

安捷倫科技三段串聯四極柱氣相層析質譜儀系統分析 175 種農藥殘留物

應用文摘

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

本文介紹用安捷倫科技的 7000A 三段串聯四極柱氣相層析質譜儀 (GC/QQQ) ，採用多反應監測 (MRM) 模式分析 175 種常用農藥殘留的方法。使用這個分析方法分析了蔬菜、水果樣品，同時我們用單一四極柱氣相層析質譜儀 (GC/Q) 也做了同樣的樣品以便進行數據的比較。GC/Q 運用了選擇離子監測 (SIM) 和全掃描方式。全掃描方式測定結果運用安捷倫科技的 Deconvolution Reporting Software (DRS) 及 RTL 農藥及內分泌干擾物質的資料庫進行評估。GC/Q 配置有多重模式的進樣口，採用不分流 (splitless) 模式，進樣量為 5 μ L。相同的樣品，GC/QQQ 的進樣量為 1 μ L。分析發現 GC/QQQ 的靈敏度與選擇性比 GC/Q 的任何模式都高，主要是由於它受到萃取液基質干擾少的多。然而，GC/QQQ 在 MRM 模式下只能對目標化合物進行分析，所以仍需要 GC/Q 方法和 DRS 軟體對 900 種以上的農藥和其污染物進行篩選。



Agilent Technologies

引言

農藥檢測是一項很複雜的任務。需要對各式各樣的農作物基質中幾十種甚至幾百種化合物進行檢測。樣品的萃取技術，如 QuEchERS 方法 [見 1-3]，其萃取液中仍然存在大量基質，如果增加純化步驟，在去除干擾化合物的同時，又存在更多待檢測農藥損失的風險。很多農藥的偵測極限在 10ug/kg (10ppb) 或更低。所以需要更可靠的分析方法進行分析。

對於適合氣相層析儀 (GC) 分析的農藥，很多實驗室採用兩種輔助技術進行篩選和確認。對於濃度範圍為 5-100ppb 的農藥，使用 GC/Q 全掃描模式和 DRS 以及 RTL 農藥及內分泌干擾物質資料庫 [見 4-6] 進行大範圍的篩選，依據基質和進樣體積的不同，大多數農藥的偵測極限為 5-100ppb 。對於很多複雜基質中待測農藥的分析，安捷倫科技 7000A GC/QQQ 要優越的多。

本文比較了三種質譜分析技術對多種農作物中農藥殘留的分析。添加和未添加樣品中的農藥用 GC/Q SIM 和全掃描加 DRS 進行分析。同樣的樣品用 GC/QQQ 運用 MRM 模式對 175 種農藥進行分析。這樣做可以對 GC/Q 和 GC/QQQ 分析不同農作物基質中低含量農藥的檢測情況進行比較。

實驗

樣品

添加與未添加新鮮樣品萃取液由美國食品藥物管理局 (U.S. FDA, CFSAN, College Park, MD) 和美國農業局 (USDA ARS, ERRC, Wyndmoor, PA) 提供。樣品透過 QuEchERS [見 1-3] 方法萃取並且經過活性碳純化。最終的甲苯溶液含 4.5 克樣品 / 毫升。USDA 提供的樣品依照 QuEchERS 方法萃取。每毫升乙睛含 1 克樣品。

儀器

實驗用 GC/Q 和 GC/QQQ 條件參數在表 1 和 2 中列出。

表 1. GC/Q 儀器分析條件

GC	Agilent 7890A 系列
自動進樣器	Agilent 7693A 進樣器及樣品盤
進樣口	多重模式
載流氣體	氮氣
進樣壓力	分析期間 18.240psi (恒壓模式) 2psi (反吹時)
不分流模式進樣口參數	
溫度	250 °C
襯管	Helix 雙錐去活化 (P/N 5188-5398)
進樣體積	1 μL
分流閥開啓時間和分流出口流量	30 mL/min, 在 0.75 min
低溫不分流模式進樣口參數	
升溫程式	60 °C (0.01 min), 以 700 °C/min 升至 280 °C (維持)
襯管	Helix 雙錐去活化 (P/N 5188-5398)
進樣體積	5 μL
分流閥開啓時間和分流出口流量	30 mL/min , 在 1.25 min
烘箱升溫程式	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)
微板流路控制技術	雙向分流器，其中一向封閉 - 用來反吹分析管柱和保護管柱
氣流控制模組 (PCM)	氨氣，連接到雙向分流器
PCM 壓力	分析時 4.0psi , 反吹時 60psi
分析管柱	Agilent J&W HP-5MS UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm (P/N 19091S-431UI)
連接	在保護管柱與雙向分流器之間
保護管柱	2.0 m × 0.25 mm Siltek 去活化石英管柱 (Restek, Bellefonte, PA)
連接	進樣口與分析管柱之間使用一個接頭 (P/N G3182-61580), 與保護管柱連接
限流器	80 cm × 0.15 mm 去活化石英管柱 (Agilent)
連接	雙向分流器與 MSD 之間
初始管柱流量	2.705 mL/min
滯留時間鎖定	甲基陶斯松鎖定在 8.298 分鐘
質量篩選偵測器	Agilent 5975C 系列，分子渦輪幫浦
模式	EI
傳輸線溫度	280 °C
離子源溫度	230 °C
四極柱溫度	150 °C
閾值	100
採樣速度	A/D=4
增益因子	1
SIM 停留時間	4-25 ms
微量離子檢測	開啓
溶劑延遲時間	2.5 分鐘

(接下頁)

表 1. GC/Q 儀器分析條件(續)

反吹條件		滯留時間鎖定	甲基陶斯松鎖定在 8.298 分鐘
時間	分析後運行時持續 5 分鐘	三段串聯四極柱質譜儀	Agilent 7000A 系列
烘箱溫度	280 °C	模式	EI
輔助 EPC 壓力	60psi	傳輸線溫度	280 °C
進樣口壓力	2psi	溶劑延遲時間	2.3 min
軟體	Agilent GC/MS 化學工作站控制與分析軟體 (P/N G1701EA E.02.00 SP1)	離子源溫度	300 °C
DRS 軟體	Agilent P/N G1716AA (Ver. A.04.00)	四極柱溫度	Q1 和 Q2 = 150 °C
資料庫搜尋軟體	NIST MS 搜尋 (Ver. 2.0d)	MRM 模式條件	
Deconvolution 軟體	自動質譜 Deconvolution 及辨識軟體 (AMDIS) (AMDIS_32 版 2.62 或更高，與 NIST 質譜 資料庫一起 – Agilent P/N G1033A)	MS1 解析度	1.2 u
質譜資料庫	NIST08 (Agilent P/N G1033A) 殺蟲劑及內分泌干擾物數據資料庫 (Agilent P/N G1672AA)	MS2 解析度	1.2 u
		碰撞氣體流量	氮 1.5 mL/min, 氨 2.35 mL/min
反吹條件		反吹條件	
時間		分析後運行時持續 3 min	
烘箱溫度		280 °C	
輔助 EPC 壓力		80psi	
進樣口壓力		1psi	
軟體		軟體	
數據擷取		Agilent MassHunter 數據擷取軟體 (Ver. B.04.00)	
定性分析		MassHunter Workstation 定性分析軟體 (Ver. B.03.01)	
定量分析		MassHunter Workstation 定量分析軟體 (Ver. B.03.01)	

表 2. GC/QQQ 儀器分析條件

GC	Agilent 7890A 系列
自動進樣器	Agilent 7683A 進樣器及樣品盤
進樣口	分流/不分流
襯管	Helix 雙錐去活化(P/N 5188-5398)
載流氣體	氦氣
進樣壓力	分析期間 18.350psi (恆壓模式) 1.0psi(反吹)
溫度	250 °C
進樣體積	1 μL
分流裝置開啓時間和分流出口流量	30 mL/min, 0.75 min
氣體節流裝置	開(20 mL/min, 2.0 min)
升溫程式	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)
毛細管管柱流量技術	可清洗接頭 (P/N G3186B) – 用於反吹分析管柱 與保護管柱 氦氣，連接至可清洗接頭 分析時 4psi, 反吹時 80psi
輔助 EPC 氣體	Agilent J&W HP-5MS UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm (P/N 19091S-431UI)
輔助 EPC 壓力	一端連接保護管柱，另一端連接可清洗接頭 (P/N G3186B)
分析管柱	2.0 m × 0.25 mm Siltek 去活化石英管柱 (Restek, Bellefonte, PA)
連接	一端連接進樣口，另一端連接管柱接頭 (P/N G3182-61580)
保護管柱	65 cm × 0.15 mm 去活化石英管柱 (Agilent)
連接	一端連接可清洗接頭 (P/N G3186B), 另一端連接質譜儀
限流器	2.688 mL/min
進樣口流速	

結果與討論

氣相層析儀(GC)裝置

兩個 GC 系統都使用了 Agilent J&W HP-5MS UI 層析管柱，15m × 0.25mm × 0.25μm。並且以兩倍速度運行安捷倫科技標準農藥殘留分析方法。這個方法的初始溫度為 70 °C 對於多數 GC 溶劑不需要保護管柱。但是，1uL 的甲苯進樣量會導致層析圖譜很差，而在管柱前安裝 2 公尺去活化的保護管柱可以使層析圖譜得到改善。

管柱反吹對於食品基質 [見 4, 8-9] 分析是必要的，因為這類樣品中通常含有高沸點化合物。僅僅數次進樣就會導致這些物質殘留在管柱前端（或保護管柱）中，造成訊號拖尾，滯留時間偏移。之後他們會由管柱進入離子源導致離子源必須清洗。

安捷倫科技的毛細管流量技術透過幾段不同的毛細管流量裝置造就了反吹流程 [見 4, 8-9]。GC/QQQ 系統用了吹掃終端接頭 (Purged Ultimate Union)，GC/Q 系統運用了雙向分流器。兩種系統中，分析管柱都連接在毛細管流量裝置中。兩系統中都用了一個短的限流器連接質譜。圖 1 介紹了每種儀器的裝置。

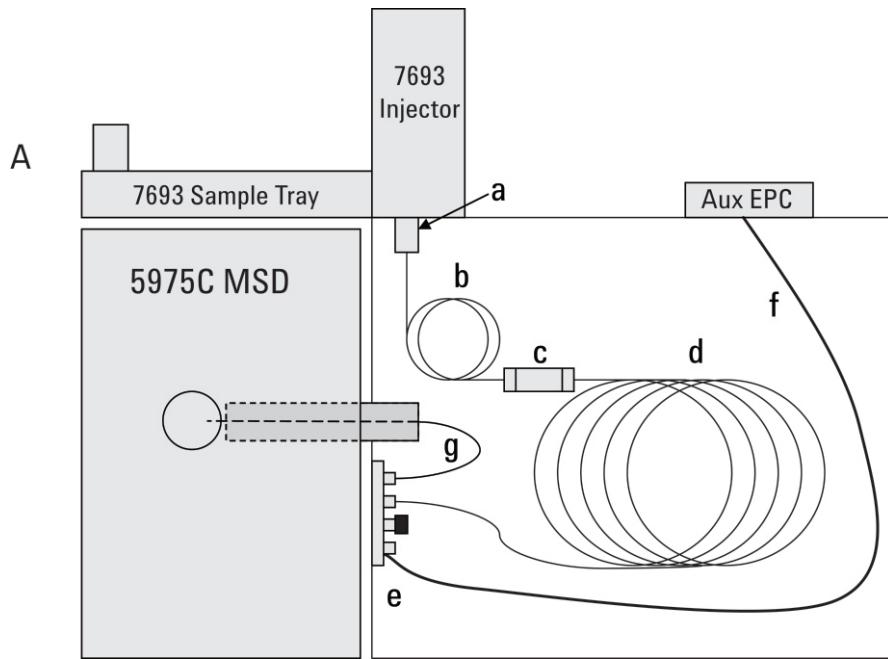


圖 1A. 用於 scan 和 SIM 的氣相層析質譜儀 (GC/MS) 裝置有 a) 多重模式進樣口， b) 2m × 0.25mm 去活化保護管柱，
c) 管柱接頭， d) Agilent J&W HP-5MS UI 管柱， 15m × 0.25mm × 0.25μm ， e) 雙向分流器，其中一向密封，
f) 氣流控制模組 (PCM) 控制氮氣清洗流量， g) 80cm × 0.15mm 去活化限流器

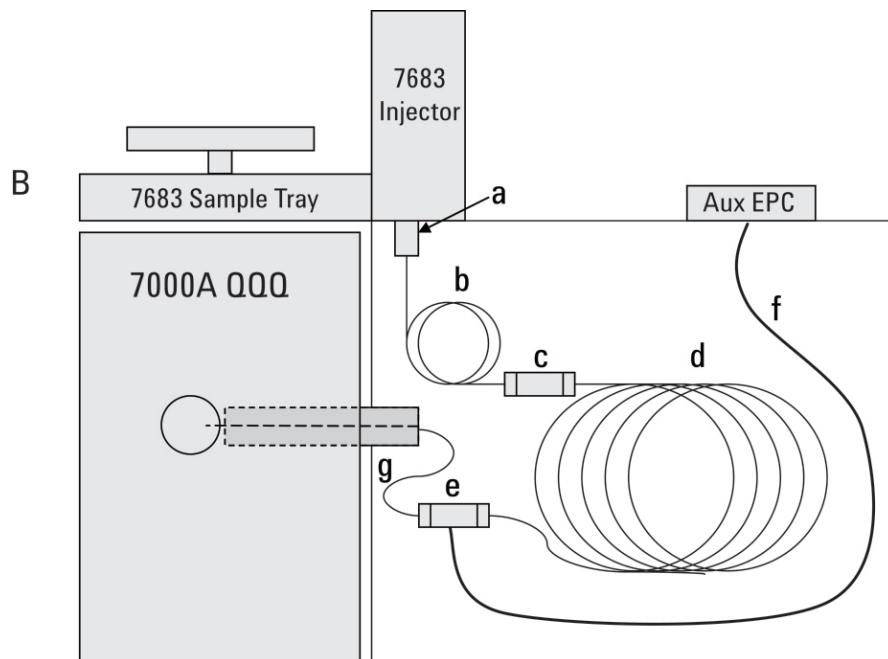


圖 1B. GC/QQQ 使用 MRM 分析。 a) 分流、不分流進樣口， b) 2m × 0.25mm 去活化保護管柱， c) 管柱接頭，
d) Agilent J&W HP-5MS UI 管柱， 15m × 0.25mm × 0.25μm ， e) 吹掃終端接頭， f) 氮氣清洗流量，
g) 65cm × 0.15mm 去活化限流器。

多反應監測 (MRM) 方法

這個 MRM 方法可以對 175 種常用農藥進行分析。每種化合物使用兩個轉移離子檢測，並且最佳化了各自的碰撞電壓。

表 3. 175 種農藥轉移離子的目標離子和定性離子

化合物名稱	滯留時間(min)	定量轉換			定性轉換		
		母離子	子離子	CE	母離子	子離子	CE
阿納寧	15.371	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
Akton	11.403	282.9	219.0	10	282.9	184.0	25
拉草	8.507	188.1	130.1	40	188.1	160.1	10
阿特靈	9.247	262.9	192.9	40	262.9	190.9	40
亞列寧	10.908	123.1	81.1	10	123.1	79.1	20
草脫淨	6.581	200.1	122.1	10	200.1	104.0	20
亞滅松	13.248	215.0	171.0	15	215.0	128.0	30
谷速松	14.835	160.1	77.1	20	160.1	132.1	0
倍尼芬	5.842	292.1	264.0	10	292.1	160.1	20
α -六氯環己烷	6.025	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
β -六氯環己烷	6.595	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
δ -六氯環己烷	7.266	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
畢芬寧	14.428	181.1	165.1	30	181.1	166.1	15
克草	9.186	205.0	132.0	30	205.0	187.9	20
溴磷松	10.020	330.9	315.9	20	330.9	285.9	35
乙基溴磷松	11.261	358.9	302.9	15	358.9	284.8	35
新殺蟎	14.320	183.0	155.0	15	183.0	76.0	35
蓋普丹	10.617	79.1	77.1	10	79.1	51.1	25
加芬松	13.316	157.0	121.0	25	157.0	75.1	40
順-可氯丹	11.410	372.9	265.9	40	372.9	263.9	30
反-可氯丹	11.010	372.9	265.9	20	372.9	263.9	25
Chlordene, α -	8.562	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
Chlordene, β -	9.376	230.0	160.0	35	230.0	195.0	25
Chlordene, γ -	9.314	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
β -克芬松	10.779	267.0	159.0	20	267.0	81.0	40
克氯苯	12.706	139.0	111.0	15	139.0	75.0	30
二氯甲氧苯	4.323	191.0	113.0	15	191.0	141.0	10
四氯異苯	7.395	265.9	133.0	40	265.9	230.9	20
陶斯松	9.606	196.9	168.9	15	196.9	107.0	40
甲基陶斯松	8.284	286.0	93.0	25	286.0	270.9	20
氯甲硫磷	13.051	268.9	205.0	15	268.9	177.0	25
牛壁逃	15.859	362.0	109.0	15	362.0	81.0	40
氰乃淨	9.694	212.1	123.1	20	212.1	151.1	10
氰乃松	6.887	243.0	109.0	10	243.0	79.0	30
賽扶寧 1	16.144	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
賽扶寧 2	16.212	163.0	91.1	15	163.0	127.1	5

(接下頁)

化合物名稱	滯留時間(min)	定量轉換			定性轉換		
		母離子	子離子	CE	母離子	子離子	CE
賽扶寧3	16.273	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
賽扶寧4	16.307	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
λ-賽洛寧	15.208	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
賽滅寧1	16.381	181.1	152.1	25	181.1	127.1	35
賽滅寧2	16.463	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
賽滅寧3	16.531	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
賽滅寧4	16.558	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
大克草	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
脫葉磷	12.054	169.0	57.1	5	169.0	112.9	5
第滅寧	18.016	181.1	152.1	25	181.1	127.1	25
滅腸松-S	6.303	88.1	60.0	5	88.1	59.0	20
甲基滅腸松-S	5.230	88.1	60.0	5	88.1	59.0	15
得拉松	15.432	208.0	102.1	40	208.0	89.0	40
二醛酯1	5.957	234.1	150.0	20	234.1	192.0	10
二醛酯2	6.127	234.1	150.0	20	234.1	192.0	10
大利松	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
除線磷	8.067	279.0	223.0	15	279.0	205.0	30
益發靈	9.199	123.0	77.1	20	123.0	51.1	40
4,4'-二氯二苯基酮	9.593	139.0	111.0	15	139.0	75.1	30
二氯松	2.905	109.0	79.0	5	109.0	47.0	15
Diclobenil	3.367	171.0	100.0	25	171.0	136.0	15
大克爛	6.269	206.0	176.0	10	206.0	124.0	30
地特靈	11.926	262.9	192.9	40	262.9	190.9	35
克草胺	8.080	134.1	105.1	15	134.1	77.1	30
大克松	15.934	125.0	97.0	5	125.0	65.0	25
二硫松	7.260	88.1	60.0	5	88.1	59.0	25
普得松	11.586	130.0	102.1	15	130.0	75.0	30
護粒松	13.377	173.0	109.0	15	173.0	65.1	40
安殺番醚	7.660	240.9	205.9	20	240.9	203.9	20
安殺番I	11.308	240.9	205.9	15	240.9	136.0	40
安殺番II	12.570	195.0	125.0	25	195.0	159.0	10
安殺番硫酸鹽	13.377	271.9	236.9	20	271.9	116.9	40
安特靈	12.366	262.9	193.0	35	262.9	190.9	35
安特靈醛	12.956	249.9	214.9	35	249.9	141.9	40
安特靈酮	14.116	316.9	101.0	20	316.9	245.0	20
一品松	14.333	157.0	77.1	25	157.0	110.0	15
乙丁烯氟靈	5.632	276.1	105.1	35	276.1	202.0	20
愛殺松	12.997	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
普伏松	5.357	158.0	97.0	15	158.0	114.0	5
依得利	3.963	183.0	139.9	20	183.0	108.0	40

(接下頁)

化合物名稱	滯留時間(min)	定量轉換			定性轉換		
		母離子	子離子	CE	母離子	子離子	CE
胺礦磷	13.329	218.0	109.0	15	218.0	79.0	30
芬滅松	11.803	303.1	80.0	40	303.1	154.0	20
芬瑞莫	15.222	139.0	111.0	15	139.0	75.0	35
樂乃松	8.650	284.9	269.9	15	284.9	239.9	35
撲滅松	9.030	277.0	109.0	20	277.0	260.0	5
芬普寧	14.503	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
繁福松	12.780	292.0	156.0	25	292.0	109.0	20
芬殺松	9.552	278.0	109.0	20	278.0	125.0	20
芬化利 1	17.202	167.1	125.0	15	167.1	89.1	40
芬化利 2	17.412	167.1	125.0	10	167.1	89.1	35
貝殺靈	7.321	306.1	264.1	5	306.1	206.0	15
護賽寧 1	16.571	199.1	107.1	30	199.1	157.1	10
護賽寧 2	16.741	199.1	107.1	25	199.1	157.1	5
Fluridone	16.944	328.1	259.0	30	328.1	189.1	40
福化利 τ - 1	17.412	250.1	55.1	15	250.1	200.1	20
福化利 τ - 2	17.480	250.1	55.1	15	250.1	200.1	25
福爾培	10.807	147.1	103.1	5	147.1	76.0	30
Fonophos	6.934	246.1	109.0	15	246.1	137.0	5
飛佈達	8.379	271.9	236.8	25	271.9	116.9	40
環氫飛佈達 A	10.474	183.0	118.9	30	183.0	154.9	15
環氫飛佈達 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
環酮	13.702	171.1	71.1	15	171.1	85.1	15
丙基喜樂松	7.660	204.0	91.1	10	204.0	121.0	40
依普同	14.211	187.0	124.0	25	187.0	159.0	15
依殺松	7.517	161.1	119.0	10	161.1	146.0	5
亞芬松	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
福賜松	14.876	171.0	77.1	25	171.0	124.1	10
靈丹	6.710	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
馬拉松	9.396	173.1	99.0	15	173.1	117.0	10
滅大松	11.146	145.0	85.1	5	145.0	58.1	15
氯化甲醇, o,p'-	13.730	227.1	121.1	15	227.1	91.1	35
氯化甲醇, p,p'	14.442	227.1	141.1	40	227.1	169.1	30
滅多草	9.450	162.1	133.1	15	162.1	132.1	25
美文松	3.782	127.0	109.0	10	127.0	95.0	15
Mirex	14.923	271.9	236.9	15	271.9	116.9	40
Nonachlor, cis-	12.848	408.8	109.0	20	408.8	299.9	25
Nonachlor, trans-	11.539	408.8	299.8	25	408.8	301.8	30
樂滅草	12.210	175.0	112.0	15	175.0	76.1	40
巴拉松	9.633	291.1	109.0	10	291.1	81.0	40
甲基巴拉松	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
Pentachlorobenzonitrile	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	142.0	40
Pentachlorothioanisole	9.016	295.9	245.8	40	295.9	262.9	15

(接下頁)

化合物名稱	滯留時間(min)	定量轉換			定性轉換		
		母離子	子離子	CE	母離子	子離子	CE
百滅寧, <i>cis</i> -	15.703	183.1	153.1	15	183.1	168.1	15
百滅寧, <i>trans</i> -	15.798	183.1	155.1	10	183.1	165.1	10
Phenanthrene-d10	6.863	188	160	10	188	186	10
酚丁滅寧	14.713	183.1	153.1	15	183.1	168.1	15
賽達松	10.861	274.0	121.0	10	274.0	125.0	20
福瑞松	5.961	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
裕必松	14.855	182.0	111.0	15	182.0	75.1	40
益滅松	14.259	160.0	77.1	30	160.0	133.0	15
乙基亞特松	10.332	318.1	166.1	15	318.1	182.1	15
亞特松	9.138	290.1	125.0	25	290.1	233.0	10
撲滅寧	10.983	283.0	96.1	10	283.0	67.1	40
佈飛松	11.953	207.9	63.1	40	207.9	99.0	25
雷蒙得	5.164	120.1	77.1	20	120.1	92.1	5
歐蠟多	13.858	135.1	107.1	15	135.1	77.1	30
普拔根	6.676	214.1	172.0	10	214.1	104.0	20
撲達松	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
普硫松	11.878	162.0	63.1	40	162.0	98.0	20
白克松	15.439	360.0	96.9	35	360.0	194.0	15
白粉松	15.351	221.1	193.1	10	221.1	149.1	15
必芬松	14.272	340.1	199.1	5	340.1	97.0	40
拜裕松	10.827	146.1	118.1	10	146.1	91.1	30
五氯硝苯	6.832	236.9	118.9	25	236.9	142.9	30
列滅寧	13.994	123.1	81.1	5	123.1	95.1	5
Simazine	6.473	201.1	173.1	5	201.1	138.1	10
Sulfotep-ethyl	5.902	322.0	146.0	25	322.0	65.0	40
Sulprofos	13.180	322.0	97.0	30	322.0	156.0	5
Tebupirimfos	7.687	261.1	137.1	15	261.1	153.1	20
四氯硝基苯	5.110	202.9	83.0	25	202.9	142.9	20
除蟲菊	7.524	177.1	127.1	20	177.1	137.0	20
亞培松	20.525	125.0	47.0	20	125.0	79.0	10
托福松	6.890	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
草淨津	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
殺蟲畏	11.478	329.0	109.0	25	329.0	79.0	35
治滅寧I	14.299	164.1	107.1	15	164.1	135.1	10
治滅寧II	14.421	164.1	107.1	10	164.1	135.1	5
硫滅松	6.161	125.0	47.0	20	125.0	79.0	10
脫克松	8.392	265.0	250.0	15	265.0	93.0	25
甲基益發靈	10.623	137.0	91.1	20	137.0	65.1	35
野麥畏	7.470	268.0	183.9	25	268.0	226.0	15
三落松	13.241	161.0	134.1	10	161.0	91.1	20
三福林	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
免克寧	8.311	212.0	145.0	25	212.0	109.0	40

胡蘿蔔萃取液

帶有農藥殘留的胡蘿蔔萃取液透過 GC/Q 做全掃描和 SIM 檢測。透過安捷倫科技新的多重模式進樣口每次進樣 5 μ L，用不分流模式進樣 SIM 方式要檢測 170 多個化合物，每次方法大約檢測 60 個農藥，每個化合物監測 4 個離子。scan 方式自動使用 DRS 軟體及 927 個化合物 RTL 農藥及內分泌干擾物質資料庫處理。

同樣的胡蘿蔔樣品在 7000A GC/QQQ 系統運用 MRM 按表 3 所列的參數進行檢測。胡蘿蔔萃取液中 170 種農藥的檢量線已經準備好了，共計 11 個點，濃度從 3.33 μ g/kg (ppb) 至 6670 μ g/kg。表 4 列出分析結果。

表 4. 顯示胡蘿蔔汁中農藥殘留檢測結果，分別由 GC/Q 全掃描和 DRS 分析，
SIM 方式擷取和 GC/QQQ 加 MRM 方式檢測。（其中 X 表示該化合物被檢測到）。

殺蟲劑	GC/Q 5 μ L (多重模式進樣口)		GC/QQQ ^a 1 μ L
	低溫不分流 scan+DRS	低溫不分流 SIM	高溫分流/不分流進樣口
二氯苯腈			0.38 ^b
五氯苯			0.75 ^b
三福林			2.3 ^b
除蟲菊			0.53 ^b
4,4'-二氯苯酚			1.2 ^b
陶斯松			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			
芬殺蟎	X	非方法內	非方法內

a. 化合物的真實濃度是由計算值乘以濃縮倍數，因為新鮮胡蘿蔔樣品中的含量為 4.5 μ g/mL 果汁

b. 報告結果低於檢量線最低點

單一四極柱的方法沒有進行定量，所以表 4 中僅僅標示該化合物是否通過 DRS 或是手動在 SIM 數據中檢出（檢出者標記 X）。由於三段串聯四極柱方法有校正表，所以對於每種農藥做了定量分析。此定量報告是在萃取液中分析的。由於樣品進行了濃縮，濃縮倍數為 4.5:1 (4.5 克胡蘿蔔濃縮至 1.0mL 萃取液)，所以胡蘿蔔樣品的實際濃度是經過這個因子計算而降低了。

全掃描方法運用了 DRS 軟體，資料庫中有 927 種化合物。SIM 和 MRM 中僅僅限於 175 個目標化合物。表 3 中 DRS 檢測到 fenazaquin，SIM 和 MRM 當中不包含這個農藥。這也證明 GC/MS 運用 DRS 做為 GC/MS/MS 目標化合物檢測的篩選手段是必要的。

無論胡蘿蔔汁濃度如何，GC/QQQ 檢測出三個濃度低於 1ppb (μ g/kg) 的化合物，三個濃度遠遠低於 5ppb 的化合物。檢量線中最低點的濃度是 3.33ppb，因此報告中計算出的含量是外插的。最佳化的 p,p'-DDD 和 o,p'-DDT 的 MRM 轉移離子相同，由於層析分離效果不好，所以兩個化合物只計算總量。

圖 2 顯示，在胡蘿蔔樣品全掃描數據中萃取 p,p'-DDE 的定量離子 (m/z246) 時，必須先經過 DRS 才能得到好的層析圖譜。DRS (圖 2B) 化學工作站積分尚可。圖 2C 顯示同一樣品用 GC/Q SIM 檢測的 EIC (m/z246) 圖。信號雜訊比大約 10 倍於前者。

不難看出 GC/QQQ 在分析目標化合物中的優勢。在這個儀器上將胡蘿蔔汁 1 μ L 進樣得到很乾淨的 MRM 層析圖譜 (圖 2D)。比 GC/Q SIM 5 μ L 進樣 (信號雜訊比 375) 提供更好的信號雜訊比 (434) (圖 2C)。

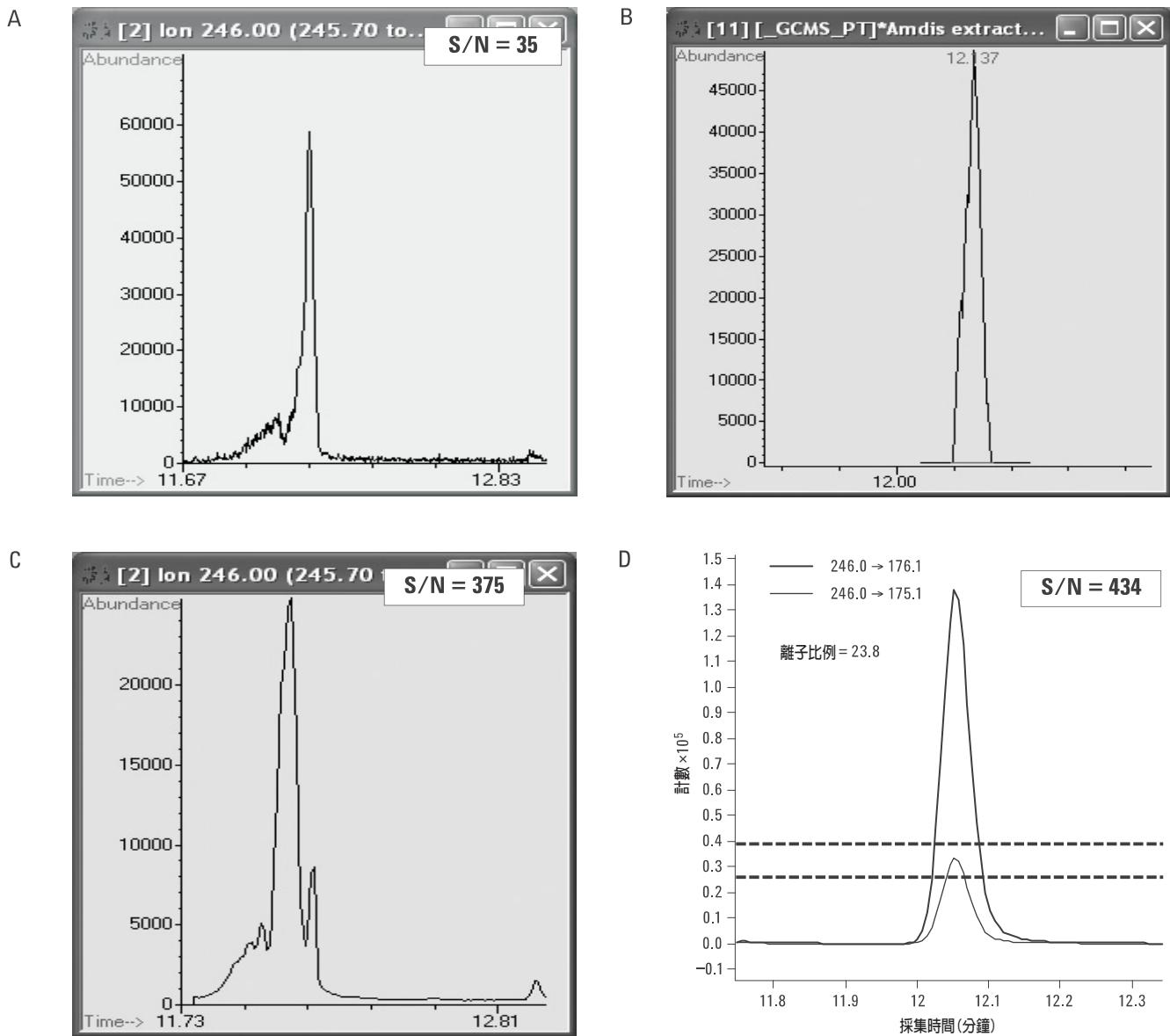


圖2. A) p,p' -DDE 定量離子 (m/z 246) 由 scan 層析圖譜萃取，加農藥的胡蘿蔔汁 5 μ L 不分流進樣。B) 與 A 相同但是經過 DRS。C) p,p' -DDE 定量離子 (m/z 246) 由 SIM 方式獲得。加農藥的胡蘿蔔汁 5 μ L 不分流進樣。D) GC/MS/MS 分析中定量與定性轉移離子（分別是 246.0 和 176.1 與 246.0 和 175.1），相同樣品 1 μ L 不分流進樣。萃取離子的 PK-PK 信號雜訊比和定量轉移離子顯示在圖中。D 中兩個轉移離子的比例為 23.8。確認測出 p,p' -DDE。

各種基質中 GC/MS SIM 與 GC/MS/MS MRM 比較

圖3比較了各種基質中 10ppb p,p' -DDE 用 GC/MS SIM 和 GC/MS/MS MRM 分別檢測的結果。左側是 SIM m/z 246 的 EIC，基質分別是蘋果、甘藍、人參、柑橘和菠菜，可以看到基質的

干擾情況逐漸增加。右側是 GC/MS/MS 檢測 p,p' -DDE 的轉移離子的比較。用於定量的轉移離子 246.0 與 176.1 的信號雜訊比非常大，顯示可以在低於 ppb 的濃度下檢測 p,p' -DDE。

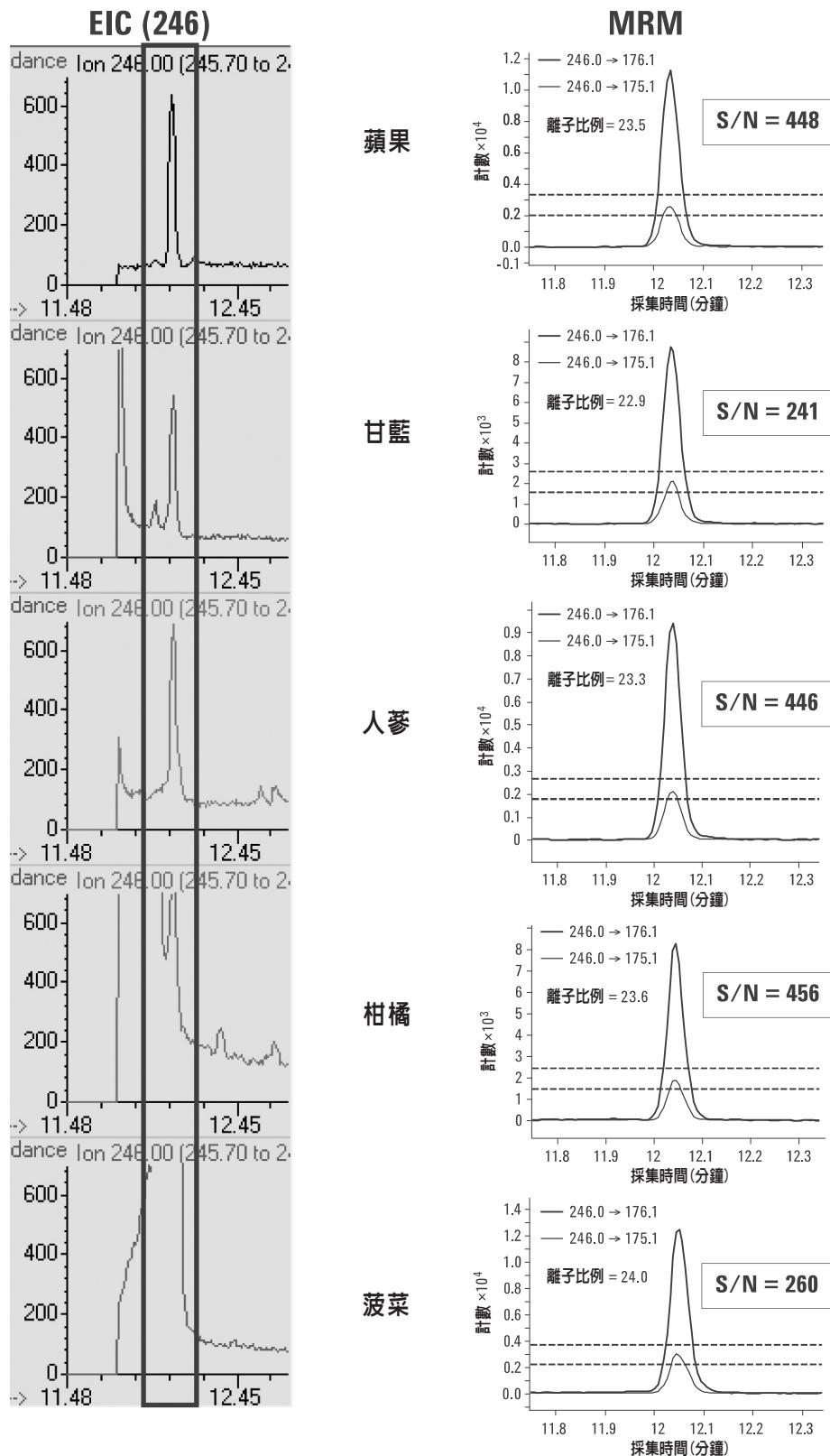


圖3. 比較5種基質中10ppb (10ug/kg) p,p'-DDE用GC/MS SIM和GC/MS/MS MRM分別檢測的結果。左側是SIM m/z 246的EIC，基質干擾越來越多。右側是GC/MS/MS 檢測結果與之比較。在定量轉移離子中 (246.0和176.1與246.0和175.1) p,p'-DDE的層析圖譜非常乾淨，PK-PK信號雜訊比從241至448，進樣量只有1 μ L

番茄萃取物

三種技術都檢測出了番茄汁中的 1ppm 四氯異苯。可是只有 GC/QQQ 檢測到 pentachlorobenzonitrile，它是四氯異苯的代謝產物，濃度只有 9.3ppb。圖 4 顯示 3.3ppb 至 6670ppb 的 pentachlorobenzonitrile 檢量線。

反吹層析管柱

標準方法中分析較髒的樣品需要經常更換注射襯管與 clip，另外，累積在注射襯管與層析管柱中的基質污染還會造成層析圖譜退化，時間長了，會汙染到離子源，於是需要清洗離子源。這個問題更困擾著 GC/QQQ，因為它會很少看到基質，導致忽略對儀器的維護，直到離子源嚴重汙染（有時甚至是第一組四極柱）需要清洗的時候才會察覺。

安捷倫科技 7000A GC/QQQ 使用與 5975C GC/MS 同樣的惰性離子源和石英鍍金四極柱。可以分別加熱至 350 °C 和 200 °C。即使每次進樣含有高沸點基質化合物也很少需要清洗。

防止層析圖譜退化、減少離子源清洗次數最好的方法是每次分析之後反吹層析管柱，構造如圖 1 所示。所謂反吹即是在樣品分析結束之後，用 3-5 分鐘時間把毛細管流量裝置（雙向分流器或是具有可清洗的管柱接頭）的壓力加大，同時減小管柱前端壓力。這個反方向的氣流在高溫下把高沸點的基質化合物從進樣口的分流出口排放出去。

在完成這個工作時，大約 100 次 1uL 進樣至 GC/QQQ 系統，層析管柱和質譜沒有出現任何問題。將近 300 次 GC/Q 進樣後，層析管柱和進樣口都需要維護，在雙向分流器的存在的情況下，這些操作無須洩除質譜分析室的真空。

結論

安捷倫科技 7000A 三段串聯四極柱氣相層析質譜儀（GC/QQQ）系統對於目標農藥分析是更靈敏度並且穩定的。它比單一四極柱氣相層析質譜儀（GC/Q）方法受基質干擾少的多。因而更容易達到當今立法在低於 ppb 濃度對於農藥殘留定量的檢測需求。很多案例中 GC/QQQ 1uL 進樣比 GC/Q 5uL 進樣效果還要好。然而，還需要有比對上百個農藥的篩選方法。因此，我們推薦安捷倫科技新的多重模式進樣口進行大體積進樣。在 GC/Q 全掃描模式數據分析運用 DRS 軟體及 900 餘種農藥及內分泌干擾物質資料庫。透過 GC/Q 加 DRS 從 900 餘汙染物中篩選，然後用 GC/QQQ 對少數目標化合物定量，這二者結合是最好的分析微量農藥殘留的方法。兩者都要具備反吹功能，特別是在分析類似於食品這樣複雜基質樣品的時候。

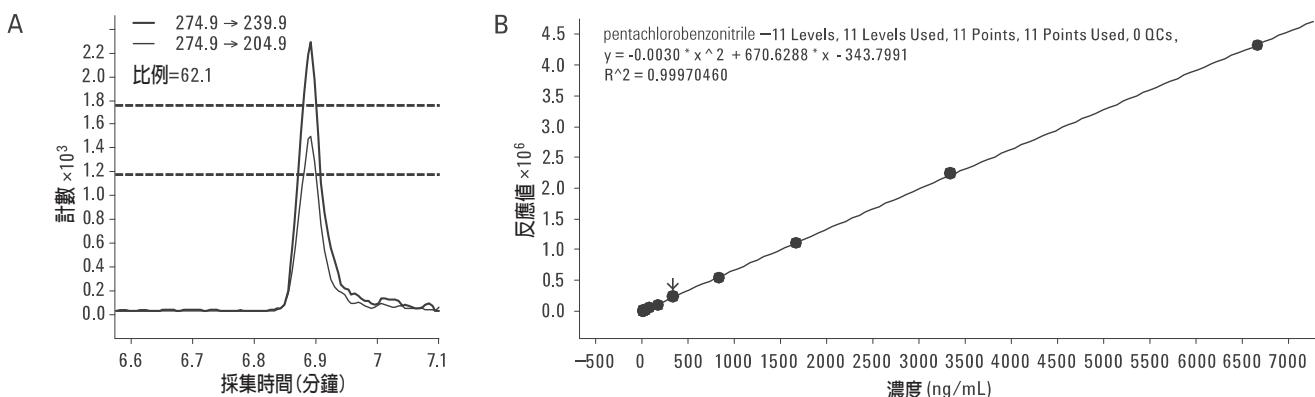


圖 4. A) MRM 轉移離子檢測到番茄基質中 9.3ppb pentachlorobenzonitrile B) pentachlorobenzonitrile 的檢量線，從 3.33ppb-6670ppb，二次線性回歸 >0.999

參考文獻

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. Martinez-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.

感謝

作者感謝 Dr. Jon Wong of the U.S. Food and Drug Administration (College Park, MD, USA) 和 Dr. Steven Lehotay of the U.S. Department of Agriculture (ARS, ERRC, Wyndmoor, PA, USA) 提供大量標樣和食品基質。

更多訊息

有關我們產品和服務的更多訊息，請拜訪我們的網站：www.agilent.com/chem/tw。

www.agilent.com/chem/tw

安捷倫科技對本資料中出現的錯誤，以及由於提供或使用本資料所造成的相關損失不負承擔責任。

本資料中涉及的訊息、說明和規格，如有變動，恕不另行通知。

©台灣安捷倫科技股份有限公司，2009
台灣印刷
2009年10月
5990-3578CHTW



Agilent Technologies