102.1	15	130.0	75.0	30
克瘟散	13.377	173.0	109.0	15	173.0	65.1	40
硫丹醚	7.660	240.9	205.9	20	240.9	203.9	20
硫丹 I	11.308	240.9	205.9	15	240.9	136.0	40
硫丹 II	12.570	195.0	125.0	25	195.0	159.0	10
硫丹硫酸盐	13.377	271.9	236.9	20	271.9	116.9	40
异狄氏剂	12.366	262.9	193.0	35	262.9	190.9	35
异狄氏剂醛	12.956	249.9	214.9	35	249.9	141.9	40
异狄氏剂酮	14.116	316.9	101.0	20	316.9	245.0	20
苯硫磷	14.333	157.0	77.1	25	157.0	110.0	15
烯氟灵	5.632	276.1	105.1	35	276.1	202.0	20
乙硫磷	12.997	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
灭克磷	5.357	158.0	97.0	15	158.0	114.0	5
土菌灵	3.963	183.0	139.9	20	183.0	108.0	40

(接下页)

化合物名称	保留时间	定量转换			定量转换		
		原始离子	产物离子	CE	原始离子	产物离子	CE
胺磺磷	13.329	218.0	109.0	15	218.0	79.0	30
苯线磷	11.803	303.1	80.0	40	303.1	154.0	20
氯苯嘧啶醇	15.222	139.0	111.0	15	139.0	75.0	35
皮蝇硫磷	8.650	284.9	269.9	15	284.9	239.9	35
杀螟松	9.030	277.0	109.0	20	277.0	260.0	5
甲氧菊酯	14.503	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
丰索磷	12.780	292.0	156.0	25	292.0	109.0	20
倍硫磷	9.552	278.0	109.0	20	278.0	125.0	20
氰戊菊酯 1	17.202	167.1	125.0	15	167.1	89.1	40
氰戊菊酯 2	17.412	167.1	125.0	10	167.1	89.1	35
氟消草	7.321	306.1	264.1	5	306.1	206.0	15
氟氰菊酯 1	16.571	199.1	107.1	30	199.1	157.1	10
氟氰菊酯 2	16.741	199.1	107.1	25	199.1	157.1	5
氟啶酮	16.944	328.1	259.0	30	328.1	189.1	40
氟胺氰菊酯 τ -1	17.412	250.1	55.1	15	250.1	200.1	20
氟胺氰菊酯 τ -2	17.480	250.1	55.1	15	250.1	200.1	25
灭菌丹	10.807	147.1	103.1	5	147.1	76.0	30
地虫硫磷	6.934	246.1	109.0	15	246.1	137.0	5
环氧七氯	8.379	271.9	236.8	25	271.9	116.9	40
环氧七氯 A	10.474	183.0	118.9	30	183.0	154.9	15
环氧七氯 B	10.352	352.9	262.8	25	352.9	281.9	20
六氯苯	6.168	283.9	213.9	35	283.9	248.8	25
敌草灵	13.702	171.1	71.1	15	171.1	85.1	15
异稻瘟净	7.660	204.0	91.1	10	204.0	121.0	40
异菌脲	14.211	187.0	124.0	25	187.0	159.0	15
氯唑磷	7.517	161.1	119.0	10	161.1	146.0	5
甲基异柳磷	10.813	213.1	121.0	20	213.1	185.0	5
碘硫磷	11.776	376.9	361.9	20	376.9	93.0	35
对溴磷	14.876	171.0	77.1	25	171.0	124.1	10
林丹	6.710	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
马拉息昂	9.396	173.1	99.0	15	173.1	117.0	10
杀扑磷	11.146	145.0	85.1	5	145.0	58.1	15
o,p'-甲氧滴滴涕	13.730	227.1	121.1	15	227.1	91.1	35
p,p'-甲氧滴滴涕	14.442	227.1	141.1	40	227.1	169.1	30
异丙甲草胺	9.450	162.1	133.1	15	162.1	132.1	25
速灭磷	3.782	127.0	109.0	10	127.0	95.0	15
灭蚊灵	14.923	271.9	236.9	15	271.9	116.9	40
顺式九氯	12.848	408.8	109.0	20	408.8	299.9	25
反式九氯	11.539	408.8	299.8	25	408.8	301.8	30
恶草酮	12.210	175.0	112.0	15	175.0	76.1	40
对硫磷	9.633	291.1	109.0	10	291.1	81.0	40
甲基对硫磷	8.284	263.0	109.0	10	263.0	79.0	35
五氯苯胺	7.761	264.9	193.9	30	264.9	155.9	30
五氯苯	4.459	249.9	214.9	25	249.9	142.0	40
五氯苯甲腈	6.866	274.9	239.9	20	274.9	204.9	35
五氯苯基甲基酯	6.283	264.9	236.9	10	264.9	142.9	40
甲基五氯苯基硫	9.016	295.9	245.8	40	295.9	262.9	15

(接下页)

化合物名称	保留时间	定量转换			定量转换		
		原始离子	产物离子	CE	原始离子	产物离子	CE
顺式百灭宁	15.703	183.1	153.1	15	183.1	168.1	15
反式百灭宁	15.798	183.1	155.1	10	183.1	165.1	10
菲-d10	6.863	188	160	10	188	186	10
苯醚菊酯	14.713	183.1	153.1	15	183.1	168.1	15
稻丰散	10.861	274.0	121.0	10	274.0	125.0	20
甲拌磷	5.961	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
伏杀硫磷	14.855	182.0	111.0	15	182.0	75.1	40
酞胺硫磷	14.259	160.0	77.1	30	160.0	133.0	15
乙基嘧啶磷	10.332	318.1	166.1	15	318.1	182.1	15
甲基嘧啶磷	9.138	290.1	125.0	25	290.1	233.0	10
腐霉利	10.983	283.0	96.1	10	283.0	67.1	40
丙溴磷	11.953	207.9	63.1	40	207.9	99.0	25
毒草胺	5.164	120.1	77.1	20	120.1	92.1	5
炔螨特	13.858	135.1	107.1	15	135.1	77.1	30
扑灭津	6.676	214.1	172.0	10	214.1	104.0	20
巴胺磷	6.948	138.0	110.0	5	138.0	64.0	15
戊炔草胺	6.975	173.0	145.0	15	173.0	109.0	35
丙硫磷	11.878	162.0	63.1	40	162.0	98.0	20
吡啶硫磷	15.439	360.0	96.9	35	360.0	194.0	15
定菌磷	15.351	221.1	193.1	10	221.1	149.1	15
哒嗪硫磷	14.272	340.1	199.1	5	340.1	97.0	40
啶硫磷	10.827	146.1	118.1	10	146.1	91.1	30
五氯硝基苯	6.832	236.9	118.9	25	236.9	142.9	30
苯氟菊酯	13.994	123.1	81.1	5	123.1	95.1	5
西玛律	6.473	201.1	173.1	5	201.1	138.1	10
硫酸二乙酯	5.902	322.0	146.0	25	322.0	65.0	40
甲丙硫磷	13.180	322.0	97.0	30	322.0	156.0	5
丁基嘧啶磷	7.687	261.1	137.1	15	261.1	153.1	20
四氧硝基苯	5.110	202.9	83.0	25	202.9	142.9	20
七氟菊酯	7.524	177.1	127.1	20	177.1	137.0	20
双硫磷	20.525	125.0	47.0	20	125.0	79.0	10
叔丁磷	6.890	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
草净津	6.907	214.1	104.0	20	214.1	132.0	10
2,3,5,6-四氯苯胺	5.293	230.9	158.0	25	230.9	122.0	40
杀虫威	11.478	329.0	109.0	25	329.0	79.0	35
胺菊酯 I	14.299	164.1	107.1	15	164.1	135.1	10
胺菊酯 II	14.421	164.1	107.1	10	164.1	135.1	5
甲基乙拌磷	6.161	125.0	47.0	20	125.0	79.0	10
甲基立枯磷	8.392	265.0	250.0	15	265.0	93.0	25
Tolyfluanid	10.623	137.0	91.1	20	137.0	65.1	35
野麦畏	7.470	268.0	183.9	25	268.0	226.0	15
三唑磷	13.241	161.0	134.1	10	161.0	91.1	20
氟乐灵	5.808	306.1	264.0	5	306.1	160.0	30
磷酸三苯酯	13.865	326.1	169.1	35	326.1	233.0	10
乙烯菌核利	8.311	212.0	145.0	25	212.0	109.0	40

胡萝卜提取液

带有农残的胡萝卜提取液通过 GC/Q 做全扫描和 SIM 检测。通过安捷伦新的多模式进样口每次进样 5 微升，用不分流模式进样 SIM 方式要检测 170 多个化合物，每个方法大约检测 60 个农药，每个化合物监测 4 个离子。Scan 方式自动运用 DRS 软件及 927 个化合物 RTL 农药及内分泌干扰物数据库处理。

同样的胡萝卜样品在 7890A/7000A GC/QQQ 系统运用 MRM 按表 3 所列的参数进行检测。胡萝卜提取液中 170 种农药的标准曲线已经准备好了，共计 11 个点，浓度从 3.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 至 6670 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。表 4 列出分析结果。

表 4. 显示胡萝卜汁中的农残检测结果，分别由 GC/MS 全扫描加 DRS 分析、SIM 方式采集和 GC/QQQ 加 MRM 方式检测。（其中 X 表示该化合物被检测到）。

杀虫剂	GC/Q 5 μL (多模式进样口) 冷不分流		GC/QQQ ^a 1 μL 热分流/不分流进样口
	scan+DRS	SIM	
二氯苯甲酰胺			0.38 ^b
五氯苯			0.75 ^b
氟乐灵			2.3 ^b
七氟菊酯			0.53 ^b
4,4'-二氯苯甲酮			1.2 ^b
毒死蜱			24.7
o,p'-DDE			3.7
p,p'-DDE	X	X	240
o,p'-DDD			9
p,p'-DDD	X		
o,p'-DDT	X		
p,p'-DDT	X	X	Sum = 45
130			
啶螨醚	X	非方法内	非方法内

a. 化合物的真实浓度是由计算值乘以浓缩因子，因为鲜胡萝卜样品中的含量为 4.5g/mL 汁

b. 报告结果低于校正表最低级别点

单四极杆的方法没有进行定量，所以表 4 中仅仅标注该化合物是否通过 DRS 或手动在 SIM 数据中检出(检出者标记 X)。由于三重四极杆方法有校正表，所以对每种农药做了定量分析。该定量报告是在萃取液中做的。由于样品进行了浓缩，浓缩因子为 4.5:1 (4.5 克胡萝卜浓缩至 1.0 mL 萃取液)，所以鲜胡萝卜样品的实际浓度是经过这个因子计算而降低了。

全扫描方法运用了 DRS 软件，数据库中有 927 种化合物。SIM 和 MRM 中仅仅限于 175 个目标化合物。表 3 中 DRS 检测到 fenazaquin，SIM 和 MRM 当中不包含这个农药。这也证明 GC/MS 运用 DRS 作为 GC/MS/MS 目标化合物检测的筛选手段是必要的。

无论胡萝卜汁浓度如何，GC/QQQ 检测出三个浓度低于 1 ppb($\mu\text{g}/\text{kg}$)的化合物，三个浓度远远低于 5 ppb 的化合物。校正曲线中最低级别的浓度是 3.33 ppb,因此报告中计算出的含量是外推的。优化的 p,p'-DDD 和 o,p'-DDT 的 MRM transitions 相同。由于色谱分离不好，所以两个化合物计算总量。

图 2 显示，在胡萝卜样品全扫描数据中提取 p,p'-DDE 的定量离子 (m/z 246) 时，必须先经过去卷积才能得到好的峰形。去卷积之后(图 2B)化学工作站积分尚可。图 2C 显示同一样品用 GC/MS SIM 检测的 EIC (m/z 246) 图。信噪比大约 10 倍于前者。

不难看出 GC/QQQ 在分析目标化合物中的优势。在这个仪器上将胡萝卜汁 1 μL 进样给出很干净的 MRM 色谱峰(图 2D)。比 GC/Q SIM 5 μL 进样(信噪比 375)给出更好的信噪比(434)(图 2C)。

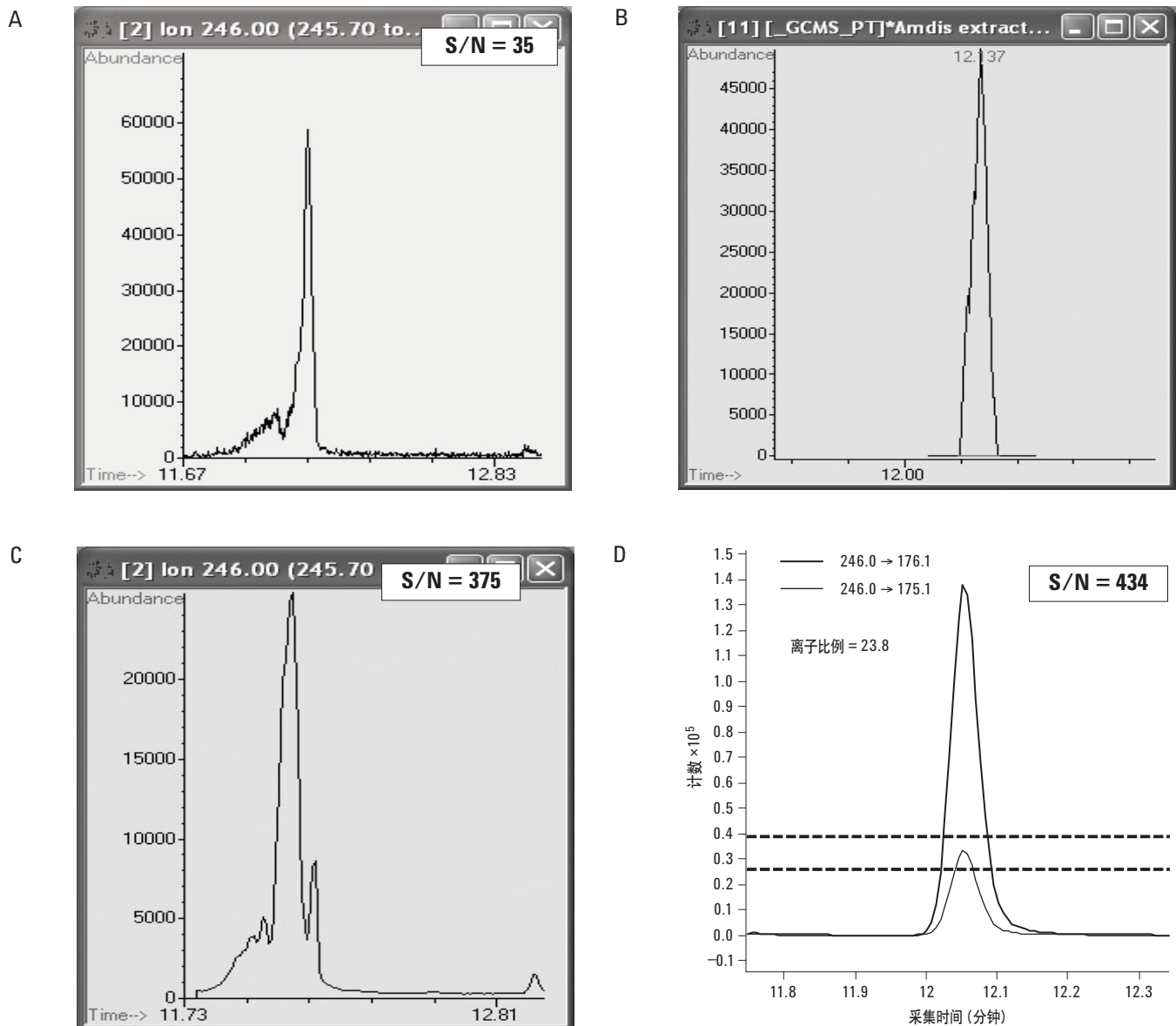


图2. A) p,p' -DDE 定量离子 (m/z 246) 由 scan 色谱提取, 加农药的胡萝卜汁 $5\ \mu\text{L}$ 冷不分流进样。B) 与 A 相同但是经过解卷积。C) p,p' -DDE 定量离子 (m/z 246) 由 SIM 方式获得。加农药的胡萝卜汁 $5\ \mu\text{L}$ 冷不分流进样。D) GC/MS/MS 分析中定量与定性 transition (分别是 246.0 和 176.1 与 246.0 和 175.1), 相同样品 $1\ \mu\text{L}$ 热不分流进样。提取离子的 PK-PK 信噪比和定量 transition 显示在图中。D 中两个 transition 离子的比例为 23.8。确认检出 p,p' -DDE。

各种基质中 GC/MS SIM 与 GC/MS/MS MRM 比较

图 3 比较了各种基质中 10ppb p,p' -DDE 用 GC/MS SIM 和 GC/MS/MS MRM 分别检测的结果。左侧是 SIM m/z 246 的 EIC, 基质分别是苹果、甘蓝、人参、柑橘和菠菜, 可以看到基质

的干扰情况逐渐增强。右侧是 GC/MS/MS 检测 p,p' -DDE 的 transition 与之对照。用于定量的 transition 246.0 与 176.1 的信噪比非常大, 预示可以在低于 ppb 的水平上检测 p,p' -DDE

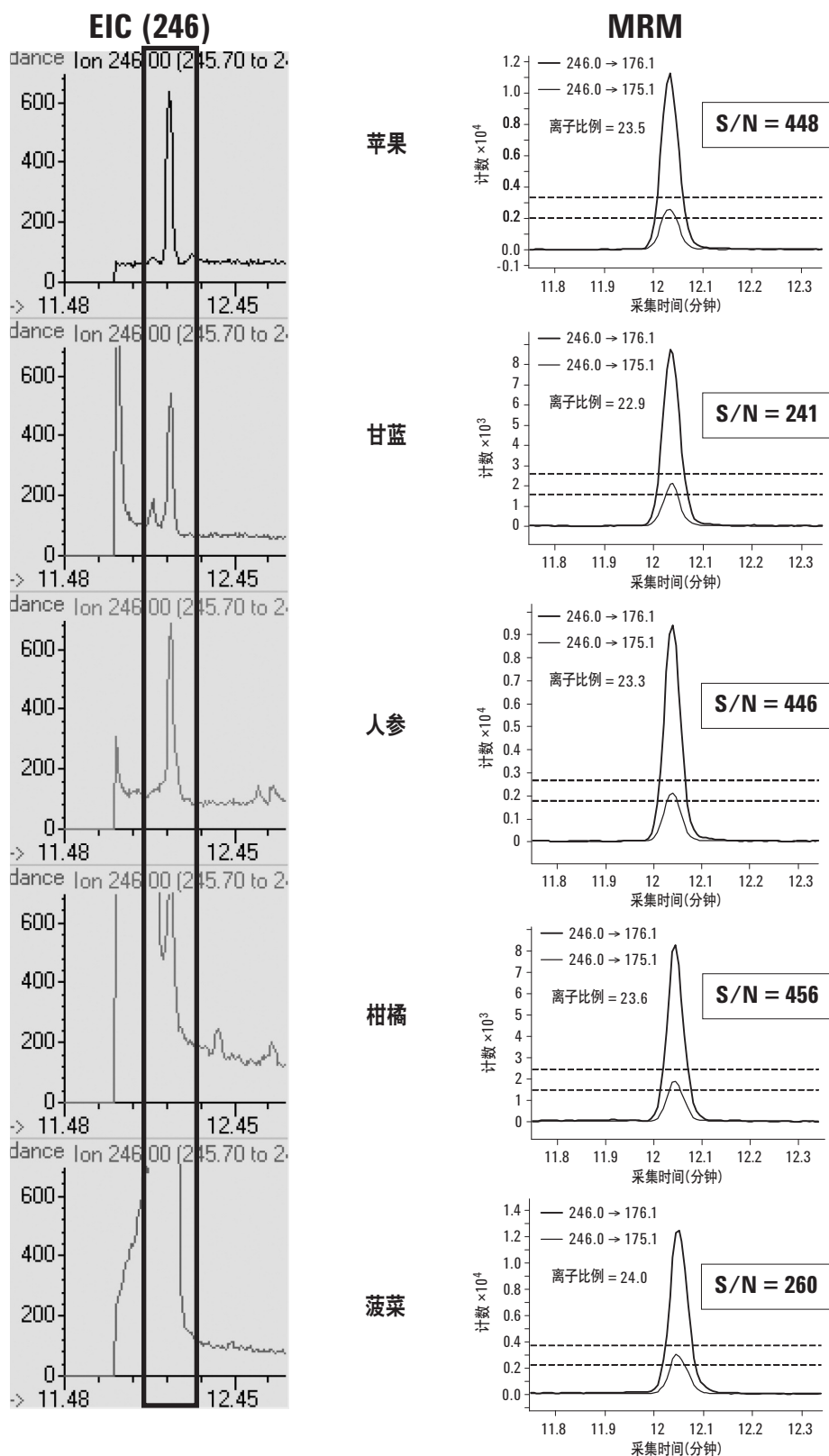


图3. 对照5种基质中10 ppb (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) p,p'-DDE用GC/MS SIM和GC/MS/MS MRM分别检测的结果对照。左侧是SIM m/z 246的EIC, 基质干扰越来越多。右侧是GC/MS/MS检测与之对照。在定量transition中(246.0与176.1和246.0与175.1) p,p'-DDE的峰非常干净, PK-PK信噪比从241至448, 进样量只有1 μL

番茄提取物

三种技术都检出了番茄汁中的 1 ppm 百菌清。可是只有 GC/QQQ 检测到五氯苯腈，它是百菌清的代谢物，浓度只有 9.3 ppb。图 4 显示 3.3 ppb 至 6670 ppb 的五氯苯腈校正曲线。

反吹柱子

标准方法中分析较脏的样品需要经常更换衬管和截短柱子。另外，累积在衬管和柱子中的基质污染物还会造成色谱退化，时间长了会污染到离子源，于是需要清洗离子源。这个问题更困扰着 GC/QQQ，因为 QQQ 当中会很少看到基质，导致忽略对仪器的维护，直到离子源严重污染（有时甚至是第一级四极杆）需要清洗的时候才会察觉。

安捷伦 7000A 系列质谱使用与 5975C 同样的惰性离子源和石英镀金四极杆。可以分别加热至 350 °C 和 200 °C。即使每次进样含有高沸点基质化合物也很少需要清洗。

防止色谱退化、减少离子源清洗次数最好的方法是每次运行之后反吹柱子。构造如图 1 所示。所谓反吹即是在样品运行结束之后，用 3-5 分钟时间把毛细管流量装置（双路分流器或带吹扫柱接头）的压力加大，同时减小柱头压。这个反方向的气流在高温下把高沸点的基质化合物从进样口的分流出口排放出去。

在完成这个工作时，大约 100 次 1 μ L 进样至 GC/QQQ 系统，柱子和 MS 没有出现任何问题。将近 300 次 GC/Q 进样后，分析柱和进样口都需要维护，在双路分流器存在的情况下，这些操作无需放空质谱仪。

结论

安捷伦的 7890A/7000A 三重串联四极杆质谱系统对于目标农药分析是高灵敏度并且稳定的。它比单四极杆方法受基质干扰少得多。因而更容易达到当今立法在低 ppb 水平对农药残留量的检测需求。很多案例中 GC/QQQ 1 μ L 进样比 GC/Q 5 μ L 进样效果还要好。然而，还需要有查找上百个农药的筛选方法。为此，我们推荐安捷伦新的多模式进样口进行大体积进样。在 GC/Q 全扫描模式数据分析运用 DRS 软件及 900 余种农药及内分泌干扰物数据库。通过 GC/MS 加 DRS 从 900 余污染物中筛选，然后用 GC/QQQ 对少数目标化合物定量，这二者结合是最好的分析超痕量农残的方法。二者都要具备反吹功能，特别是在分析类似于食品这样复杂基质样品的时候。

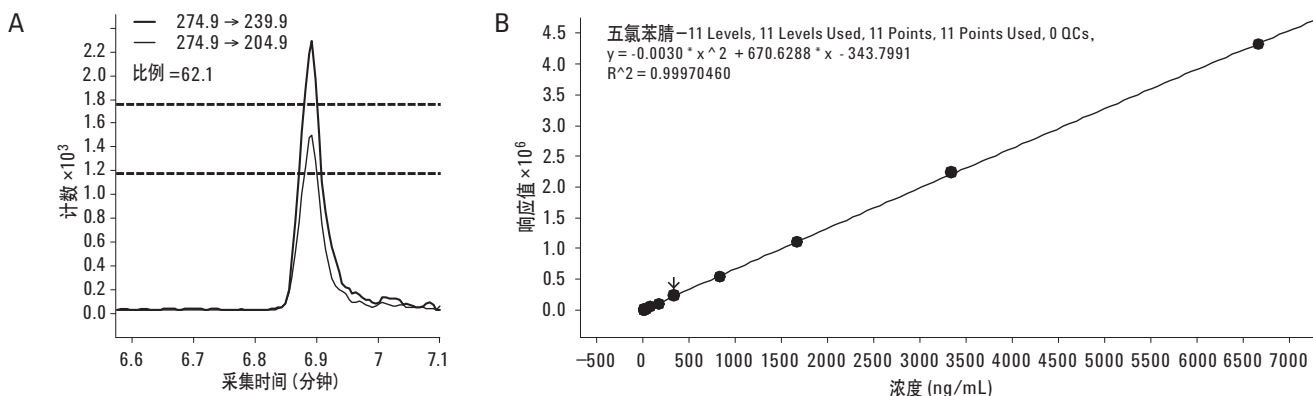


图 4. A) MRM transitions 检测到番茄基质中 9.3ppb 五氯苯腈 B) 五氯苯腈的标准曲线，从 3.33ppb-6670ppb, 二次曲线拟合 > 0.999

参考文献

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck, *J AOAC Int*, 86 (2003) 412.
2. S.J. Lehotay, A. de Kok, M. Hiemstra, and P. Bodegraven, *J AOAC Int*, 88 (2005) 595.
3. QuEChERS Web site, <http://www.quechers.com>
4. M. Mezcua, M. A. Martínez-Uroz, P. L. Wylie, and A. R. Fernández-Alba, "Simultaneous screening and target analytical approach by GC-q-MS for pesticide residues in fruits and vegetables," Accepted for publication by *J. AOAC Int*.
5. Chin-Kai Meng and Mike Szelewski, "Replacing Multiple 50-minute FPD/ELCD/SIM Analyses with One 15-Minute Full-Scan Analysis for 10X Productivity Gain," Agilent Technologies publication 5989-7670EN.
6. Philip L. Wylie, "Screening for 926 Pesticides and Endocrine Disruptors by GC/MS with Deconvolution Reporting Software and a New Pesticide Library," Agilent Technologies publication 5989-5076EN.
7. Bruce D. Quimby, Leonid M. Blumberg, Matthew S. Klee, and Philip L. Wylie, "Precise Time-Scaling of Gas Chromatographic Methods Using Method Translation and Retention Time Locking," Agilent Technologies publication 5967-5820E.
8. Chin-Kai Meng, "Improving Productivity and Extending Column Life with Backflush," Agilent Technologies publication 5989-6018EN.
9. Philip L. Wylie, "Direct Injection of Fish Oil for the GC-ECD Analysis of PCBs: Results Using a Deans Switch with Backflushing," Agilent Technologies publication 5989-6095EN.

感谢

作者感谢 Dr. Jon Wong of the U.S. Food and Drug Administration (College Park, MD, USA) and Dr. Steven Lehotay of the U.S. Department of Agriculture (ARS, ERRC, Wyndmoor, PA, USA) 提供大量标样和食品基质。

更多信息

如需要更多关于产品和服务的信息，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概不负责。

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25日

5990-3578CHCN



Agilent Technologies