GC/MS/MS 分析仪和农残与环境污染物 MRM 数据库

应用报告

食品安全与环境

作者

Chin-Kai Meng

安捷伦科技有限公司

Centerville 路 2850 号

威明顿，特拉华州 19808

美国

摘要

以安捷伦 7890A 气相色谱和安捷伦 7000 系列三重四级杆质谱为基础，开发了 GC/MS/MS 多残留分析仪，以简化实验室启动过程。数据库针对每个化合物提供平均 8 个 MRM 跃迁（包含相对强度），从而可以选择合适的跃迁进行测定，将基体干扰减小至最低。数据库中包括的易于使用的工具和视频教程可在不到 5 min 时间内根据您提供的化合物 CAS 号建立起相应的 MRM 采集方法。

前言

农残分析是一项复杂的工作，要求分析者在广泛的农作物或者环境基质中对几十种甚至几百种化合物进行筛查。三重四级杆 GC/MS（GC/MS/MS）对复杂基质的分析具备卓越的灵敏度和选择性。安捷伦科技提供了几种预配置和预测试的 GC/MS/MS 分析仪来简化实验室的启动过程。而实验室的分析能力很大程度取决于采集方法中 MS/MS MRM 跃迁的完整性。安捷伦科技还开发了超过 1070 种农残和环境污染物的 MS/MS MRM 数据库（G9250AA），解决了实验室面临的很多局限。为便于使用，该数据库以电子表格的形式显示数据。为解决基质干扰问题，安捷伦付出了巨大努力，使该数据库中每个化合物包含了多个跃迁的信息（平均 8 个，包括相对强度）。

MS/MS MRM 数据库的主要特点：

- 用户无需购买所有化合物标准品即可建立采集方法，节约了时间和金钱
- 包含了恒流或者恒压方法下的保留时间（RT）和相应的保留时间指数（RI），可轻松在其他 GC 柱箱升温程序下实现转换
- 每个化合物平均 8 个 MS/MS 跃迁信息，可适当选择以避免基体干扰
- 为便于进行跃迁选择，数据库提供了化合物中每个 MS/MS 跃迁的相对强度
- 可根据化合物的类别（如邻苯二甲酸酯，PAH，有机磷农残，杀菌剂或者挥发性有机物等，见附录 A）、CAS 号、分子式、分子量等进行快速排序

使用数据库中的工具，您可以根据化合物的 CAS 列表，在不到 5 min 的时间内，轻松地从数据库 MS/MS 跃迁子集中创建 MRM 采集方法。

实验条件

样品制备

未经正确的提取和净化步骤，很难对复杂基质中的分析物进行痕量检测。QuEChERS 样品制备技术于 2003 年被 USDA 的科学家首次应用到食品农残分析领域 [1]，因其快速、简单、经济、高效、稳定和安全的特性，该技术迅速被全世界接受，并用于多组分农残分析。QuEChERS 萃取液可以通过 LC 和 GC 与 MS 联用实现广泛的农残测定。对不同食品基质中常用农残成分的分析应用证明了安捷伦 QuEChERS 萃取试剂盒和分散型 SPE 净化试剂盒在样品处理方面拥有优异的回收率 [2-3]。本报告所使用的 QuEChERS 技术样品萃取方法详见 Zhao，L. 等人的应用报告 [4]。

GC/MS/MS 分析仪

多残留 GC/MS/MS 分析仪配置了安捷伦微板流路控制专利技术（CFT），可进行稳定、可靠的 GC 色谱柱反吹操作。反吹色谱柱可以缩短运行时间，延长色谱柱寿命，减小化学背景的干扰，得到比较一致的保留时间和质谱图，并保持 MS 离子源的洁净。多模式进样口（MMI）可提供多种灵活的进样方式：冷进样、热进样或者溶剂排空进样模式。每台分析仪均在出厂前经过了 17 种混标和保留时间锁定的测试。

可提供两种硬件配置以满足不同实验室的需求（见图 1）：

- G3445A — 选项 411：该配置基于恒压模式，并进行柱后反吹。可灵活增加 GC 检测器并可被轻松更改以进行短周期分析
- G3445A — 选项 412：该配置基于恒流模式，并进行柱中反吹。可减少载气消耗，为分析提供最优的性能和更短的循环时间

两种配置（选项 411 和选项 412）均可通过改变色谱柱和添加或去除微板流路限流器进行更改。每台分析仪的快速入门手册中都对保留时间锁定、方法校验结果和特定系统报告进行了论述，并提供了备件列表和故障提示。

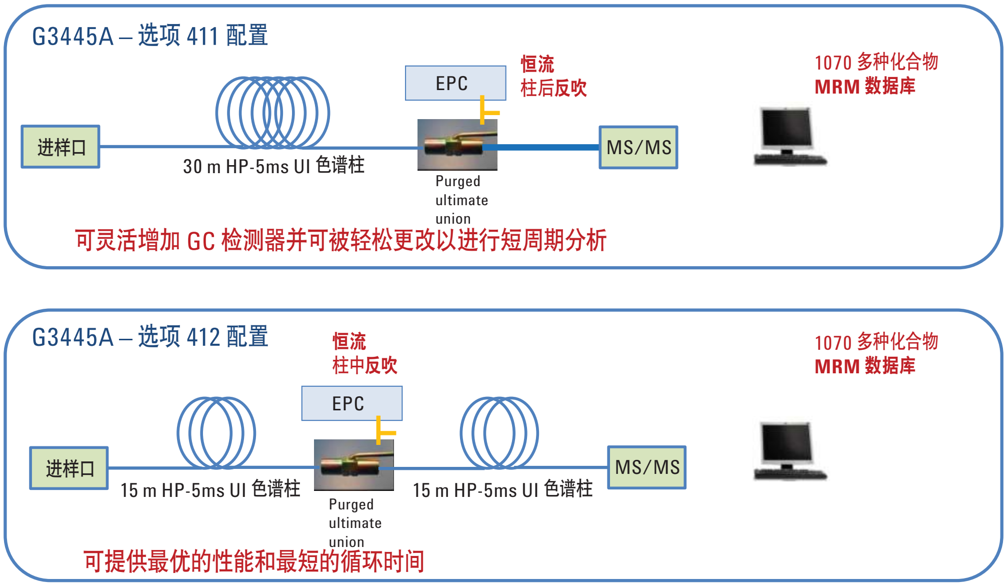

图 1. 安捷伦 GC/MS/MS 多残留分析仪的系统配置

方法

数据库中包含有 3 套方法参数。表 1 罗列了方法的某些特征参数。

表 1. 数据库中包含的方法参数

	方法 1	方法 2	方法 3
运行时间	40.5 min	41.867 min	19.75 min
柱流模式	恒流	恒压	恒流
特点	在一个分析中，比方法 3 允许更多的跃迁	MS/MS 分析仪 G3445A 选项 # 411	MS/MS 分析仪 G3445A 选项 # 412
色谱柱	安捷伦 J&W HP-5ms UI 0.25 mm 15 m，0.25 µm（2 根）	安捷伦 J&W HP-5ms UI 0.25 mm 30 m，0.25 µm（1 根）	安捷伦 J&W HP-5ms UI 0.25 mm 15 m，0.25 µm（2 根）
柱箱温度	初始 60 °C，保持 1 min， 以 40 °C/min 升至 120 °C，保持 0 min， 以 5 °C/min 升至 310 °C，保持 0 min	初始 70 °C，保持 2 min， 以 25 °C/min 升至 150 °C，保持 0 min 以 3 °C/min 升至 200 °C，保持 0 min	初始 60 °C，保持 1 min，以 40 °C/min 升至 170 °C，保持 0 min，以 10 °C/min 升至 310 °C，保持 2 min
锁定化合物与保留时间	甲基毒死蜱，保留时间锁定 18.111 min	甲基毒死蜱，保留时间锁定 16.593 min	甲基毒死蜱，保留时间锁定 9.143 min
MS 离子源温度	300 °C	300 °C	300 °C
四级杆温度	Q1 = Q2 = 180 °C	Q1 = Q2 = 180 °C	Q1 = Q2 = 180 °C
反吹	柱中反吹，后运行	柱后反吹，后运行	柱中反吹，后运行

更多的方法细节详见数据库中各方法的单独页面（选项卡）。

所有化合物在这 3 套方法中相应的保留时间（RT）和保留指数（RI）均列于数据库中。因此，用户可以使用上述列表中的任一方法（直接使用数据库中的保留时间），也可以使用实验室原有的方法（将数据库中的保留指数转化成现有方法相应的保留时间）。数据库中的保留指数通过使用 C-8 到 C-35 的直链烃的保留时间计算得到。数据库中包含可使 RI 向 RT 转化的工具，因此可基于数据库里的 RI 和碳氢标志物（C-8 到 C-35）在实验室原方法中的保留时间，计算化合物在该方法下的预计保留时间。如果您现有的方法使用的色谱柱为 HP-5ms UI，固定相和孔径与数据库中的规格相同，均为 0.25 mm，0.25 μm，那么计算得到的分析物的预计保留时间会和实际保留时间基本一致。

反吹

通常情况下，经净化的食品或环境污染物的萃取液组成仍旧十分复杂，包含了大量的高沸点基质残留。用于 GC/MS 分析的萃取液会污染并损坏 GC 色谱柱和 MS 离子源，导致糟糕的峰形和活性组分响应的损失而影响数据质量，同时还会缩短色谱分析柱的寿命，增加质谱维护成本。因此，为了获得可靠的结果，并保护色谱分析柱和质谱的离子源，使用最好的仪器和消耗品是非常有必要的。

色谱柱的反吹功能能够为复杂萃取液的分析带来很多好处，该功能可显著缩短分析周期，降低色谱柱头切割和质谱离子源清洗的频率 [6]。安捷伦的微板流路控制技术（CFT）使色谱柱的反吹功能成为常规操作 [6、7]。

数据库概述

G9250AA MRM 数据库为 Microsoft Excel 格式，更易于检索和筛选。化合物以不同的颜色进行标记以易于识别。每个化合物都包括以下的基本信息：

- 化合物通用名
- 分子式
- 分子量（平均）
- 分子量（单一同位素）
- CAS 号，无破折号，便于排序
- 分类 1（见附录 A）
- 分类 2（见附录 A）
- 恒流和恒压方法下的保留时间（RT）和保留指数（RI）（共 3 个方法）
- 化合物中各跃迁的相对强度
- 化合物可用的中文名称和日文名称

除此之外，以下信息用于建立 MassHunter MRM 采集方法：

- CAS 号，带破折号的标准格式
- 方法保留时间
- 化合物通用名
- 是否内标物（ISTD）
- 母离子
- MS1 分辨率
- 子离子
- MS2 分辨率
- 驻留时间
- 碰撞能量（电压）
- 保留时间窗口（MassHunter Compound List Assistant 工具中使用）

图 2 和图 3 为数据库版面概览图。使用 Excel 的筛选功能，可在任一列中根据设定的标准轻松显示满足条件的数据列表。图 4 为在 AE 列中使用 Excel 筛选功能后，只显示最上面的两个跃迁（Q0 和 Q1）的数据列表。这种灵活性可以使用户根据化合物的分类（如 PAH，邻苯二甲酸盐或者 PCB）或法规方法等建立方法。为便于参考，附录 A 中列出了数据库中的两组化合物分类。

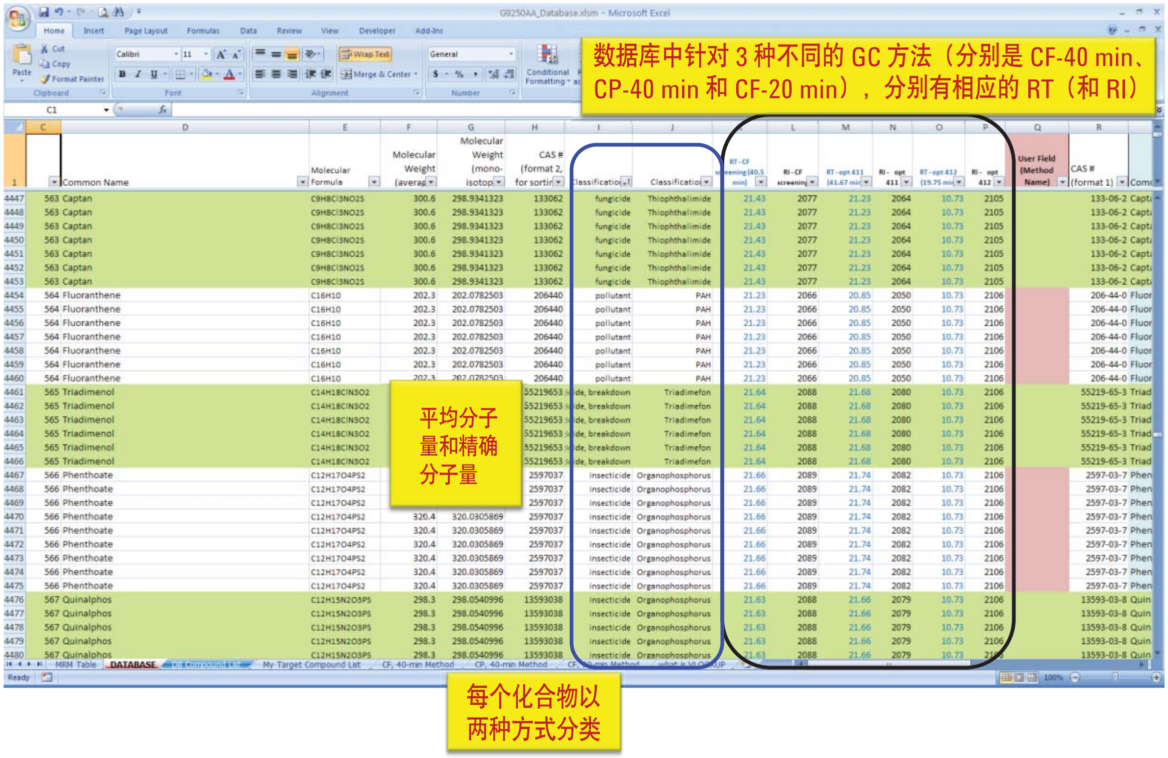

图 2. 数据库 1 版面概览：分子量、分类和 3 套 RT 和 RI

图 3. 数据库 2 版面概览：用于建立采集方法的 MassHunter 格式，多个跃迁和相对强度

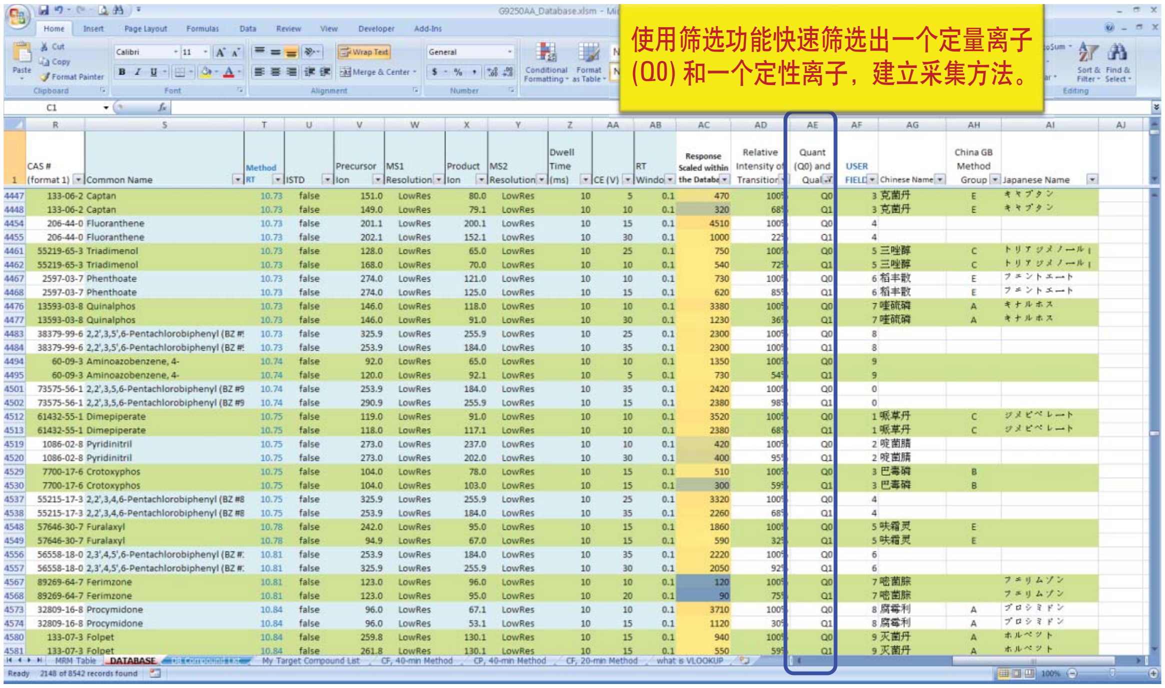

图 4. 使用 Excel 筛选功能，只显示每个化合物最上面的两个跃迁

表 2 列出了数据库中包含的化合物分类。

表 2. 数据库中包含的化合物

	总数
农残（杀菌剂，除草剂，杀虫剂，灭鼠剂及其他）	675
降解产物	42
氘化合物	6
多溴二苯醚（PBDE）	4
多溴联苯（PBB）	1
多氯联苯（PCB）	209
多环芳烃（PAH）	26
邻苯二甲酸盐	17
其他半挥发污染物	94

DB Compound List 选项卡中可显示化合物的完整列表信息。

数据库中包含有 3 个视频文件，便于用户学习数据库：

- 数据库的内容和版面设计概述
  → 视频对每个选项卡上的每一列都做了解释说明
- 以化合物 CAS 号列表为基础，建立 MRM 采集方法的教程演示
  → 根据提供的化合物的 CAS 号，可以从数据库 MS/MS 跃迁子集中轻松快速地创建新的 MRM 采集方法
- 演示教程指导如何向数据库中添加新的化合物

数据库中的 ReadMe 文件提供了一些使用数据库的 Excel 快捷方式和一些其他的使用数据库的方法。例如，如何搜索到数据库中的所有含氮化合物，如何选择数据库中所有的 PCB 同系物或者 14 种毒性最强的 PCB 平面同系物。

结果和讨论

来自基质的化学背景干扰

图 5 所示为根据第 3 页中的方法 3 采集的辣椒、菠菜、橙子和梨萃取液的 MRM 总离子流图（TIC）。将浓度为 10 ppb 的 35 种分析物加标到每个食品基质中。采集方法中每个化合物使用 3 个跃迁。TIC 显示，来自 4 个基质的化学背景干扰显著不同。本报告中，梨萃取液的背景干扰在峰数量和强度上最高。橙子萃取液的背景干扰在四个色谱图中是最低的。这些不同的高背景噪声均来自于基质本身。为更好的了解基质效应，我们需要对每个跃迁的化学背景进行评估。

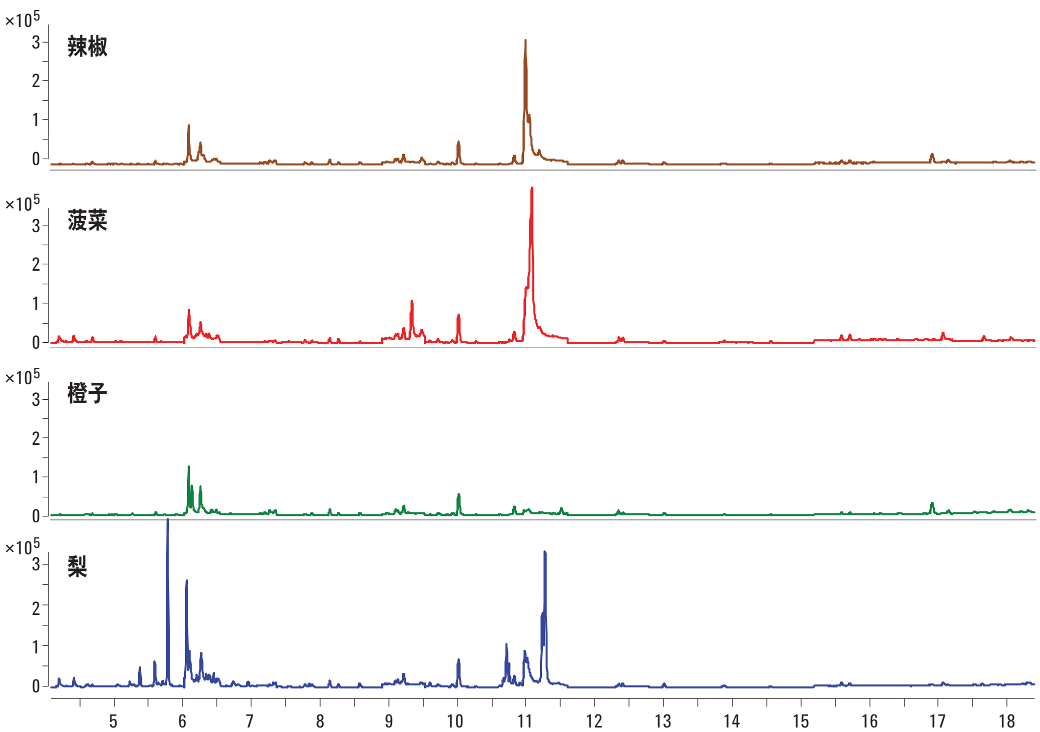

图 5. 辣椒、菠菜、橙子和梨萃取液的总离子流图（TIC）。基质萃取液为 35 种浓度为 10 ppb 的化合物的加标样

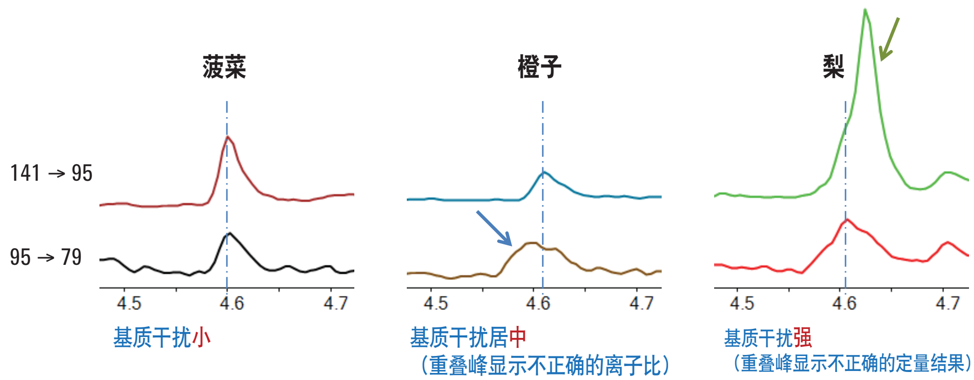

图 6. 10 pg 甲胺磷在 3 种基质中的前两个跃迁

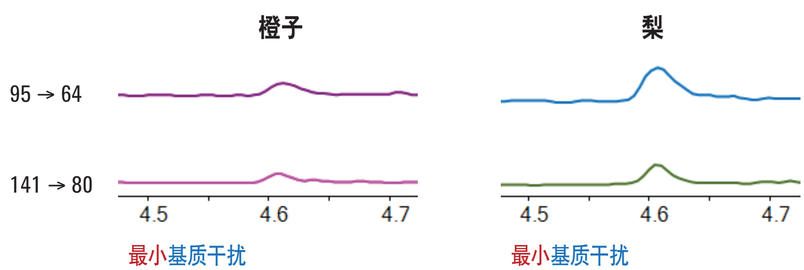

图 7. 甲胺磷基质干扰最小的两个可选跃迁

典型的 MRM 数据库或者采集方法中，每个化合物一般有两个 MRM 跃迁。图 6 所示为甲胺磷（10pg）前两个跃迁在 3 种基质中的提取离子谱图（EIC）。甲胺磷的保留时间约为 4.6 min。跃迁按响应降序排列，响应较大的跃迁排在上方。图 6 明确表明，由于中等强度和高强度的基质干扰，定量结果存在误差。橙子基质中，第二个跃迁中出现的重叠色谱峰以蓝色箭头标出，重叠峰会影响积分结果和定性离子比。梨基质中，第一个跃迁中的重叠色谱峰以绿色箭头标出，该跃迁通常用于定量，这样的重叠峰会使定量结果偏高，造成误差。

如果化合物只采用这 2 个 MRM 跃迁，如图 6 所示的基质干扰将很难避免。G9250AA 数据库对于每个化合物平均提供 8 个跃迁，这使用户即便在基质干扰了峰形和积分结果的情况下，仍旧能够轻松选择其他跃迁建立采集方法。

图 7 所示为数据库中甲胺磷的另外两个跃迁的 EIC 图。两个跃迁在橙子和梨基质中均显示最小的基质干扰。事实上，这两个跃迁的 EIC 在所有 4 个水果和蔬菜基质中受到的干扰都最小，虽然这两个跃迁不是响应最高的跃迁，但它们适合于通用性或筛查性的 MRM 方法。在选择分析特定基质的最合适的跃迁之前，最好先对分析物在不同基质中的多个跃迁的化学背景干扰进行评估。

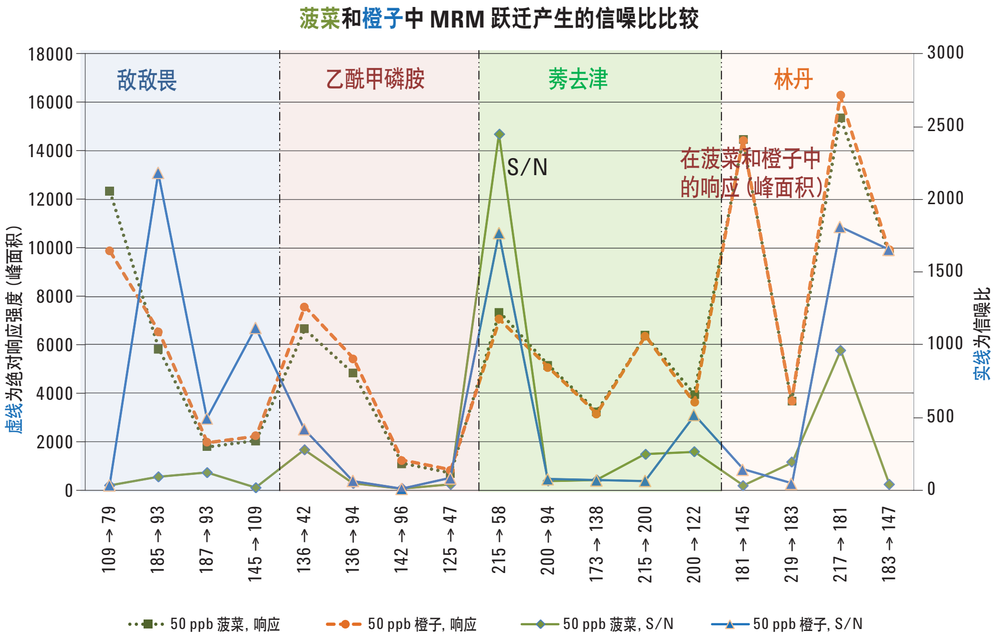

图 8. 四种农残在菠菜和橙子基质中的 MRM 跃迁产生的峰面积和信噪比

信噪比

评估 MRM 跃迁的信噪比（S/N）是另一种确定基质效应的方法。某些农残在不同基质中表现出相同的 MRM 响应，但大多数农残因为基质增强或者基质抑制作用，在不同基质中产生不同的 MRM 响应。

图 8 对 4 种农残在菠菜和橙子基质中的多个 MRM 跃迁产生的响应或峰面积和信噪比（S/N）进行了比较。橙色的虚线和深绿色的点线分别代表了这两种基质中各农残 4 或 5 个 MRM 跃迁产生的峰面积大小。蓝色和绿色的实线分别代表了同种 MRM 跃迁在两种基质中产生的信噪比的大小。虚线和点线代表的峰面积的曲线吻合度非常高。而实线代表的信噪比曲线则在所有农残的某些跃迁中都发生了显著的变化。以莠去津为例，215 → 58 跃迁产生的峰面积在两种基质中基本相同（大约为 7000），但该跃迁产生的 S/N 在菠菜中比橙子中高出 40%。相比之下，200 → 122 跃迁在橙子中产生的 S/N 几乎是菠菜中的 2 倍，即便其产生的峰面积在两种基质中几乎相同（大约为 4000）。这样的基质效应并非是莠去津所特有的。敌敌畏和林丹中某些 MRM 跃迁的信噪比差异更加突出，虽然这些跃迁的峰面积在两个基质中基本相同。如果每个化合物的 MRM 跃迁都局限在 2 到 3 个，则很难选择最合适的优化 MRM 跃迁进行基质分析。

G9250AA 数据库提供的多个跃迁可以使用户选择几个特异性最强的跃迁来获得准确的定性和定量结果。该研究表明，需要根据基质的不同，选择合适的 MRM 跃迁，以获得优化和可靠的定量结果。因此，使用基质匹配校准曲线和低背景干扰的跃迁对获得准确定量结果非常重要。

结论

以安捷伦 7890A GC 和 7000 系列三重四级杆 GC/MS 为基础开发的 GC/MS/MS 多残留分析仪，简化了实验室的启动过程。该分析仪的重要特性之一是拥有一个全面并且灵活的 MRM 数据库，该数据库涵盖了超过 1070 种农残和环境污染物。分析仪还配有 CFT 反吹功能，使系统在常规分析操作过程中始终保持出色的稳定性。

基质会干扰定量结果、降低响应、生成很差的峰形。每种基质都具有不同的基质效应。因此，选择最具特异性的跃迁并使用基质匹配校准曲线来进行特定基质分析对定量结果的准确性和可靠性非常关键。G9250AA MRM 数据库为每个化合物提供了平均 8 个 MRM 跃迁（包含相对强度），从而可以选择合适的跃迁进行测定，将基质干扰降至最低。数据库中包括的易于使用的工具和视频教程可在不到 5 min 的时间内根据您提供的化合物 CAS 号建立起相应的 MRM 采集方法。

参考文献

1. M. Anastassiades and S.J. Lehotay, “Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and ‘Dispersive Solid-Phase Extraction’ for the Determination of Pesticide Residues in Produce” J. AOAC Int., 2003, 86, 412- 431.
2. L. Zhao，D. Schultz 和 J. Stevens，“采用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒测定苹果中农药残留的 GC/MS 分析”，安捷伦科技出版物，5990-4068CHCN
3. L. Zhao 和 J. Stevens，“采用 Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒测定菠菜中农药残留的 GC/MS 分析”，安捷伦科技出版物，5990-4305CHCN
4. L. Zhao and C.-K. Meng，“GC/MS/MS 法定量和重复性分析种植作物中的痕量农残”，安捷伦科技出版物，5990-9317CHCN
5. M.J. Szelewski 和 B. Quimby，“复杂基质样品中快速检测农药的新手段”，安捷伦科技出版物，5989-1716CHCN
6. CK. Meng，“用反吹技术提高柱效和延长柱寿命”，安捷伦科技出版物，5989-6018CHCN
7. P.L. Wylie 和 CK. Meng，“安捷伦三重四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留”，安捷伦科技出版物，5990-3578CHCN

更多信息

有关我们产品和服务的更多信息，请访问
www.agilent.com/chem/cn。

附录 A

数据库中第一个化合物分类

灭藻剂	除草剂安全剂	杀虫剂，植物生长调节剂
驱鸟剂	除草剂，除藻剂	杀微生物剂
降解产物	除草剂，杀微生物剂	杀微生物剂，杀菌剂
落叶剂，植物生长调节剂	除草剂，植物生长调节剂	灭螺剂
氘化物	诱虫剂	杀线虫剂
芳香剂	昆虫生长调节剂	植物生长调节剂
熏蒸剂	驱虫剂，增效剂	植物生长调节剂，除草剂
杀菌剂	杀虫剂	污染物
杀菌剂，杀虫剂	杀虫剂，杀菌剂	灭鼠剂
杀菌剂，杀微生物剂	杀虫剂，驱虫剂	增效剂
杀菌剂，植物生长调节剂	杀虫剂，灭螺剂	木材防腐剂，杀菌剂
除草剂	杀虫剂，杀线虫剂	

数据库中第二个化合物分类

1、3-茚二酮	二硝基酚衍生物	邻苯二甲酸盐
2、6-二硝基苯胺	二苯醚	邻苯二甲酸
酰胺	二硫代氨基甲酸盐	吡啶甲酸
酰苯胺	灭菌丹	吡唑
苯胺嘧啶	甲脒	拟除虫菊酯
芳香烃	甲脒	菊酯类酯
芳基苯基酮	熏蒸剂	哒嗪
芳基丙氨酸	卤代烃	哒嗪酮
芳氧基丙酸	氢化苯甲腈	吡啶
生长素	羟基苯甲腈	吡啶甲酸
苯甲酰胺	咪唑啉酮类	嘧啶胺
苯并咪唑	保幼激素模仿剂	嘧啶
苯并呋喃烷基磺酸盐	酮烯醇	嘧啶有机硫代磷酸盐
苯甲酸	巯基苯并噻唑	嘧啶氧苯甲酸
苯并噻唑	形态素	吡咯
植物制剂	吗啉	喹啉
桥联二苯	萘乙酸衍生物	苯醌
氨基甲酸酯	新烟碱化合物	喹喔啉
笨基氨基甲酸酯	对硝基苯甲醚	半挥发性有机物
呋喃丹	N-甲基氨基甲酸酯	Strobin 类杀菌剂
甲酰胺	有机氯	取代苯

待续

数据库第二个化合物分类（接上页）

几丁质合成抑制剂	有机磷	亚硫酸盐酯
氯苯酚	噁二唑	噻二唑
氯乙酰苯胺	PAH	硫代氨基甲酸盐（或酯）
氯苯酸或酯	PBB	硫代酞酰亚胺
康唑	PBDE	三唑酮
香豆素	PCB	三嗪
环二硫代氨基甲酸	苯酚	三嗪酮
环戊二烯	苯氧基乙酸	三氮唑
细胞分裂素	苯氧丁酸	三唑酮
落叶剂	苯氧基丙酸	尿嘧啶
氘代多环芳烃	苯磺酰胺	尿素
氘代半挥发性有机物	氨基磷酸酯	二甲苯基丙氨酸
二甲酰亚胺	磷酰二胺	

www.agilent.com/chem/cn

2011 年 11 月 10 日，中国印刷
5990-9453CHCN

Agilent Technologies