

用于农药多残留筛选的应用工具包—— 应用于飞行时间质谱和四极杆飞行时间质谱 数据分析的农药化合物数据库

应用简报

食品安全与环境

作者

Jerry Zweigenbaum 和 Peter Stone
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Road Wilmington,
DE 19808
美国

摘要

使用包含近 1600 个条目的数据库在安捷伦飞行时间 (TOF) 质谱和四极杆飞行时间 (Q-TOF) 质谱上建立了一套农药筛选的应用工具包。该方法快速简便，适用于检测和鉴定大量农药的食品和环境样品分析。该系统允许用户建立包括分析目标化合物保留时间的定制数据库。采用该数据库进行筛选可实现目标及非目标农药的检测。本文采用可用于正离子和负离子两种模式下的测试混合物进行该工具功能的论证。例举了一个农药筛选的常规方法，以及一个采用安捷伦 SampliQ 提取和分散固相萃取试剂盒处理的菠菜样品的完整食品分析过程。



Agilent Technologies

前言

在上世纪已有超过 1000 种农药被广泛使用，并且还有新的农药被不断研发出来，所以实现食品和环境目标和非目标农药的筛选是当前最为迫切的需要。安捷伦飞行时间 (TOF) 质谱可以提供高质量的分辨率和准确度，实现某离子化合物测定质量与其精确质量的比较。另外，一台串联混合四极杆飞行时间 (Q-TOF) 质谱仪器即可同时实现化合物的筛选和确认 [1]。液相色谱 (LC) 联用飞行时间质谱与四极杆飞行时间质谱可以在国际社会要求的浓度水平上实现这类耐用和灵敏的筛选方法。由于飞行时间质谱是脉冲型仪器，所以其数据结果是全质量范围谱，可以实现要寻找的（目标）和那些可能未料到的（非目标）化合物的筛选 [2]。对比采用三重四极杆的液相色谱-串联质谱最灵敏的检测模式，多反应监测 (MRM) 仅能够对目标化合物进行筛选和确认。[3]

最近，安捷伦推出了农药化合物数据库 (PCD)，包含 1600 种化合物和农药。通过使用农药化合物数据库，分析人员可以使用农药数据库进行非目标化合物的筛选，或者从供应的只读型数据库创建定制数据库。定制数据库可以通过改变条目、添加和删除条目进行编辑。另外，数据库具有可以更新保留时间的强大功能，允许用户的定制数据库随用户的色谱条件修改相应保留时间。[4] 分析人员就可以基于液相色谱保留时间根据需要来创建定制数据库。这就简化了目标（特定条件下使用标准品验证的化合物）和非目标（未经验证的数据库中的化合物）化合物的分析。检测和鉴定食品和环境样品中非目标化合物的能力非常重要。当然，不能将这种能力与确证混淆，认为某化合物没有检测到就不存在。只能通过验证研究来证实，对于特殊基质采用特殊的液相质谱方法能够检测到在关注浓度水平下报告的不存在的化合物。例如，农药数据库中就包括不适宜采用液相质谱分析的化合物，如六氯苯。这些会被列入用户的附加信息。此外，农药的阳性确证总是需要在相同色谱条件下运行分析标准品，以提供指示性的保留时间，以及通过串联质谱分析产生的碎片提供附加结构信息。通过这些分析手段，还能够将飞行时间质谱或四极杆飞行时间质谱与安捷伦农药化合物数据库联用，实现大量农药的筛选，这对于不应存在的化合物的检测和鉴定是非常有价值的。

实验部分

试剂与化学品

农药标准品有多个来源：Sigma 公司、Ultra-Scientific 公司、ChemService 公司和 Dr. Ehrenstorfer 公司。对于痕量分析，推荐使用最高纯度的流动相。本文中使用 B&J 液相质谱级乙腈和甲醇。缓冲液应采用最高质量的化学品制备，如 GFS 双蒸的乙酸、甲酸和氢氧化铵。如果要使用固体乙酸铵和甲酸铵，应将它们制备成一定浓度的溶液，并用 0.2 μm 过滤器滤去所有微粒。安捷伦农药测试混合物，部件号 5190-0469，按照说明分别将其中的酸性和碱性化合物用 10% 乙腈/90% 水稀释至 10 ppb。安捷伦 SampliQ QuEChERS AOAC 提取试剂盒，部件号 5982-5755。用于高色素含量水果和蔬菜分析的安捷伦 SampliQ QuEChERS AOAC 分散固相萃取试剂盒，部件号 5982-5321 (2 mL) 和 5982-5356 (15 mL)。

液相质谱方法列于附录中：

附录 I，测试混合物正/负离子样品分析的液相色谱-串联质谱条件。

附录 II，Agilent 1200 Series SL 液相色谱参数。

附录 III，Agilent 1290 Infinity 液相色谱参数。

菠菜样品的制备

- 称取 15 g (± 0.1 g) 匀质的菠菜样品
- 必要时需加入标准品或内标溶液
- 涡旋 30 s
- 加入 15 mL 1% 乙酸乙腈溶液
- 加入 1 包提取缓冲试剂（部件号 5982-5982-5755）到 QuEChERS 提取管中，根据 AOAC 方法 2007.01 加入 6 g MgSO_4 ，1.5 g 乙酸钠
- 加盖并且手动强力振摇 1 min
- 以 4000 rpm 的速度离心 5 min

- 将 1 mL 或 8 mL 上清液移入用于高色素含量水果和蔬菜分析的分散固相萃取试剂盒（部件号 5982-5321 或部件号 5982-5356）
- 涡旋 1 min
- 2 mL 试管以 13000 rpm 的速度离心 2 min，或者 15 mL 试管以 4000 rpm 的速度离心 5 min
- 将 200 μ L 上清液移入自动进样瓶中
- 加入 800 μ L 水或者适量的加标溶液
- 涡旋 1 min，用于液相色谱-串联质谱分析

结果与讨论

采用安捷伦测试混合物快速简便地开始

为方便农药筛选的快速启动，安捷伦应用试剂盒中包括了一个含有正/负离子化合物的测试混合物。这种筛选需要获得精确质量数据，并且需要能够使用合适的参考离子进行飞行时间质谱或四极杆飞行时间质谱操作，这样才可以获得最佳的分析结果。每种

测试混合物制备的用于最终进样的溶液浓度是 10 ppb，这是全世界公认的农药限量。正离子混合物中每种农药的提取离子色谱图 (EIC) 见图 1。使用应用试剂盒的方法可以方便用户重复该分析。该方法只能进行数据采集。相似的结果证明了系统在正常运行。还有两种方法为工作表提供自动数据分析，这将会生成一份农药化合物数据库搜索的总结报告。一种方法是 MFE_pesticide，它使用 MassHunter 定性分析软件中的“通过分子特征提取 (MFE) 找到化合物”算法，是一款强大的数据挖掘工具。这种独特的数据挖掘程序为所有与真正色谱峰相关的离子搜索数据，它可以代表一个分子的“特征”。数据文件中不包括参考离子和连续的背景离子，以及不是样品中真正化合物的“加标物”。MFE 会在数据文件中针对所有峰生成一个经确证并代表一系列真正分子的化合物列表。该算法运行快速，并且如果设置恰当就可以得到良好的结果。正离子测试混合物的分析结果报告见表 1。这个混合物中仅包括报告中突出显示的化合物。请注意数据库搜索筛选不能确证化合物的存在，结果中列出的化合物并不表明它们一定存在。列出的化合物可能来自空白、交叉污染，或者其它来源。

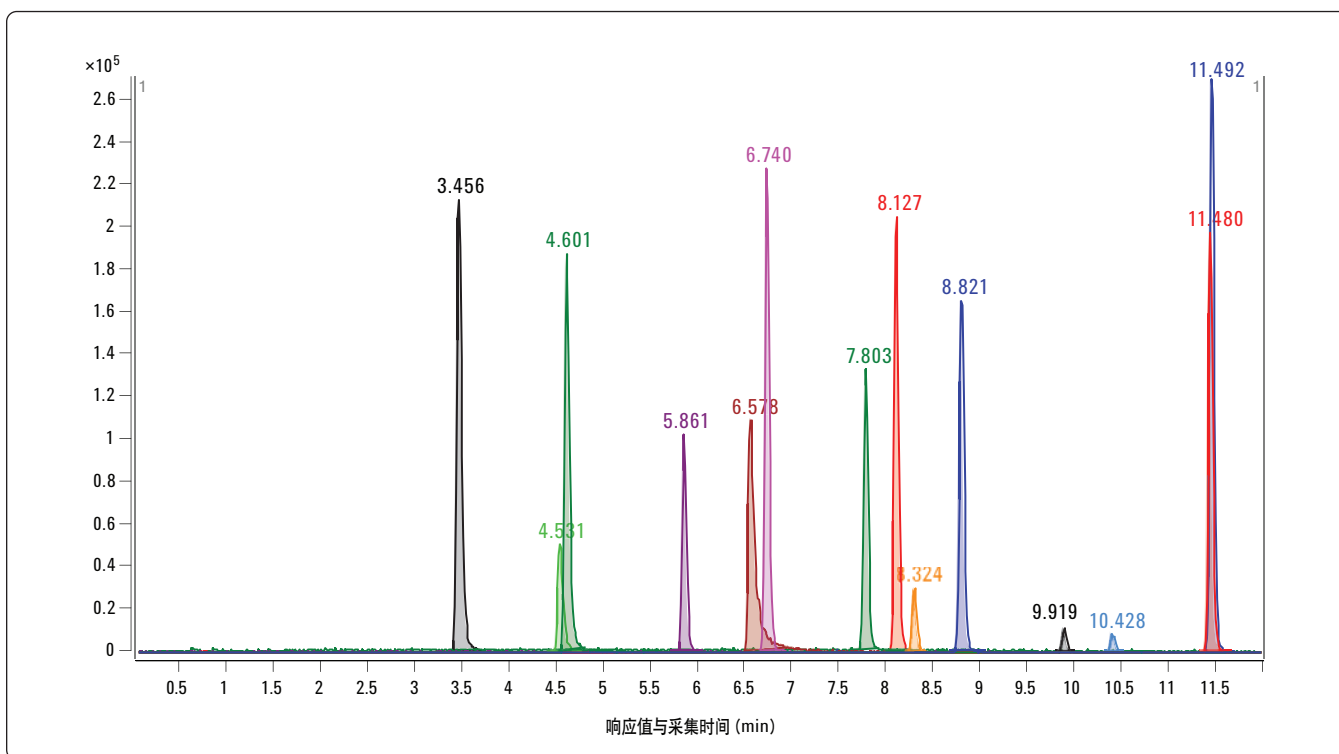


图 1. 正离子测试混合物的提取离子色谱图

表 1. 针对正离子测试混合物，通过附有农药数据库检索报告的分子特征提取找到的化合物

数据文件	TestMix_pos_1.d	样品名称	Test_Mix_pos_1
样品类型	Sample	位置	P1-F2
仪器名称	CAS6530_1	用户名	
采集方法	Test_Mix_Pos.m	采集时间	6/1/2009 3:28:51 PM
IRM 校准状态	Success	DA 方法	MFE_Pesticide.m
注释			

化合物表

化合物标签	RT	质量	名称	DB 分子式	DB 差异 (ppm)
Cpd 19: 灭害威	3.472	208.1213	灭害威	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂	-0.44
Cpd 40: 咪唑烟酸	4.543	261.1113	咪唑烟酸	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	-0.03
Cpd 41: 噻苯达唑	4.612	201.036	噻苯达唑	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	0.2
Cpd 52: 乙硫苯威亚砷	5.176	241.0777	乙硫苯威亚砷	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	-1.91
Cpd 62: 乐果	5.866	228.9998	乐果	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	-0.75
Cpd 65: 抑霉唑	6.549	296.0488	抑霉唑	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	-1.58
Cpd 66: 抑霉唑	6.579	296.0485	抑霉唑	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	-0.65
Cpd 68: 甲氧隆	6.746	228.0666	甲氧隆	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	-0.09
Cpd 85: 呋喃丹	7.805	221.1054	呋喃丹	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	-1.05
Cpd 88: 莠去津	8.138	215.094	莠去津	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	-0.92
Cpd 89: 避蚊胺	8.2	191.1309	避蚊胺	C ₁₂ H ₁₇ NO	0.53
Cpd 90: 硫代苯酸苄	8.323	228.0607	硫代苯酸苄	C ₁₄ H ₁₂ OS	1
Cpd 91: 磺草唑胺	8.33	417.0069	磺草唑胺	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ N ₅ O ₄ S	-0.98
Cpd 92: 乙羧氟草醚	8.33	419.0033	乙羧氟草醚	C ₁₆ H ₉ ClF ₃ NO ₇	-3.28
Cpd 93: 硫代苯酸苄	8.433	228.0608	硫代苯酸苄	C ₁₄ H ₁₂ OS	0.39
Cpd 97: 硫代苯酸苄	8.527	228.0609	硫代苯酸苄	C ₁₄ H ₁₂ OS	-0.12
Cpd 99: 吡草胺	8.837	277.0983	吡草胺	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	-0.53
Cpd 107: 草达灭	9.927	187.1027	草达灭	C ₉ H ₁₇ NOS	2.02
Cpd 111: 马拉硫磷	10.448	330.036	马拉硫磷	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	0.2
Cpd 113: 苯丙烯酸	10.558	148.0522	苯丙烯酸	C ₉ H ₈ O ₂	1.59
Cpd 121: 磷酸三丁酯	11.177	266.1645	磷酸三丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	0.58
Cpd 123: 磷酸三丁酯	11.272	266.1646	磷酸三丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	0.32
Cpd 125: 吡唑醚菌酯	11.477	387.0989	吡唑醚菌酯	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	-0.9
Cpd 127: 二嗪农	11.497	304.1012	二嗪农	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	-0.56

数据库检索结果

化合物	命中	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
灭害威	1	正确	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂	208.1213	208.1212	-0.44	3.472

数据库检索结果

化合物	命中					
咪唑烟酸	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
咪唑烟酸	正确	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	261.1113	261.1113	-0.03	4.543

数据库检索结果

化合物	命中					
噻苯达唑	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
噻苯达唑	正确	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201.036	201.0361	0.2	4.612

数据库检索结果

化合物	命中					
乙硫苯威亚砷	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
乙硫苯威亚砷	正确	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201.036	201.0361	0.2	4.612

数据库检索结果

化合物	命中					
乙硫苯威亚砷	2					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
乙硫苯威亚砷	正确	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	241.0777	241.0773	-1.91	5.176
灭虫威亚砷	错误	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	241.0777	241.0773	-1.91	5.176

数据库检索结果

化合物	命中					
乐果	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
乐果	正确	C ₅ H ₁₂ N ₃ PS ₂	228.9996	228.9996	-0.75	5.866

数据库检索结果

化合物	命中					
抑霉唑	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
抑霉唑	正确	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	296.0488	296.0483	-1.58	6.549

数据库检索结果

化合物	命中					
抑霉唑	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
抑霉唑	正确	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	296.0485	296.0483	-0.65	6.579

数据库检索结果

化合物	命中					
甲氧隆	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
甲氧隆	正确	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	228.0666	228.0666	-0.09	6.746

数据库检索结果

化合物	命中					
呋喃丹	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
呋喃丹	正确	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.1054	221.1052	-1.05	7.805

数据库检索结果

化合物	命中					
莠去津	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
莠去津	正确	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.094	215.0938	-0.92	8.138

数据库检索结果

化合物	命中					
避蚊胺	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
避蚊胺	正确	C ₁₂ H ₁₇ NO	191.1309	191.131	0.53	8.2

数据库检索结果

化合物	命中					
硫代苯酸苄酯	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
硫代苯酸苄酯	正确	C ₁₄ H ₁₂ OS	228.0607	228.0609	1	8.323

数据库检索结果

化合物	命中					
磺草唑胺	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
磺草唑胺	正确	C ₁₄ H ₁₃ Cl ₂ N ₅ O ₄ S	417.0069	417.0065	-0.98	8.33

数据库检索结果

化合物	命中					
乙羧氟草醚	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
乙羧氟草醚	正确	C ₁₆ H ₉ ClF ₃ NO ₇	419.0033	419.002	-3.28	8.33

数据库检索结果

化合物	命中					
硫代苯酸苄酯	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
硫代苯酸苄酯	正确	C ₁₄ H ₁₂ OS	228.0608	228.0609	0.39	8.433

数据库检索结果

化合物	命中					
硫代苯酸苄酯	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
硫代苯酸苄酯	正确	C ₁₄ H ₁₂ OS	228.0609	228.0609	-0.12	8.527

数据库检索结果

化合物	命中					
吡草胺	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
吡草胺	正确	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277.0983	277.0982	-0.53	8.837

数据库检索结果

化合物	命中					
草达灭	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
草达灭	正确	C ₉ H ₁₇ NOS	187.1027	187.1031	2.02	9.927

数据库检索结果

化合物	命中					
马拉硫磷	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
马拉硫磷	正确	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.036	330.0361	0.2	10.448

数据库检索结果

化合物	命中					
苯丙烯酸	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
苯丙烯酸	正确	C ₉ H ₈ O ₂	148.0522	148.0524	1.59	10.558

数据库检索结果

化合物	命中					
磷酸三丁酯	2					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
磷酸三丁酯	正确	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.1645	266.1647	0.58	11.177
磷酸三异丁酯		C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.1645	266.1647	0.58	11.177

数据库检索结果

化合物	命中
磷酸三丁酯	2

化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
磷酸三丁酯	正确	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.1646	266.1647	0.32	11.272
磷酸三异丁酯		C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.1646	266.1647	0.32	11.272

数据库检索结果

化合物	命中
吡唑醚菌酯	1

化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
吡唑醚菌酯	正确	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	387.0989	387.0986	-0.9	11.477

数据库检索结果

化合物	命中
二嗪农	1

化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
二嗪农	正确	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.1012	304.1011	-0.56	11.497

第二个方法是 Find_formula_pesticide。这个方法使用 MassHunter 定性分析软件中的“Find by Formula”算法。该算法能够在数据库中针对每个分子的离子检索相关数据。对于支持数据库，这需要生成乘以加合物数量（如 1600 的 H⁺ 加合离子，1600 的 Na⁺ 加合离子等）的各项条目的提取离子色谱图。这样做虽然很全面，但处理速度较慢。当然，如果这些检索能通过工作表自动运行，处理时间就可以被接受了。分析人员必须挑选出与分析目标最匹配的程序。注意自动数据库检索可以在工

作表采集期间进行，也可以在其后进行。利用 MassHunter 采集的“工作表运行”参数，我们可以对采集和数据分析进行选择，或者仅在数据采集后进行数据分析。可以通过向 MassHunter 工作表中加入“Override DAMethod”列并插入使用的方法将数据分析方法添加进工作表。（该定性分析方法可以使用采集方法的名称保存，而无需再添加“Override”列。当然，分别保留数据采集方法和数据分析方法会更加灵活。）所有方法均可以定制，以满足特定分析的需要。

图 2 展示了负离子化合物测试混合物的色谱图。表 2 展示了采用 MFE_pesticide 方法自动生成的负离子混合物的分析结果。使用“搜寻并鉴定”化合物自动选择功能并检索了包含 1600 个化合物的农药数据库，即 pesticides.mtl，生成该报告。工作表自动运行使用了“化合物自动检索和报告”选项。为了获得显示报告，必须选择 MassHunter 定性分析软件的 General Navigation 栏中“Common Reporting Options”上的“CompoundReportwithIdentificationHits.xltx”模板。这非常重要，因为如表 2 化合物所示，错误的同分异构体硝丙酚也被列出。这是数据库中发现的第一个同分异构体。

选择的报告模板随后可列出各数据库中的命中结果，数据库中的三个同分异构体显示在报告的标题下方。假如使用“Find by Formula”算法分析数据，报告主体里将会包括数据库中所有的相关同分异构体。假如定制数据库中包含与化合物匹配的保留时间，那将只报告匹配的同分异构体（目标分析）。（注意，对于在工作表引导下运行 Find by Formula 的方法，方法的 Worklist Actions 应分别先后列出“Compound Automation without report”与“Generate Compound Report”。）

真正存在的化合物是二硝丁酚，如果这是一个非目标分析，分析人员需要确证其存在。

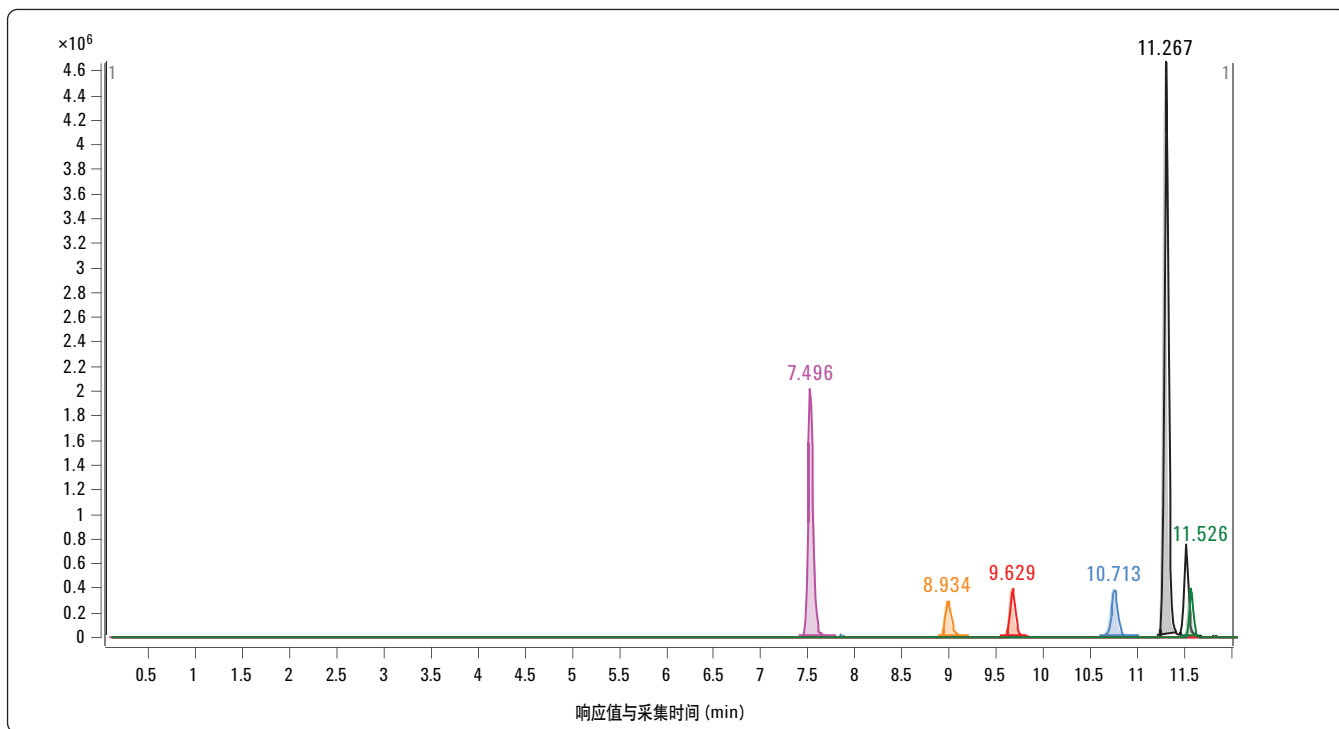


图 2. 负离子测试混合物的提取离子色谱图

表 2. 针对负离子测试混合物，通过附有农药数据库检索报告的分子特征提取找到的化合物

数据文件	Test_mix_neg_01.d	样品名称	Test Mix Neg 1
样品类型	Sample	位置	P1-F1
仪器名称	CAS6530_1	用户名	
采集方法	Test_mix_neg.m	采集时间	6/1/2009 1:33:54 PM
IRM 校准状态	Success	DA 方法	MFE_Pesticide.m
注释			

化合物表

化合物标签	RT	质量	名称	DB 分子式	DB 差异 (ppm)
Cpd 12: 噻草平	7.491	240.0573	噻草平	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	-1.69
Cpd 15: 丁二酸二丁酯	7.904	230.1517	丁二酸二丁酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	0.5
Cpd 24: 2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	8.768	233.9847	2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	1.7
Cpd 26: 2,4,5-三氯苯氧乙酸	8.934	253.9306	2,4,5-三氯苯氧乙酸	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	-0.72
Cpd 32: 三氯苯氧丙酸	9.623	267.9465	三氯苯氧丙酸	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	-1.6
Cpd 37: 水合香茅醛	10.219	172.1465	水合香茅醛	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-1.25
Cpd 39: 水合香茅醛	10.37	172.1464	水合香茅醛	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-0.47
Cpd 41: 三氟羧草醚	10.716	360.9967	三氟羧草醚	C ₁₄ H ₇ ClF ₃ NO ₅	-0.55
Cpd 42: 水合香茅醛	10.736	172.1466	水合香茅醛	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-1.37
Cpd 51: 土木香内酯	11.249	232.1462	土木香内酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	0.35
Cpd 52: 硝丙酚 (见下)	11.267	240.075	硝丙酚	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	-1.72
Cpd 56: 氟铃脲	11.53	459.982	氟铃脲	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	-0.76

数据库检索结果

化合物	命中					
噻草平	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
噻草平	正确	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240.0573	240.0569	-1.69	7.491

数据库检索结果

化合物	命中					
丁二酸二丁酯	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
丁二酸二丁酯	正确	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.1517	230.1518	0.5	7.904

数据库检索结果

化合物	命中					
2,4,5-三氯苯氧乙酸	2					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
2,4,5-三氯苯氧乙酸	正确	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	253.9306	253.9304	-0.72	8.934
三氯茴香酸		C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	253.9306	253.9304	-0.72	8.934

数据库检索结果

化合物	命中					
三氯苯氧丙酸	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
三氯苯氧丙酸	正确	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	267.9465	267.9461	-1.6	9.623

数据库检索结果

化合物	命中					
水合香茅醛	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
水合香茅醛	正确	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.1465	172.1463	-1.25	10.219

数据库检索结果

化合物	命中					
水合香茅醛	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
水合香茅醛	正确	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.1464	172.1463	-0.47	10.37

数据库检索结果

化合物	命中					
三氟羧草醚	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
三氟羧草醚	正确	C ₁₄ H ₇ ClF ₃ NO ₅	360.9967	360.9965	-0.55	10.716

数据库检索结果

化合物	命中					
水合香茅醛	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
水合香茅醛	正确	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.1466	172.1463	-1.37	10.736

数据库检索结果

化合物	命中					
土木香内酯	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
土木香内酯	正确	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232.1462	232.1463	0.35	11.249

数据库检索结果

(注意下列均为具有相同分子式的同分异构体，即使是列出标明“错误”的化合物。)

化合物	命中					
硝丙酚	3					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
硝丙酚	正确	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.075	240.0746	-1.72	11.267
二硝丁酚	错误	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.075	240.0746	-1.72	11.267
特乐酚		C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.075	240.0746	-1.72	11.267

数据库检索结果

化合物	命中					
氟铃脲	1					
化合物	最佳	分子式	质量	目标质量	差异 (ppm)	RT
氟铃脲	正确	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	459.982	459.9816	-0.76	11.53

用户添加了保留时间的定制数据库

支持数据库的一个最大优点就是可以为用户保存定制数据库。创建可读写的定制数据库，用户可选择“File”菜单选项和“New Database”。然后软件即允许选择一个已有的数据库并命名为一个新的数据库。也可以添加一个说明。当选择了“Create”时，新命名的数据库就包含了所选择数据库的所有条目。以这种

方式，可以创建多个定制数据库。农药 PCD 的技术说明书[4]可以指导用户如何采用特定的色谱条件运行分析标准品，并顺利地将其保留时间更新到他们的定制数据库中。图 3 和 4 分别展示了正离子和负离子测试混合物的保留时间定制的农药化合物数据库。

Batch Summary Results: 14 hits (29 total hits, 25 single matches, 142 submitted)

Name	Formula	Mass Submitted	Mass	Delta Mass (ppm)	RT Submitted	RT (min)	Delta RT	CAS
Molinate	C9H17NO5	187.10270	187.10308	2.03	9.927	9.927	0.000	2212-67-1
Thiabendazole	C10H7N3S	201.03600	201.03607	0.35	4.612	4.612	0.000	148-79-9
Aminocarb	C11H16N2O2	208.12130	208.12118	-0.58	3.472	3.472	0.000	2032-59-9
Atrazine	C8H14CN5	215.09400	215.09377	-1.07	8.138	8.138	0.000	1912-24-9
Carbolaran	C12H15NO3	221.10540	221.10519	-0.95	7.805	7.805	0.000	1563-66-2
Metoxuron	C10H13ON2O2	228.06660	228.06656	-0.18	6.746	6.746	0.000	1907-59-9
Dimethoate	C9H12NO3PS2	228.99980	228.99962	-0.79	5.866	5.866	0.000	60-51-5
Imazapyr	C13H15N3O3	261.11130	261.11134	0.15	4.543	4.543	0.000	81334-38-1
Metazachlor	C14H16ON3O	277.09830	277.09819	-0.40	8.837	8.837	0.000	67129-08-2
Imazali	C14H14ON2O	296.04850	296.04832	-0.61	6.579	6.579	0.000	3054-44-9
Diazinon	C12H21N2O3PS	304.10120	304.10105	-0.49	11.497	11.497	0.000	333-41-5
Malathion	C10H19O6PS2	330.03600	330.03607	0.21	10.448	10.448	0.000	121-25-5
Pyraclotrobin	C19H18ON3O4	387.09890	387.09859	-0.83	11.477	11.477	0.000	175013-18-0
Metosulam	C14H13ON5O4S	417.00690	417.00653	-0.89	8.330	8.330	0.000	139528-85-1

图 3. 采用正离子测试混合物的保留时间定制的农药化合物数据库 (现在是 PCDL 库，未显示)

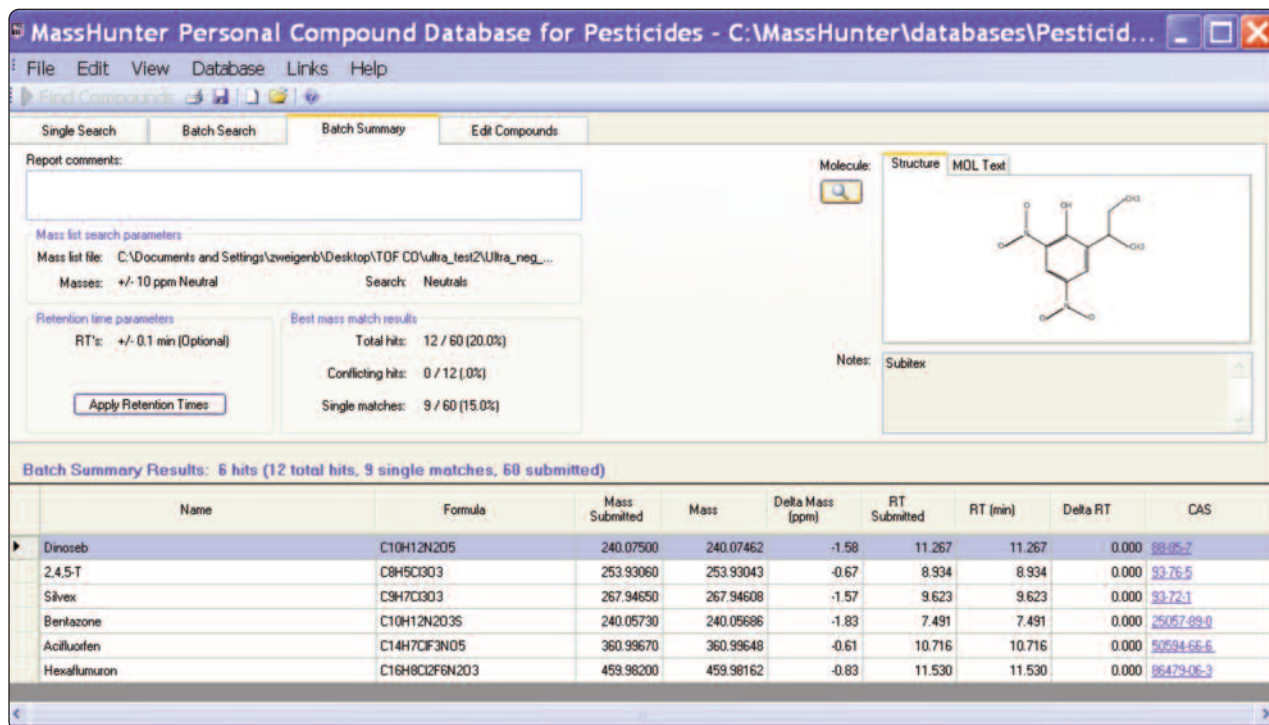


图 4. 采用负离子测试混合物的保留时间定制的农药化合物数据库 (PCDL)

假如对保留时间已知的目标化合物进行分析，就需要将二硝丁酚与其它同分异构体色谱分离。获得测试混合物的结果很容易，并且利用提供的农药数据库和更新的保留时间可以顺利地创建定制数据库。可以创建一个目标分析。针对目标和非目标分析，每一个数据分析方法都可以通过选择检索条件的“质量和保留时间（任选）”进行修改。目标分析只会选择了“质量和保留时间（必选）”时才会执行。采用 Find_by Formula 方法和带有二硝

丁酚保留时间的定制数据库，负离子测试混合物目标和非目标分析的报告将只会列出这一个化合物。该结果只报告二硝丁酚，因为在定制数据库中只有这个化合物与相应保留时间匹配。即使使用了保留时间，在数据库中鉴定了的化合物还必须进行进一步确认。化合物的筛选和确认均可以使用液相色谱飞行时间串联质谱。

表 3. 针对负离子测试混合物，通过附有农药数据库检索报告的分子式找到的化合物

数据文件	Test_mix_neg_01.d	样品名称	Test Mix Neg 1
样品类型	Sample	位置	P1-F1
仪器名称	CAS6530_1	用户名	
采集方法	Test_mix_neg.m	采集时间	6/1/2009 1:33:54 PM
IRM 校准状态	Success	DA 方法	find_by_formula_pesticides.m
注释			

化合物表

化合物标签	RT	质量	丰度	名称	分子式	目标质量	DB 差异 (ppm)
Cpd 1: 二氯苯甲醚	5.583	175.9796	9712	二氯苯甲醚	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	175.9796	0.11
Cpd 2: 噻草平	7.492	240.0573	108523	噻草平	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240.0569	1.69
Cpd 3: 丁二酸二丁酯	7.904	230.1517	7790	丁二酸二丁酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	230.1518	-0.5
Cpd 6: 二氯丙烯	8.764	233.9845	33463	二氯丙烯	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	233.985	-2.39
Cpd 7: 麦草畏甲酯	8.764	233.9845	33463	麦草畏甲酯	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	233.985	-2.39
Cpd 4: 2,4-二氯苯酚	8.764	161.9633	6051	2,4-二氯苯酚	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	161.9639	-3.59
Cpd 5: 2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	8.764	233.9845	33463	2,4-二氯苯氧乙酸甲酯	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	233.985	-2.39
Cpd 9: 三氯茴香酸	8.941	253.9306	15646	三氯茴香酸	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	253.9304	0.75
Cpd 8: 2,4,5-三氯苯氧乙酸	8.941	253.9306	15646	2,4,5-三氯苯氧乙酸	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	253.9304	0.75
Cpd 10: 2,4,6-三氯苯酚	9.613	195.9245	5877	2,4,6-三氯苯酚	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	195.9249	-2.12
Cpd 11: 三氯苯氧丙酸	9.624	267.9468	18804	三氯苯氧丙酸	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	267.9461	2.64
Cpd 14: 三氟羧草醚	10.708	360.9966	18261	三氟羧草醚	C ₁₄ H ₇ ClF ₃ NO ₅	360.9965	0.43
Cpd 13: 三氟甲草醚	10.708	317.0062	10928	三氟甲草醚	C ₁₃ H ₇ ClF ₃ NO ₃	317.0067	-1.41
Cpd 12: 甲基谷硫磷	10.708	317.0061	9536	甲基谷硫磷	C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS ₂	317.0058	1
Cpd 15: 水合香茅醛	10.732	172.1466	132453	水合香茅醛	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.1463	1.39
Cpd 16: 土木香内酯	11.251	232.1462	10414	土木香内酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232.1463	-0.54
Cpd 20: 乙硫苯威亚砷	11.262	241.078	23056	乙硫苯威亚砷	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	241.0773	2.86
Cpd 21: 灭虫威亚砷	11.262	241.078	23056	灭虫威亚砷	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	241.0773	2.86
Cpd 19: 硝丙酚	11.262	240.0752	249379	硝丙酚	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.0746	2.22
Cpd 17: 二硝丁酚	11.262	240.0752	249379	二硝丁酚	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.0746	2.22
Cpd 18: 特乐酚	11.262	240.0752	249379	特乐酚	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240.0746	2.22
Cpd 22: 氟铃脲	11.533	459.9823	19824	氟铃脲	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	459.9816	1.44

四极杆飞行时间质谱的筛选和确证能力

为了证明这种技术的强大，将 Agilent 1200 Series SL 液相色谱与 Agilent 6520 四极杆飞行时间串联质谱进行联用并对加标的草莓提取物进行分析。图 5 展示了 100 多种农药加标样品的提取离子色谱图。四极杆飞行时间质谱的农药筛选与使用飞行时间质谱的效果相同。当然，液相色谱四极杆飞行时间串联质谱提供了具有精确质量测量的高选择性串联质谱，可以同时实现筛选和确证工作。[1]

将 Agilent 1200 Series SL 与 6230 飞行时间质谱联用，实现数百种目标与非目标农药的筛选

对 200 多种农药在相似方式下进行运行分析，通过数据库检索，采用“分子特征提取搜寻化合物”方法检测这些农药产生的 EIC，见图 4。方法使用 Agilent 1200 Series SL 和带有喷射流技术的 Agilent 6230 飞行时间质谱。这是首选的配置，因为它可以

提供更高的检测灵敏度，满足更为苛刻的多残留分析的需求。该分析方法还为飞行时间质谱和四极杆飞行时间质谱提供了安捷伦农药筛选的应用试剂盒。

实现良好色谱分离和质谱分辨率是获得最高品质结果的保证。检测和鉴定数千种化合物的能力取决于这些参数的合理设置和精确质量测量。当然，对于实际的食物样品，我们仅能在其中发现几种农药。但环境样品可能不会是这样，每个地点的样品中一般不超过 10-20 种农药。鉴于这种情况，能够在一次快速分析中检测数百种化合物的验证方法将提供实现快速分析。图 6 展示了一个与新型 Agilent 6540 Q-TOF 联用的新型 Agilent 1290 Infinity 液相色谱对 100 多种农药进行 3 min 运行分析。鉴于实现了良好的色谱分离和质谱分辨率，该分析可适用于食品和环境样品中农药的筛选。质谱的数据质量见图 7。这些数据的采集以每秒 10 张谱图的速度进行。

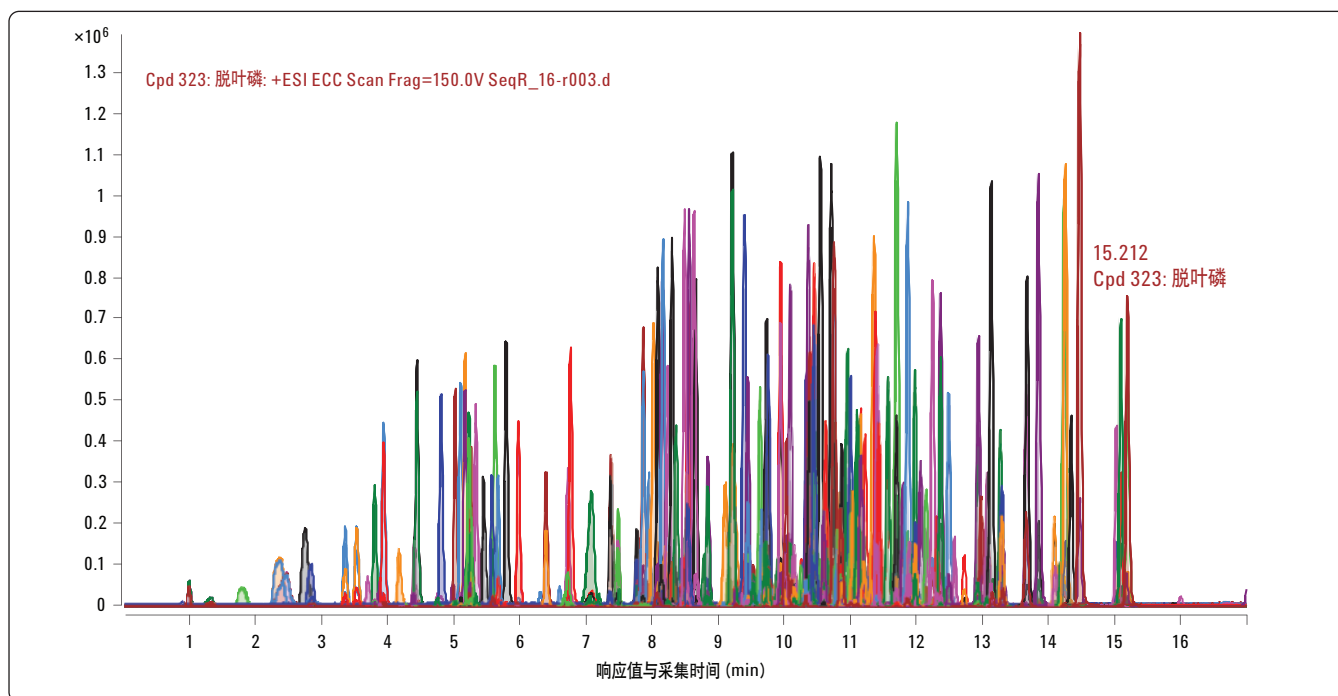


图 5. 采用 Agilent 1200 Series SL 液相色谱与 Agilent 6230 飞行时间质谱联用分析 200 种农药的提取化合物得到的色谱图（由 MFE 发现的化合物）

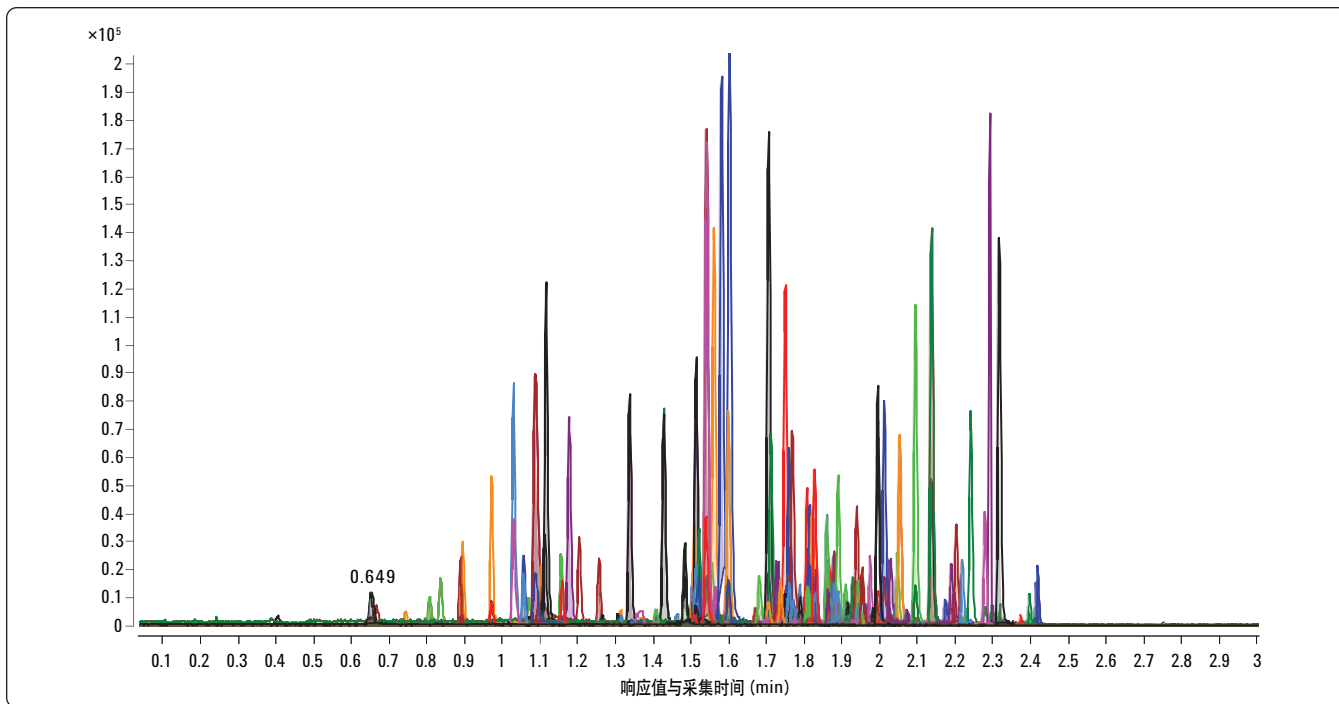


图 6. 采用新型的 Agilent 1290 Infinity 液相色谱与新型的 Agilent 6540 四极杆飞行时间质谱联用，在 3 min 内运行分析 100 多种农药的提取化合物色谱图

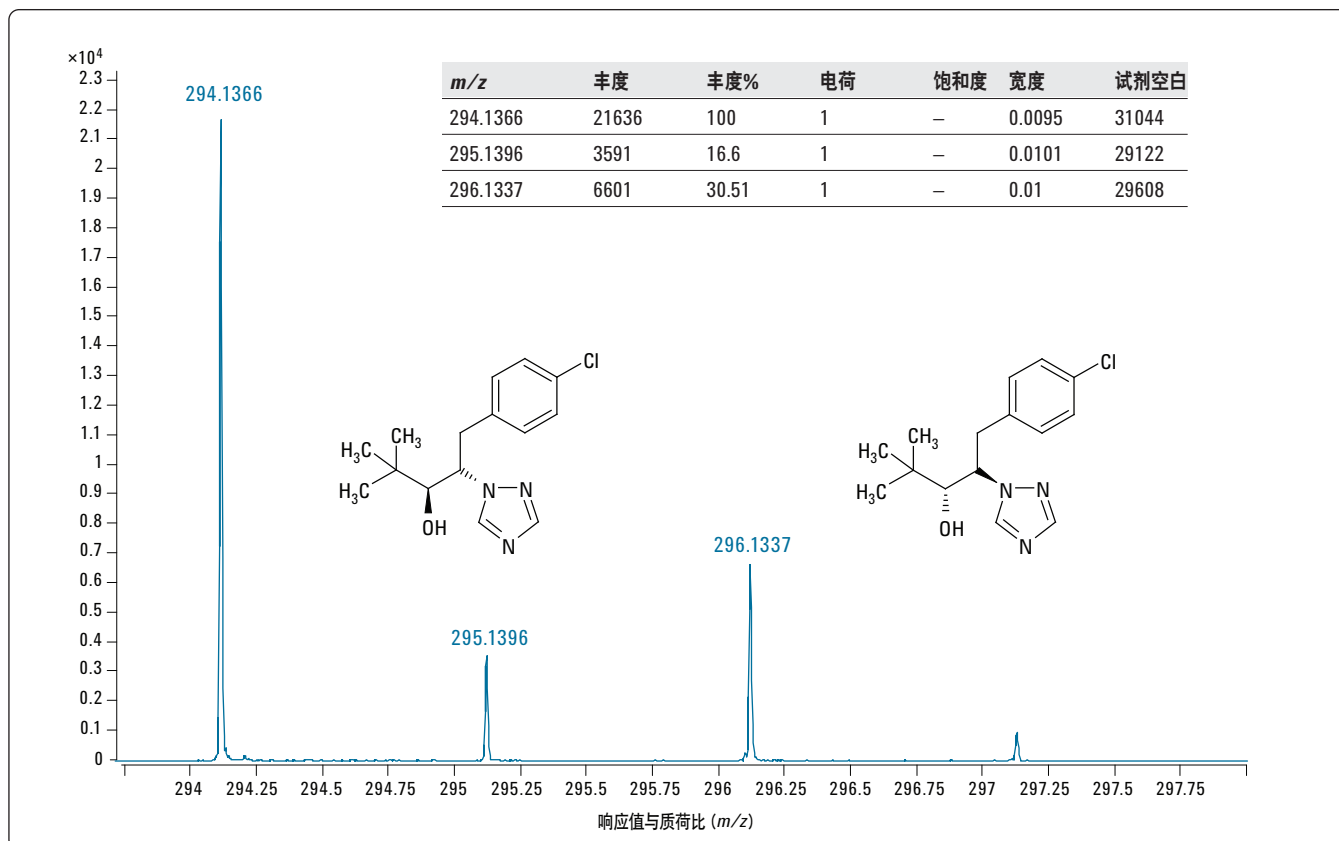


图 7. 采用 Agilent 1290 Infinity 液相色谱与 Agilent 6540 四极杆飞行时间质谱联用，在 3 min 内运行分析数据的质谱实例。所示为每秒 10 张谱图采集速度下的质量分辨率

采用 SampliQ 提取和固相萃取试剂盒进行提取分析

最后，作为一个完整分析的例子，在浓度水平为 10 ppb 条件下，对一个菠菜样品加标农药，并且采用 SampliQ QuEChERS 试剂盒（部件号 5982-5755）对其进行提取。然后采用专门分析高色素含量水果和蔬菜的安捷伦 SampliQ QuEChERS AOAC 分散固相萃取试剂盒（部件号 5982-5356，15 mL）进行净化。另外，还制备了试剂空白，并采用 Agilent 1200 Series SL/6530 液相色谱四极杆飞行时间串联质谱运行此空白，并采用“通过分子特征提取搜寻”和农药数据库（非定制）进行标准品的筛选。从试剂空白得到的质量列表通过将它输出到一个 .csv 文件来放置

到 MFE 设置中，在“过滤质量”项下选择“排除这些质量”，并且使用输出的 .csv 文件作为相应数据库。通过这种方式将所有试剂空白中的离子从标准品中去除，样品也可采用这种方法处理。利用相同的采集方法和工作表自动运行功能对加标溶液（纯标准品）进行分析。结果见表 4，标出了标准品中的农药。需要注意的是，假如背景被去除，质量列表就需要通过数据库来检索，以确保目标化合物不会被排除在外。可以在 Excel 中编辑.csv 文件，必要时可以从排除列表中去除某些质量（例如，当空白中发现农药的相应质量数时）。

表 4. 用于菠菜提取的纯农药标准品

数据文件	2ppb neat std .d	样品名称	2ppb neat in 20:80 ACN/H2O
样品类型	Sample	位置	P1-F1
仪器名称	CAS6530_1	用户名	Jaz
采集方法	MFE_Compound_report.m	采集时间	7/10/2009 12:43:56 PM
IRM 校准状态	Success	DA 方法	MFE_Pesticide_report.m

注释

化合物表

化合物标签	RT	质量	名称	DB 分子式	DB 差异 (ppm)	命中 (DB)
Cpd 12: 多灭磷	2.053	141.0012	多灭磷	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	0.96	1
Cpd 15: 高灭磷	2.467	183.0115	高灭磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	2.24	1
Cpd 18: 高灭磷	2.632	183.0119	高灭磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	-0.02	1
Cpd 24: 吡蚜酮	3.242	217.0967	吡蚜酮	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	-1.54	1
Cpd 25: 吡蚜酮	3.361	217.0965	吡蚜酮	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	-0.5	1
Cpd 29: 多菌灵	4.259	191.0695	多菌灵	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	0.06	1
Cpd 35: 噻苯达唑	4.633	201.0359	噻苯达唑	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	0.81	1
Cpd 44: 吡虫啉	5.564	255.0527	吡虫啉	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	-1.43	1
Cpd 51: 抑霉唑	6.587	296.0489	抑霉唑	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	-1.92	1
Cpd 54: 地昔尼尔	7.172	190.0968	地昔尼尔	C ₈ H ₁₀ N ₆	-0.77	1
Cpd 55: 甲基托布津	7.426	342.0463	甲基托布津	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	-1.97	1
Cpd 86: 残杀威	7.621	209.1053	残杀威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	-0.35	1
Cpd 87: 邻苯二酚	7.621	110.0368	邻苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	-0.59	1
Cpd 89: 异炔诺酮	7.631	298.192	异炔诺酮	C ₂₀ H ₂₆ O ₂	4.2	1
Cpd 91: 西维因	7.994	201.079	西维因	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	-0.07	7
Cpd 92: 1-萘酚	7.995	144.0575	1-萘酚	C ₁₀ H ₈ O	0.01	1
Cpd 97: 灭克磷	9.908	242.0569	灭克磷	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	-2	1
Cpd 99: 戊菌唑	10.219	283.0649	戊菌唑	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	-2.26	1
Cpd 101: 噁菌环胺	10.482	225.1268	噁菌环胺	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	-0.68	1
Cpd 105: 醚菌酯	10.924	313.132	醚菌酯	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	-1.93	1

图 8 展示了菠菜提取物经过“分子特征提取”的提取化合物色谱图。即使经过了样品净化过程并且去除了背景离子干扰，这仍然是一个复杂的样品。表 5 展示了菠菜提取物的数据库检索结果，所有标准品中的化合物在提取物中均有检出。假如这是针对目标和非目标化合物的分析，那么在进一步分析前，所有非目标阳性化合物（那些与保留时间不匹配的化合物）都需要在 MassHunter 定性分析软件中进行进一步鉴定。

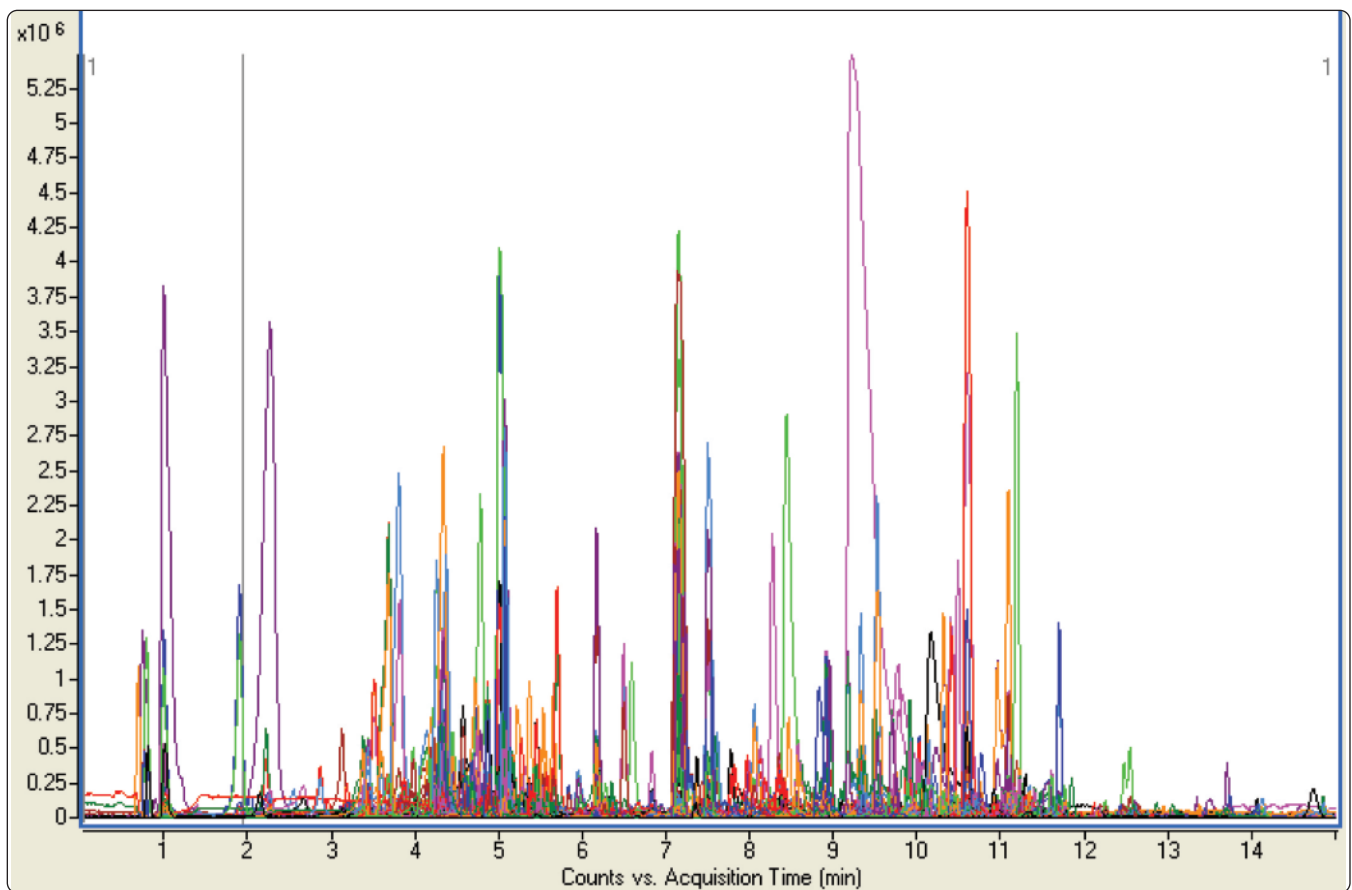


图 8. 菠菜样品提取化合物的色谱图，显示了 1200 多种化合物特征

表 5. 采用分子特征提取获得的菠菜样品筛选结果

数据文件	Spinach AOAC 10ppb.d	样品名称	Spinach AOAC 10 ppb (2 ppb in sample)
样品类型	Sample	位置	P1-A4
仪器名称	CAS6530_1	用户名	Jaz
采集方法	MFE_Compound_report.m	采集时间	7/10/2009 12:40:59 PM
IRM 校准状态	Some Ions Missed	DA 方法	MFE_Pesticide_report.m
注释			

化合物表

化合物标签	RT	质量	名称	DB 分子式	DB 差异 (ppm)
Cpd 36: 多灭磷	2.042	141.001	多灭磷	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	2.37
Cpd 42: 呋喃丹-3-羟基-7-酚	2.226	180.0786	呋喃丹-3-羟基-7-酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0.12
Cpd 44: 速灭威	2.233	165.0789	速灭威	C ₉ H ₁₁ NO ₂	0.43
Cpd 74: 高灭磷	2.614	183.0116	高灭磷	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	1.72
Cpd 94: 单甲基克百威	3.127	207.0896	单甲基克百威	C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	-0.45
Cpd 97: 硫酸啞烯酮	3.14	187.0631	硫酸啞烯酮	C ₁₁ H ₉ NO ₂	1.39
Cpd 103: 灭除威	3.197	179.0945	灭除威	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	0.78
Cpd 119: 3-羟基呋喃丹	3.323	237.1003	3-羟基呋喃丹	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	-0.88
Cpd 121: 吡蚜酮	3.36	217.0963	吡蚜酮	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O	0.44
Cpd 136: 残杀威	3.445	209.1053	残杀威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	-0.42
Cpd 140: 灭除威	3.471	179.0953	灭除威	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	-3.52
Cpd 161: 8-羟基啞烯	3.59	145.0526	8-羟基啞烯	C ₉ H ₇ NO	0.82
Cpd 198: 甲霜灵	3.805	279.1478	甲霜灵	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	-2.52
Cpd 207: 异氰酸苯酯	3.817	119.0373	异氰酸苯酯	C ₇ H ₅ NO	-1.32
Cpd 221: 绵马酚	3.946	224.1049	绵马酚	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	-0.24
Cpd 284: 苯氧乙酸	4.155	152.0472	苯氧乙酸	C ₈ H ₈ O ₃	1.13
Cpd 303: 邻苯二甲酸二甲酯	4.188	194.0579	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0.28
Cpd 310: 抗倒酯	4.21	224.0685	抗倒酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₅	0.08
Cpd 316: 多菌灵	4.254	191.0695	多菌灵	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	-0.21
Cpd 323: 香叶醇	4.282	154.1357	香叶醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.55
Cpd 338: 邻苯二甲酸二甲酯	4.316	194.0579	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	-0.1
Cpd 368: 残杀威	4.372	209.1054	残杀威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	-1.02
Cpd 386: 涕灭威	4.443	190.0776	涕灭威	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	-0.09
Cpd 455: 苯氧乙酸	4.617	152.0474	苯氧乙酸	C ₈ H ₈ O ₃	-0.33
Cpd 461: 噻苯达唑	4.628	201.0362	噻苯达唑	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	-0.66
Cpd 492: 避蚊酮	4.723	226.1207	避蚊酮	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	-0.65
Cpd 584: 仲草丹	4.904	279.167	仲草丹	C ₁₆ H ₂₅ NOS	-4.82

化合物标签	RT	质量	名称	DB 分子式	DB 差异 (ppm)
Cpd 587: 醚菌酯	4.905	313.132	醚菌酯	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	-1.89
Cpd 641: 除虫菊酯	5.022	328.2041	除虫菊酯	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	-0.8
Cpd 642: 丙烯菊酯	5.022	302.1884	丙烯菊酯	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	-0.79
Cpd 644: 螺甲螨酯	5.022	370.2148	螺甲螨酯	C ₂₃ H ₃₀ O ₄	-1.01
Cpd 720: 氯化磷	5.19	396.1312	氯化磷	C ₁₉ H ₃₂ Cl ₃ P	-1.33
Cpd 721: 山道年	5.197	246.1259	山道年	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	-1.43
Cpd 740: 邻苯二甲酸二甲酯	5.255	194.0576	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1.68
Cpd 743: 聚乙醛	5.265	176.1044	聚乙醛	C ₈ H ₁₆ O ₄	2.75
Cpd 804: 氯化磷	5.439	396.1301	氯化磷	C ₁₉ H ₃₂ Cl ₃ P	1.47
Cpd 816: 丙烯菊酯	5.454	302.1882	丙烯菊酯	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	-0.08
Cpd 830: 丁硫脒	5.498	372.1696	丁硫脒	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ S ₂	-0.67
Cpd 858: 吡虫啉	5.57	255.0527	吡虫啉	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	-1.47
Cpd 976: 醚菌酯	6.15	313.1321	醚菌酯	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	-2.14
Cpd 1047: 醚菌酯	6.366	313.132	醚菌酯	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	-1.78
Cpd 1063: 土木香内酯	6.463	232.1463	土木香内酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	0.23
Cpd 1075: 山道年	6.521	246.1258	山道年	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	-0.98
Cpd 1089: 抑霉唑	6.595	296.049	抑霉唑	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	-2.29
Cpd 1124: 沙丁胺醇	6.838	239.1522	沙丁胺醇	C ₁₃ H ₂₁ NO ₃	-0.34
Cpd 1144: 避蚊酮	6.93	226.1206	避蚊酮	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	-0.52
Cpd 1212: 环庚草醚	7.152	274.1937	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-1.56
Cpd 1242: 地昔尼尔	7.22	190.0968	地昔尼尔	C ₈ H ₁₀ N ₆	-0.54
Cpd 1274: 甲基托布津	7.419	342.0457	甲基托布津	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	-0.24
Cpd 1331: 双酚 A	7.596	228.1141	双酚 A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	4.06
Cpd 1335: 残杀威	7.614	209.1052	残杀威	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	-0.1
Cpd 1337: 邻苯二酚	7.615	110.0369	邻苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	-1.11
Cpd 1348: 环庚草醚	7.7	274.1933	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-0.16
Cpd 1357: 双酚 A	7.778	228.1147	双酚 A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	1.28
Cpd 1394: 1-萘酚	7.996	144.0574	1-萘酚	C ₁₀ H ₈ O	0.69
Cpd 1395: 西维因	7.996	201.0791	西维因	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	-0.39
Cpd 1410: 多杀菌素 B	8.128	717.4462	多杀菌素 B	C ₄₀ H ₆₃ NO ₁₀	-1.38
Cpd 1429: 多杀菌素 A	8.278	731.4619	多杀菌素 A	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	-1.43
Cpd 1438: 螺环菌胺	8.364	297.2675	螺环菌胺	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	-2.27
Cpd 1477: 多杀菌素 D	8.621	745.4775	多杀菌素 D	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	-1.29
Cpd 1494: 恩贝酸	8.752	294.1838	恩贝酸	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	-2.25
Cpd 1501: 环庚草醚	8.797	274.1935	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-0.9
Cpd 1506: 山道年	8.81	246.1261	山道年	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	-2.01
Cpd 1526: 环庚草醚	8.908	274.1935	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-0.82
Cpd 1574: 环庚草醚	9.184	274.1936	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-1.21
Cpd 1578: 溴硫磷	9.22	363.8501	溴硫磷	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	-2.55
Cpd 1604: 溴硫磷	9.279	363.8502	溴硫磷	C ₈ H ₈ BrCl ₂ O ₃ PS	-2.57
Cpd 1715: 咪唑乙烟酸	9.883	289.1417	咪唑乙烟酸	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₃	3.08

化合物标签	RT	质量	名称	DB 分子式	DB 差异 (ppm)
Cpd 1728: 灭克磷	9.911	242.0566	灭克磷	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	-0.93
Cpd 1746: 咪唑乙烟酸	10.027	289.1419	咪唑乙烟酸	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₃	2.59
Cpd 1782: 戊菌唑	10.224	283.0649	戊菌唑	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	-1.99
Cpd 1797: 环庚草醚	10.325	274.1931	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	0.68
Cpd 1829: 噻菌环胺	10.49	225.1271	噻菌环胺	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	-2.07
Cpd 1833: 鹅去氧胆酸	10.526	392.291	鹅去氧胆酸	C ₂₄ H ₄₀ O ₄	4.36
Cpd 1838: 恩贝酸	10.541	294.1837	恩贝酸	C ₁₇ H ₂₆ O ₄	-2.12
Cpd 1885: 鹅去氧胆酸	10.749	392.2909	鹅去氧胆酸	C ₂₄ H ₄₀ O ₄	4.45
Cpd 1908: 环庚草醚	10.852	274.1936	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-1.24
Cpd 1927: 噻菌酯	10.933	313.1321	噻菌酯	C ₁₈ H ₁₉ NO ₄	-2.18
Cpd 1933: 环庚草醚	10.967	274.1934	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-0.53
Cpd 1951: 环庚草醚	11.089	274.1939	环庚草醚	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	-2.13
Cpd 1978: 呋喃酚	11.235	164.0841	呋喃酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-2.38
Cpd 2017: 螺环菌胺	11.536	297.2666	螺环菌胺	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	0.5
Cpd 2044: 螺环菌胺	11.731	297.2663	螺环菌胺	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	1.49
Cpd 2054: 螺环菌胺	11.846	297.2673	螺环菌胺	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	-1.65
Cpd 2062: 螺环菌胺	11.955	297.2672	螺环菌胺	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	-1.26
Cpd 2096: 乙烯硅	12.24	316.1098	乙烯硅	C ₁₁ H ₂₅ ClO ₆ Si	3.42
Cpd 2205: 螺环菌胺	12.797	297.267	螺环菌胺	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	-0.58
Cpd 2206: 伊维菌素 B1b	12.806	860.488	伊维菌素 B1b	C ₄₇ H ₇₂ O ₁₄	4.9
Cpd 2253: 伊维菌素 B1b	13.128	860.4891	伊维菌素 B1b	C ₄₇ H ₇₂ O ₁₄	3.61
Cpd 2314: 伊维菌素 B1b	13.372	860.4896	伊维菌素 B1b	C ₄₇ H ₇₂ O ₁₄	3.04
Cpd 2474: 伊维菌素 B1b	14.122	860.4906	伊维菌素 B1b	C ₄₇ H ₇₂ O ₁₄	1.85

结论

开发了安捷伦飞行时间质谱和四极杆飞行时间质谱农药应用工具包，可以全面实现目标与非目标化合物的综合农药筛选。数据库包括近 1600 个化合物，可以帮助用户使用起来更加灵活。

工具包能够提供：

- 快速方便的启动复杂的分析
- 近 1600 个化合物的综合农药数据库，包括：
 - 化学结构、分子式和精确质量
 - Direct Chemical 在因特网上与 PUBCHEM 和 Chemspider 的连接
 - IUPAC 名称
 - 可以创建特殊的数据库
 - 完全的添加/删除定制功能，以及添加用户色谱条件下的化合物保留时间
- 可直接从农药化合物数据库软件中检索结果
- 强大的检索工具对结果进行数据挖掘，如分子特征提取和 Find by Formula
- 可通过采用 MassHunter 定性分析软件和 MassHunter 采集工作表，来实现半自动或全自动数据库检索

参考文献

1. 安捷伦科技应用 5990-3935CHCN，“液相色谱/四极杆-飞行时间串联质谱仪 (Q-TOF) 用于草莓中非目标农药残留的筛查和确认”。
2. 安捷伦科技应用 5989-5496CHCN，“LC/TOF MS 分子特征数据库检索方法进行食品中 600 种农药的自动筛选”。
3. 安捷伦科技应用 5990-4253CHCN，“使用三重串联四极杆液质联用仪和动态多反应监测功能 (DMRM) 进行复杂样品中农药多残留的快速定性定量分析”。
4. 安捷伦科技应用 5990-3976EN，“Pesticide Personal Compound Database for Screening and Identification”（用于筛选和鉴定的农药化合物数据库）。

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。

附录 I

测试混合物正/负离子样品分析的液相色谱-串联质谱条件

Agilent 1200 Series SL 液相色谱参数

色谱柱：	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm 安捷伦部件号 959764-902
柱温：	35 °C
进样体积：	5
自动进样器温度：	室温
进样针冲洗：	用甲醇冲洗 5 s
流动相：	A = 5 mM 乙酸水溶液 B = 100% 乙腈
流速：	0.3 mL/min
梯度程序：	由 t = 0 时的 5% B 渐变到 t = 12 min 时的 95% B
停止时间：	12 min
后运行时间：	3 min

Agilent 6530 四极杆飞行时间串联质谱参数

喷射流条件

干燥气温度：	250 °C
干燥气流速：	7 L/min
雾化器：	40 psi
鞘气温度：	325 °C
鞘气流速：	11 L/min
毛细管电压（正离子）：	3500 V
喷嘴电压：	0 V
毛细管电压（负离子）：	2500 V
喷嘴电压：	1500 V
采用模式：	MS1
最小质量范围	100 <i>m/z</i>
最大质量范围	1100 <i>m/z</i>
扫描速度	1.4/s
参考质量：	正离子 121.050873 (嘌呤 M+H ⁺) 922.009798 (HP-921 M+H ⁺)
参考质量：	负离子 119.0362 (嘌呤 M-H ⁻) 980.016375 (HP-921 M+C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ - 乙酸根加合物)

附录 II

Agilent 1200 Series SL 液相色谱参数

Agilent 1200 Series 液相色谱参数

色谱柱：	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm 安捷伦部件号 959764-902			
柱温：	55 °C			
进样体积：	5.0 μL			
自动进样器温度：	6 °C			
进样针冲洗：	冲洗口 (甲醇:水 75:25), 5 s			
流动相：	A = 水 w/5 mM 甲酸铵溶液 + 0.01% 甲酸 B = 5 mM 甲酸铵溶液 + 0.01% 甲酸的 95:5 乙腈:水溶液			
流速：	0.3 mL/min			
梯度泵时间表	时间	流速	压力	溶剂比例 B
	0.5	无变化	600	6
	14	无变化	600	95
	17	无变化	600	95
停止时间	17 min			
后运行时间	3 min			

Agilent 6230 飞行时间质谱参数

喷射流条件

干燥气温度：	225 °C
干燥气流速 (氮气)：	9 L/min
雾化气压力 (氮气)：	25 psig
毛细管电压：	4500 V
鞘气温度：	350 °C
鞘气流速：	11 L/min
喷嘴电压：	500 V

采集模式 MS1

最小质量范围	25 <i>m/z</i>
最大质量范围	3200 <i>m/z</i>
扫描速度	3
参考质量：	正离子
	121.050873 (嘌呤 M+H ⁺)
	922.009798 (HP-921 M+H ⁺)

附录 III

Agilent 1290 Infinity 液相色谱参数

色谱柱： Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 HD,
2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm
安捷伦部件号

柱温： 60 °C

进样体积： 5.0 μL

自动进样器温度： 6 °C

进样针冲洗： 冲洗口 (甲醇:水 75:25), 5 s

流动相： A = 水 w/5 mM 甲酸铵溶液 + 0.01% 甲酸
B = 5 mM 甲酸铵溶液 + 0.01% 甲酸的 95:5
乙腈:水溶液

液相色谱流速： 1.0 mL/min

梯度泵时间表

时间	流速	压力	溶剂比例 B
0.15	无变化	600	6
2.1	无变化	600	95
3	无变化	600	95

停止时间 3 min

后运行时间 1 min

6540 四极杆飞行时间串联质谱参数

喷射流条件

干燥气温度： 325 °C

干燥气流速 (氮气)： 8 L/min

雾化气压力 (氮气)： 60 psig

毛细管电压： 4000 V

鞘气温度： 350 °C

鞘气流速： 12 L/min

喷嘴电压： 500

采集模式： MS1

最小质量范围 100 *m/z*

最大质量范围 1000 *m/z*

扫描速度 10 /s

参考质量： 正离子
121.050873 (嘌呤 M+H⁺)
922.009798 (HP-921 M+H⁺)

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，2009
2009年8月5日，中国印刷
5990-4251CHCN



Agilent Technologies