

# 高灵敏度、耐用的 GC/MS/MS 工具

用于食品中农药多残留分析

Agilent 7000 系列三重串联四极杆气/质联用仪，  
世界首台专为气相色谱分析设计的串联质谱





## 前言

多残留分析方法检测农药残留效率高、成本低。由于方法适用范围广，通常会采用一些通用的样品制备步骤，这种方法的固有问题是样品提取物只能在一定程度上得到纯化<sup>1</sup>，当使用这种方法分析如婴儿食品、中药、香料、烟草等复杂基质时，就需要检测方法具有高选择性以弥补样品制备的低选择性。

## 您面临的挑战

面临的分析挑战是需要最大限度的增加农药种类、尽量减少分析方法的变化、缩短运行时间、获得相当于或低于欧盟设定的农药最大残留限量 (MRL) 水平的检出限 (LOD)。

鉴于欧盟法律规定的农药残留都有非常低的 MRL 值，目前面临的最新挑战是对复杂基质中数百种农药都要实现 ppb 浓度水平的检测。因此，就需要更灵敏和更高效的农药筛查手段。由于基质的多样化，导致痕量化合物的定量和鉴定更加复杂，经常出现定性离子超出检测范围或目标离子淹没在高化学基线噪音中。在单四极杆质谱中，经常采用选择离子检测模式 (SIM) 来改善检测限及定量的重现性。在 SIM 模式下，只监测在保留时间范围内流经色谱柱的每种目标物的少数几个离子，但是对于基质中痕量物质的分析，SIM 模式下和全扫描模式下有相同的杂质干扰，此时，SIM 模式就不适用了。

## 我们的完整方案

三重串联四极杆质谱可以大幅度降低甚至消除影响 SIM 方法准确度和检测限的基质干扰，这个被称为多反应监测模式 (MRM) 的过程与 SIM 相比有两个基本的优势，首先，检测基于次级“碎片离子”，碎片离子是由分析物的“母离子”在第一个四极杆 Q1 中由一个 SIM 装置碰撞解离产生，与 SIM 有同样的选择性，但能很大程度上保证产生的碎片离子中至少有一个是母离子特有的而非干扰物产生的离子。MRM 选择性的提高是与 SIM 相比基线漂移明显减少。其次，在 Q1 的质谱过滤过程中，样品中所有低质荷比的离子都被过滤掉，从碰撞解离过程中产生的唯一的碎片离子就能在“零噪声”色谱范围进行检测。将特定碎片离子（高选择性）与背景噪声的消除结合，使得 MRM 即使检测复杂基质时仍能保证很低的检测限。

这篇应用简要介绍了蔬菜和水果中农药残留的分析方法，方法采用了 Agilent7000 系列气相色谱/三重串联四极杆质谱系统，使用 MRM 模式，结合了保留时间锁定技术<sup>2</sup>以及安捷伦毛细管流高沸点基质反吹<sup>3</sup>技术。



由于食品提取液等复杂样品中存在固有的高沸点化合物，在分析时有必要设置一个柱反吹程序<sup>4</sup>。因为经过几次进样测定，这些高沸点物质就会附着到柱头上，导致峰拖尾、保留时间漂移、化学噪声增加等问题，时间一长还会从色谱柱污染到离子源，最终必须清洗离子源。而安捷伦独有的毛细管流技术使得柱反吹程序常规化，设置简单，无需专业人员。

该方法的稳定性大大提高，分析周期显著缩短<sup>5</sup>。总的来说，系统可保持最长的运行时间，显著提高了分析效率。在进样之间能保持色谱系统和质谱离子源更加清洁，降低了维修需求。



图 1  
Agilent 7890A/7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统，配有新型 7693 大体积自动液体进样器

## 实验部分

样品制备采用 QuEChERS 方法进行<sup>6</sup>。QuEChERS 是一种快速、简便、价廉、高效、耐用、安全的多类别农药多残留分析制备方法，更多信息请参考 [www.agilent.com/chem/Quechers:cn](http://www.agilent.com/chem/Quechers:cn)

## 仪器

表 1 及图 1 显示了本实验所用的三重串联四极杆 GC/MS 系统。

## 仪器条件

|                |   |
|----------------|---|
| 仪器             | 安捷伦 7000A   |
| GC/MS 三重串联四极杆: | 安捷伦 7890A   |
| 气谱:            | 程序升温气化进样口 (PTV), 不分流进样模式, 进样量 1 $\mu$ L 多阻板衬管, 80 $^{\circ}$ C 保持 0.5 min, 500 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C, 保持 2 min.  |
| 进样口:           | 分析柱三通分流, 进入和从限流器至三重串联四极杆的氮气压力为 1 psi. 由辅助电子压力控制器提供 (Aux EPC)  |
| 毛细管流技术设备:      | 安捷伦 J&W HP-5 ms 超高惰性 30 m x 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m HP-5MSUI  |
| 色谱柱:           | 0.25 $\mu$ m HP-5MSUI   |
| 限流器:           | 80 cm x 0.180 mm 脱活熔融石英   |
| 载气:            | 氮气 30.883 psi (恒压模式)  |
| 柱温:            | 70 $^{\circ}$ C (1 min), 25 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C (0 min), 3 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C (0 min), 8 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C (10 min) |
| 反吹:            | 5 min, 进样压力. 1 psi, Aux EPC 80 psi, 柱温 280 $^{\circ}$ C   |
| 保留时间锁定         | 甲基毒死蜱锁定在 16.53 min  |
| 雾化室气体:         | N <sub>2</sub> 2.60 psi. He 6.25 psi  |
| 离子源温度:         | 260 $^{\circ}$ C  |
| 四极杆温度:         | 150 $^{\circ}$ C  |

表 1  
仪器条件

## 方法建立

为了使每种农药的响应值最大，实验对母离子、碎片离子的选择以及碰撞电压进行了优化。图2是农药氯硝胺（分子量206）典型的全扫描（50-500m/z）质谱图，图3是质荷比为206的母离子在不同碰撞电压下的质谱图。

## 结果

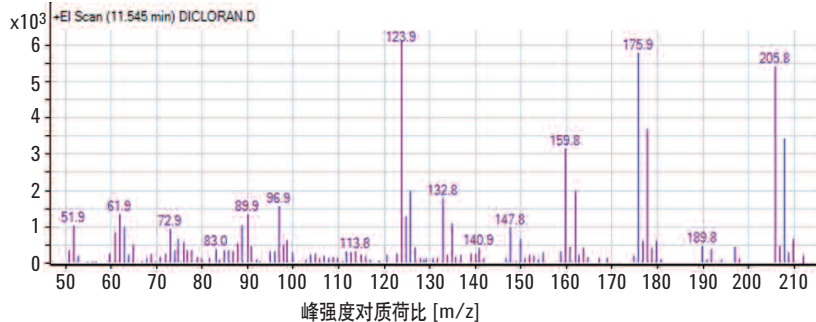


图2  
氯硝胺在EI电离模式下全扫描质谱图

## 结果

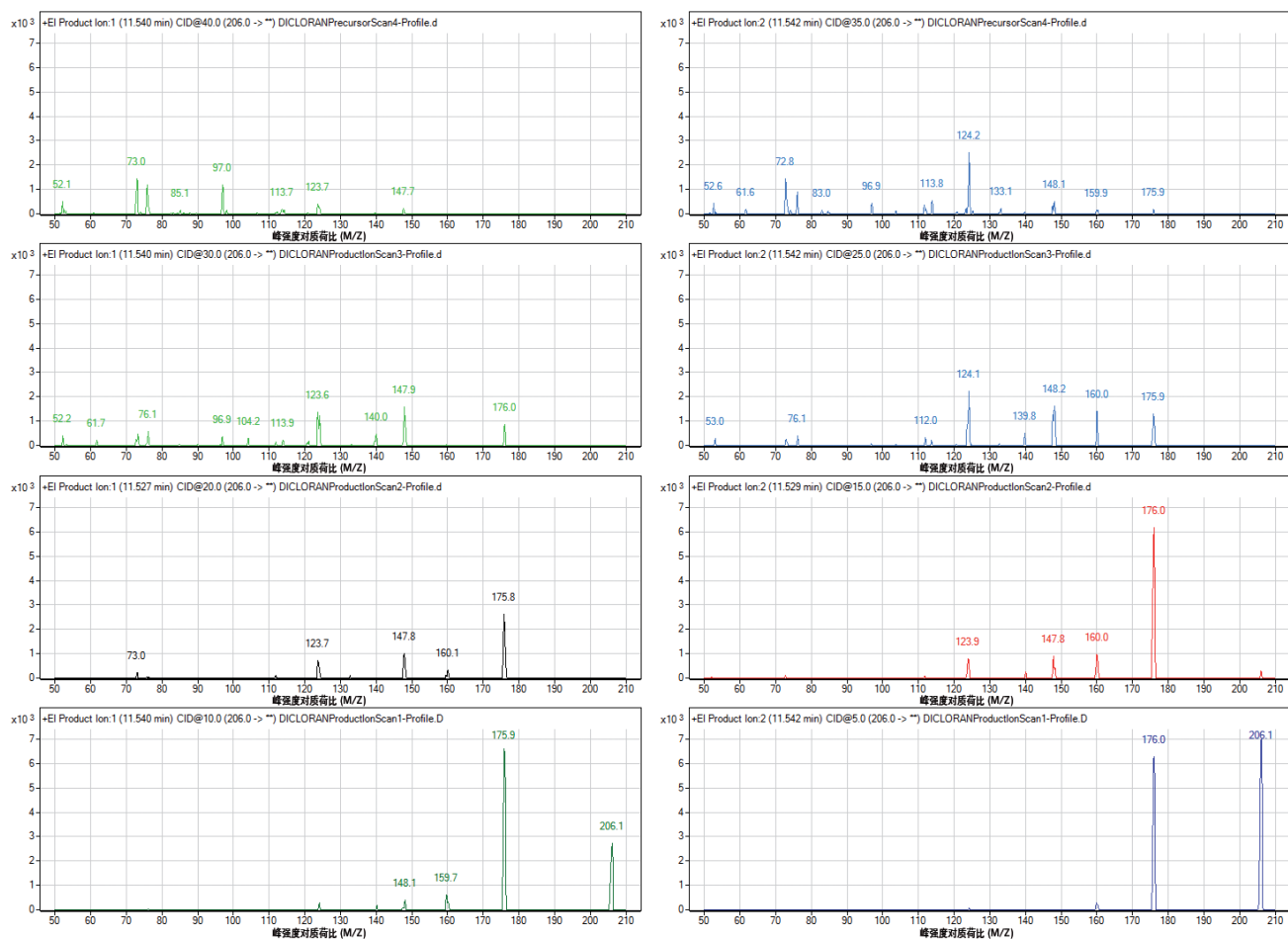


图3  
氯硝胺母离子(206 m/z)在不同裂解电压下(5-40 V)的碎片离子质谱图

结果表明，对于母离子 206 裂解为 176 的最合适电压是 10 V，图 4 是其 MRM 色谱图。

## 结果与讨论

图 5 是 360 种农药在 MRM 模式下的总离子流色谱图，每个 MRM 时间段用灰色标志线来表示。图 6 是选定的部分分析物的增强视图，表示的是在这段时间内化合物所有 MRM 的叠加。MRM 模式可以在 13.6-14.2 min 内多种共洗脱分析物的准确定量。图 7 是薄荷提取液中 10  $\mu\text{g}$  的敌草腈在两种 MRM transition 下的定性鉴定色谱图，虚线表示的是在方法中指定的离子比的允许范围。

### 结果

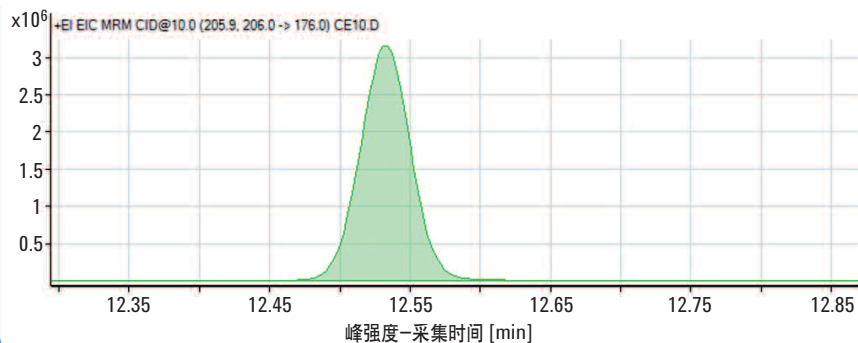


图 4  
氯硝胺多反应监测 (MRM) 色谱图 (10ppb)

### 结果

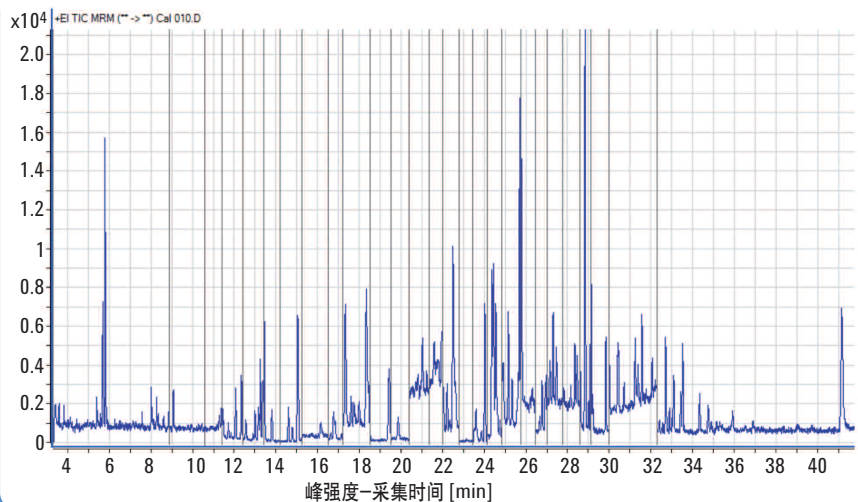


图 5  
蔬菜提取液的 GC/MS/MS 总离子流图

### 结果

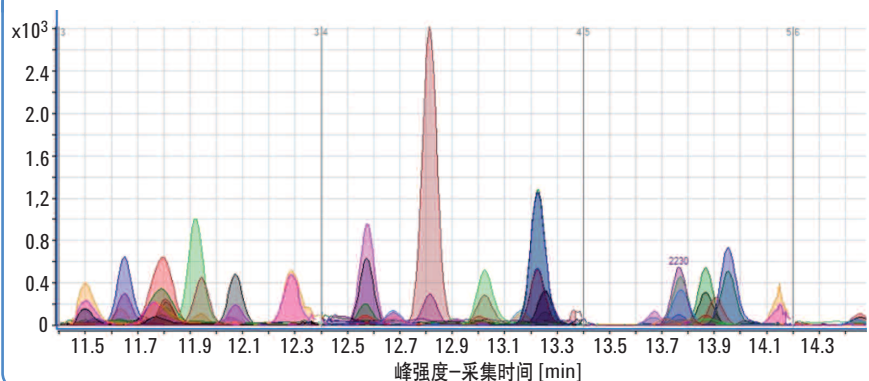


图 6  
提取 MRM transition 的叠加图

## 结果

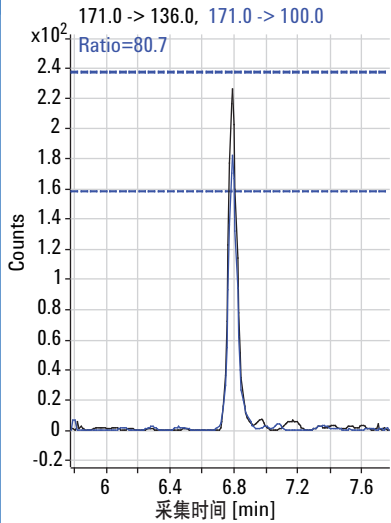


图 7  
10  $\mu\text{g}$  柱上量薄荷提取液中敌草腈的两种 MRM transition 离子图。虚线部分表示离子比的允许范围

在1-200 ppb 范围内选择五个浓度对 360 种农药的线性标准曲线进行了测试，图 8 是敌草腈和氯甲磷的标准曲线，外标法校正的标准曲线相关系数平均值为 0.99。以 10  $\mu\text{g}$  标样的信噪比 (S/N) 计算检测限 LOD，对大多数农药来说，LOD 均低于 2  $\mu\text{g}$  (信噪比S/N >3:1)。

通过测定保留时间的重现性来验证分析方法的稳定性。图 9 是代表性化合物氟乐灵的保留时间。如图所示，方法的稳定性极好，在 GC/MS/MS 系统中对生菜提取液连续 100 次进样时，保留时间为 6.073 min，相对标准偏差 RSD 为 0.0306 %。为了消除所有高沸点基质化合物，只需设置 3 min 反冲时间，稳定性测试的整个运行时间为 21 小时。

## 结果

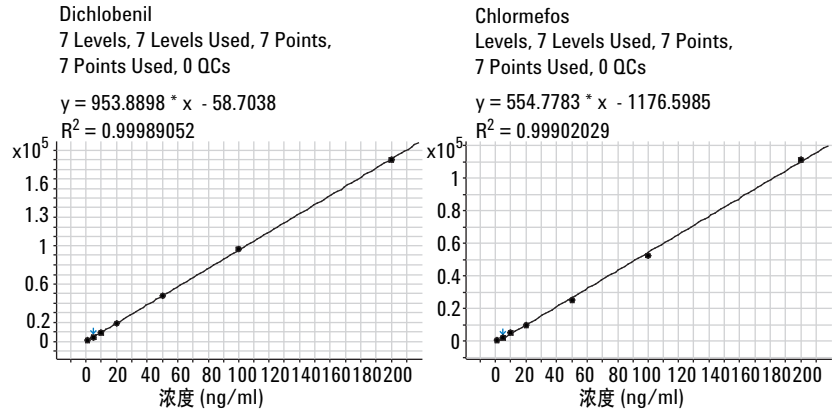


图 8  
敌草腈和氯甲磷的标准曲线 (1 ppb-200 ppb 范围有很好的相关性,  $R^2=0.999$ )

## 结果

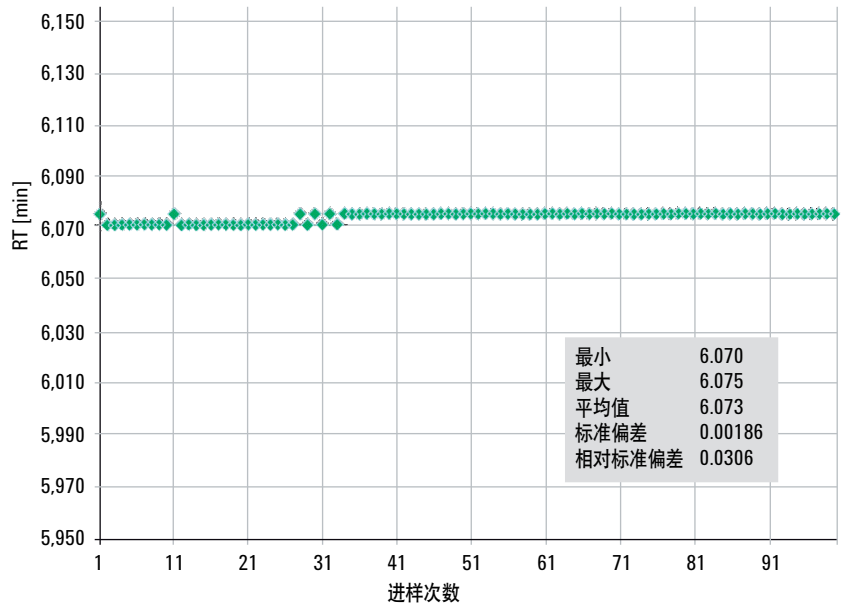


图 9  
生菜提取样品中氟乐灵在柱反吹程序下进样 100 次时良好的保留时间稳定性



## 结论

- Agilent 7000 系列三重串联四极杆 GC/MS 结合 7890 气相色谱是分析复杂基质中目标农药的高灵敏度实用工具。本实验所建立的单一的多残留检测方法符合欧盟法规的严格要求及定性标准。
- 方法的选择性极好，即使是分析非常复杂的食品样品和采用常规方法纯化的样品，也能保证上述 360 种农药的准确性。另外，安捷伦的 SampliQ QuEChERS 试剂盒使您只需极少的几个简单步骤制备用于多残留、多类别农药分析的食物样品。
- 这一新型 GC/MS/MS 方法采用安捷伦的保留时间锁定技术 (RTL) 数据库对所有农药的保留时间进行了校正，使得本方法可以很容易地在其它 Agilent 7000 系列 GC/MS/MS 中应用，省力、省时。

## 参考文献

1. 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," *J. AOAC Int.* 已接收, 待发表
2. 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," 安捷伦科技公司出版物 5967-5820E.
3. 微板流路控制技术, 更多信息请访问 <http://www.agilent.com/chem/cft>
4. Chin-Kai Meng "用反吹技术提高柱效和延长柱寿命," 安捷伦科技公司出版物 5989-6018CHCN.
5. Chris Sandy "使用微板流路控制和反吹技术提高 GC-MS 方法的耐用性并缩短分析周期" 安捷伦科技公司出版物 5990-3367CHCN.
6. Limian Zhao, Joan Stevens "采用 Agilent SampliQ QuEChERS AOAC 试剂盒进行菠菜中残留农药的 GC/MS 分析" 安捷伦科技公司出版物 5990-4305CHCN



[www.agilent.com/chem/7000B](http://www.agilent.com/chem/7000B)

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2009  
2009年11月1日出版  
出版号 5990-5044CHCN



**Agilent Technologies**