



# Agilent 7000 系列三重串联四极杆 气质联用应用文集

 **Agilent Technologies**  
7000B GC/MS Triple Quad

Ion Source Temp (C)  
Actual=350 Set=350



Our measure is your success.



## 目录

高灵敏度、耐用的 GC/MS/MS 工具用于食品中农药多残留分析 .....	7
安捷伦三重串联四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留 .....	15
橡胶制品中 N-亚硝胺类化合物的 GCMSMS 分析 .....	28
气相色谱/串联质谱测定沙河粉中的丙烯酰胺 .....	32
利用气相色谱三重四级杆质谱筛查蔬菜中的农药残留 .....	36
采用三重串联四极杆 GC/MS PCI 模式高灵敏度检测葡萄酒中的 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪 (MIBP 或 IBMP) .....	42
采用安捷伦 7000 系列三重串联四极杆串联质谱 GC/MS/MS 系统分析豆奶中八种植物雌激素 .....	48
用气相色谱/质谱/质谱联用技术对海洋生物中杀虫剂等复杂样品进行分析 .....	56
使用安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统测定大气颗粒物中的硝基多环芳烃 .....	60
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 .....	66
安捷伦 7000A GC/MS/MS 在中药基质 ppb 级杀虫剂筛查中的应用 .....	74
安捷伦 7000A 串联四极杆气质联用仪用于全血样品提取物中的毒物筛查 .....	80
采用三重串联四极杆 GC/MS 的联用和反吹技术快速筛选和确认婴儿奶粉及大豆产品 中的三聚氰胺及其类似物 .....	90

# Agilent 7000B 三重串联四极杆气质联用仪

## 日复一日的高灵敏度和选择性

安捷伦全新的 7000B 三重串联四极杆气质联用仪具有最低的检测限和准确而快速的 MS/MS 定量结果，即使是复杂基质样品的分析。先进的工程设计使得 7000B 三重串联四极杆气质联用仪具有更高的性能。这一创新的系统和技术可帮助实验室获得最高灵敏度，最长正常运行时间和最大分析效率。

## 业界领先的灵敏度和选择性

无论您分析食品和水中农药残留，还是复杂生化样品中的滥用药物，或者是环境样品中的有机污染物，7000B 三重串联四极杆气质联用仪都可以助您完成所有的复杂样品中痕量化合物的检测任务。安捷伦独有的整体式惰性离子源，双曲面石英四极杆，创新的碰撞反应池技术和全新三轴检测器确保 7000B 优异表现：

- fg 水平的灵敏度
- 出色的选择性
- 超低的噪音水平
- 出色的数据采集速度

## 更快的分析 更高的通量

多反应监测 (MRM) 采集速度最高可至 500 个 MRM/ 秒，可以满足最快的色谱分离同时不损失灵敏度，此功能可以帮助您在一次分析中对更多的化合物进行定量分析。功能强大，易用的数据分析，结果浏览和报告工具使您在最短的时间内获得更多的样品分析结果，而且可信度更高。

## 日复一日的可靠运行和简易操作

现在每个实验室都可以利用 7000B 三重串联四极杆气质联用仪的先进功能及可靠的技术用于气质联用的分析工作。例如，耐用的惰性离子源，差分真空系统，以及加热的整体式石英四极杆技术可以保证质谱具有最高的可靠性和最低的维护率。先进的功能设置、配置、全自动调谐和手动调谐可以实现快速的定量分析。



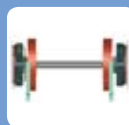
### 可靠性极高的惰性离子源

安捷伦独有的双灯丝设计提高了分析效率，同时降低了维护频率，尤其是分析复杂基体的样品。离子源由整体惰性材料做成 - 没有镀层 - 可程序升温至 350 °C。这样的设计可以使您放心连续分析大量的样品。



### 专利整体式石英四极杆，质量范围可至 1050 u

安捷伦先进的整体式双曲面石英四极杆具有高的温度稳定性，可以加热至 200 °C。由于四极杆在高温、高真空下恒定，即使对高沸点及复杂的样品的分析，它也能保持干净状态。因此降低了重新调谐的频率和维护频率，最终保证质量分析器具有最好的性能。



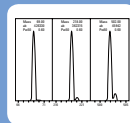
### 创新的六极杆碰撞反应池技术

线性加速和独有的氮气淬灭技术大大降低了中性噪音，实现了快速采集而没有鬼峰或碰撞池记忆效应。“宽谱”技术对所有质荷比碎片的灵敏度都进行了优化，所以用户无需针对各自所要分析的化合物进行专门的调谐。



### 高信噪比的三轴检测器

安捷伦新一代离轴式，三通道检测器大大降低了噪音，因而提高了痕量水平目标化合物的信号强度。这种设计已经得到广泛使用和认可，安捷伦所有 5975C GC/MSD 也采用了相同技术。



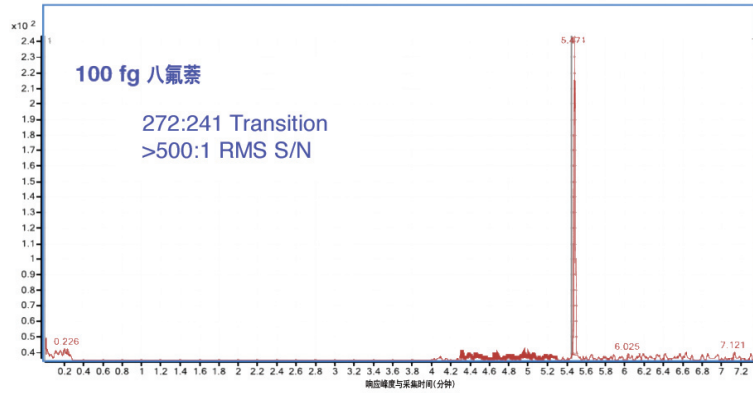
### 高灵敏度自动调谐功能

简单、全自动的调谐避免了系统参数错误设定的可能性。因此可以节约时间，简化操作而且提高仪器与仪器之间分析结果的一致性。对离子传输效率、质量轴校准、质谱分辨率和检测器电压进行的优化大大提高了仪器性能。如果需要，您可以使用简单但强大的工具进行手动调谐。

# 先进的技术保证了高性能

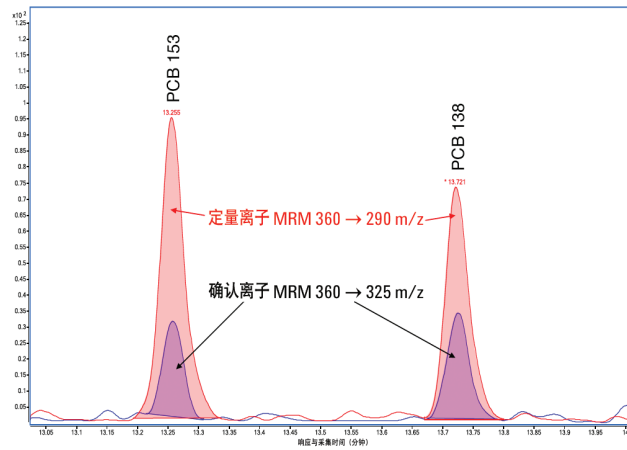
100 fg 的八氟萘，信噪比大于 500:1

这是在用户仪器安装现场使用自动调谐得到的 EI 源性能指标



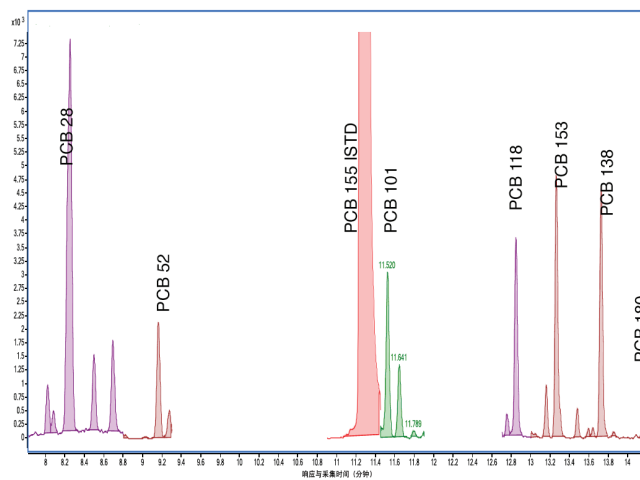
## 目标化合物的超高灵敏度分析

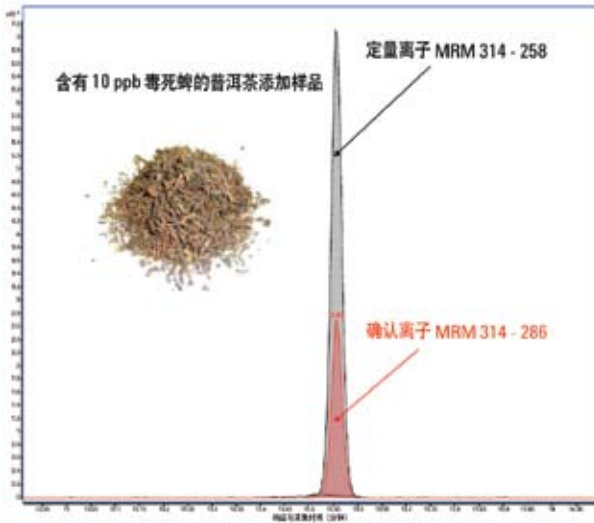
两个多氯联苯 (PCB 153 和 PCB 138) 同系物的分析结果，每个化合物的柱上进样量都是 400 fg。定量离子为：360 → 290  $m/z$ ，定性离子为：360 → 325  $m/z$ 。



## 多反应监测 (MRM) 使得复杂样品的分析检测限更低

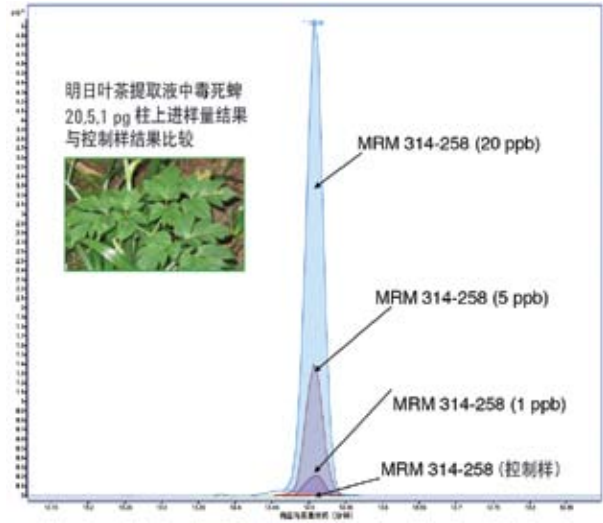
柱上进样是 2 pg 的肌肉中多氯联苯的分析结果。





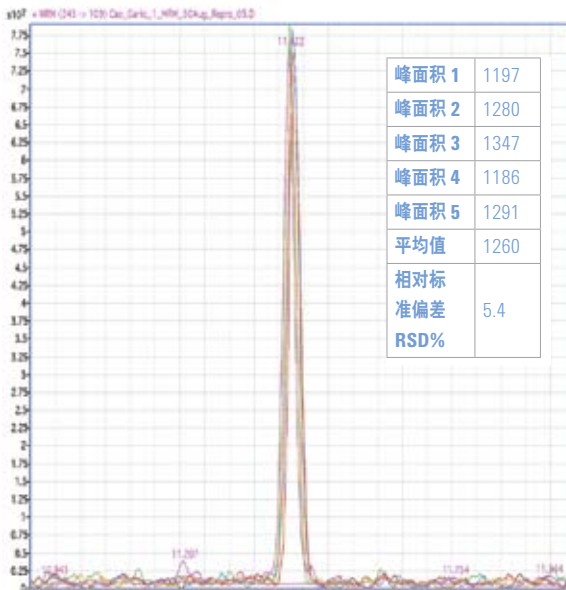
### 优异的选择性和定量准确性 – 甚至是基质最复杂的样品

含有 10 ppb 毒死蜱的普洱茶添加样品的分析。茶叶提取物是最复杂基体样品之一，然而 MS/MS 的提取流图却极为干净。



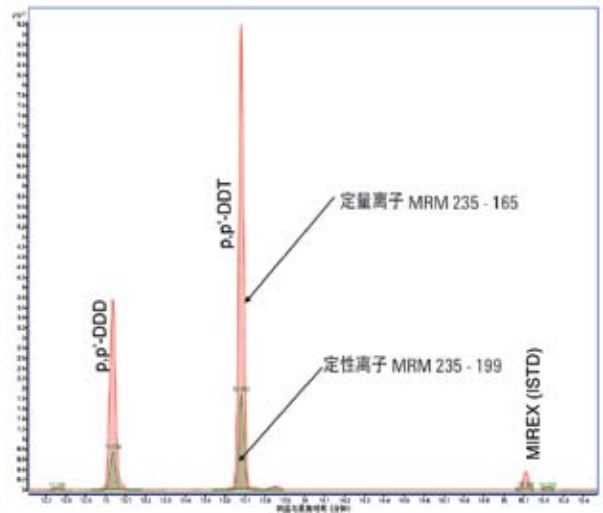
### 出色的灵敏度和选择性 – 低至 1 pg 的柱上量

烘干的明日叶茶提取液中三个不同浓度进行分析结果叠加。这个分析结果同样体现了安捷伦 7890A 气相色谱优异的保留时间重现性。



### 对于微量组分具有出色的重现性

有机磷杀虫剂，0.5 ppb 的杀螟腈添加至大蒜中，在多反应监测 (MRM) 模式下得到的分析结果。5 次进样的谱图叠加 (243 – 109  $m/z$ )。



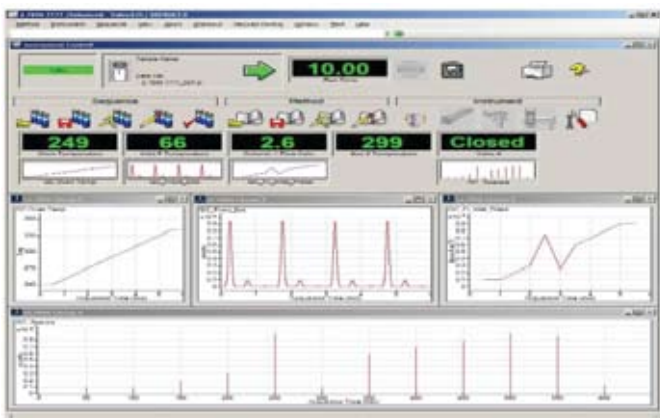
### 即使对沉积物样品，也能轻易实现微量组分定量

对于最复杂的环境样品，MS/MS 分析结果也能轻易定量。

# 全新的 MassHunter 软件用于仪器的控制 and 数据分析

为了保证使用者，即使是非仪器专家也能轻易地掌握安捷伦 7000B 三重串联四极杆气质联用仪的先进功能，我们将仪器控制和数据采集功能与 MassHunter 功能强大的数据分析和报告软件集成在一起。

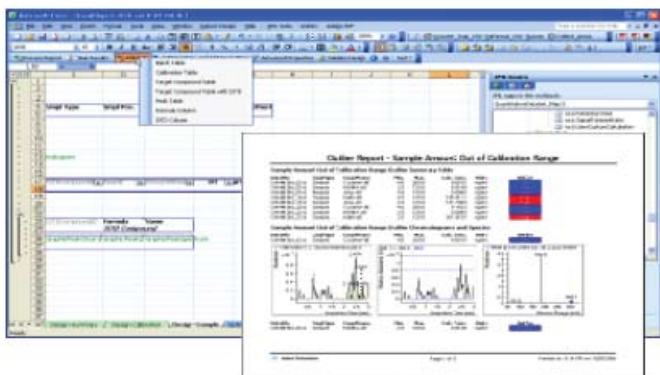
直观的用户操作界面基于以化合物为中心的数据管理模式，将“一览全貌”的数据浏览和快速积分、定量集于一体。安捷伦所有类型质谱仪器共享一个软件平台可以提高效率，缩短学习时间，进而降低培训成本。



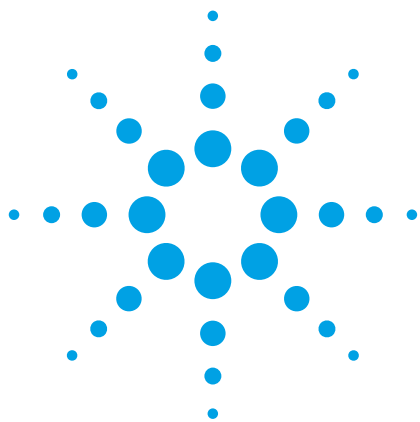
单一界面的仪器控制和数据采集。一个界面可以让您完成仪器参数设定和数据采集参数的设置。



强大的 MassHunter 数据分析功能。安捷伦 MassHunter 软件包含“一览全貌”定量的数据分析，可靠的“无参数设置积分器”和其它功能可以使您快速地分析大量的样品数据。定性软件含有谱图编辑器和谱图检索功能。通过全新解卷积程序可以对全扫描数据进行化合物识别。



灵活的，客户可定制的报告格式。MassHunter 软件将数据以 XML 格式存储，利用 Excel 和宏命令进行各种报告的编制。各种应用报告模板或定制报告都在 Excel 环境下进行，其中包括满足用户特殊要求的计算功能。



# 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 Agilent 7000 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（50-500 m/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

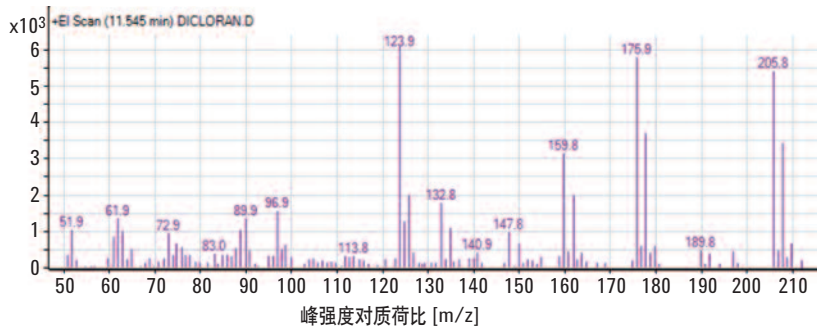


图 2  
氯硝胺在 EI 电离模式下全扫描质谱图

## 结果

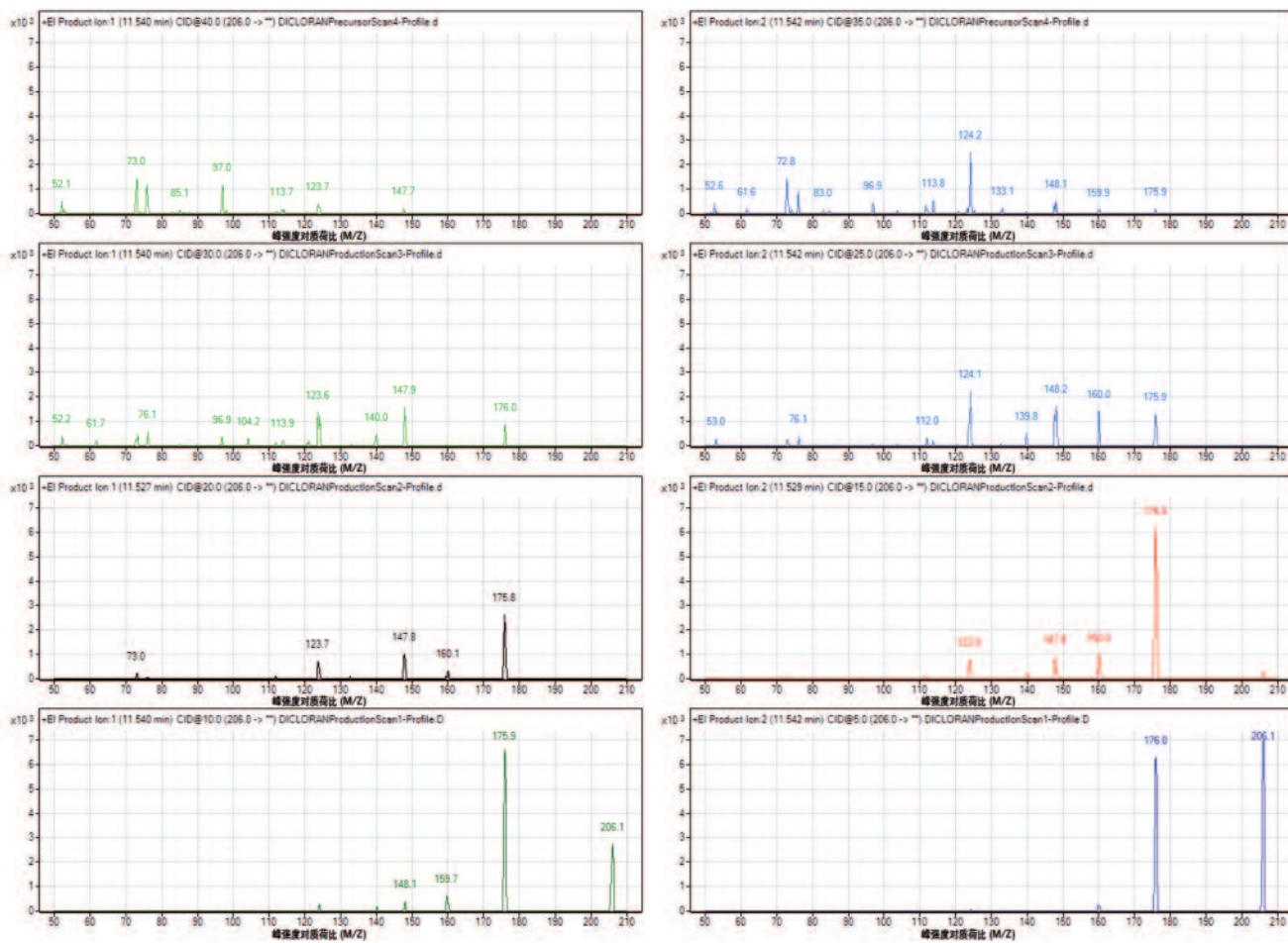


图 3  
氯硝胺母离子 (206 m/z) 在不同裂解电压下 (5-40 V) 的碎片离子质谱图

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。

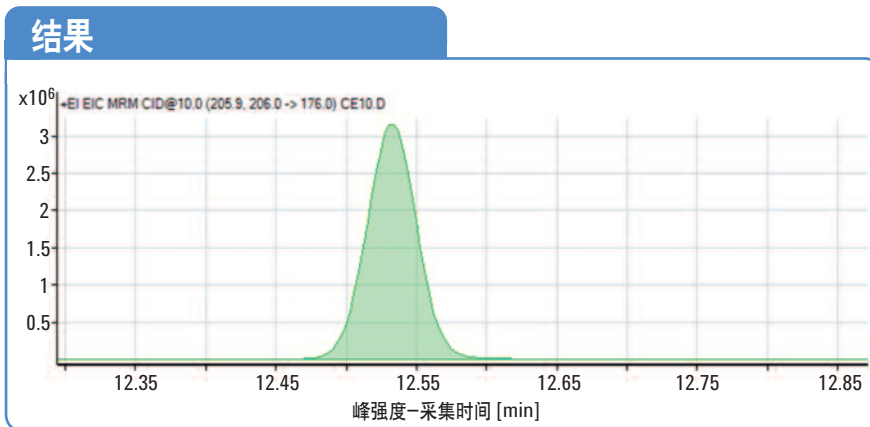


图 4  
氯硝酸多反应监测 (MRM) 色谱图 (10 ppb)

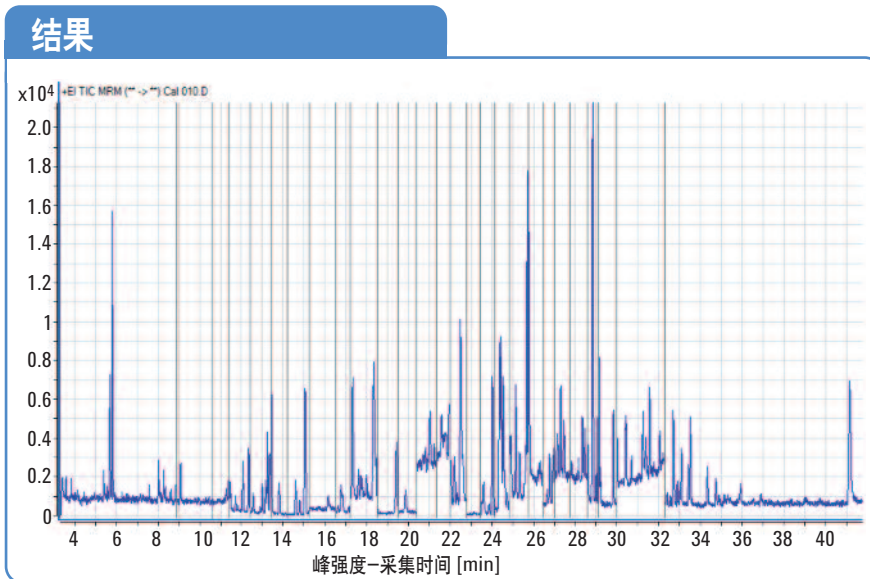


图 5  
蔬菜提取液的 GC/MS/MS 总离子流图

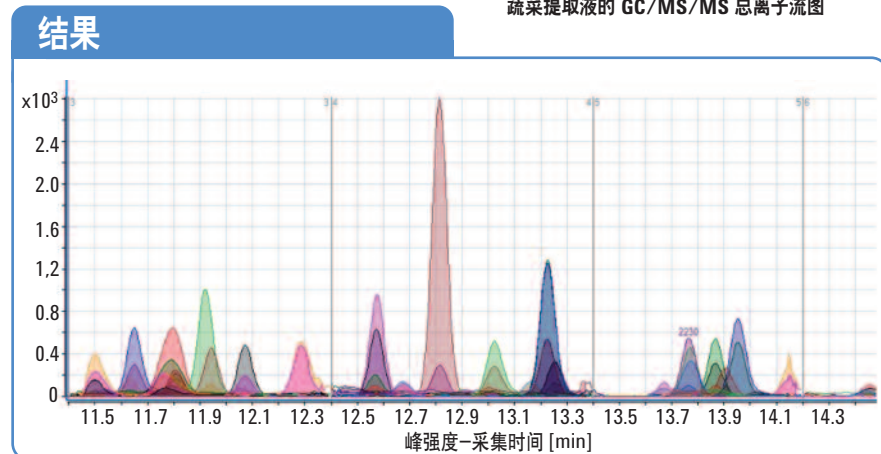


图 6  
提取 MRM transition 的叠加图

## 结果

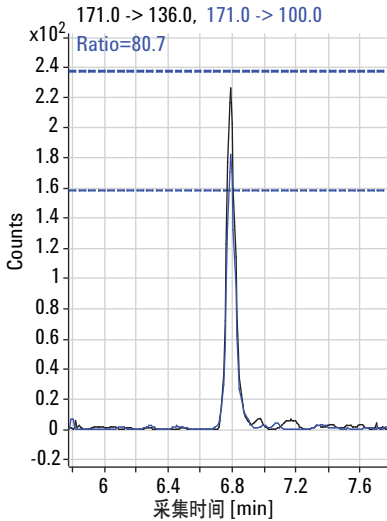


图 7  
10 pg 柱上量薄荷提取液中敌草腈的两种 MRM transition 离子图。虚线部分表示离子比的允许范围

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 pg 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 pg (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

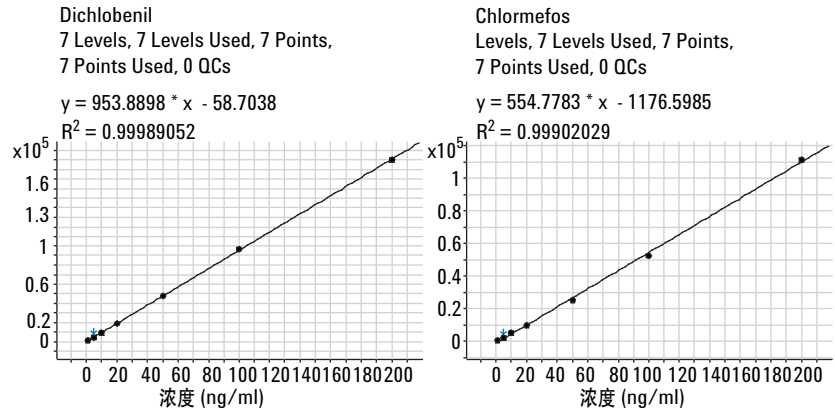


图 8  
敌草腈和氯甲磷的标准曲线 (1 ppb-200 ppb 范围有很好的相关性,  $R^2 = 0.999$ )

## 结果

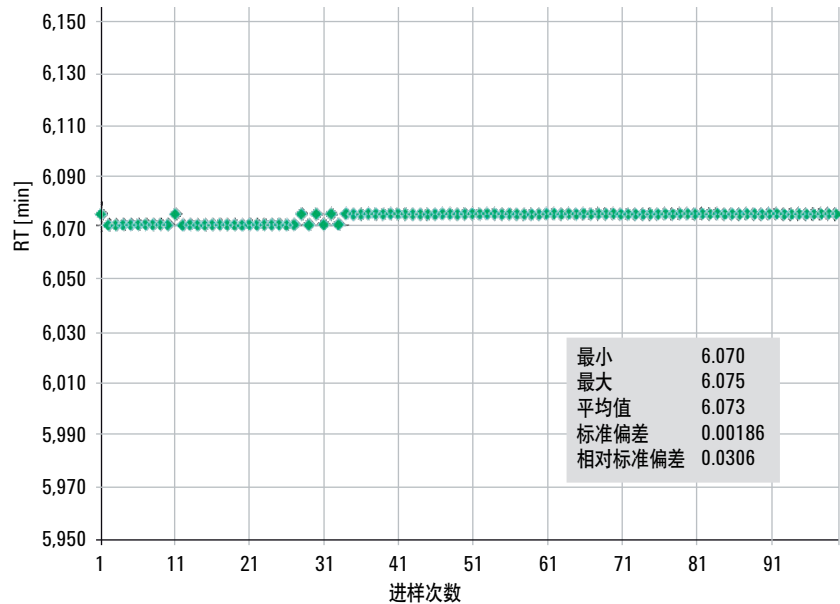


图 9  
生菜提取样品中氟乐灵在柱反吹程序下进样 100 次时良好的保留时间稳定性



## 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

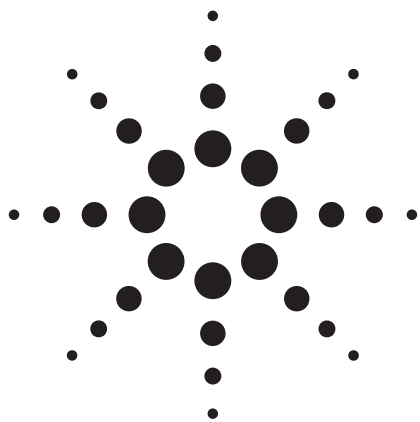


[www.agilent.com/chem/7000B](http://www.agilent.com/chem/7000B)

© 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**



# 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  $\mu$ L。相同的样品，GC/QQQ 的进样量为 1  $\mu$ 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 (10 ppb) 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 5-100 ppb 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 5-100 ppb。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	氮气
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)	氮气，连接到 2 路分流器
PCM 压力	运行时 4.0 psi，反吹时 60.0 psi
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	甲基毒死蜥锁定在 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

(接下页)

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	氦气
进样压力	运行期间 18.350 psi(恒压模式) 1.0 psi(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	氦气, 连接至可吹扫接头
辅助 EPC 压力	运行时 4 psi, 反吹时 80 psi
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。

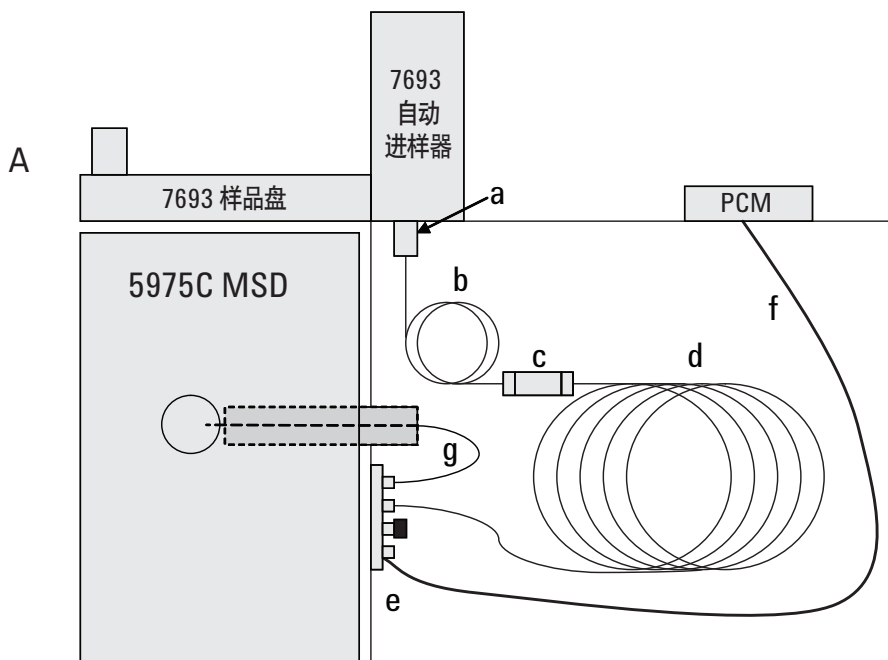


图 1A. 用于 scan 和 SIM 的 GC/MS 配置有 a) 多模式进样口, b)  $2\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$  去活化保护柱, c) 柱接头, d)  $15\text{ m} \times 0.25 \times 0.25\ \mu\text{m}$  Agilent J&W HP-5ms UI 柱, e) 双路可吹扫分流器, 其中一路密封, f) 气流控制模块(PCM)控制氮气吹扫流量, g)  $80\text{ cm} \times 0.15\text{ mm}$  去活化限流柱

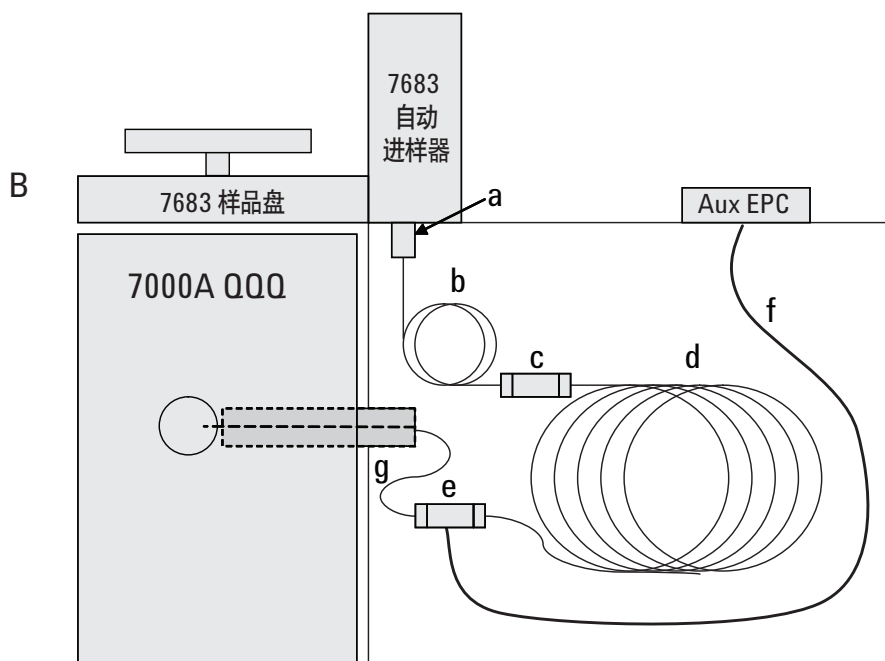


图 1B. GC/QQQ 使用 MRM 分析。配置有 a) 分流、不分流进样口, b)  $2\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$  去活化保护柱, c) 柱接头 d)  $15\text{ m} \times 0.25 \times 0.25\ \mu\text{m}$  Agilent J&W HP-5ms UI 柱子, e) 可吹扫柱接头, f) 氮吹扫流量, g)  $65\text{ cm} \times 0.15\text{ mm}$  去活化限流柱。

## 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
$\alpha$ -六氯环己烷	6.025	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
$\beta$ -六氯环己烷	6.595	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
$\delta$ -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
$\alpha$ -氯丹	8.562	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
$\beta$ -氯丹	9.376	230.0	160.0	35	230.0	195.0	25
$\gamma$ -氯丹	9.314	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
$\beta$ -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

(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
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
苯氯磺胺	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
氟氧菊酯 1	16.571	199.1	107.1	30	199.1	157.1	10
氟氧菊酯 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 $\mu\text{L}$ (多模式进样口) 冷不分流		GC/QQQ <sup>a</sup> 1 $\mu\text{L}$ 热分流/不分流进样口
	scan+DRS	SIM	
二氯苯甲酰胺			0.38 <sup>b</sup>
五氯苯			0.75 <sup>b</sup>
氟乐灵			2.3 <sup>b</sup>
七氟菊酯			0.53 <sup>b</sup>
4,4'-二氯苯甲酮			1.2 <sup>b</sup>
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 4.5 g/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  $\mu\text{L}$  进样给出很干净的 MRM 色谱峰 (图 2D)。比 GC/Q SIM 5  $\mu\text{L}$  进样 (信噪比 375) 给出更好的信噪比 (434) (图 2C)。

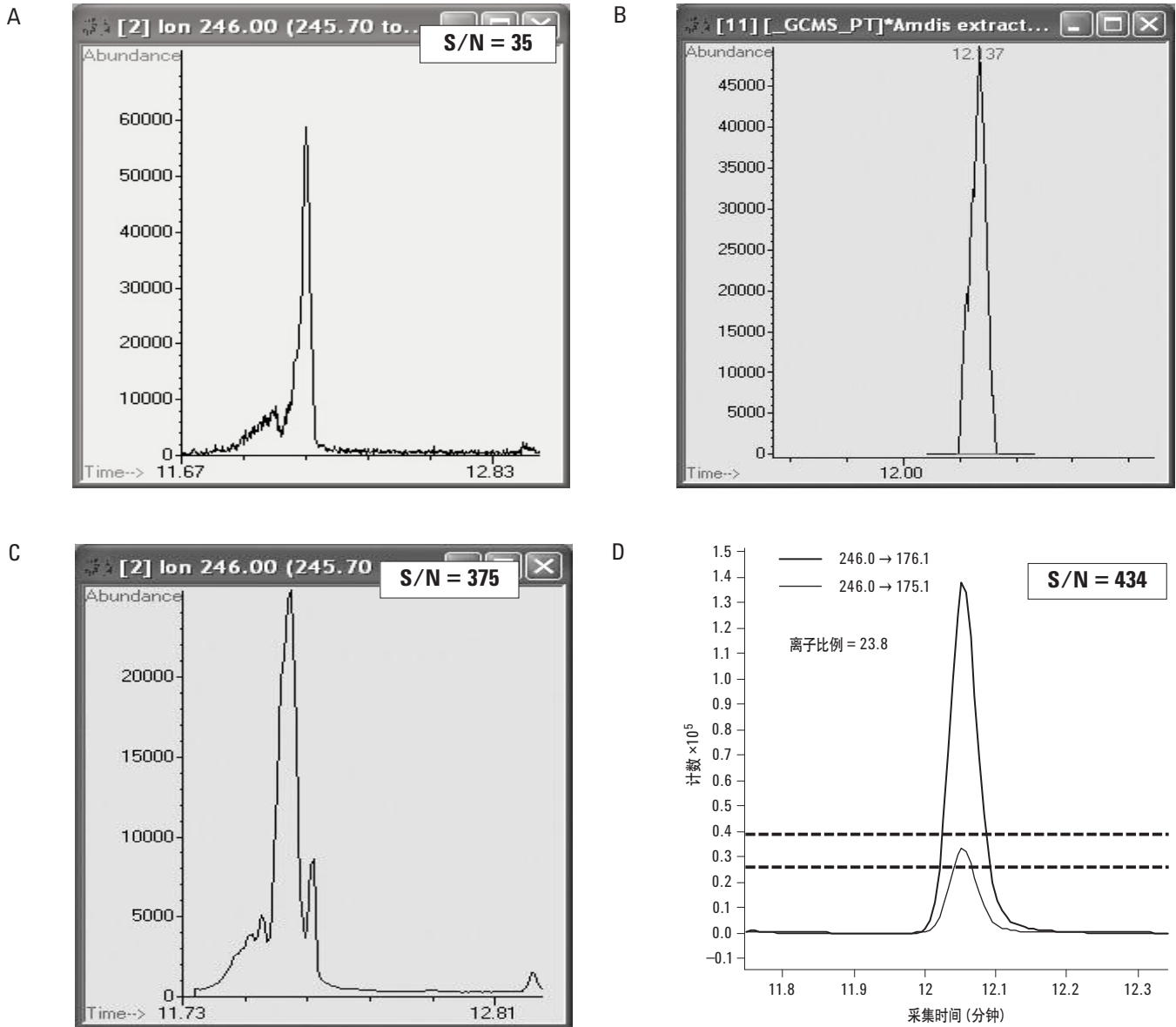


图2. A) p,p'-DDE 定量离子 ( $m/z$  246) 由 scan 色谱提取, 加农药的胡萝卜汁 5  $\mu$ L 冷不分流进样。B) 与 A 相同但是经过解卷积。C) p,p'-DDE 定量离子 ( $m/z$  246) 由 SIM 方式获得。加农药的胡萝卜汁 5  $\mu$ L 冷不分流进样。D) GC/MS/MS 分析中定量与定性 transition (分别是 246.0 和 176.1 与 246.0 和 175.1), 相同样品 1  $\mu$ L 热不分流进样。提取离子的 PK-PK 信噪比和定量 transition 显示在图中。D 中两个 transition 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 10 ppb 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

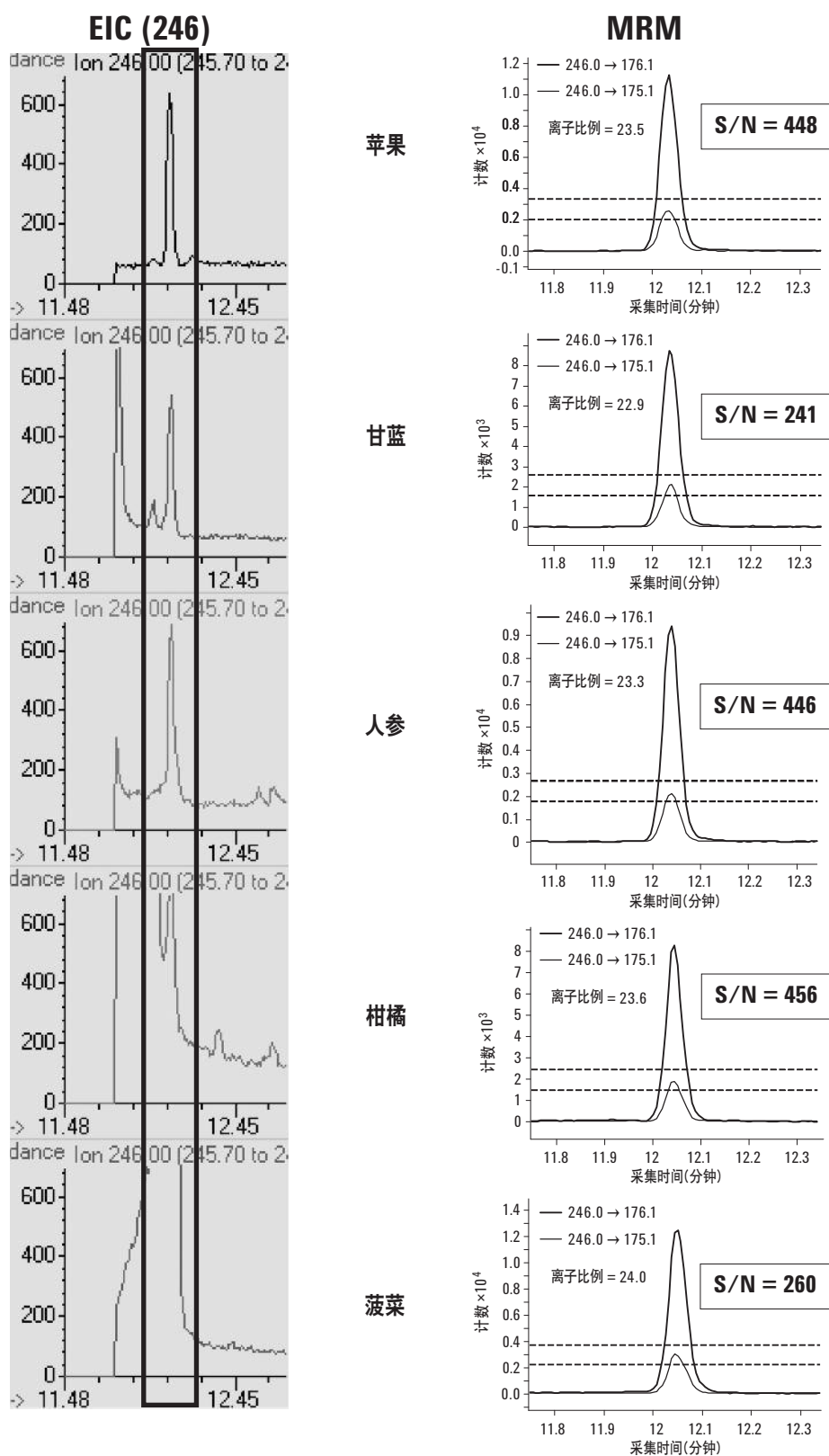


图3. 对照5种基质中10 ppb (10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) p,p'-DDE用GC/MS SIM和GC/MS/MS MRM分别检测的结果对照。左侧是SIM m/z 246的EIC, 基质干扰越来越多。右侧是GC/MS/MS检测与之对照。在定量transition中(246.0与176.1和246.0与175.1) p,p'-DDE的峰非常干净, PK-PK信噪比从241至448, 进样量只有1  $\mu\text{L}$

## 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 μL 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 μL 进样比 GC/Q 5 μL 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。

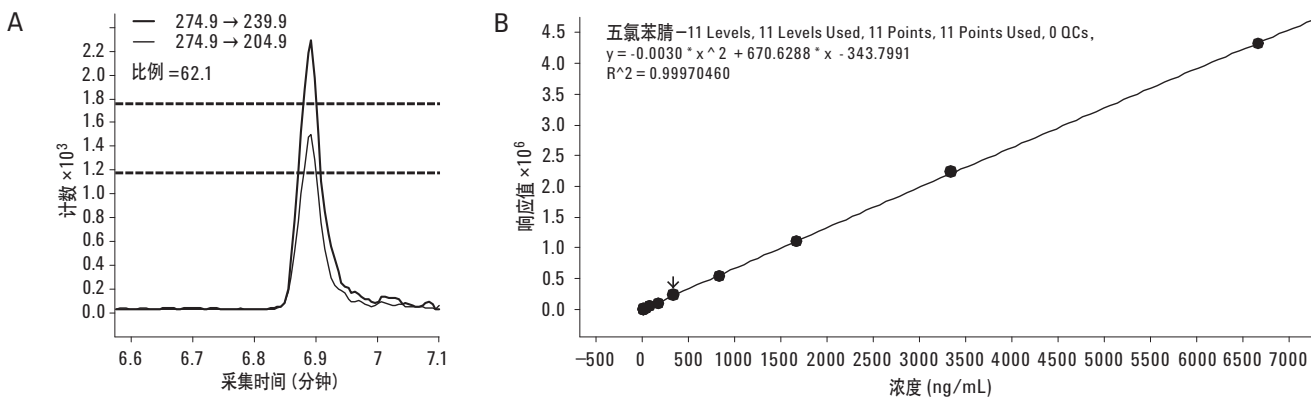


图 4. A) MRM transitions 检测到番茄基质中 9.3 ppb 五氯苯腈 B) 五氯苯腈的标准曲线，从 3.33 ppb-6670 ppb，二次曲线拟合 > 0.999

## 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](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://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。

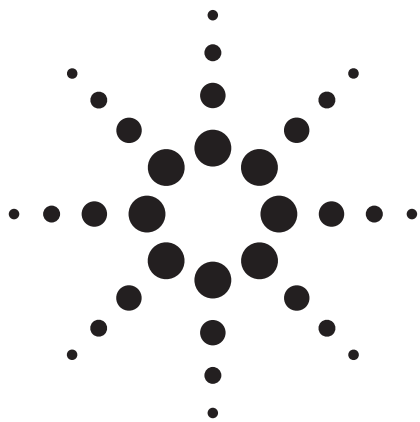
本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2009

中国印刷

2009年2月25日

5990-3578CHCN



# 橡胶制品中 N-亚硝胺类化合物的 GCMSMS 分析

## 应用摘要

### 作者

刘付芳（上海 SGS 通标技术有限公司  
上海宜山路 900 号 200001）  
余翀天（安捷伦科技有限公司）

### 摘要

N-亚硝胺类化合物是一类剧毒易致癌化合物，目前愈来愈受到人们的关注。Freund 于 1937 年首次报道了 2 例在职业接触 N-亚硝基二甲胺 (NDMA，又称二甲基亚硝胺) 中毒案例，病人表现为中毒性肝炎和腹水，其后以 NDMA 给小鼠和小狗染毒也出现肝脏退化性坏死。Barnes 和 Magee (于 1954 年和 1956 年) 揭示了 NDMA 不仅是肝脏的剧毒物质，也是强致癌物，可以引起肝脏肿瘤。

N-亚硝基化合物的前体物(亚硝酸盐、氮氧化物和胺等)广泛存在于食品中，在食品加工过程中易转化成亚硝胺和其他 N-亚硝基化合物。近年来发现经烟熏、油炸、焙烤、腌制或发酵等加工后的食品(鱼类、肉类、蔬菜类、啤酒类)中含有较多的 N-亚硝胺类化合物。

橡胶制品在生产过程会加入促进剂以使其经久耐用，这种制品在硫化过程中可产生各种类型的亚硝胺。这些亚硝胺类物质或以硫化烟气的形式排出，或以固体形式残留在橡胶制品中。在特定的使用环境下，橡胶制品中的 N-亚硝胺被释放出，从而有可能对人体造成巨大的危害。例如针对橡胶奶嘴中的亚硝胺类化合物，欧盟、美国等国家都对其进行了限制。

N-亚硝胺类化合物由于分析基体比较复杂，而且在样品中的含量比较低，一般分析都采用专属性的 GC 检测器进行分析，例如 TEA 或者 NPD 等。GCMSMS 方法作为检测方法在专属性、灵敏度和价格比上都有一定的优势，所以本实验采用 GCMSMS 仪器对橡胶中的 N-亚硝胺进行分析。其灵敏度、重现性和线性等都能满足实际测试的要求。

## 实验

取样品 10 g 放入 250 mL 小烧杯中，加入 100 mL 二氯甲烷。用锡纸封口，于室温下放置过夜 (12 h~18 h)。将样品放入索式装置中并加入内标物质，浸泡液放入平底烧瓶中，用 30 mL 二氯甲烷分两次洗涤样品，洗涤液并入平底烧瓶中。55°C 下索式提取 3 小时，需保证每小时完全回流 8 次。将 100 mL 氢氧化钠溶液和 2 g 氢氧化钡放入蒸馏器中，倒入索式提取后的二氯甲烷。缓慢蒸馏，使二氯甲烷缓慢蒸出，弃去。提高温度蒸馏水，收集 70 mL 后停止。分两次向水中先加入 30 mg 无水碳酸钠，再加入 15 mL 的二氯甲烷，振摇 15 min，静置分层，下层有机相通过无水硫酸钠床层后收集到平底烧瓶中。再加入 10 mL 的二氯甲烷，振摇 30 min，静置分层，下层有机相通过无水硫酸钠床层，合并二氯甲烷。向平

底烧瓶中加入 10 mL 正己烷。将平底烧瓶中溶液在温度为 40°C 以下，真空度为 500 bar 以上，旋转蒸发至 1 mL 左右。用正己烷定容至 2 mL。

### 仪器条件

GCMSMS: Agilent 7890A/7000A

column: Aglient DB-624 0.32 mm × 30 m × 1.80 μm

进样口温度: 250°C

载气流速: 2.1 mL/min, 恒流

进样模式: 不分流进样

进样体积: 1 μL

MRM 参数:

Compound Name	Transition			CE [V]
	Precursor ion [m/z]	Product Ion [m/z]	dwell time	
NDMA	74	44	10	0
NDMA	74	42	10	20
NDEA	102	85	10	0
NDEA	102	44	10	15
NPYR	100	43	10	10
NPYR	100	55	10	5
NMOR	116	86	10	0
NMOR	116	56	10	10
NDPA	70	43	10	5
NDPA	130	113	10	0
NPIP	114	84	10	5
NPIP	114	41	10	10
NDBA	116	99	10	0
NDBA	84	56	10	15
NEPhA	106	77	10	15
NEPhA	106	51	10	30

## 结果与讨论

a) 图 1 是空白样品添加 500 ppb 的图谱, 所有 8 个待测 N-亚硝胺目标化合物在本气相方法条件下达到了基线分离

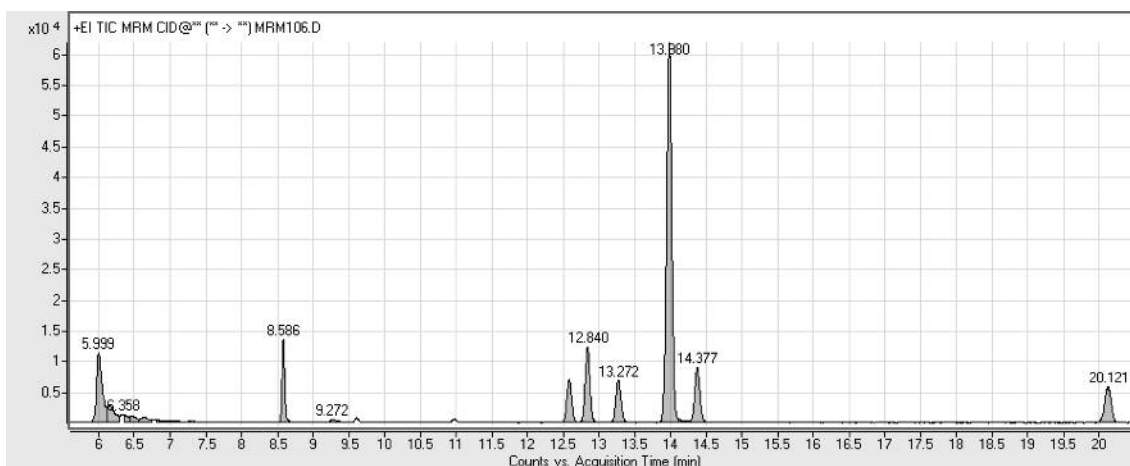


图 1. 500 ppb 空白添加图谱

b) 为了测定本方法的 MDL, 我们平行进样 50 ppb 浓度空白添加样品, 通过计算 3 倍标准偏差 (SD, n=12) 得到 MDL。表 1 中列出的是各待测目标化合物的 MDL。

表 1. N-亚硝胺目标化合物的方法最低检测限 (MDL)

Nitroamines	MDL (ppb)
NDMA	11.38161
NDEA	11.81947
NDPA	10.22701
NMOR	9.726503
NPYR	11.50173
NEPhA	10.67571
NPIP	11.46032
NDBA	13.75231

c) 本方法的线性也做了考察，线性范围从 50 ppb 至 500 ppb，五个校正级分别为 50 ppb、100 ppb、200 ppb、300 ppb 和 500 ppb。所有目标化合物相关系数均大于 0.998。图 2 是 N-甲基亚硝胺的线性方程。

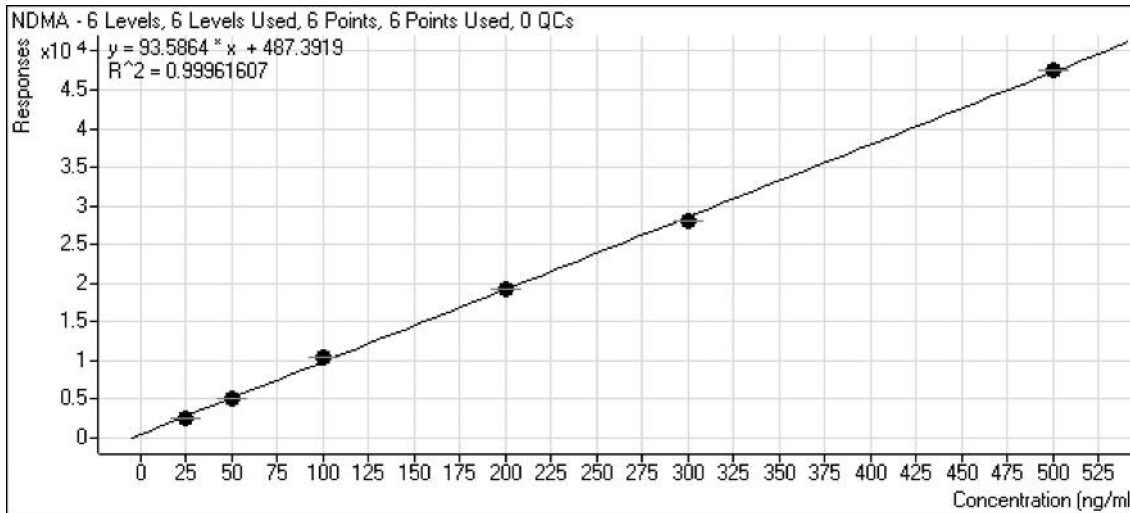


图 2. N-甲基亚硝胺从 50 ppb 至 500 ppb 线性方程

## 参考文献

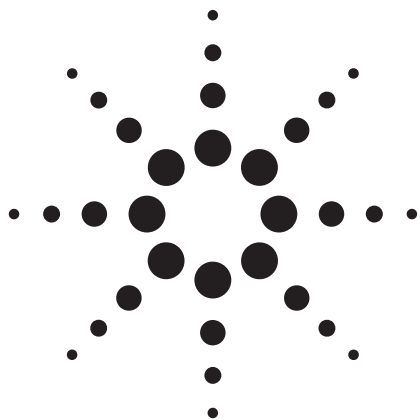
1. Zoe Cai, and Phoebe Shen, "Determination of the N-Nitrosamine Content in Rubber Articles by GC/NPD, GC/MS" SGS publication Document No. SHTC- CHEM- SOP-293-T

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2010  
中国印刷  
2010 年 3 月 12 日



# 气相色谱/串联质谱测定沙河粉中的丙烯酰胺

## 应用摘要

### 作者

吴惠勤, 林晓珊, 马叶芬, 朱志鑫,  
黄晓兰, 黄芳, 邓欣  
(中国广州分析测试中心,  
广东省化学危害应急检测重点实验室,  
广东 广州 510070)

### 摘要

丙烯酰胺是一种水溶性的神经性毒素, 经消化道、呼吸道、皮肤等组织吸收, 对人体有较大危害, 已被 WHO 国际癌症研究中心 (IRAC) 列为可能致癌物质 (II A 类), 已引起各国政府和国际组织的关注。已现发现马铃薯片 (条)、薄脆饼等油炸食品中含有丙烯酰胺<sup>[1]</sup>。

目前丙烯酰胺的测定方法主要有气相色谱<sup>[2]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[3]</sup>、高效液相-串联质谱法<sup>[4]</sup>。本文首次采用气相色谱串联四极质谱法 (GC-MS/MS) 研究食品中有害物质成分, 首次发现非油炸食品沙河粉中也含有丙烯酰胺。本法的选择性强、灵敏度高, 检出下限为 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 适用于食品中痕量丙烯酰胺的检测。



Agilent Technologies

## 实验部分

### 仪器与试剂

Agilent 7000A Triple Quad GC/MS/MS; 丙烯酰胺 (99%, Sigma 公司); 溴化钾、氢溴酸、溴水、硫代硫酸钠均为分析纯。SPE 小柱: C18Box, 3mL tube, 200 mg。

### 样品提取、净化

称取 20 g 沙河粉, 加水 100 mL, 放在搅拌机中搅成浆状, 于 4500 r/min 下离心 20 min, 取 25 mL 上清液过 C18 SPE 小柱, C18 SPE 小柱先用甲醇和水各 3 mL 活化 (弃去), 上样, 收集流出液, 然后再用 3 mL 水淋洗, 合并流出液和淋洗液, 待衍生化。

### 样品衍生化

丙烯酰胺含有双键, 易引起聚合反应, 且极性较大, 挥发性差, 加溴水加成后可增加稳定性, 提高测定准确度。

衍生: 将流出液和淋洗液置于 50 mL 具塞试管中, 加入 7.5 g 溴化钾, 摇匀, 加氢溴酸 0.4 mL, 调节 pH=1~2, 加入 8 mL 溴水, 盖上盖子, 放在 0°C 冰箱中, 避光反应 15 h。从冰箱中取出样品, 逐滴滴加 1 mol/L 硫代硫酸钠溶液, 摇动使未反应的溴水完全褪色。

萃取: 将褪色后的样品转移到 250 mL 分液漏斗中, 用乙酸乙酯萃取 2 次, 每次 15 mL, 合并萃取液, 加 5 g 无水硫酸钠干燥, 浓缩后定容至 1.0 mL, 上机分析。

### 色谱与质谱条件

色谱柱: J&W122-5512 (30 m × 0.25 mm × 0.25 m) 弹性石英毛细管柱; 进样口温度 250°C, 柱温 100°C, 12°C/min 升至 280°C; 恒流 0.8 mL/min, 分流比 10:1, 载气 He。进样量 1.0 L。

EI 离子源, 离子源温度 230°C, 电子能量 70 eV; 传输线温度 280°C; 采用多反应监测模式 (MRM), 检测离子对  $m/z$  152>135 和  $m/z$  152>107, 碰撞能量分别为 15 V 和 20 V。

## 结果与讨论

### 丙烯酰胺的 GC-MS/MS

丙烯酰胺标样的衍生化产物的 GC-MS/MS MRM 图见图 1。配制系列浓度的丙烯酰胺标准溶液, 按上述方法衍生后, 进行 HPLC-MS/MS 分析。以峰面积 (A) 和质量浓度 ( $\rho$ , mg/L) 做工作曲线, 线性方程为  $A = -14937 + 279314\rho$ , 相关系数为 0.996 8, 在 0.01~1.00 mg/L 浓度范围内线性关系良好。以  $S/N=3$  确定丙烯酰胺的检出限为 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法的回收率达 98%。

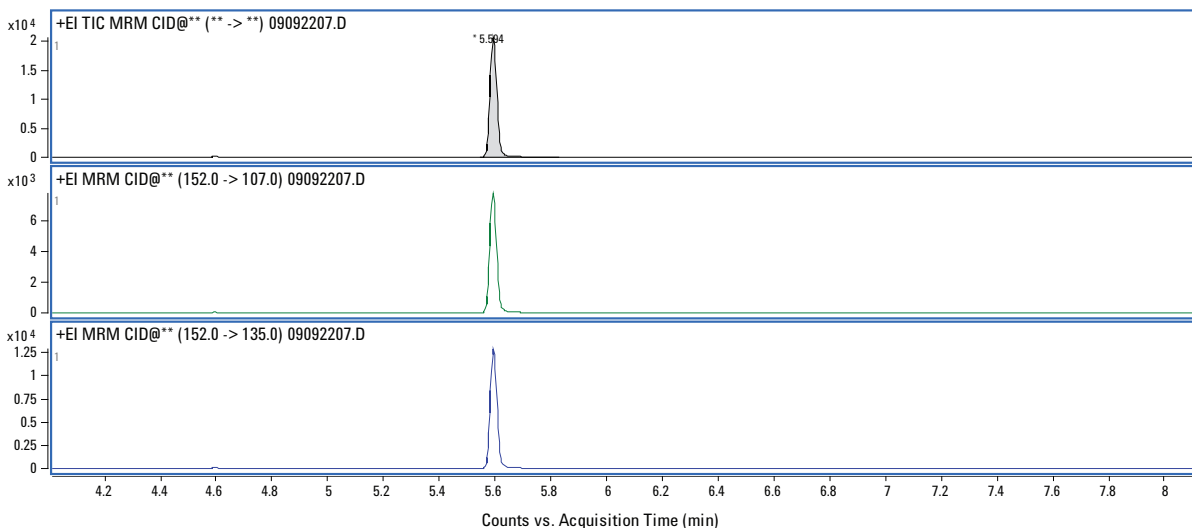


图 1. 丙烯酰胺衍生化产物的 GC-MS/MS MRM 图

## 实际样品测定

从沙河粉中检出丙烯酰胺，不同品种沙河粉丙烯酰胺测定结果见表 1。从结果可见，不同厂家的沙河粉中均含有丙烯酰胺。本文首次从非油炸食品中发现含丙烯酰胺。

表 1. 不同品牌沙河粉中的丙烯酰胺测定结果

样品编号	丙烯酰胺 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	0.5
2	0.3
3	0.8
4	0.1
5	0.2

## 沙河粉中丙烯酰胺来源的探讨

油炸食品中含有的丙烯酰胺主要来源于食品原料中的天冬酰胺，通过美拉德反应在高温 ( $>121^{\circ}\text{C}$ ) 生成丙烯酰胺。但沙河粉生产过程温度未经高温处理，为何存在丙烯酰胺？我们经初步研究，表明来源于生产过程使用的为增加沙河粉韧性的食品改良剂所带入。

沙河粉中存在丙烯酰胺应引起政府有关部门的重视，食品添加剂的滥用，将对人体健康产生危害。

## 参考文献

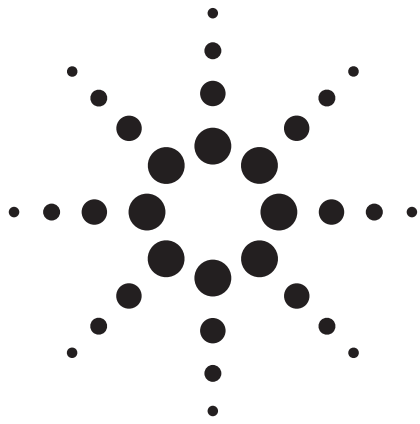
1. 张志清, 蒲彪. 食品中丙烯酰胺检测研究进展[J]. 中国公共卫生, 2007,24(1): 114-116.
2. 董丽华, 董玉莲, 吴建安, 彭明涛. 溴化衍生-液液萃取-气相色谱法检测水中的丙烯酰胺[J]. 分析仪器, 2008,4:31-34.
3. 食品中丙烯酰胺的测定 (GB/T 5009.204-2005)
4. 梁峰, 李平. Agilent6410 三重串联四极杆质谱检测中国食品中的丙烯酰胺 [J]. 分析测试学报 2007,26:248-249.

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2010  
中国印刷  
2010年3月12日



# 利用气相色谱三重四级杆质谱筛查蔬菜中的农药残留

## 作者

林晓燕  
中国水稻研究所  
农业部稻米及制品质量监督检验测试中心  
栾伟  
安捷伦科技（中国）有限公司

## 摘要

气相色谱三重四级杆质谱作为新一代的气质联用仪器，为农药残留监测提供了更有效的工具。采用多反应离子监测 (Multiple Reaction Monitoring, MRM)，气相色谱三重四级杆质谱能够检测复杂基体中超痕量的农药残留。

本文利用安捷伦气相色谱三重四级杆质谱系统初步建立了蔬菜中常见农药残留筛查方法，并利用该方法对紫苏叶中的农药残留进行了初步的筛查。



Agilent Technologies

## 实验

样品前处理参照 NY/T 761-2008 “蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定” 中的前处理方法进行。

## 仪器参数

### GC

Inlet  
Injection Volume: 1  $\mu$ L  
Inlet Temp: 250  $^{\circ}$ C  
Pressure: 19.7 psi  
Mode: Pulsed Splitless  
Injection Pulse Pressure: 60 psi until 0.9 min  
Mode: Pulsed Splitless  
Purge Flow to Split Vent: 50 mL/min at 1 min  
Gas Saver: On

### Oven

Oven Equilibration Time: 1 min  
Oven Program: 70  $^{\circ}$ C for 2 min, then 25  $^{\circ}$ C/min to 150  $^{\circ}$ C for 0 min, then 3  $^{\circ}$ C/min to 200  $^{\circ}$ C for 0 min, then 8  $^{\circ}$ C/min to 280  $^{\circ}$ C for 10 min

Run Time: 41.867 min

### QQQ Aux EPC

He Quench Gas: 2.25 mL/min

N2 Collision Gas: 1.50 mL/min

Thermal Aux 2: 280  $^{\circ}$ C

### Column

HP-5MS: 30 m x 250  $\mu$ m x 0.25  $\mu$ m

### MS

Mode: MRM

EMV: Autotune + 20V

### MRM 表

农药英文名称	农药中文名称	保留时间	定量离子	定性离子 1	定性离子 2
diphenylamine	二苯胺	10.501	169	66 (30)	77 (38)
$\alpha$ -BHC	$\alpha$ -六六六	12.080	181	145 (15)	109 (30)
$\beta$ -BHC	$\beta$ -六六六	13.204	181	145 (15)	109 (30)
$\gamma$ -BHC	$\gamma$ -六六六	13.457	181	145 (15)	109 (30)
quintozene	五氯硝基苯	13.686	237	119 (30)	143 (30)
$\delta$ -BHC	$\delta$ -六六六	14.553	181	145 (15)	109 (30)
chlorothalonil	百菌清	14.798	266	133 (40)	231 (20)
parathion-methyl	甲基对硫磷	16.593	263	109 (15)	79 (30)
chlorpyrifos-methyl	甲基毒死蜱	16.602	286	93 (25)	271 (15)
vinclozolin	乙炔菌核利	16.635	212	145 (30)	109 (40)
Heptachlor	七氯	16.793	272	237 (25)	117 (40)
fenitrothion	杀螟硫磷	18.074	277	109 (20)	260 (5)
aldrin	艾氏剂	18.526	263	193 (40)	191 (35)
dichlorobenzophenone	dicofol 降解产物	19.207	139.5	111 (15)	75.8 (35)
pendimethalin	二甲戊乐灵	21.003	252	162 (15)	208 (5)
triadimenol	三唑醇	21.671	168	70 (6)	112 (5)
procymidone	腐霉利	21.967	283	96 (10)	67 (34)
dieldrin	狄氏剂	23.879	263	193 (35)	228 (20)
p,p'-DDE	p,p'-滴滴伊	24.035	246	176 (35)	175 (40)
endrin	异狄氏剂	24.770	263	193 (35)	191 (35)
kresoxim-methyl	醚菌酯	24.904	116	89 (15)	63 (36)
chlorfenapyr	溴虫腈	25.283	137	102 (16)	75 (24)
p,p'-DDD	p,p'-滴滴滴	25.698	235	165 (25)	199 (15)
o,p'-DDT	o,p'-滴滴涕	25.788	235	165 (30)	199 (15)

p,p'-DDT	p,p'-滴滴涕	26.997	235	165 (25)	199 (20)
iprodione	异菌脲	28.413	187	124 (25)	159 (15)
dicofol	三氯杀螨醇	28.817	251.5	111 (35)	139 (10)
bifenthrin	联苯菊酯	28.849	181	165 (25)	166 (15)
fenpropathrin	甲氧菊酯	28.999	181	152 (30)	127 (35)
(lambda) cyhalothrin	氯氟氰菊酯	30.379	181	152 (30)	127 (35)
permethrin 1	氯菊酯 1	31.378	183	153 (15)	168 (15)
permethrin 2	氯菊酯 2	31.557	183	165 (10)	155 (10)
cyfluthrin 1	氟氯氰菊酯 1	32.237	163	91 (15)	127 (5)
cyfluthrin 2	氟氯氰菊酯 2	32.373	163	91 (15)	127 (5)
cyfluthrin 3	氟氯氰菊酯 3	32.492	163	91 (15)	127 (5)
cyfluthrin 4	氟氯氰菊酯 4	32.548	163	91 (15)	127 (5)
cypermethrin 1	氯氰菊酯 1	32.699	181	152 (25)	127 (35)
cypermethrin 2	氯氰菊酯 2	32.855	181	152 (30)	127 (35)
cypermethrin 3	氯氰菊酯 3	32.977	181	152 (25)	127 (30)
cypermethrin 4	氯氰菊酯 4	33.037	181	152 (25)	127 (30)
fenvalerate 1	氰戊菊酯 1	34.280	167	125 (15)	89 (40)
fenvalerate 2	氰戊菊酯 2	34.687	167	125 (10)	89 (35)
deltamethrin	溴氰菊酯	35.850	253	93 (20)	77 (40)

\* 括号中的数值为优化的碰撞能量。

## 结果与讨论

图 1 为 34 种农药的 MRM 总离子流色谱图，未添加基质。图 2 为芹菜基质添加农药后的 MRM 总离子流色谱图。

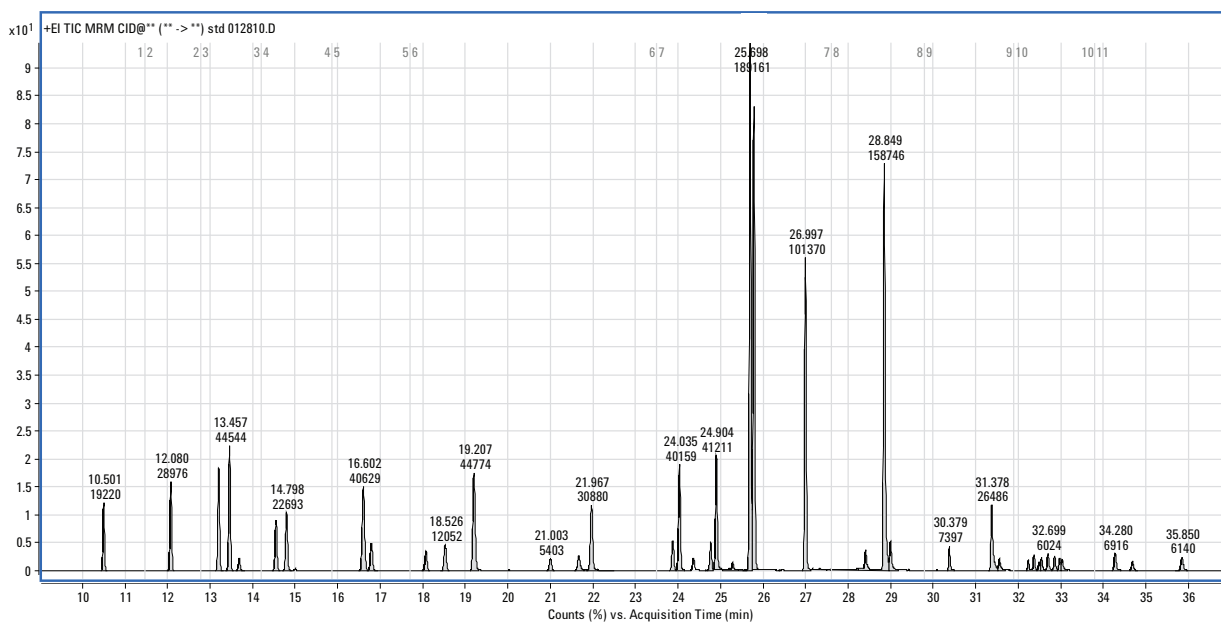


图 1. MRM TIC 图

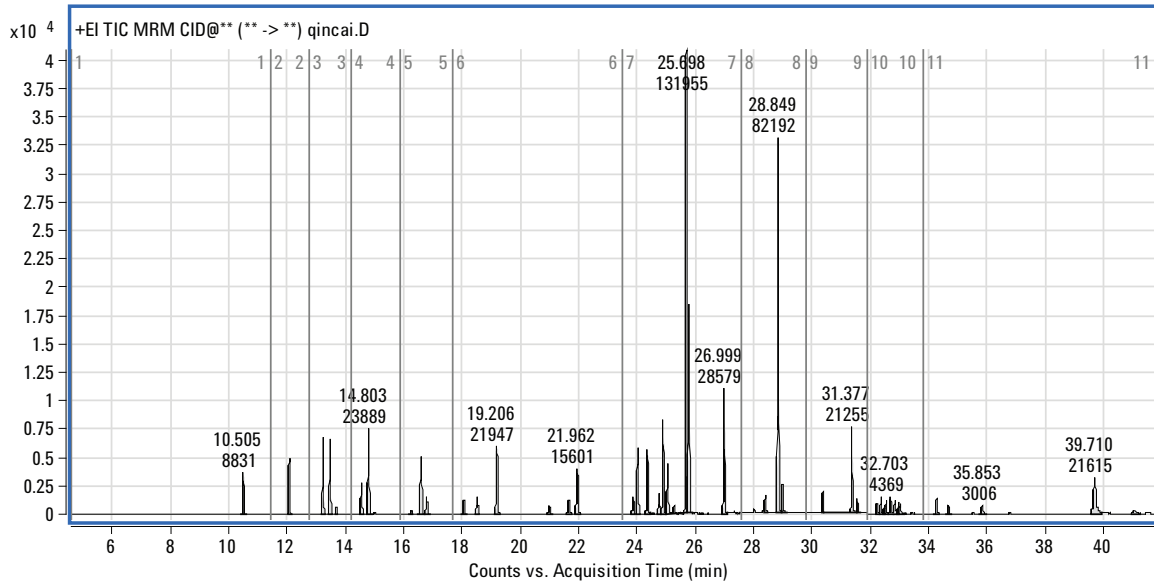


图 2. 芹菜基质加标的 MRM TIC 图

图 3 是香菜基质空白、基质加标和溶剂加标的对比。

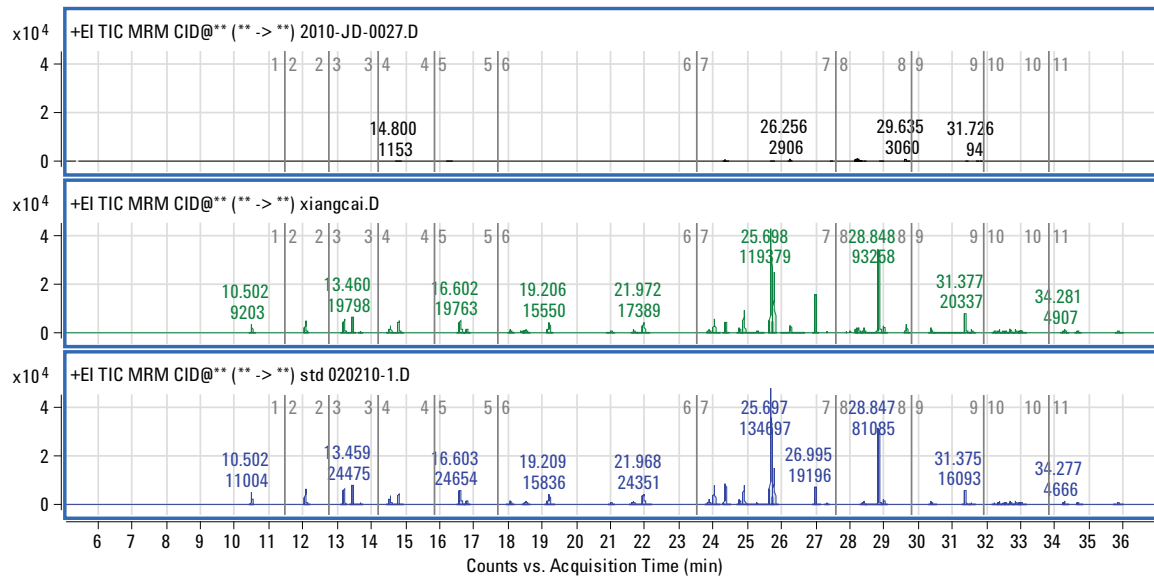


图 3. 从上到下依次为香菜基质空白、基质加标和溶剂加标的 MRM TIC 图

在实验过程中我们通过所建立的 MRM 方法进行了紫苏叶中农药残留的筛查, 在 TIC 图 4 中我们找到了醚菌酯, 根据图 5 中的峰面积, 醚菌酯定量的结果为 5.48 ppm, 而图 6 中定性离子的峰在两

条虚线之间, 表明其定量离子和定性离子的比率符合规定。因此可以判定该紫苏叶样品中存在农残醚菌酯。

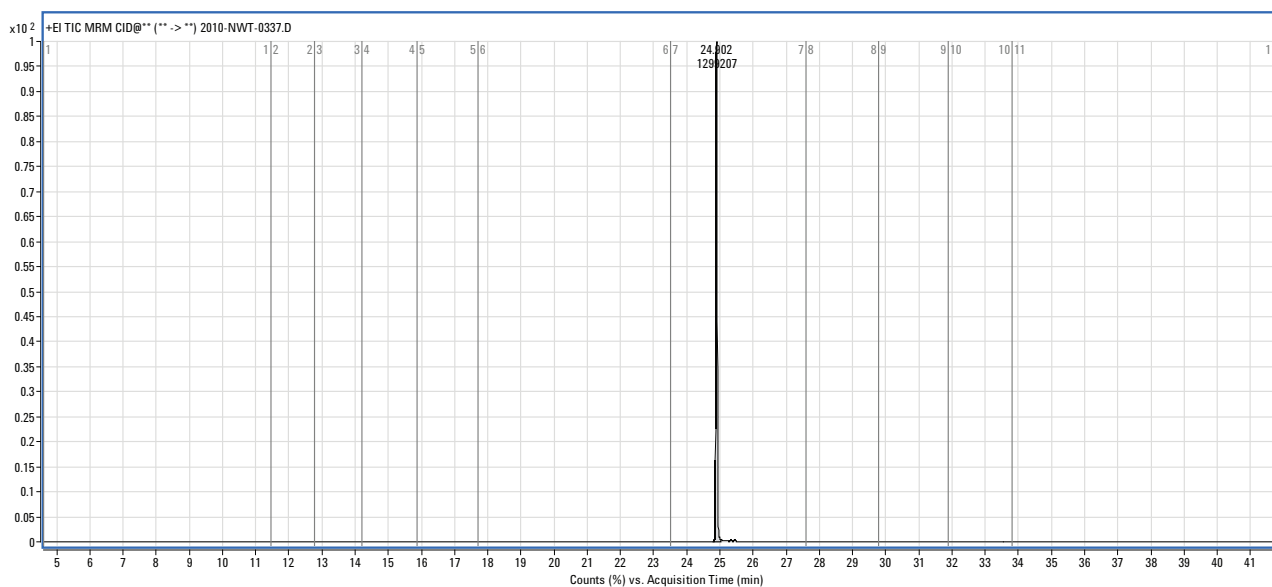


图 4. 紫苏叶中农药的筛查

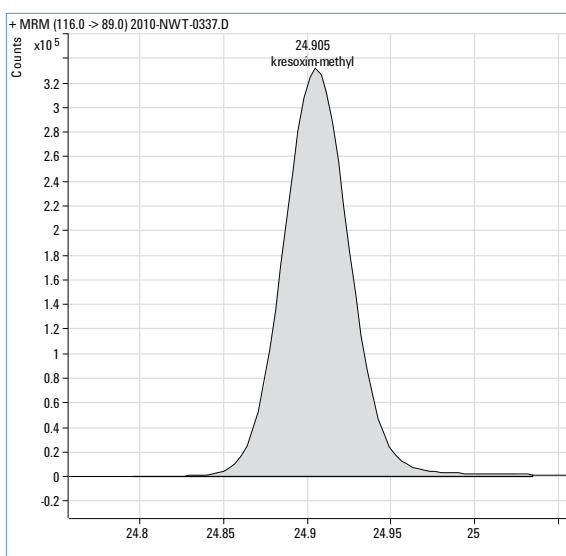


图 5. 峰面积

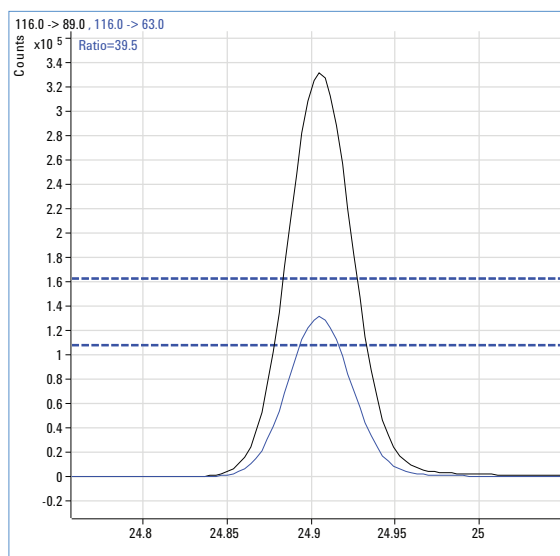


图 6. 定性离子和定量离子的比率

## 参考文献

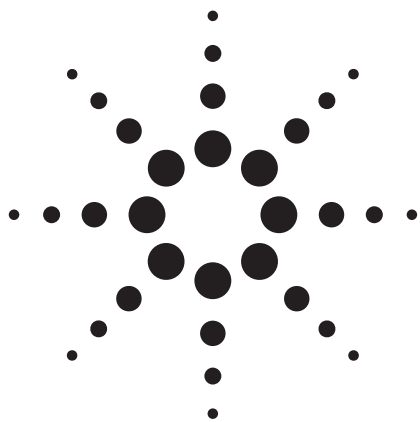
1. Wei Luan, Melissa Churley, and Mike Szelewski, "Low Part-per-Billion Level Pesticides Screening in Traditional Chinese Medicine Using the Agilent 7000A GC/MS/MS," Agilent Technologies publication 5990-3568EN
2. Philip L. Wylie and Chin-Kai Meng, "A Method for the Trace Analysis of 175 Pesticides Using the Agilent Triple Quadrupole GC/MS/MS," Agilent Technologies publication 5990-3578EN

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2010  
中国印刷  
2010年3月12日



# 采用三重串联四极杆 GC/MS PCI 模式 高灵敏度检测葡萄酒中的 2-甲氧基-3-异 丁基吡嗪 (MIBP 或 IBMP)

## 应用摘要

食品与香料

## 作者

Stephan Baumann  
Agilent Technologies, Inc.  
5301 Stevens Creek Blvd  
Santa Clara CA 95051  
USA

## 摘要

使用配置压力控制三通装置的 Agilent 7890A/7000 系列三重串联四极杆 GC/MS 以 PCI 模式开发了一种检测和定量葡萄酒中浓度低至 2 ppt 的 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪的方法。

## 前言

众多品种的葡萄酒都含有 3-烷基-2-甲氧基吡嗪，这是一类阈值极低的芳香物质。它们在 Sauvignon Blanc、Sémillon 和 Cabernet Sauvignon 葡萄酒中的浓度较高，为之带来特有的芳香味。这类化合物家族中最重要的成员之一为 2-甲氧基-3-异丁基吡嗪（称为 MIBP 或 IBMP）。据报道，MIBP 存在于青椒中，并且可以让葡萄酒带有青椒的特殊植物香味。MIBP 的嗅觉阈值在白葡萄酒中最低，达到 1 ng/L，并且 MIBP 的最佳浓度范围也非常低，为 8–15 ng/L。高于 30 ng/L 的浓度会产生令人不快的香味。

对于某些种属的瓢虫，MIBP 还是一种信息素；葡萄压榨汁中若存在这些昆虫，酿出的葡萄酒 MIBP 含量高、味道不佳。葡萄酒中 MIBP 的检测通过顶空固相微萃取 (HS-SPME) GC/MS 分析来完成，最近有报道称，使用 EI 离子源的 HS-SPME GC/MS/MS 方法在葡萄酒分析中可达到 8.6 ng/L 的检测限 (LOD) 和 33 ng/L 的定量限 (LOQ)[1]。本应用摘要将介绍一种能显著提高检测灵敏度的使用 Agilent 7000 系列三重串联四极杆 GC/MS 的方法。该方法利用正化学电离 (PCI) 和 GC 反吹技术，可在不改变样品萃取方法的情况下实现低至 2 ng/L (2 ppt) 的检测限。



Agilent Technologies

## 实验

### 标准品和试剂

表 1 列出了所用的标准品和试剂。在 10% 的乙醇中制备 MIBP 及同位素标记的 MIBP 的储备液（浓度为 10,000 µg/ml），于 4 °C 下避光存放，并根据需要进行稀释以获得校准标样。

表 1. 标准品和试剂

标准品	3-异丁基-2-甲氧基吡嗪	纯度 99%
试剂	无水乙醇	200 proof
	水	5 ppb TOC
	氯化钠	纯度 99.5 %
	酒石酸	纯度 99%

### 仪器

本实验在配置分流/不分流毛细管进样口的 Agilent 7890A 气相色谱仪 (GC) 和带有三轴检测器的 Agilent 7000 系列三重串联四极杆 GC/MS 上进行。分流/不分流进样口配有长寿命隔垫（部件号 5183-4761）和去活的、不分流单锥形进样衬管（部件号 5181-3316）。HS-SPME 进样通过 SPME Holder (Supelco, 57330-U) 来完成。仪器条件列于表 2。

表 2. 气相色谱仪和质谱仪条件

#### 气相色谱仪运行条件

分析柱	两根 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm Agilent J&W HP-5 ms UI 色谱柱（部件号 190915-433UI）
进样口温度	250 °C
进样口压力	9.5 psi
载气	氮气，恒流模式，1.2 mL/min
不分流	吹扫，50 mL/min，2 min
柱箱升温程序	45 °C（保持 2.25 min），以 8 °C/min 升至 130 °C
柱流速	39.8 cm/s
进样	SPME，2 min，250 °C
传输线温度	250 °C

#### GC后运行条件

反吹装置	由压力控制模块（部件号 G3476-60501）控制的带吹扫的 Ultimate Union（部件号 G3186-60580）
反吹条件	-1.2 mL/min，200 °C，2 min

#### 质谱仪条件

调谐	PCI 自动调谐
Delta EMV	800 V
采集参数	PCI，选择反应监测
试剂气流	20 % 甲烷
碰撞气流速	氮气 1.5 mL/min，氦气 2.35 mL/min
溶剂延迟	3.75 min
MS 温度	离子源 300 °C，四极杆 150 °C

使用 1 m Agilent J&W HP-5 ms 超高惰性 (UI) 色谱柱作为保护柱，并采用反吹装置，以便于维护进样口和色谱柱。通过超低死体积 Ultimate Union 将保护柱连接到第一分析柱。用配有带吹扫的 Ultimate Union 的压力控制三通器连接两根 15 m Agilent J&W HP-5ms UI 分析柱 [2-4]。保护柱可防止分析柱受到吸附在 SPME 纤维上的污染物污染，并在维护进样口时杜绝分析柱氧化风险。

### 样品制备

所有样品均在 20 mL 的顶空样品瓶中进行制备。校准样品使用 MIBP 储备液和模拟葡萄酒（酒石酸溶于 12 % v/v 的乙醇中制成 0.5 % w/v 的溶液）进行制备。加标样品用的是 Sauvignon Blanc 和 Cabernet Sauvignon 葡萄酒。校准样品和加标样品的浓度为：0、5、20 和 100 ng/L (MIBP)，以及 80 ng/L（同位素标记的 MIBP）。加入两克氯化钠以增加萃取效率。使用经预处理的 50/30 µm DVB/Carboxen/PDMS StableFlex SPME 纤维 (Supelco 部件号 57329-U) 进行 HS-SPME。样品在室温下进行 30 min 的静态 HP-SPME 萃取，然后在 250 °C 的 GC 进样口中将纤维脱附 2 min。

### 分析参数

用于分析 MIBP 和内标的参数列于表 3。

表 3. 分析参数

化合物	保留时间 (min)	三重串联四极杆 GC/MS		
		SRM	驻留时间 (ms)	碰撞能量 (eV)
MIBP	11.5	167→94	60	35
		195→124	60	30
		195→106	60	35
同位素标记的 MIBP (内标)	11.5	170→127	20	30
		170→128	20	30
		170→100	20	30

## 结果

### PCI 提高了灵敏度

在三重串联四极杆 GC/MS 系统上建立的 PCI 方法可对复杂物质中超低含量的 MIBP 进行检测并将干扰降至最低 (图 1)。根据用模拟葡萄酒中的 MIBP 建立的校准曲线 (图 2), 测得供试 Cabernet Sauvignon 中 MIBP 的含量为 2 ppt (图 3)。在供试 Sauvignon Blanc (图 4a) 或模拟葡萄酒空白样 (图 4b) 中未检出 MIBP。高灵敏度检测在很大程度上得益于正化学电离 (PCI) 的选择性。

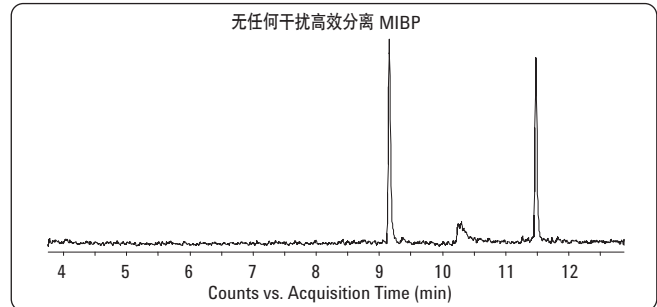


图 1. 通过 SRM 分析得到的重构总离子流色谱图 (RTICC), 显示了加标 5 ng/L MIBP 的 Cabernet Sauvignon 葡萄酒中 MIBP 的分离。同位素标记的内标和 MIBP 标准品均在 11.5 min 时洗出, 它们与 9.2 和 10.4 min 时的干扰峰都分离良好。

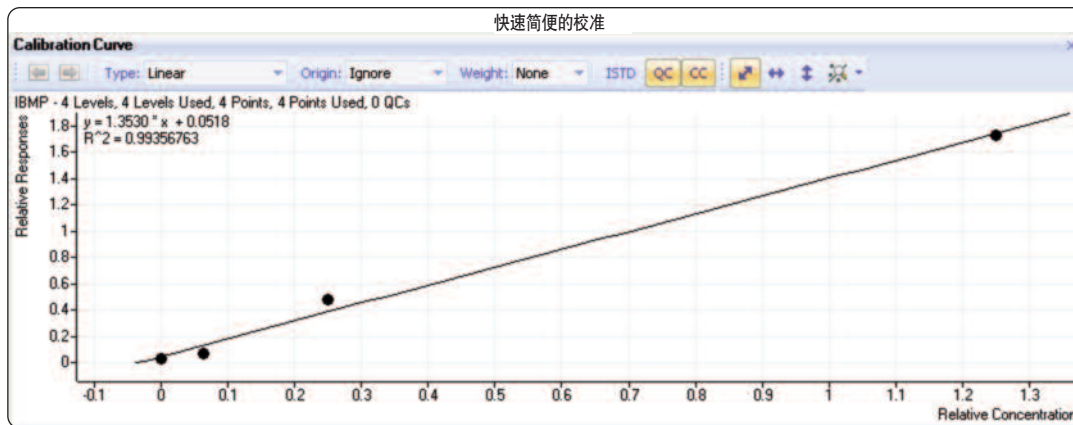


图 2. MIBP 定量校准曲线。使用分别含 0、5、20 和 100 ng/L MIBP 的模拟葡萄酒样品来建立曲线。

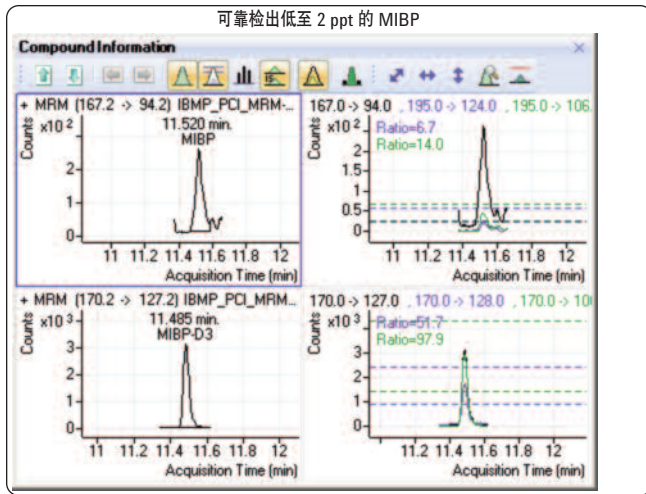
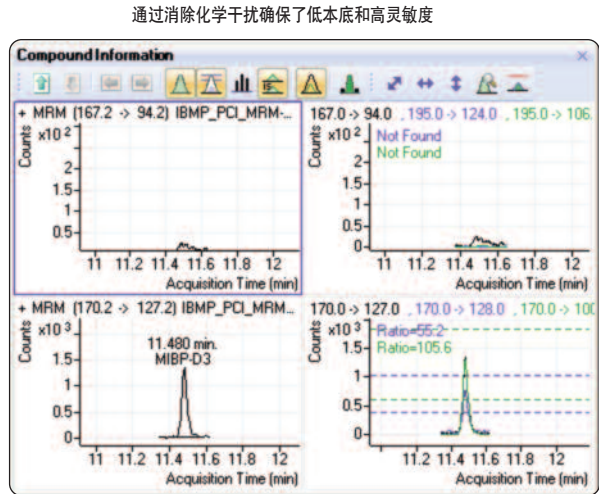
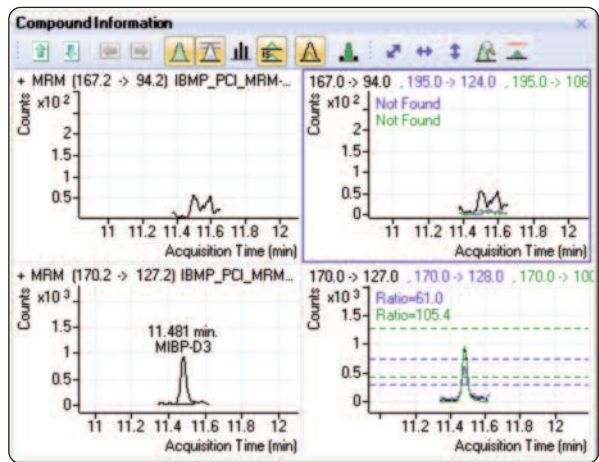


图 3. 检测 Cabernet Sauvignon 葡萄酒中 2 ng/L (2 ppt) 的天然 (未加标) MIBP, 使用图 2 的校准曲线进行定量。上面的曲线示出 MIBP 的定量 transition (左) 和两个定性 (右) transition, 其中无明显的干扰。定性 transition 曲线还示出了不确定的谱带, 以及两个定性 transition 与定量 transition 的比率。下面的曲线示出了内标 (同位素标记的 MIBP) 的定量和定性 transition。



a.



b.

图 4. Sauvignon Blanc 葡萄酒 (a) 以及不含 MIBP 的模拟葡萄酒 (b) 的分析。上面的曲线示出了 MIBP 的定量 transition (左) 和两个定性 (右) transition, 其中无明显的干扰。两个样品中均未检测到可测水平的 MIBP。下面的曲线示出内标 (同位素标记的 MIBP) 的定量和定性 transition。定性 transition 曲线还示出了不确定的谱带, 以及两个定性 transition 与定量 transition 的比率。

## 结论

在新型 Agilent 7000 三重串联四极杆 GC/MS 上结合反吹装置使用 PCI 模式最大限度地减小了干扰，能检测出葡萄酒中低至 2 ppt 的 MIBP。

## 参考文献

1. R. Godelman, S. Limmert, T. Kuballa, "Implementation of headspace solid-phase-micro-extraction-GC-MS/MS methodology for determination of 3-alkyl-2-methoxypyrazines in wine", *Eur Food Res Technol* 227, 449-461 (2008).
2. H. Prest, C. Foucault and Y. Aubut, *Capillary Flow Technology for GC/MS: Efficacy of the Simple Tee Configuration for Robust Analysis Using Rapid Backflushing for Matrix Elimination*, Agilent Technologies Publication 5989-9359EN.
3. H. Prest, *Capillary Flow Technology for GC/MS: A Simple Tee Configuration for Analysis at Trace Concentrations with Rapid Backflushing for Matrix Elimination*, Agilent Technologies Publication 5989-8664EN.
4. H. Prest, *The Pressure Controlled Tee (PCT): Configurations, Installation and Use*, Agilent Technical Document G1472-90001.

## 如需更多信息

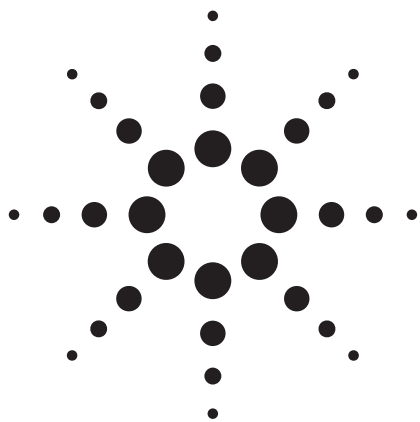
有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的 Web 站点 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2009  
中国印制  
2009年11月12日  
5990-4935CHCN



# 采用安捷伦 7000 系列三重串联四极杆串联质谱 GC/MS/MS 系统分析豆奶中八种植物雌激素

## 应用摘要

食品

### 作者

Imma Ferrer and E. Michael Thurman  
Center for Environmental Mass  
Spectrometry,  
University of Colorado, Boulder, CO

Melissa Churley, Harry Prest and  
Phil Stremple  
Agilent Technologies, Inc  
Santa Clara, CA

Phil Wylie and Jerry Zweigenbaum  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808  
USA

### 摘要

本文应用安捷伦 7000 系列气相色谱串联质谱 (GC/MS/MS) 建立了豆奶中八种植物雌激素 (包括鹰嘴豆芽素 A (biochanin A), 香豆雌酚 (coumestrol), 大豆黄酮 (daidzein), 雌马酚 (equol), 芒柄花素 (formononetin), 染料木黄酮 (genistein), 大豆黄素 (glycitein) 和樱黄素 (prunetin)) 的分析方法。用乙酸乙酯液液萃取法提取豆奶中植物雌激素, 用三甲基氯硅烷 (TMCS) 和 N, O-双 (三甲硅基) 三氟乙酰胺 (BSTFA) 将分析物衍生成相应的醚, 通过在不同裂解电压下形成的子离子和母离子推断各植物雌激素的裂解模式, 得到各分析物相应的质谱图。由质谱裂解结果可知, 各植物雌激素典型的裂解模式是失去甲基和羰基。每种分析物选择两个特征碎片离子进行鉴定、确认和定量分析。本方法适用于豆奶中植物雌激素的鉴定、确认和定量分析, 且校准曲线的范围可达三个数量级。



Agilent Technologies

## 引言

植物雌激素是天然存在于多种植物中的一组非类固醇多酚化合物，它通过与雌激素受体结合诱导生物学反应。通常它们在豆科植物中的含量很高，例如大豆，三叶草，紫花苜蓿，黄豆和豌豆 [1]。类黄酮化合物（由 2-苯基-1, 4-苯并吡喃酮衍生而来的水溶性植物色素）对人类的有益影响曾有报道 [2]，而且它们有清除自由基的作用。然而，伴随着废水中的合成激素和人类雌激素的排放，植物雌激素也被认为是潜在的鱼类内分泌干扰物 [3]。此外，在经常进食（每周进食两次以上）大豆食品的北美男性中发现植物雌激素，尤其是大豆黄酮，染料木黄酮和大豆黄素会导致精子数量减低 [4]。因为植物雌激素的排放不仅来源于植物也来源于人类和牲畜的食物摄取，因此评估食品中植物雌激素的来源以及地表水和废水中植物雌激素浓度十分必要。我们小组在前期的研究中发现大豆加工厂的废水会引起地表水中含有一定浓度的大豆黄酮和染料木黄酮 [5]。

目前，已有几种定性和定量分析类黄酮化合物的方法，包括气相色谱法和液相色谱法 [6, 7]。在豆奶这种复杂基质中，由于基质干扰作用，具有选择性的离子阱或串联质谱法（液相色谱串联二级质谱或气相色谱串联二级质谱）成为了确认这些待测物的主要分析方法。总体来说气相色谱的相关检测方法对植物雌激素有很高的分离能力和低检测限，但是需要通过衍生化使其变为三甲基硅醚衍生物以增强其挥发性和改善热稳定性。二级质谱联用技术 (MS/MS) 通过监测二个或三个特征碎片离子能够充分表征硅烷化植物雌激素，因此它比单一离子监测技术选择性高。

本文使用 Agilent 7000 气相色谱三重串联四级杆质谱联用设备对豆奶中的八种植物雌激素进行鉴定和确认 (表 1)。通过每种分析物的特征碎片离子对各植物雌激素进行鉴定。

## 实验部分

### 样品制备与衍生化步骤

鹰嘴豆芽素 A (biochanin A)，香豆雌酚 (coumestrol)，大豆黄酮 (daidzein)，雌马酚 (equol)，芒柄花素 (formononetin)，染料木黄酮 (genistein)，大豆黄素 (glycitein) 和樱黄素 (prunetin) 购于 Sigma Aldrich 公司 (圣路易斯，密苏里州，美国)。衍生化试剂

N, O-双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA)，三甲基氯硅烷 (TMCS) 购于 Sigma Aldrich 公司 (圣路易斯，密苏里州，美国)。取 500  $\mu$ L 的 TMCS 加入到 5 mL 的 BSTFA 中得到 10 % 的 TMCS 衍生化试剂。同样的方法将 2 mL 吡啶加入到 8 mL BSTFA 中得到 BSTFA 吡啶 (4:1; v:v) 溶液，在进入气相色谱之前把它添加到干提取物中。甲醇和乙酸乙酯购于 Burdick and Jackson 公司 (马斯基根，密歇根州，美国)。所有的分析材料和试剂均为分析纯。各种植物雌激素标样均由甲醇配制成浓度为 500 mg/L 的溶液。将这些溶液稀释成工作液用于衍生化反应和 GC/MS/MS 分析。所有标准溶液均储存在  $-20^{\circ}\text{C}$  冰箱中，使用前在室温平衡至少 2 小时。

用双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA) 和三甲基氯硅烷 (TMCS) 将分析物衍生成三甲基硅醚。首先在硅烷化的 5 mL 反应瓶用氮气将校准物质吹干。然后加入 200  $\mu$ L 10% TMCS/BSTFA 衍生化试剂，涡旋 15 s。反应瓶放在加热器中  $60^{\circ}\text{C}$  保持 1 小时。将小瓶取出放置 15 min 冷却，然后用氮气将试剂吹干。最后将干的残留物溶于 200  $\mu$ L 用于进样的 4:1 BSTFA 吡啶溶液，涡旋振荡 30 秒。用干净的玻璃吸管将衍生化的提取物转移到自动进样瓶中，使用气相色谱/质谱/质谱 (GC/MS/MS) 分析。

使用乙酸乙酯作为提取溶剂建立了一个简单快速的从豆奶中提取植物雌激素方法。豆奶样品 (1 mL) 使用 5 mL 乙酸乙酯液-液萃取，氮气吹干后加入 TMCS 和 BSTFA/吡啶，在  $60^{\circ}\text{C}$  衍生化 1 小时。

### GC/MS/MS 仪器条件

植物雌激素的气质法鉴定使用 Agilent 7890 气相色谱 / Agilent 7000 三重串联四极杆质谱 (Agilent, 圣克拉拉, 加利福尼亚州, 美国)。色谱分离使用安捷伦 J&W HP-5 色谱柱 (5 % 苯基, 95 % 聚甲基硅氧烷), 30 m  $\times$  0.25 mm 内径熔融石英毛细管柱 (安捷伦, 圣克拉拉, 加利福尼亚州, 美国) 内部膜厚度为 0.25  $\mu\text{m}$ 。载气为氦气, 恒定流速为 1.2 mL/min 由电子压力控制系统调节。进样口温度为  $280^{\circ}\text{C}$ , 不分流进样。程序升温为  $100^{\circ}\text{C}$  (保持 1 min)  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $240^{\circ}\text{C}$  (保持 1 min)  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至  $300^{\circ}\text{C}$  (保持 4 min)。质谱条件如下: 正离子监测模式 (EI+), 使用自动增益控制 (AGC), 裂解电压为  $-70$  eV。离子源温度为  $300^{\circ}\text{C}$ 。增益电压为 30。每个 MRM transition 的驻留时间为 50 msec。进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。仪器控制和数据分析软件为 MassHunter。

## 结果与讨论

### GC/MS/MS 条件的优化

最初的试验包括两部分内容，首先是确定每种植物雌激素母离子的最大响应值，除鹰嘴豆芽素 A，染料木黄酮和樱黄素三种物质的母离子为  $[M^{+}-CH_3\cdot]$  以外，其它几种分析物的母离子均为其分子离子峰（见表1）。其次，选择合适的裂解电压以得到每种化合物的定性和定量离子 transition，裂解电压范围在 10-40 V，优化后的 MRM（多反应监测模式）transitions 如表 2 所示。

表 1. 八种植物雌激素 BSTFA 衍生物的分子式选择离子和化学结构式

名称	分子式	选择离子M+或M+•	化学结构
鹰嘴豆芽素 A	$C_{22}H_{28}O_5Si_2^{+}$ $m/z$ 428	413	
香豆雌酚	$C_{21}H_{24}O_5Si_2^{+}$ $m/z$ 412	412	
大豆黄酮	$C_{21}H_{26}O_4Si_2^{+}$ $m/z$ 398	398	
雌马酚	$C_{21}H_{30}O_3Si_2^{+}$ $m/z$ 386	386	
芒柄花素	$C_{19}H_{20}O_4Si^{+}$ $m/z$ 340	340	

表 2 列举了所有分析物的母离子和主要碎片离子，在有些情况下，碎片离子会发生三甲基硅烷 (TMS) 基团丢失，比如染料木黄酮和樱黄素，其他情况下，会发生一个甲基或一个甲基和一个羰基丢失，并伴随结构重排，图 1 为大豆黄酮的详细裂解模式，选择这些碎片离子对于分析物的定量和鉴定非常重要，而这通常不涉及 TMS 基团丢失。因此，对每种分析物来讲，根据其相对丰度选择两个离子碎片进行定性和定量。与其他分析物不同，染料木黄酮丢失了由两个 TMS 基团组成的质比为 72 的碎片，没有出现一个甲基和一个羰基的典型碎片丢失。

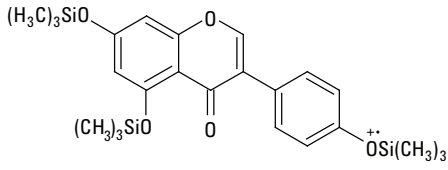
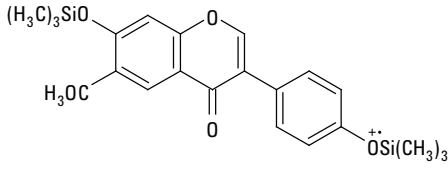
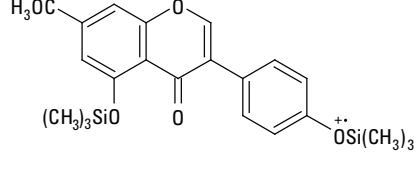
名称	分子式	选择离子M+ 或M+•	化学结构
染料木黄酮	$C_{24}H_{34}O_5Si_3^{++}$ $m/z$ 486	471	
大豆黄素	$C_{22}H_{28}O_5Si_2^{++}$ $m/z$ 428	428	
樱黄素	$C_{22}H_{28}O_5Si_2^{++}$ $m/z$ 428	413	

表 2 八种植物雌激素分析的 MRM 离子通道及质谱操作参数

化合物	MRM transitions (m/z)	碰撞电压 (eV)
鹰嘴豆芽素A	413 > 370	30
	413 > 341	30
香豆雌酚	412 > 397	20
	412 > 369	20
大豆黄酮	398 > 383	20
	398 > 355	30
雌马酚	386 > 207	10
	386 > 192	10
芒柄花素	340 > 325	10
	340 > 297	20
染料木黄酮	471 > 399	30
	471 > 327	40
大豆黄素	428 > 413	10
	428 > 398	20
樱黄素	413 > 370	30
	413 > 341	30

## 植物雌激素的色谱分离

GC/MS 条件优化使样品中的分析物在 16 分钟内能达到最大样品分析通量和基线分离。由于衍生后的植物雌激素极性相当，因此在 GC/MS 分离时采用较慢的升温程序 (4 °C/min)，图 2 是 50 ppb 的混合物标准溶液的 MRM 色谱图。根据目标物各自的定

量 MRM transition 将各个物质的提取离子色谱图叠加，在实验部分所述的升温程序下，各种化合物能达到较好的分离效果。

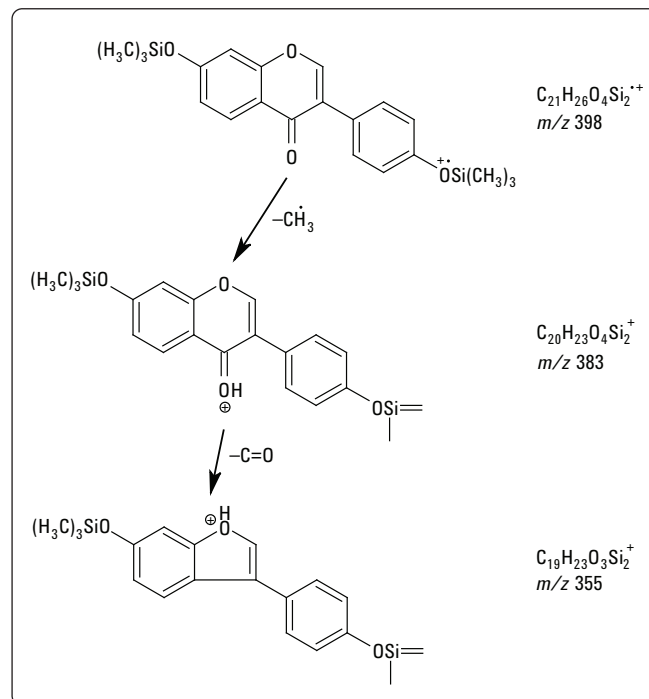


图 1. 大豆黄酮的裂解模式。

## 分析方法验证

分别配置 0.1、0.5、1、5、10、50 和 100  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液做校准曲线, 结果表明, 所有分析物在 1-100  $\mu\text{g/L}$  范围内线性关系良好, 图 3 是大豆黄素的线性曲线, 其中, 相关系数  $R^2$  均大于 0.99, 表 3 是各种分析物的仪器最检出限 (LOD), 检出限最低的是大豆黄酮和樱黄素, 芒柄花素的灵敏度最低 (响应值/浓度信号), 因此 LOD 较高, 批次内和批次间分析的变异系数 CV (n=3) 范围为 2-8 %, 说明方法重现性良好。

## 豆奶中的分析应用

图 4 是从当地食品商店中购买的豆奶的色谱图, 其中, 检出的染料木黄酮 (16000  $\mu\text{g/L}$ ) 和大豆黄酮 (7000  $\mu\text{g/L}$ ) 是豆奶中常见的两种植物雌激素, 另外, 本方法也检出了含量较低的大豆黄酮 (760  $\mu\text{g/L}$ ), 为了避免仪器信号超载, 两种含量较高的分析物均被稀释以后进样, 图 4 中还显示了染料木黄酮的两种 MRM transition 和相应的离子比例, 如图中所示, 由于仪器的灵敏度和 MRM transition 的高选择性, 植物雌激素类化合物很容易被鉴别出来。

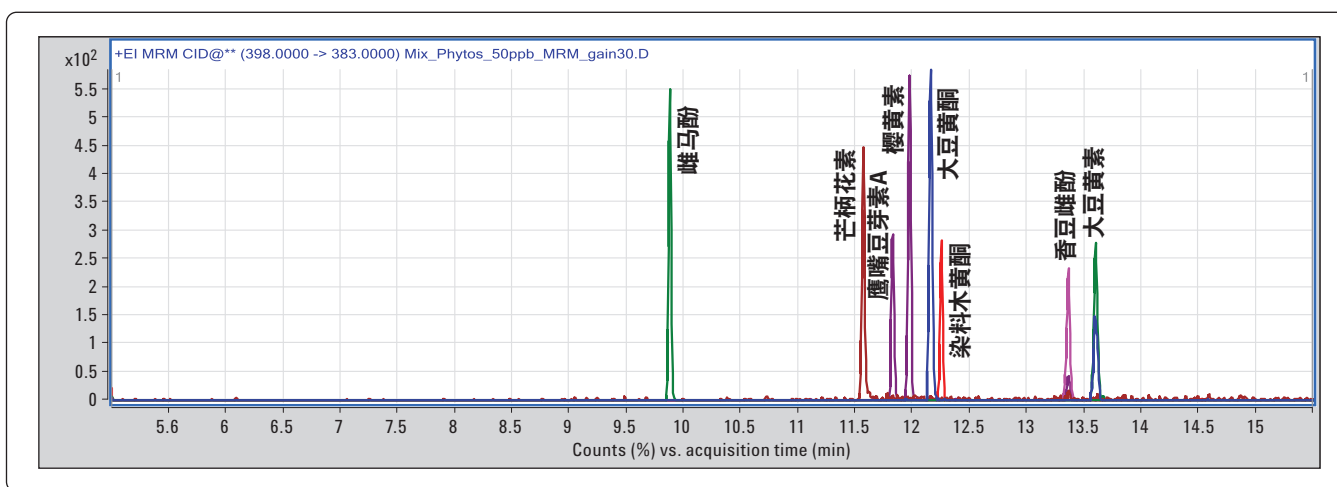


图 2. 八种植物雌激素的 MRM 定量提取离子色谱图 (50 ppb), 定量离子对的提取离子色谱图没有给出。

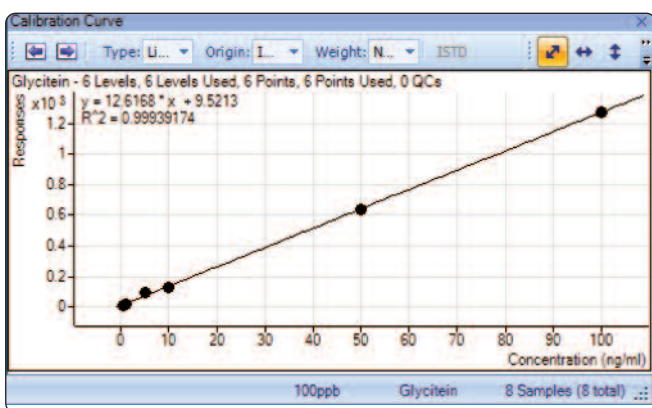


图 3. 大豆黄酮在 0.1-100  $\text{g/L}$  范围内的 7 点线性校准曲线, 未经过过原点处理。

表 3. 八种植物雌激素的仪器检出限 (LOD's)

名称	校准曲线	$R^2$	LOD's ( $\mu\text{g/L}$ )
鹰嘴豆芽素A	21.8x - 25.1	0.992	2
香豆雌酚	9.4x + 3.9	0.999	3
大豆黄酮	20x + 8.8	0.999	1
雌马酚	14.3x - 3.8	0.999	3
芒柄花素	13.3x + 18.6	0.999	5
染料木黄酮	11.4x - 12.5	0.994	2
大豆黄酮	12.6x + 9.5	0.999	2
樱黄素	41.7x - 59.3	0.992	1

由于分析物是比较复杂的样品，在使用 GC/MS/MS 时，保证仪器的相互适配是非常重要的，尤其是离子源和色谱柱。因此，在分析复杂样品尤其是杂质含量高的样品时，推荐使用反吹 [8]。

## 结论

本文建立了八种植物雌激素（鹰嘴豆芽素 A，香豆雌酚，大豆黄酮，雌马酚，芒柄花素，染料木黄酮，大豆黄素和樱黄素）的三

甲基硅烷衍生物的 GC/MS/MS 分析鉴定方法。研究结果显示，安捷伦 7000 系列三重串联四极杆串联质谱在分析豆奶样品中植物雌激素时稳定灵敏度高质量好。另外，通过在碰撞池中对母离子进行裂解研究了八种植物雌激素的裂解模式，结果表明，分析物典型的碎片丢失是失去甲基和羰基，为了定性定量准确，每种化合物选择两种碎片离子。本方法适用于豆奶中植物雌激素的鉴别和确认。

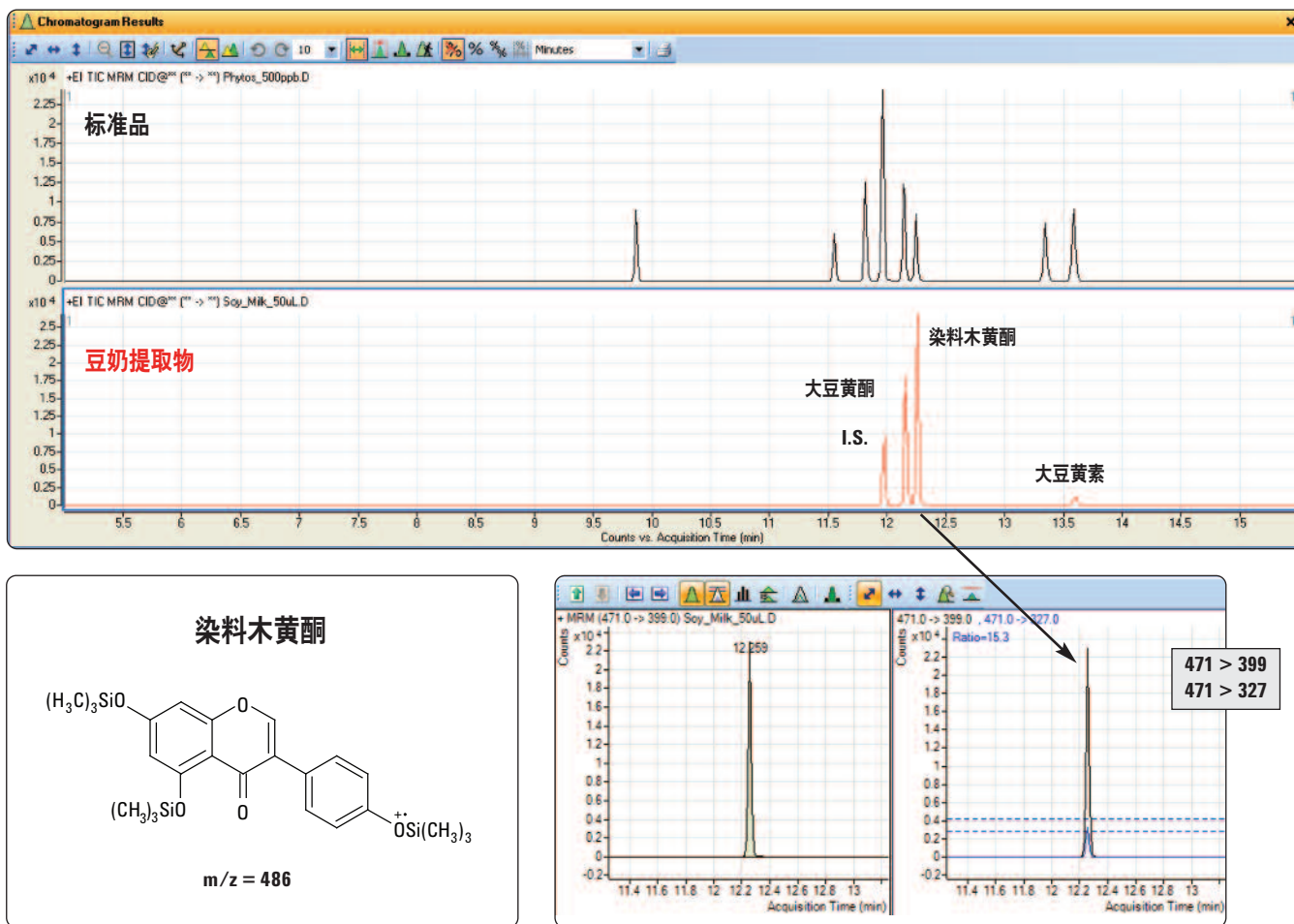


图 4. 豆奶样品的大豆黄酮染料木黄酮和大豆黄素的 MRM 谱图，同时也给出染料木黄酮的两种 MRM transition 的离子比例。

## 参考文献

1. K.R. Price, G.R. Fenwick, *Food Addit. Contam.* 2 (1985) 73.
2. J.J. Peterson, G.R. Beecher, S.A. Bhagwat, J.T. Dwyer, S.E. Gebhardt, D.B. Haytowitz, J.M. Holden, *J. Food Comp. Anal.* 19 (2006) S74.
3. M. Kawanishi, T. Takamura-Enya, R. Ermawati, C. Shimohara, M. Sakamoto, K. Matsukawa, T. Matsuda, T. Murahashi, S. Matsui, K. Wakamayashi, T. Watanabe, Y. Tashiro, T. Yagi, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 6424.
4. J.E. Chavarro, T.L. Toth, S.M. Sadio, R. Hauser, 23 (2008) 2584.
5. I. Ferrer, L.B. Barber, E.M. Thurman, *J. Chromatogr. A*, 1216 (2009) 6024.
6. S. Moors, M. Blaszkewicz, H.M. Bolt, G.H. Degen, *Mol. Nutr. Food Res.* 51 (2007) 787.
7. M. Erbs, C.C. Hoerger, N. Hartmann, T.D. Bucheli, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 8339.
8. C. Sandy, "GC-MS Method Robustness and Cycle Times Using Capillary Flow Technology and Backflushing," Agilent Technologies publication 5990-3367EN, 2009.

## 更多信息

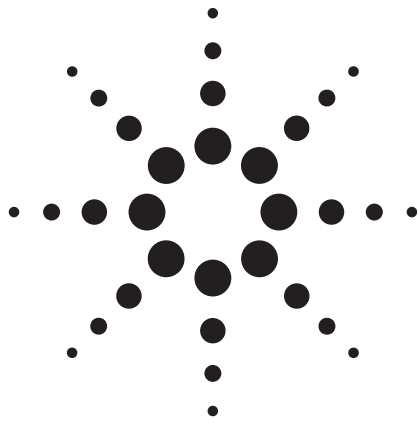
有关我们的产品与服务的信息，请访问我们的 Web 站点 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）公司，2009  
中国印制  
2009年12月18日  
5990-5063CHCN



# 用气相色谱/质谱/质谱联用技术对海洋生物中杀虫剂等复杂样品进行分析

## 应用摘要

### 作者

Chris Sandy  
Agilent Technologies, Inc.  
UK and Ireland Sales Headquarters  
710 Wharfedale Road  
Winnersh Triangle  
Wokingham, Berkshire, RG41 5TP  
UK

### 摘要

用气相色谱/质谱联用技术对海洋生物样品（贻贝，蚌类）中的有机氯农药残留进行检测是极具挑战性的。虽然可以用快速溶剂萃取技术，同时使用尺寸排阻色谱以及氧化铝萃取技术处理样品，但提取样品中仍然含有大量基质。采用单四极杆气相色谱/质谱联用系统时，在选择离子检测模式下，这些基质不仅干扰定量分析，而且会造成衬管以及气相色谱柱问题。导致气相色谱保留时间漂移和信号强度衰减。同时，质谱离子源会很快被污染。

采用气相色谱/三重串联四极杆多反应监测分析模式时，因为复杂多重残留分析需要对多反应监测的分段时间进行认真设置，所以采集数据时避免保留时间漂移尤其重要。

本篇应用简要将介绍如何用安捷伦 7000A 三重串联四极杆气相色谱/质谱联用系统多反应监测模式，结合安捷伦微板流路控制技术对高沸点组分的反吹技术来对海洋生物样品进行分析。



Agilent Technologies

## 分析挑战

图 1 是海洋生物样品的全扫描总离子流图 (TIC)，质量数范围设置为 50-550 amu。当所有分析物从柱中洗脱后，仍有大量基质残留于色谱系统中。

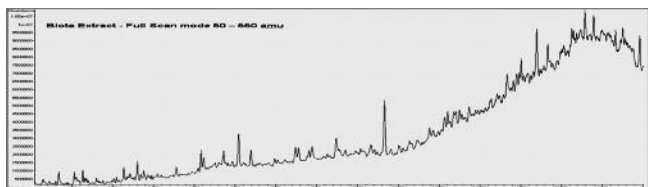


图 1. 海洋生物样品的全扫描总离子流图 (质量数范围: 50-550 amu)

如图 2 所示，在选择离子检测模式下纯溶剂在两个提取物注射前后的总离子流图对比显示了气相色谱中化学背景的积累。

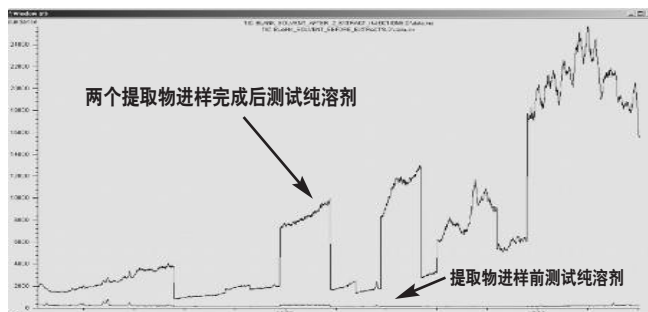


图 2. 纯溶剂在提取物注射前后的选择离子模式总离子流图显示气相色谱化学背景的积累

## 实验

图 3 所示安捷伦方法转换软件可以用于生成两倍于安捷伦保留时间锁定法提供的杀虫剂常规 42 分钟分析法。所用色谱柱为 15 m × 0.25 mm id × 0.25 μm HP-5MS 超高惰性柱 (1909 1 s-431UI)。

转换柱头压使微板流路控制设备上的 4.0 psig 辅助压力施于柱末端，系统在恒压模式下运行 (如图 4 所示)。不分流进样 2 μL。

GC Method Translation - RTPSTX2.MXD			
Criterion: <input type="radio"/> Translate Only <input type="radio"/> Best Efficiency <input type="radio"/> Fast Analysis <input checked="" type="radio"/> None Speed gain: 2.00000			
	Original Method	Translated Method	
<b>Column</b>			
Length, m	30.00	<input type="checkbox"/> 15.00	<input type="checkbox"/> 250.0
Internal Diameter, μm	250.0	<input type="checkbox"/> 0.250	<input checked="" type="radio"/> 250.0
<b>Film</b>			
Thickness, μm	0.250	<input type="checkbox"/> 0.250	<input checked="" type="radio"/> 250.0
Phase Ratio	250.0		
<b>Carrier Gas</b>			
Enter one Setpoint		<input type="checkbox"/> Helium	<input type="checkbox"/> Helium
Head Pressure, psi	19.664	<input type="checkbox"/> 17.177	<input type="checkbox"/> 2.3704
Flow Rate, mL/min	2.1000	<input type="checkbox"/> 73.10	<input type="checkbox"/> 52.96
Outlet Velocity, cm/sec	Very Large	<input type="checkbox"/> 0.472954	
Average Velocity, cm/sec	52.96		
Hold-up Time, min	0.945907		
Outlet Pressure (absolute), psi	0.000	<input type="checkbox"/> 18.636	
Ambient Pressure (absolute), psi	14.636	<input type="checkbox"/> 14.636	
<b>Oven Temperature</b> 3-ramp Program			
Initial			
Ramp 1	25.000 °C/min	150.00 °C	0.000 min
Ramp 2	3.000 °C/min	200.00 °C	0.000 min
Ramp 3	8.000 °C/min	280.00 °C	0.000 min
Sample Information	None		

图 3. 安捷伦气相色谱方法转换软件

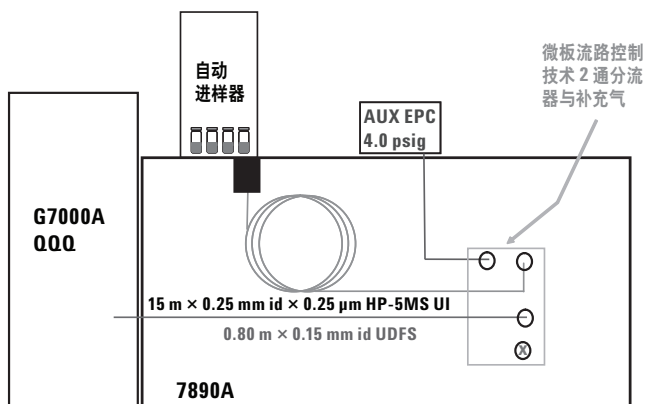


图 4. 多反应监测模式下的安捷伦 7000A 三重串联四级杆气相色谱/质谱系统

在多反应监测分析模式下运行 7000A 质谱仪。表 1 列出了每种分析物的保留时间，离子对以及碰撞电压。

表 1. 分析物的保留时间，离子对以及碰撞电压

TS	目标化合物	保留时间	母离子 m/z	定量离子 m/z	确认离子 m/z	CV
1	a-HCH	6.19	219	147	183	20
	b-HCH	6.76	219	147	183	20
	Lindane	6.89	219	147	183	20
	d-HCH	7.45	219	147	183	20
2	PCB 28	8.25	256	186	161	20
	PCB 52	9.15	292	220	267	20
4	Aldrin	9.47	263	193	228	30
	Isodrin	10.24	193	123	167	30
6	PCB 155 (ISTD)	11.28	360	290		20
7	PCB 101	11.51	326	256	291	20
8	Dieldrin	12.18	263	193	228	30
	Endrin	12.56	263	193	228	30
9	PCB 118	12.84	326	256		20
10	PCB 153	13.25	360	290	325	20
	PCB 138	13.72	360	290	325	20
11	PCB 180	14.75	394	324	369	20
12	Mirex (ISTD)	15.09	272	237		20

使用碰撞池时, 氦气压力设置为 2.60 psi, 氦气压力设置为 6.25 psi。  
多反应监测分析总离子流图如图 5 所示。灰白线标记每一个多反  
应监测分析段。

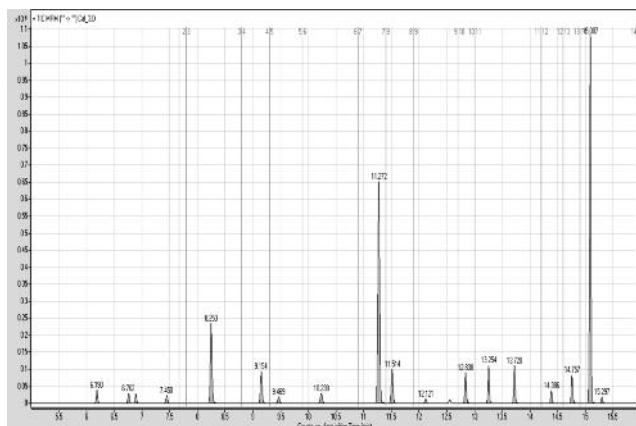


图 5. Agilent 7000A 三重串联四极杆在多反应监测分析模式下得到的总离子流图

## 校准

内标物校准范围是 0.8-200 ppb。低浓度标准物狄氏剂和异狄氏剂  
的多反应监测分析定量离子对示例如图 6 所示。

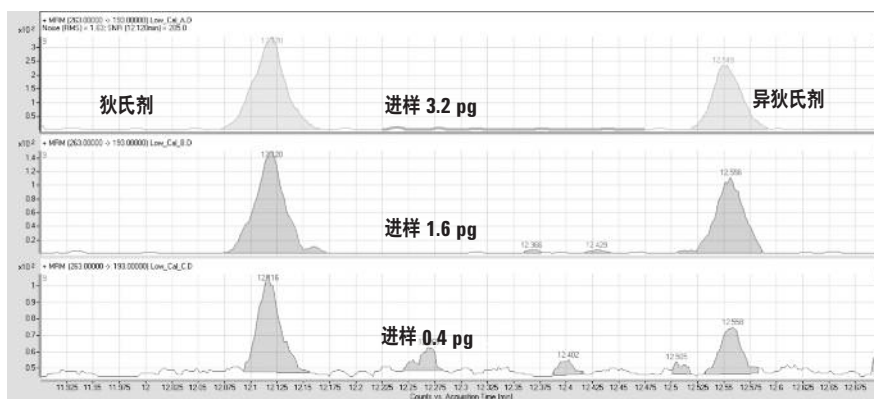


图 6. 低浓度标准物狄氏剂和异狄氏剂的多反应监测分析定量离子对示例

## 定量结果

表 2 列出了海洋生物提取物三次重复测定的定量结果 (ppb)。  
鉴定了两种有机氯杀虫剂 (狄氏剂和  $\beta$ -六六六) 并对其定量。

表 2. 对海洋生物提取物进行三次重复测定得到的平均定量结果

样品	a-HCH	b-HCH	g-HCH	d-HCH	艾氏剂	异艾氏剂	狄氏剂	异狄氏剂
提取的生物样品空白	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
提取物	ND	0.69	ND	ND	ND	ND	0.56	ND
提取物	ND	0.90	ND	ND	ND	ND	0.55	ND
提取物	ND	0.82	ND	ND	ND	ND	0.47	ND
平均值 (ppb)		0.80					0.53	

## 结论

安捷伦 7000A 三重串联四极杆气相色谱/质谱联用系统多反应监测分析模式的高选择性和高灵敏性，结合安捷伦微板流路控制技术以及反吹模式，为海洋生物提取物中痕量有机氯杀虫剂的分析提供了一种强有力的工具。

## 如需了解更多信息

有关我们的产品以及服务的更多信息，请登陆我们的网站：

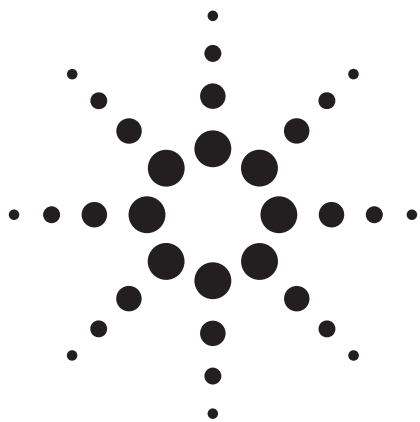
[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2009  
中国印刷  
2009 年 5 月 22 日  
5989-9727CHCN



# 使用安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统测定大气颗粒物中的硝基多环芳烃

## 应用文摘

环境

### 作者

Frank David  
色谱研究所，  
Pres. Kennedypark 26,  
B-8500 Kortrijk, 比利时

Matthew S. Klee  
安捷伦科技公司，  
2850 Centerville Road,  
Wilmington, DE 19808,  
美国

### 摘要

采用毛细管 GC 结合安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS (G7010AA) 系统的多反应监测 (MRM) 模式分析了大气颗粒物中的硝基多环芳烃 (nitro-PAHs)。传统硝基多环芳烃分析的方法是在费时的样品前处理之后使用单四极杆 GC/MS 的选择离子监测 SIM 模式或者多维 GC/MS，但基于 MS/MS 检测模式超强的选择性，我们可直接分析大气颗粒物的粗提物。实际样品中的硝基多环芳烃可以检测到  $\text{pg}/\mu\text{L}$  的级别，相应于大气样品中  $\text{pg}/\text{m}^3$  级的含量。



Agilent Technologies

## 前言

硝基多环芳烃(nitro-PAHs)是在空气中检测到的最具毒性、致癌和致突变的物质。如同多环芳烃(PAH)一样, nitro-PAH主要是吸附在大气颗粒物上。可以对城市地区取样的颗粒物进行测定,一般浓度为1到100 pg/m<sup>3</sup>。这一浓度要比中性PAH如萘、菲、芘和苯并芘的浓度低约100到1000倍。

环境空气中 nitro-PAH 的取样一般采用大体积取样器,颗粒物被捕集在过滤器(玻璃纤维)上,而气体相部分则在颗粒物过滤器下游的第二过滤器上取样,该过滤器由聚氨酯泡沫(PUF)或XAD树脂组成。接着对过滤器进行液相(索氏)萃取,并对萃取物进行浓缩。可以分析所获萃取物(一般为1 mL,相应于1000 m<sup>3</sup>空气样品)中的中性PAH,其浓度为μg/mL量级。然而,萃取物的复杂性和来自样品基质的高背景导致无法可靠地用GC/MS直接分析浓度为ng/mL量级的 nitro-PAH。因此,需要费时的样品处理方法,如采用氨基色谱柱进行正相液相色谱分级,或二维GC进行中心切割。

本文对颗粒物过滤器进行了索氏萃取,采用安捷伦7000三重串联四极杆GC/MS/MS系统的多反应监测(MRM)模式,分析了未经进一步净化的萃取物。

## 实验部分

### 化学品和标准品

纯的 nitro-PAHs (纯度 97-99%)购自 Sigma-Aldrich (比利时 Bornem)。校准溶液用甲苯配置。10 ng/μL 的 nitro-PAH 测试溶液用于方法建立的 Q1 扫描和子离子扫描。

MRM 模式的校正曲线使用 5-50 pg/μL 的测试溶液。

### 取样

采用大体积取样器(美国 Anderson Graseby)采集空气颗粒物样品,采样器配有玻璃纤维过滤器和 PUF 过滤器。大体积取样器采样速率为 0.9 m<sup>3</sup>/min,连续 24 小时。然后用二氯甲烷对过滤器进行索氏萃取,交换溶剂为甲苯,再浓缩到 1 mL。未进行其他的净化步骤。

### 仪器

分析采用安捷伦 7890A GC 与安捷伦 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统进行。GC 配置了分流/不分流进样口。色谱柱为 15 m x 0.25 mm id x 0.25 μm DB-5MSUI。

不分流模式进样(1 μL),温度 280 °C。色谱柱从 70 °C(1 min)以 20 °C/min 程序升温至 310 °C。

安捷伦 7000A QQQ 系统配置惰性电子轰击(EI)源,使用 MRM 操作模式。离子源温度 300 °C,四极杆温度 150 °C。选择分子离子作为前级离子(母离子),并为每个目标化合物设定了两个传输通道(子离子)。最特征的子离子是硝基的丢失(M-46)。表 1 列出了分析物所选的子离子。

表 1. 分析物所选转换离子

化合物	前级离子	子离子
1-硝基萘	173	127, 115
9-硝基蒽	223	193, 176
3-硝基荧蒽	247	201, 217
1-硝基芘	247	201, 217
2-硝基芘	247	201, 217

## 结果与讨论

图 1 所示为含 nitro-PAH 浓度为 50 pg/μL 的测试混合物的分析结果。可见灵敏度很高,这些化合物的检测限达到 1 到 5 pg。这一值与使用安捷伦 5975C 系列 GC/MSD 在 GC/EI/MS 的 SIM 模式得到的数据具有可比性。

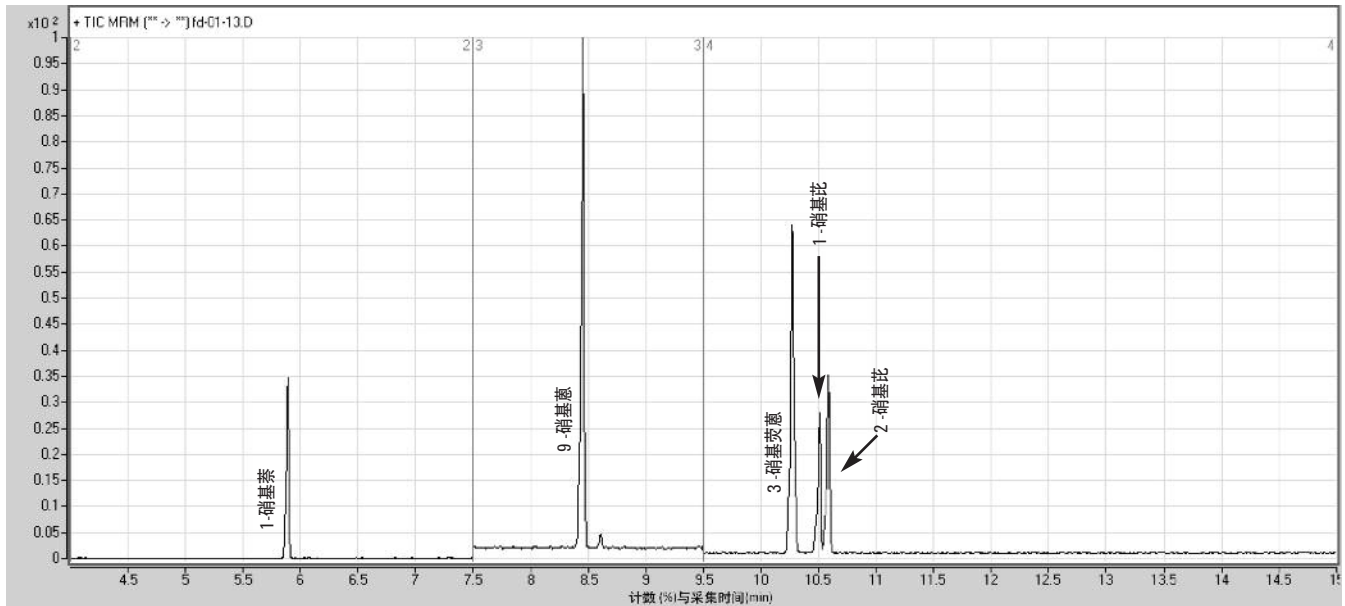


图1. 采用GC/QQQ MRM 模式分析浓度为50 pg/μL 的硝基-PAH 测试混合物

接着分析采集自城市地区的空气颗粒物萃取物。采用 MRM 分析硝基萘（上图）、硝基蒽（中图）、硝基荧蒽和硝基芘（下图）的色谱图(图 2)显示可以很容易地检测到所有的目标化合物。该样品中 nitro-PAH 的浓度采用外标法定量，结果为：1-硝基萘 21 pg/m<sup>3</sup>、9-硝基蒽 10 pg/m<sup>3</sup>、3-硝基荧蒽 77 pg/m<sup>3</sup>、2-硝基芘 14 pg/m<sup>3</sup>。

图 3A 为硝基荧蒽和硝基芘异构体的色谱流出窗口的放大图。可以很容易检测到这些化合物。LOD 约为 1 pg，相应于空气中 1 pg/m<sup>3</sup> 的浓度。

为了便于比较，采用安捷伦 7890A GC 系统/安捷伦 5975C 系列 GC/MSD、EI 源、SIM 模式分析了未经净化的同一样品。单四极杆仪器得到的硝基荧蒽(保留时间 12.5 min) 和硝基芘 (保留时间 12.8 和 12.9 min)的流出窗口示于图 3B (SIM 离子 247 和 201 的提取离子色谱图)。在此情况下，由于背景信号太大，不能检测到目标化合物。

该应用实例清楚地说明 MRM 模式具有极高的选择性和专属性，能够检测复杂基质中的痕量目标化合物。

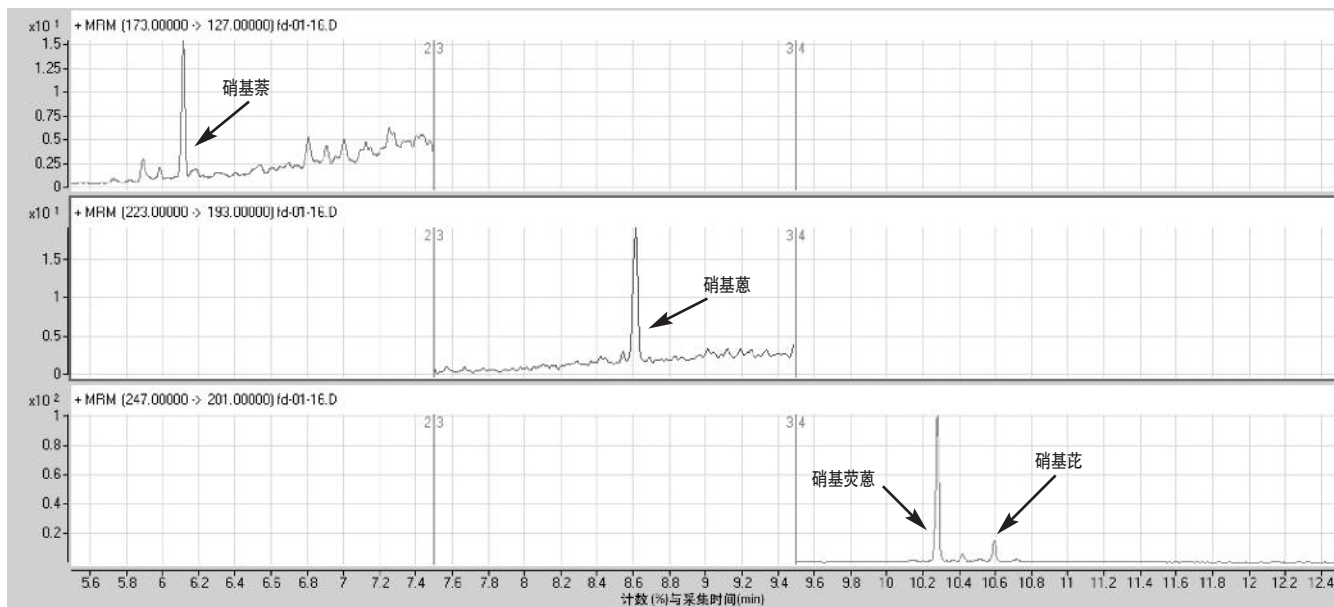
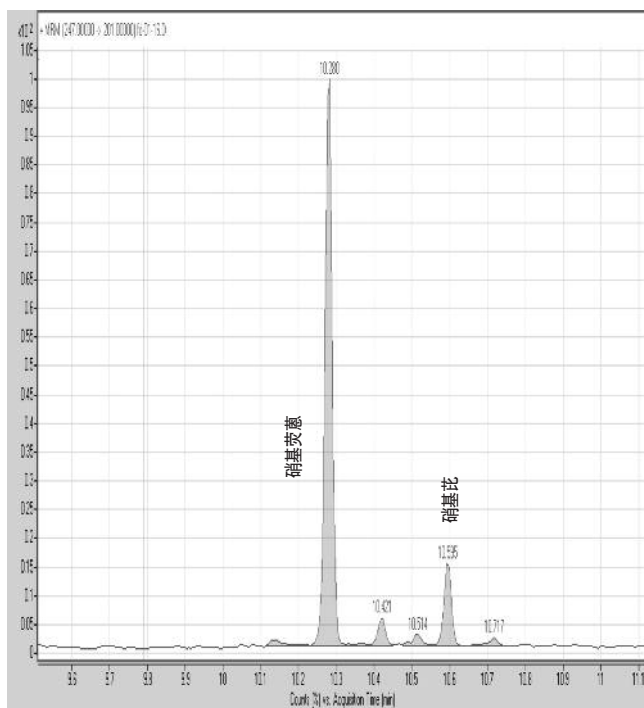
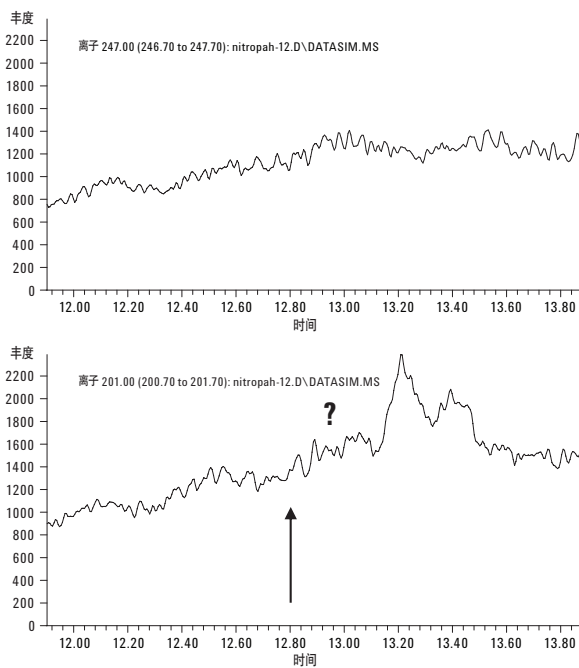


图2. 城市大气颗粒物萃取物中的硝基PAH的MRM色谱图



3A. 硝基荧蒽和硝基芘的GC/QQQ 色谱图



3B. GC/MS SIM 模式得到的预期保留时间窗口中硝基荧蒽和硝基芘的提取离子色谱图

## 结论

使用安捷伦的 7000A 三重串联四极杆 GC/MS 系统，实现了大气颗粒物萃取物中硝基多环芳烃的高灵敏度和超高选择性测定。当使用单四极杆仪器的 GC/MS SIM 模式检测这些化合物需要费时的样品制备或多维 GC 时，可以 GC/MS/MS 的 MRM 模式可以直接分析粗提物。样品可以选择性地检测到  $\text{pg}/\mu\text{L}$  的级别，相应于大气中  $\text{pg}/\text{m}^3$  的水平。

## 更多信息

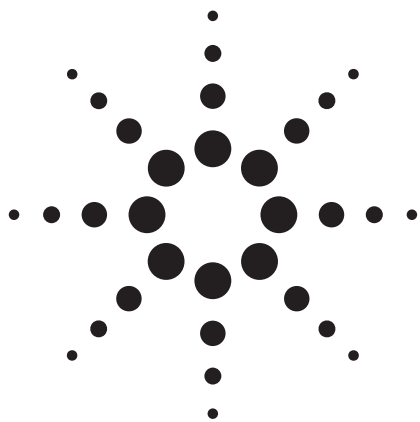
有关我们的产品和服务的更多信息，请访问我们的网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

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

安捷伦对本材料所包含的错误，或与设备、性能或使用该材料相关的事或所造成的损害不负任何责任。

本出版物所含信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

©安捷伦版权所有，2008  
2008年12月17日中国印刷  
5990-3366CHCN



# 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

## 应用文摘

环境

### 作者

Chris Sandy  
安捷伦科技公司  
英国和爱尔兰销售总部  
710 Wharfedale Road  
Winnersh Triangle  
Wokingham, Berkshire, RG41 5TP  
英国

### 摘要

本应用文摘讨论 GC 和 GC/MS 分析中使用微板流路控制技术反吹高沸点组分给用户带来的好处。好处包括缩短色谱分析周期、减少系统色谱柱维护，以及延长 GC 色谱柱寿命。如果采用 GC/MS 系统，作者已经体验了在离子源需要维护前可以分析更多的样品。



**Agilent Technologies**

## 前言

GC/MS 分析任何包含大量基质成分样品的一个关键问题是样品制备。环境样品如土壤和沉积物不仅需要萃取，而且需要多个净化步骤，以便为进入 GC/MS 系统提供尽可能干净的提取物。

样品萃取物中残留的任何基质都可能损害 GC 进样口、色谱柱和质谱离子源。过去的做法是，感兴趣的目标化合物流出色谱柱后通过长时间烘烤色谱柱将这些高沸点基质成分从毛细管色谱柱中除去。这种长期烘烤过程可引起对色谱柱的热应力，还可能将基质成分驱入离子源，最终会影响系统的性能。而且，如果烘烤后仍有任何基质成分残留在色谱柱内，它能够导致被分析物的色谱峰形变差和保留时间漂移。如果质谱仪使用选择离子监测 (SIM) 模式 (如用单四极杆 GC/MS)，或者多反应监测 (MRM) 模式 (如用三重串联四极杆 GC/MS)，这种保留时间的漂移是特别麻烦的。

本文讨论使用微板流路控制技术和毛细管柱反吹如何在两次进样之间从色谱柱快速而有效地除去高沸点基质成分。

图 1 所示为本文所用 GC/MS 系统的示意图。一根 15 m 长的分析柱连接到 EPC 分流/不分流进样口和两通分流接口 (部件号 G3180B 或 G1540 选件编号 889)。

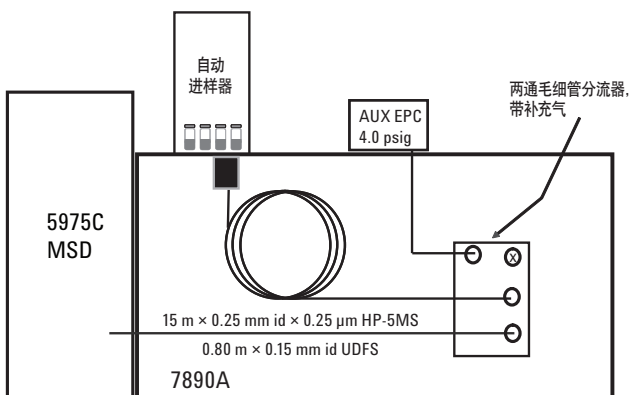


图 1. GC-MS 系统示意图

一根短的无涂层、脱活的熔融石英 (UDFS) 毛细管柱作为分流器和 MS 之间的限流器。请注意分流接口上是如何连接的。X 代表分流板上的一个口，它被用 SilTite 金属密封圈和不锈钢堵头封住。

本实例中反吹是在后运行期间执行的，是将提高柱箱温度、降低分析柱的进样口压力、提高分流板上的压力结合起来进行的。

## 实验部分

表 1 列出了有或没有后运行反吹设置的所有分析条件。

表 1. GC/MS 分析条件

气相色谱仪	Agilent 7890A
色谱柱	(1) 15.0 m × 0.25 mm id × 0.25 μm HP-5MS 超高惰性 (19091S-431SI)，入口接在分流/不分流接口，出口接在两通毛细管分流器上 (2) 0.80 m × 0.15 mm id 未涂层脱活熔融石英管，入口接在两通毛细管分流器上，压力为 4.0 psig，出口为真空
载气	氦气
载气模式	恒压
流速	17.18 psi
进样口	EPC 分流/不分流
自动进样器	Agilent 7683A
进样模式	不分流，吹扫延迟时间 0.5 min 吹扫流量 50.0 mL/min，在 0.5 min
进样体积	2.0 μL
进样口衬管	4 mm 单锥形不分流衬管 (5181-3316)
柱温箱温度程序 °C (min)	70 (1) – 50 °C /min – 150 (0) 6 – 200 (0) – 16 – 280 (0) °C
质谱仪	Agilent 5975C MSD
MS 接口	280 °C
MS 离子源	230 °C
MS 四极杆 1	150 °C
反吹条件 (1)	后运行，10 min，AUX 60 psig，柱温箱 320 °C
反吹条件 (2)	后运行，6 min，AUX 80 psig，柱温箱 320 °C
检测模式	EI 全扫描，质量范围 40-550 amu
EI 调谐	增益因子 = 1

## 结果与讨论

### 实验 1：不采用反吹

在第一个实验中，采用全扫描模式分析了一个沉积物提取物，以显示基质问题的严重程度。没有采用反吹。

在任何沉积物进样之前，空白运行（不进样）之后分析了 2- $\mu\text{L}$  的溶剂空白。在没有用己烷溶剂制备沉积物提取物时，采用的己烷

不是特别干净的。图 2 显示了重叠的总离子流色谱图（TIC），黑色线为系统空白，灰色线为溶剂空白。这些色谱图说明系统是没有高沸点基质成分的。

空白运行之后，分析一次沉积物提取物，未采用反吹；图 3 所示为 TIC。注意，基质成分的丰度很高，而且在分析结束之时，仍然有大量的基质成分从色谱柱流出。

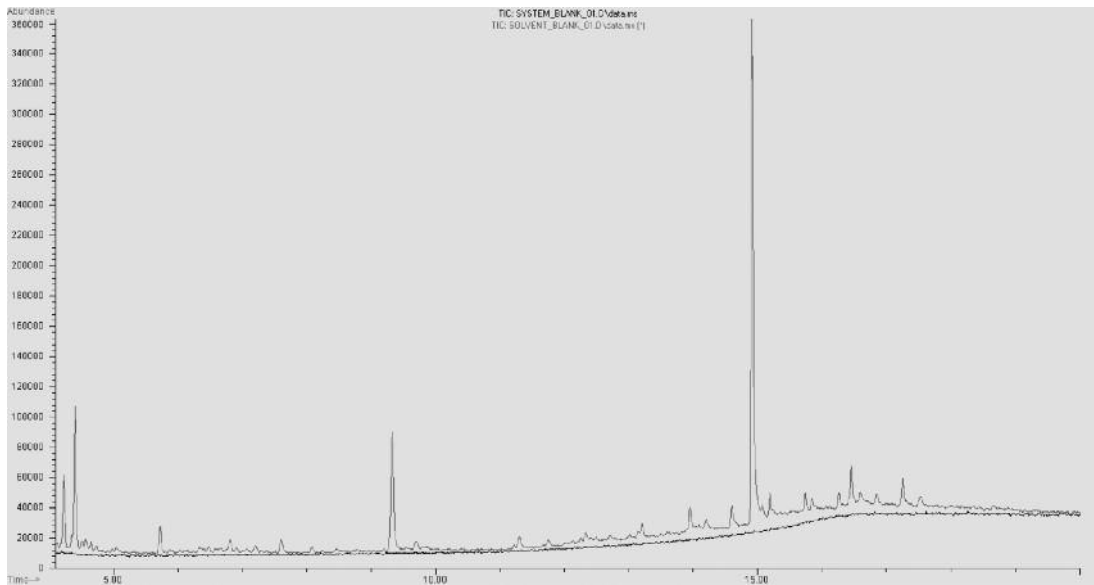


图 2. 系统空白和溶剂空白的总离子流色谱图

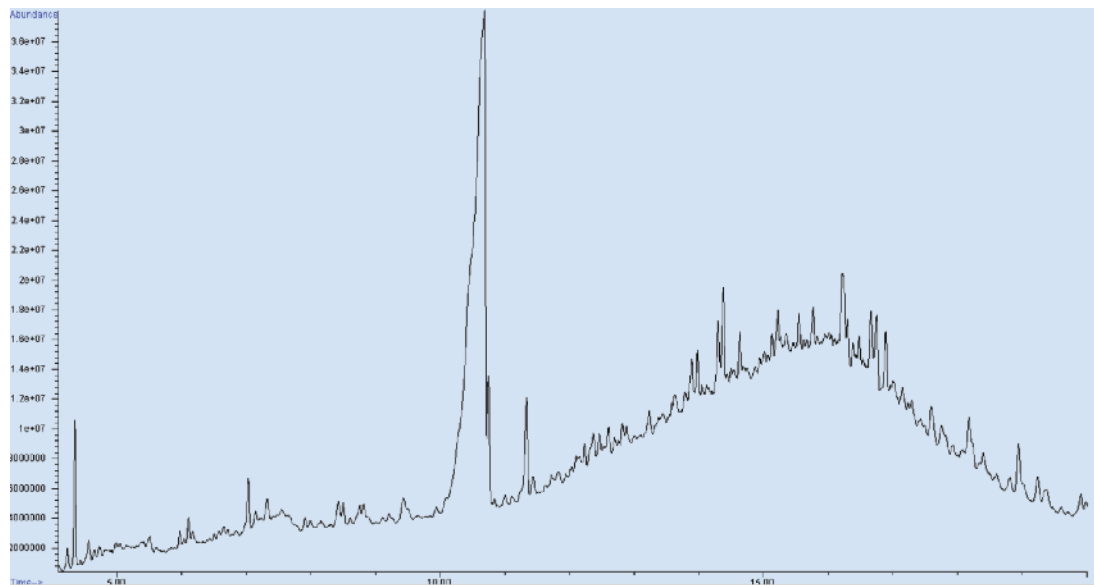


图 3. 沉积物提取物的总离子流色谱图

沉积物萃取物进样之后，再进几次己烷。图 4 为开始 7 次己烷空白的 TIC 重叠，在沉积物进入 GC/MS 之前还进行了一次溶剂空白运行。

黑色线是原来的溶剂空白 TIC，灰色线是沉积物样品进样之后第 8 次溶剂空白的 TIC。

图 5 显示 8 次溶剂空白进样之后，系统基本恢复到沉积物进样之前的背景水平。

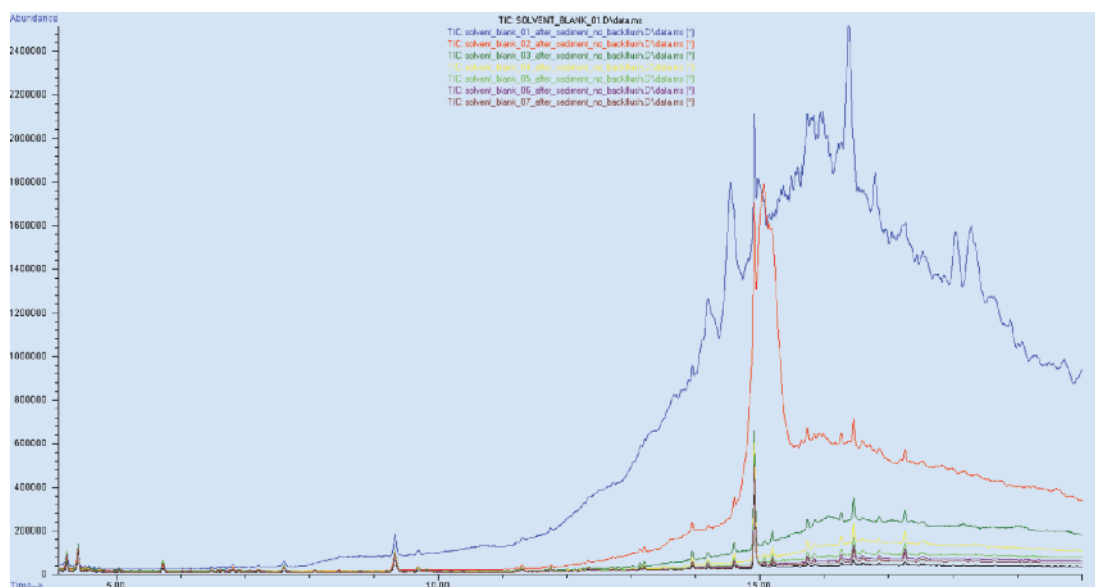


图 4. 连续溶剂空白进样

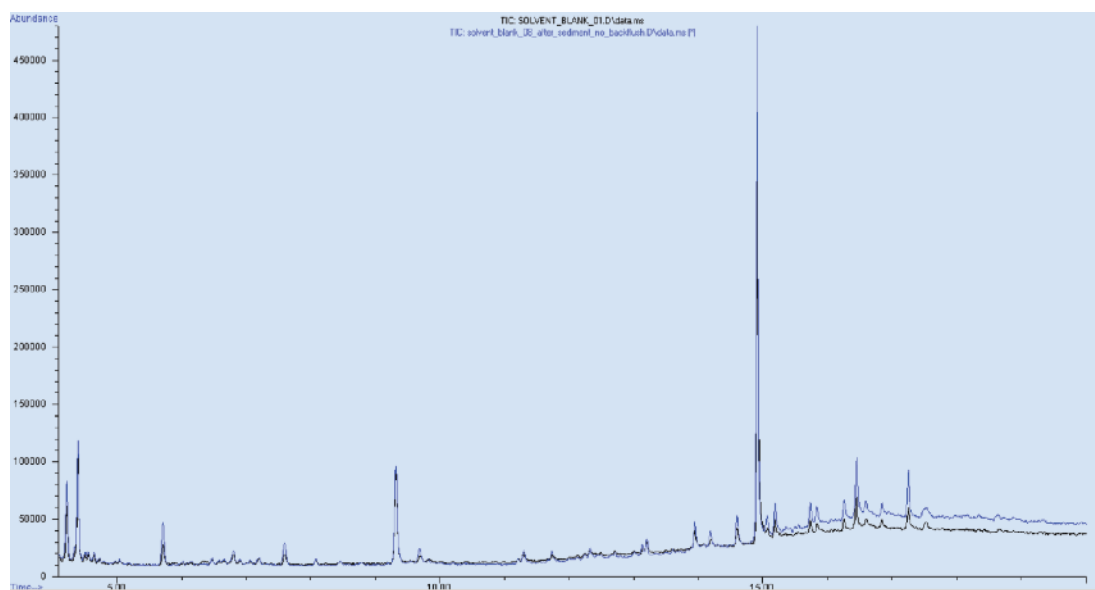


图 5. 第 8 次溶剂空白和原来溶剂空白的总离子流色谱图

## 实验 2：采用反吹

反吹是在后运行期间执行的，是将提高柱箱温度、降低分析柱的进样口压力、提高分流板上的压力结合起来进行的。

7890A 仪器控制软件包含简单易用的屏幕，以帮助设置后运行反吹条件。图 6 显示色谱柱及其与 GC 柱温箱的连接。

图 7 显示实际的反吹条件，即后运行柱箱温度 (320 °C)、分析柱的后运行进样口压力 (1 psig)、分流装置上施加的后运行压力

(60 psig)，以及后运行时间 (10 min)。该图还显示反吹分析柱的载气相当于柱体积的倍数。

注意，使用图 7 所示的反吹条件 (320 °C、柱压 1 psig、分流压力 60 psig, 加压 10 min)，59.4 倍柱体积的载气用来在后运行期间反吹色谱柱。反吹时间可能超过所需。我们还研究了另一组条件，后文将讨论。

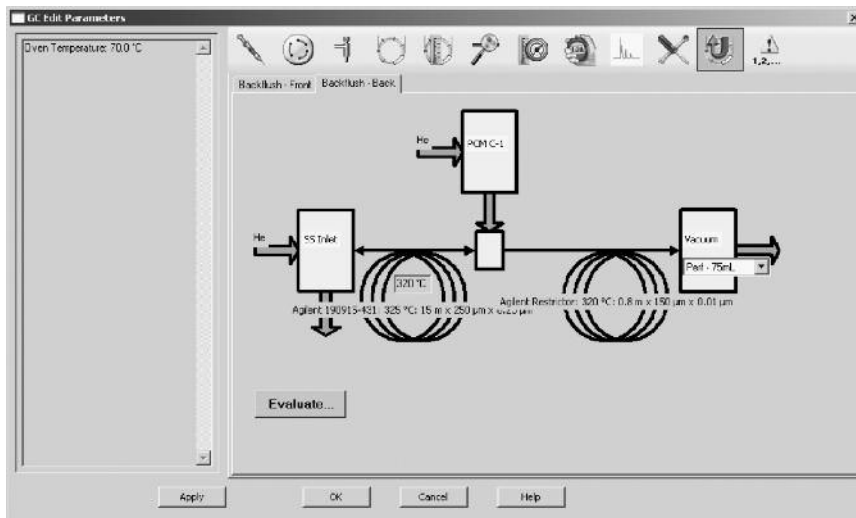


图 6. 后运行反吹屏幕 1

Summary of Backflush Calculations			
Oven Temperature 320 °C			
Detector	Maximum Flow	Allowable Pressure	Flow at Chosen Pressure
Vacuum	75	130.98	19.719
Backflush Pressure 60 psi			
Inlet Pressure during Backflush	Backflush Flow to Inlet	Void Time	
1 psi	7.6986 mL/min	0.16817 min	
Void Volumes	Backflush Time		
59.463	10 min		
<input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Cancel"/> <input type="button" value="Help"/>			

图 7. 后运行反吹屏幕 2

在方法采用反吹条件之前，我们为用户提供一组方便的反吹条件。  
见图 8。

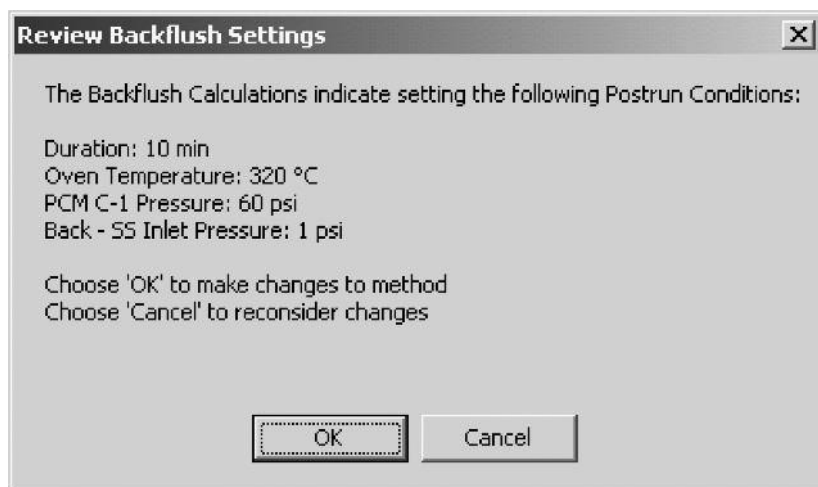


图 8. 后运行反吹屏幕 3

另一次沉积物进样采取了反吹，然后是溶剂空白进样。图 9 显示原来的溶剂空白（黑色线）和沉积物进样之后的溶剂空白（灰色）的 TIC 重叠。

没有看到任何基质成分的证据，说明通过反吹将所有高沸点基质成分有效地除去了。

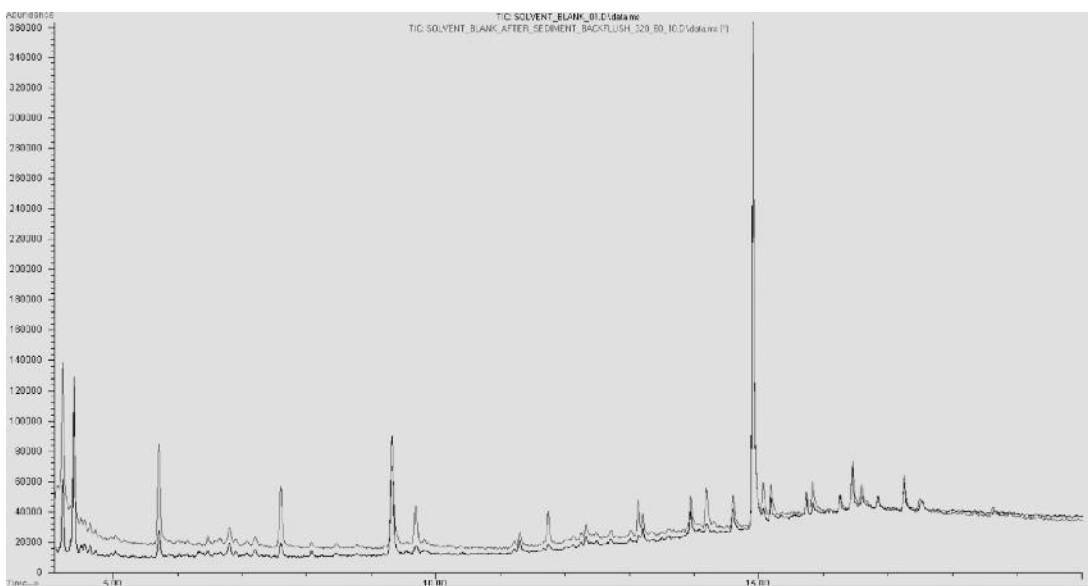


图 9. 原来的溶剂空白 TIC 和沉积物进样采用后运行反吹后的溶剂空白 (1)

### 实验 3: 采用反吹

为了减少方法的循环时间, 通过提高反吹压力到 80 psig 并保持 6 min 来改进反吹条件。

注意, 使用图 10 所示的反吹条件 (320 °C、柱压 1 psig、分流压力 80 psig, 加压 6 min), 46.6 倍柱体积的载气用来在后运行期间反吹色谱柱。

进行了另一次沉积物进样, 然后是溶剂空白进样。图 11 显示原来的溶剂空白 (黑色线) 和沉积物进样之后的溶剂空白 (灰色) 的 TIC 重叠。

没有看到任何基质成分的证据, 说明通过更强烈条件的反吹将所有高沸点基质成分除去了。与实验 1 所用的反吹条件相比, 这些条件为该方法减少了 4 min 的时间。

Summary of Backflush Calculations

Oven Temperature: 320 °C

Detector	Maximum Flow	Allowable Pressure	Flow at Chosen Pressure
Vacuum	75	130.98	31.692

Backflush Pressure: 80 psi

Inlet Pressure during Backflush: 1 psi

Backflush Flow to Inlet: 12.589 mL/min

Void Time: 0.12875 min

Void Volumes: 46.601

Backflush Time: 6 min

Buttons: OK, Cancel, Help

图 10. 后运行反吹屏幕条件 2

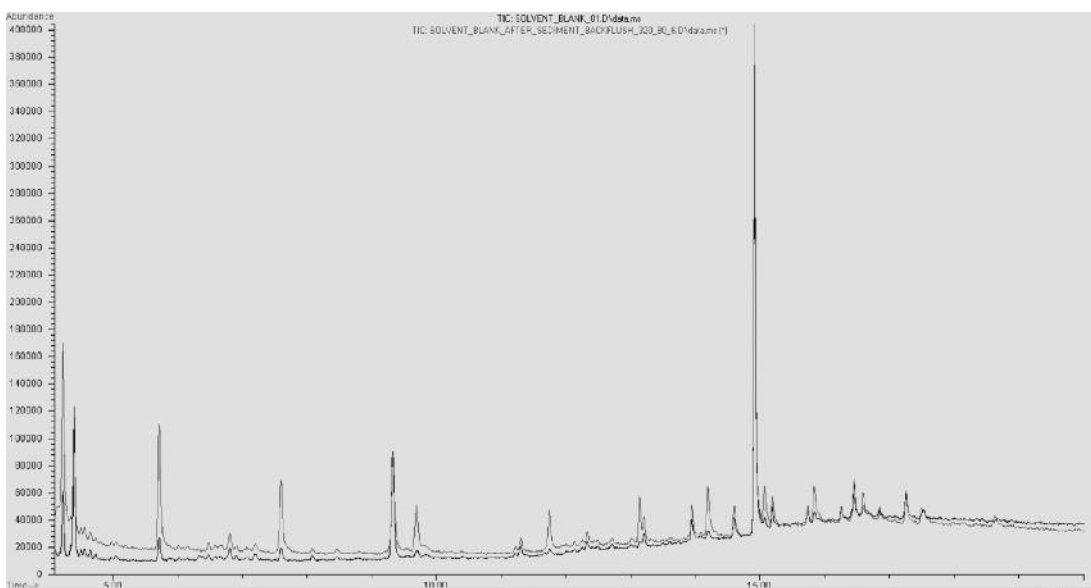


图 11. 原来溶剂空白的 TIC 和沉积物进样后运行反吹之后的溶剂空白 (2)

## 结论

本文证明了后运行反吹可以在短时间内有效去除高沸点基质成分。GC 毛细管柱后运行反吹的主要优点包括：

- 安捷伦的微板流路控制技术和 GC 软件能够方便地设置 GC 反吹
- 与在一致的载气流方向上长时间烘烤相比，短时间的反吹可以更加有效地去除高沸点基质成分，而不会污染 MS 离子源
- 缩短了色谱循环时间，色谱柱保持干净，维持了目标被分析物的峰形和保留时间不变
- 对于这一特殊的沉积物提取物品，经过 6 min 的反吹之后，色谱柱中没有样品基质
- 需要更少的系统维护（离子源清洗）

## 如需了解更多信息

若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](http://www.agilent.com/chem/cn)。

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

安捷伦科技公司对本资料中所包含的错误，以及由于使用本资料所引起的相关损失不承担责任。

本书中的信息、说明和性能指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2009

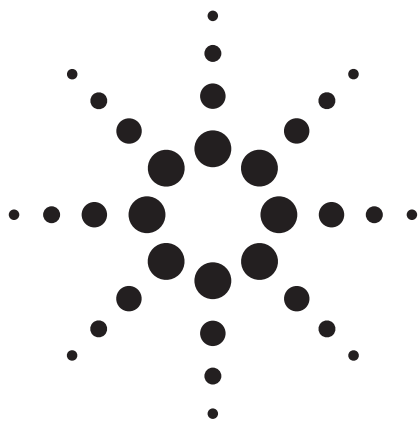
中国印刷

2009 年 1 月 29 日

5990-3367CHCN



**Agilent Technologies**



# 安捷伦 7000A GC/MS/MS 在中药基质 ppb 级杀虫剂筛查中的应用

Wei Luan, Melissa Churley, and Mike Szelewski

## 应用摘要

提高农残监测水平受到越来越普遍的关注。一些国际组织和国家制定了不同产品中农药最高残留量限制标准 (MRLs)。农残检测实验室的首要任务是发展分析方法,能够在有限时间内进行大量的分析,筛查出痕量的农药。GC/MS 已经成为这种分析的标准仪器。日本和欧盟都制定了很低的农残 MRLs。最近又挑战性地规定了复杂基质中数百种农药残留达到 PPB 级浓度以下,这就要求有更高的农药筛查的灵敏度和效率。三重四极杆质谱运用多反应监测 (MRM) 模式可以显著除去基质干扰,有效地提高信噪比 (S/N)。本文描述运用色谱与三重四极杆联用 (GC/MS/MS) 从中药 (TCM) 中筛查浓度低至 1 ppb 的农药。农药目标物和各自的 MRM 条件列于表 1。

## 要点

- 在宽的线性范围内离子比率有良好的 consistency, 在基质中样品浓度极低时峰面积有良好的重现性, 这些性能使农药筛查变得更为可靠
- Agilent 的碰撞池在 5 ms 的驻留时间下, 2 ppb 的浓度也可以达到极好的重现性。在单一的时间段中, 可以通过设置更多的 MRM transition 来提高工作效率
- 使用 MRM 模式可以减小基质干扰, 使农药筛查达到更低检测限



Agilent Technologies

表 1. 农残目标物及其 MRM 条件

分组时间	化合物名称	保留时间	定量	碰撞能量	限定 1	碰撞能量	限定 2	碰撞能量
1	敌敌畏	6.00	185 → 93	15	185 → 109	15	109 → 79	5
1	甲胺磷	6.10	141 → 95	5	95 → 80	5		
1	乙酰甲胺磷	7.82	136 → 94	10	142 → 96	5		
1	乐果	8.53	125 → 79	5	125 → 93	15		
1	氧化乐果	9.53	156 → 110	5	156 → 79	20		
2	落长灵	11.12	118 → 90	5	118 → 73	5		
2	杀螟腈	11.41	243 → 109	10	243 → 116	5		
3	八甲磷-E	12.41	264 → 127	15	127 → 109	10		
3	甲基对硫磷	12.58	263 → 109	10				
3	八甲磷-Z	13.13	264 → 127	15	127 → 109	10		
3	灭藻醌	13.23	207 → 172	15	207 → 179	12	172 → 128	10
3	毒死蜱	13.52	314 → 258	15	314 → 286	5	197 → 169	15
3	氟草津	13.52	225 → 189	15	240 → 225	5	198 → 91	10
3	对硫磷	13.54	291 → 109	10	291 → 81	10		
3	1-2 噻唑磷	13.85	195 → 103	5	195 → 139	5		
4	氟虫腈	14.33	367 → 225	25	367 → 224	20		
4	噻硫磷	14.36	146 → 118	10	157 → 129	15		
4	硫丹 $\alpha$ -体	14.83	241 → 206	15	229 → 194	10	195 → 159	10
4	虫螨腈	15.77	247 → 227	15	247 → 197	20	408 → 59	10
4	硫丹 $\beta$ -体	15.90	241 → 206	15	229 → 194	10	195 → 159	10
5	三唑磷	16.38	161 → 134	5	161 → 106	10	257 → 162	5
5	溴螨酯	17.64	341 → 183	20	341 → 185	20		
5	谷硫磷	18.31	160 → 77	20	160 → 132	5	132 → 77	15
6	唑草胺	19.92	100 → 72	5	188 → 119	25	188 → 82	20
6	1-4 氟氯氟菊酯	20.03	163 → 127	5	163 → 91	15	206 → 151	25
7	氟氰戊菊酯 1	20.46	199 → 157	5	199 → 107	30	157 → 107	15
7	氟氰戊菊酯 2	20.64	199 → 157	5	199 → 107	30	157 → 107	15
8	氰戊菊酯 1	21.14	167 → 125	10	225 → 119	15		
8	氰戊菊酯 2	21.33	167 → 125	10	225 → 119	15		
8	恶醚唑 1	21.53	323 → 265	15	265 → 202	20		
8	恶醚唑 2	21.60	323 → 265	15	265 → 202	20		
8	溴氟菊酯	21.85	181 → 152	30	253 → 172	5	253 → 93	20

## 实验

痕量级别化合物的定量难度很高，原因是基质复杂、限定离子比例超出范围或者目标离子隐藏在复杂背景中。单四极杆质谱中，选择离子监测（SIM）往往用来改善检测限和定量重现性。在 SIM 模式，谱检测器只监测在一段保留时间范围内出现的目标化合物的对应几个离子。通过监测少数特定离子，信号噪声比（S/N）显著改善。当基质复杂时，SIM 可能与全扫描一样，无法在基质干扰下正常检测痕量水平的农药。三重四极杆质谱，通过

在六极杆中选择性地对母离子碰撞碎裂产生子离子，可大幅度减少或消除基体干扰。这个过程中，通过多反应监测（MRM）模式，基于高选择性的母离子与子离子的反应通道，而不会对基质中的干扰化合物进行碎裂。母离子的选择类似于 SIM，但是最终的子离子是由所选择的母离子唯一产生的，而不是由干扰物离子产生。

它的主要优点是即使在最复杂的基质中，在超低水平浓度的检测范围内改善目标化合物的信噪比同时获得一致的离子比例。图 1 显示安捷伦气相色谱/质谱/质谱工作站定量。红色框内的数字为浓度范围从 0.1 ppb 至 1000 ppb 杀螟腈在中药基质中限定离子比率，图中显示标准曲线及低浓度端放大图。在绿色框显示的数字为校准曲线的精度。表 2 是中药中 1 ppb 杀虫剂 6 次进样峰面积的重现性。

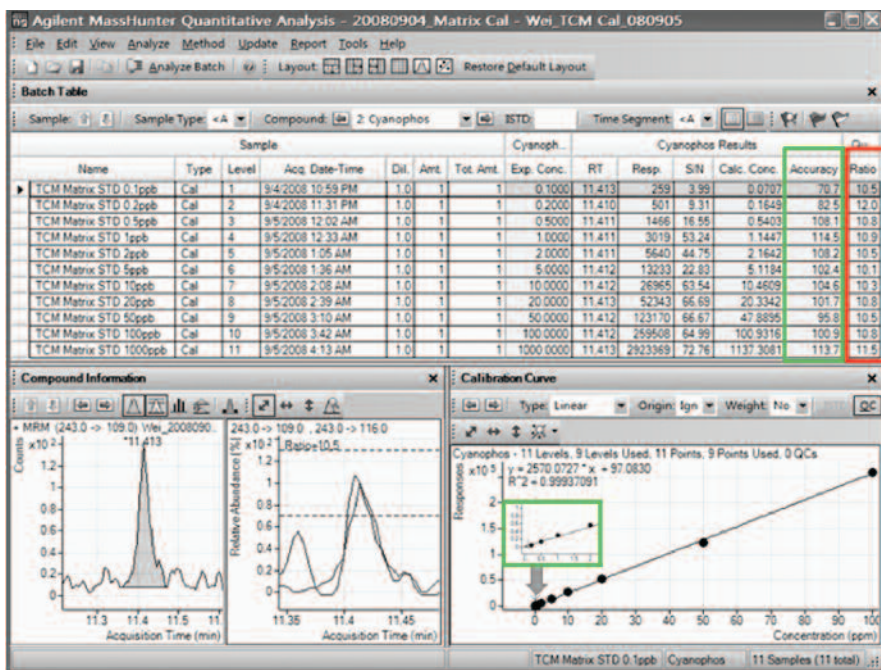


图 1. 中药基质中杀螟腈校正曲线与离子比例

表 2. 中药基质中 1 ppb 杀虫剂峰面积

	峰面积标准偏差 RSD (%) (n = 6)
杀螟腈	4.83
溴螨酯	5.12

线性加速度设计的安捷伦六极杆碰撞室经过优化，适合于高速度运行并且排除鬼峰和交叉污染，最高 500 MRM/秒的 MRM 能力允许每个时间段中离子驻留时间最少，transitions 的数目达到最大，因此每次运行可以筛选多个化合物。驻留时间的试验描述在表 3 中，是采用中医基质 2 ppb 溴螨酯所测。驻留时间的减少至 5 毫秒，重复运行峰面积的相对标准偏差 < 5.0%。至 2 毫秒时精度较低，但在复杂基质中 2 PPB 的分析结果是可以接受的。

表 3. 驻留时间实验结果：中药基质中 2 ppb 溴螨酯

	100 ms	50 ms	10 ms	5 ms	2 ms
面积 1	5849	5910	6265	6704	6747
面积 2	5712	6167	6189	6728	6279
面积 3	5895	5941	5966	6131	6523
面积 4	5921	6471	6551	6243	6397
面积 5	5999	6299	6119	6504	4831
面积 6	5999	6524	6415	6796	4737
加和	35375	37312	37505	39106	35514
平均	5895.83333	6218.667	6250.833	6517.667	5919
Std	107.618617	260.1528	209.5638	276.2496	893.2359
RSD	1.83	4.18	3.35	4.24	15.1

图 2 为 中药萃取液在 GC/MS/MS MRM 1 微升进样时的总离子流色谱图。11 种 ppb 级杀虫剂鉴定列于表 4。

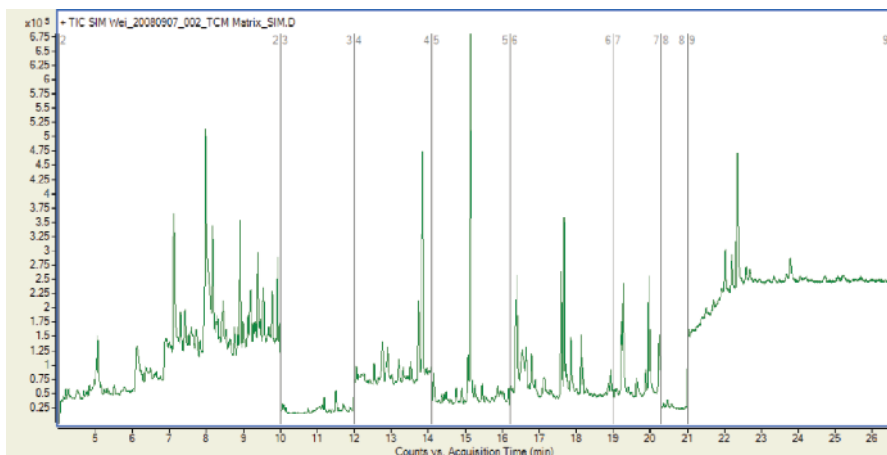


图 2. 中药萃取液在 GC/MS/MS MRM 的总离子流色谱图

表 4. 中药基质空白 GC/MS/MS 筛查结果

RT	名称	定量 transition	基质面积 (未加标)	校正结果
5.995	敌敌畏	185.0 → 93.0	68	—
6.100	甲胺磷	141.0 → 95.0	0	—
7.760	乙酰甲胺磷	136.0 → 94.0	0	—
8.526	乐果	125.0 → 79.0	0	—
9.478	氧化乐果	156.0 → 110.0	0	—
11.100	落长灵	118.0 → 90.0	0	—
11.414	杀螟腈	243.0 → 109.0	0	—
12.390	八甲磷-E	264.0 → 127.0	0	—
12.560	甲基对硫磷	263.0 → 109.0	1227	6.21*
13.200	灭藻醌	207.0 → 172.0	38	—
13.500	氟草津	225.0 → 189.0	16	—
13.510	毒死蜱	314.0 → 258.0	1224	1.99*
13.520	对硫磷	291.0 → 109.0	3950	5.62*
13.840	噻唑磷	195.0 → 103.0	0	—
14.320	氟虫腈	367.0 → 255.0	0	—
14.340	啶硫磷	146.0 → 118.0	3970	1.11*
14.820	硫丹- $\alpha$ -体	241.0 → 206.0	156	1.89*
15.750	虫螨腈	247.0 → 227.0	0	—
15.880	硫丹- $\beta$ -体	241.0 → 206.0	208	1.61*
16.360	三唑磷	161.0 → 134.0	531	1.63*
17.620	溴螨酯	341.0 → 183.0	63	—
18.290	谷硫磷	160.0 → 77.0	0	—
19.900	唑草胺	100.0 → 72.0	1260	3.37*
20.026	氟氯氰菊酯;	163.0 → 127.0	0	—
20.439	氟氯戊菊酯-1	199.0 → 157.0	0	—
20.624	氟氯戊菊酯-2	199.0 → 157.0	0	—
21.122	氰戊菊酯-1	167.0 → 125.0	4188	1.79*
21.326	氰戊菊酯-2	167.0 → 125.0	13070	1.79*
21.520	恶醚唑-1	323.0 → 265.0	0	—
21.574	恶醚唑-2	323.0 → 265.0	0	—
21.840	溴氰菊酯	181.0 → 152.0	2078	3.53*

\* 可能为阳性样品

## 结论

农药残留监测需要在一个非常有限的时间和超低浓度筛选数百个目标化合物。气相色谱与三重串联四极杆质谱可以执行非常有选择性的 MRM，可以大大消除来自基质的化学噪音干扰并改进信噪比，降低检测限。此应用开发的方法筛查中药中 ppb 级浓度水平的农药残留。气相色谱/质谱/质谱能够真正有助于提高筛查超低水平的农药残留。

## 参考文献

1. Wei Luan, and Zhixiu Xu, "Screening for 430 Pesticide Residues in Traditional Chinese Medicine Using GC/MS: From Sample Preparation to Report Generation in One Hour," Agilent Technologies publication 5989-9341EN

栾伟是安捷伦科技上海有限公司应用化学家；Melissa Churley 是安捷伦安捷伦科技的应用化学家，美国加州 Santa Clara；Mike Szelewski 是安捷伦科技公司的应用化学家，美国特拉华州 Wilmington。

## 如需了解更多信息

有关我们产品及服务的更多信息，  
敬请登录我们的网站

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

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

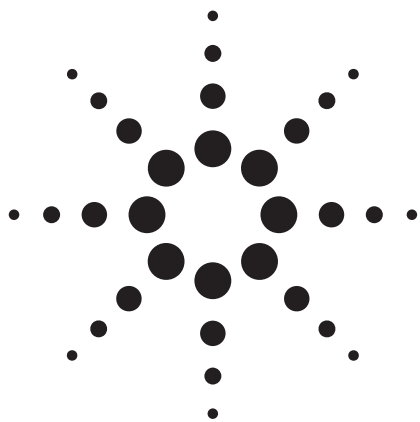
安捷伦对于本文中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损坏不负任何责任。

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6日  
5990-3568CHCN



**Agilent Technologies**



# 安捷伦 7000A 串联四极杆气质联用仪用于全血样品提取物中的毒物筛查

## 应用文摘

法医毒物分析

### 作者

Bruce Quimby and Mike Szelewski  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808  
USA

### 摘要

安捷伦 7000A 串联四极杆气质联用仪对药物分析具有高灵敏度和高选择性的特点。一次进样分析就可以进行血液提取物中多种毒物组分的高灵敏度扫描确认分析。配合单四极杆气质系统的筛查信息，如安捷伦 GC/NPD/MSD/DRS 系统，可以获得样品最完整的信息。



Agilent Technologies

## 前言

由于样品的复杂性和毒物化合物种类的繁多，毒物扫描分析面临极大的挑战。气质联用技术是目前被广泛接受的分析手段。电子轰击源的全扫描质谱图的优点是可以进行宽范围的组分筛选，例如组分的数量不受限制，全质谱图确认，以及标准质谱库用于非目标化合物的检索。安捷伦气质联用仪的最近的技术进展，如保留时间锁定 (RTL)，解卷积报告软件 (DRS) 和微板流控技术 (CFT)，可以大大提高分析速度和准确性。结果分析速度更快，假阳性和假阴性率更低 [1]。

扫描筛查的目的是发现那些浓度可能导致中毒或致死的药物，气质联用的全扫描模式一般能满足这一应用要求。实验室通常需要检测样品中低至 100 pg 的药物组分。但是对于那些更低浓度甚至是痕量的药物分析，需要利用选择离子监测模式以提高分析灵敏度。随着安捷伦推出选择离子监测/全扫描同时采集功能，大大提高分析速度。以参考文献[1]中介绍的方法为例，采用选择离子监测/全扫描模式同时采集，9.6 分钟内可以筛查 725 个组分。这个时间周期包括全扫描，选择离子扫描（27 个组分）和氮磷检测器的信号。

然而对于一些化合物，选择离子模式会受到限制。基质会影响样品中痕量组分的检测或确认。目前主要用两种解决方案来应对这种分析难题。第一种是提高色谱分离的选择性，例如安捷伦 Dean Switch 中心切割的二维气相色谱技术[2]。这种技术采用两支色谱和 Dean Switch 中心切割装置，使得痕量目标组分与基质分离。当在最佳的色谱分离条件下，选择离子扫描模式也提供很高的检测灵敏度。

这种技术相对简单而且价格便宜，但是在实际应用中，一次只能分析有限的样品组分。第二种技术是利用串联四极杆技术来提高质谱的选择性。这种具有极高选择性和灵敏度的分析方法可以检测低至亚皮克水平的组分，而且样品基质的干扰很小。另外最显著的优点是一次进样可以分析多达几百种组分。

本应用介绍了串联四极杆气质联用技术检测全血样品中痕量药物组分的方法。之前是利用选择离子扫描和全扫描同时采集的方法结合 DRS 解卷积报告软件和同时监测氮磷检测器信号进行分析的。结果表明，相比之下，串联四极杆气质联用是更强大的补充检测手段，可以检测到更低的含量和确认。

## 实验部分

### 对照品和化学试剂

表 1 中列出的分析对照品购自 Cerilliant (Round Rock, TX)。标准校正溶液是利用甲苯进行适当稀释的溶液。建立方法，使用 1 ng/μL 的测试溶液进行 Q1 扫描和子离子扫描。对于多反应监测模式 (MRM) 下的校正曲线，使用 10 至 50 ng/μL 范围的标准溶液。

### 样品

用于气质联用分析的全血样品由 NMS 实验室提供 (Willow Grove, PA)。全血样品的前处理过程是液液萃取，有机相吹干，最后用 10 倍的甲苯定容。

### 仪器参数

分析系统是安捷伦 7890A 气相色谱仪和 7000A 串联四极杆质谱仪。系统包括基于微流控技术的带补偿的 2 路分流器 (889 选项号) [3]，以实现每次运行结束之后进行反吹。这样可以防止血样中高沸点组分污染色谱柱[1]。仪器的参数总结在表 2 中。

利用浓度为 1 ng/μL 的标准溶液进行每个组分的多反应监测模式的结果评价。每个化合物尽可能设定 4 个 MRM 通道，见表 2。尽管串联四极杆气质方法通常只检测两个通道，但是 4 个通道将提高痕量组分分析结果的可靠性。

全血样品分别在串联四极杆气质和单四极杆气质加氮磷检测器以及解卷积报告软件系统上进行分析考察，见参考文献 1。根据参考文献 1 使用的方法，利用安捷伦的方法转移软件和保留时间锁定功能将串联四极杆气质联用分析中各组分的保留时间锁定到文献 2 倍的时间。

表 1. 多反应监测 (MRM) 参数和各组分的方法检测限

	保留时间 (分钟)	母离子	子离子	碰撞 能量 (EV)	相对 响应	* 方法 检测限 (pg)
度冷丁	5.651	246	172.1	10	100	0.2
		247	71	10	80	
		218	172.2	10	36	
		174	70.2	10	32	
苯环己哌啶 (PCP)	6.497	200	117.2	15	100	0.1
		200	84.1	15	46	
		242	171.2	25	17	
		243	200.3	10	14	
美沙酮	7.728	72	42	25	100	0.2
		72	44	25	4	
		223	104.9	10	3	
		178	152	25	3	
可卡因	8.078	82	67	20	100	0.2
		82	41	25	60	
		182	82	10	50	
		303	82	25	20	
可待因	8.980	229	214.1	10	100	2.2
		299	229	15	38	
		162	146.8	20	38	
		162	146	30	25	
氢化可待因	9.252	299	242.8	10	100	1.0
		242	152.8	30	71	
		242	180.9	20	71	
		299	270.1	15	71	
四氢大麻酚	9.321	231	173.9	25	100	0.4
		299	81	20	11	
		314	81.3	30	6	
6-乙酰吗啡	9.533	215	42.1	30	100	50
		268	252	25	77	
羟可酮	9.589	315	230.1	15	100	0.5
		315	258	10	57	
		230	215.3	10	43	
		201	186.1	25	43	
海洛因	9.970	327	215	15	100	0.5
		327	268	10	67	
		369	268	30	33	
		369	204	10	25	
芬太尼	10.354	245	146	20	100	0.2
		189	44	20	20	
		202	146	10	10	
		189	146	5	5	

\* 信噪比 = 3, 噪音是峰-峰计算而来

表 2. 仪器条件

气相色谱	
安捷伦 7890A 气相色谱带自动进样器	
进样口	电子压力控制, 分流/不分流进样
模式	恒压
进样模式	不分流
进样量(μL)	1.0
进样口温度(°C)	280
进样口压力(psig)	17.8
吹扫流速(mL/min)	50
吹扫时间(min)	0.75
载气	氦气
炉箱	
初始柱温(°C)	100
初始恒温时间(min)	0.5
温度梯度(°C/min)	20
最终柱温(°C)	325
最后保持时间(min)	2.5
总分析时间(min)	14.25
平衡时间(min)	0.5
色谱柱	
类型	DB-5MS UI
部件号	122-5512UI
柱长 (m)	15
柱内径 (mm)	0.25
膜厚(μm)	0.25
表面初始流速(mL/min)	2.2
柱出口压力(psig)	3.8
色谱柱反吹	
2-路分流器, 带补偿 (一个口被堵死)	
阻尼气管长度(m)	0.8
阻尼器管的内径(mm)	0.15
反吹压力(psig)	75
反吹温度(°C)	325
反吹时间(min)	2
串联四极杆质谱	
安捷伦 7000A 型串联四极杆质谱	
惰性电子轰击离子源, 离子化能量(EV)	70
采集模式	多反应监测 (MRM)
MS1 和 MS2 的分辨率 (amu)	1.2
氮气为碰撞气, 压力 (psig)	2.6
氮气为猝灭气, 压力为	6.25
溶剂延迟(min)	1.4
电子倍增器电压	自动调谐值
四极杆 1 和 2 温度(°C)	150
离子源温度(°C)	300
传输线温度(°C)	300

## 结果和讨论

图1是被分析组分的串联四极杆气质分析的MRM模式下总离子流图。因为参考文献1中的扫描分析中的样品前处理没有采用衍生化反应,所以在本方法也没有进行样品的衍生化。对于安非他命、苯丁胺、甲基苯丙胺、3,4-亚甲酞二氧基苯丙胺(MDA)、3,4-亚甲基二氧基甲苯丙胺(MDMA)、3,4-亚甲基二氧基乙基苯丙胺(MDEA)这些药物,稳定而重现的响应的最低浓度是

1 ng/ $\mu$ L,这是因为样品在到达质谱之前已经降解损失了。如果需要更低的检测限,则需要衍生化反应。

除了6-乙酰吗啡之外,剩下所有的化合物的检测灵敏度都在亚皮克范围。表1中列举了所有组分在信噪比等于3时的检测限。检测限的测定条件是,1微升组分的浓度为10 pg/ $\mu$ L,但是除了6-乙酰吗啡,浓度是50 pg/ $\mu$ L。图2是10皮克海洛因的4个MRM(如表1)的信号响应。这表明串联四极杆气质联用具有优异的灵敏度。

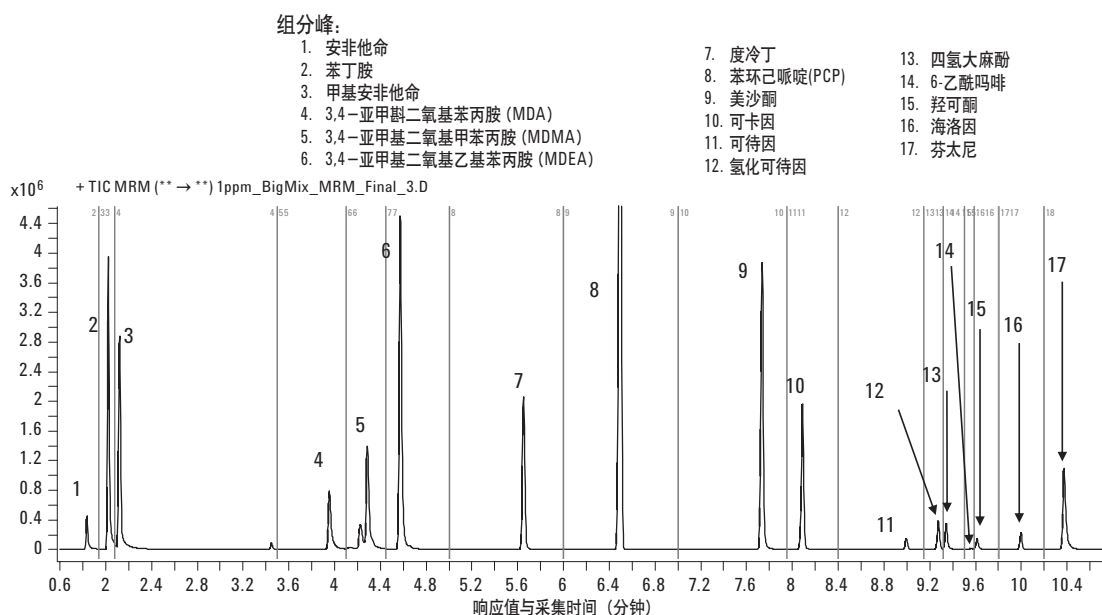


图1. 安捷伦7890A串联四极杆气质的MRM的总离子流图。样品为标准溶液,浓度1 ng/ $\mu$ L

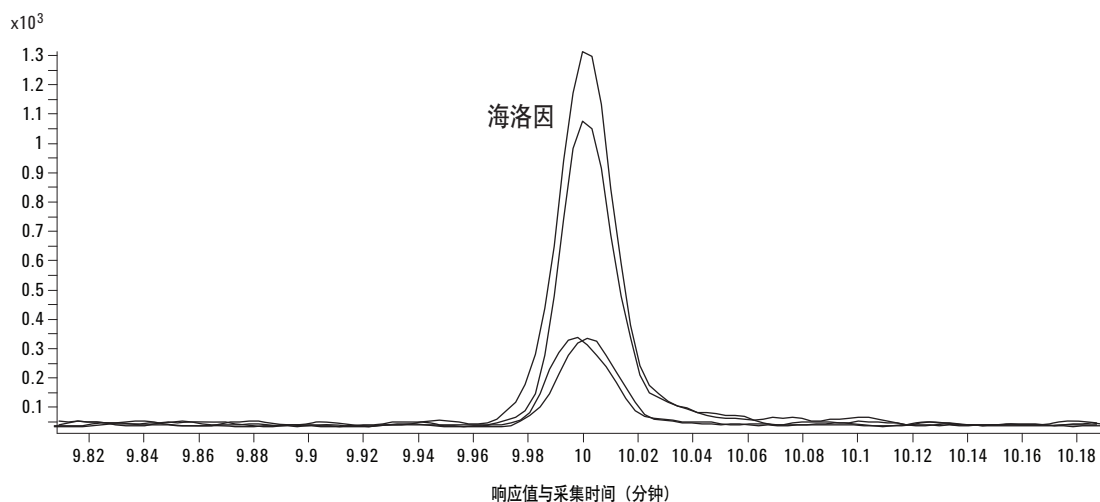


图2. 浓度10 pg/ $\mu$ L的海洛因的MRM响应

图 3 是 GC/NPD/MSD/DRS 分析中，全血样品 A 中可待因的提取离子流图。目标离子和在相同保留时间下的氮磷检测器的信号说明存在可待因。然而由于基质的影响，定性离子以及离子比例则很难得到准确值。解卷积报告软件只给出 59（最高是 100）的匹配率分值，这个分值对于最终确认可待因是否存在还不够高。

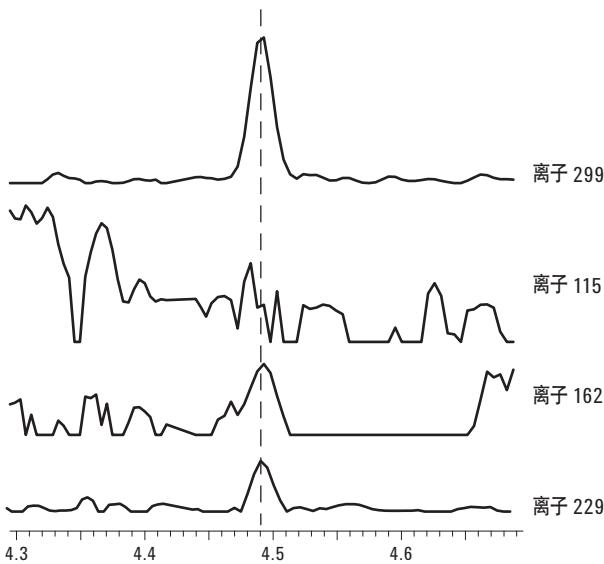


图 3. 是 GC/NPD/MSD/DRS 上全血样品 A 中可待因的提取离子流图

图 4 是同样的样品在串联四极杆气质联用仪上的分析结果。结果具有很高的灵敏度和选择性，非常可靠地确认样品 A 存在可待因，其含量是 150  $\mu\text{g}$ 。

由于摄入量很低，血中的芬太尼的检测遇到极大的挑战，而且芬太尼只有三个离子有明显的响应，所以在确认上也遇到难题。图 5 是 GC/NPD/MSD/DRS 分析中，芬太尼的提取离子流图。结果只有三个离子而 189 离子由于干扰物影响信号很低刚过阈值。SIM/scan 中的选择离子数据具有稍高的信噪比，但是仍然受到质荷比一样 ( $m/z$  189) 但来自基质的干扰。氮磷检测器表明，在同样的保留时间下存在含氮元素的化合物，这样可以确认芬太尼的存在。

解卷积报告软件获得的谱图匹配率的分值是 66。基于获得的所有信息，可以证明存在芬太尼。

图 6 是同样的样品在串联四极杆气质联用仪上的分析结果。二级质谱的高选择性可以准确证明存在芬太尼。定量结果表明芬太尼的含量是 150  $\mu\text{g}$ 。

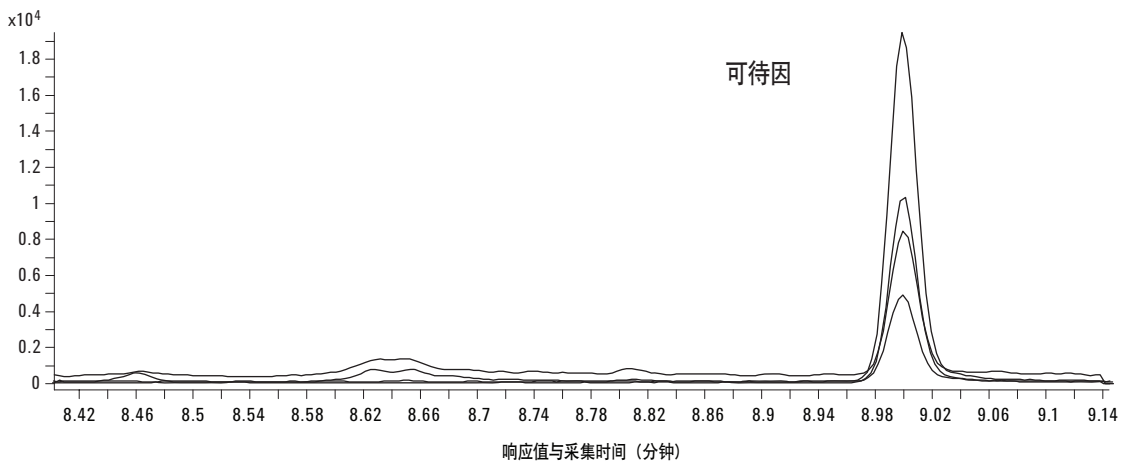


图 4. 在串联四极杆气质联用仪上，全血样品 A 中可待因的 MRM 图

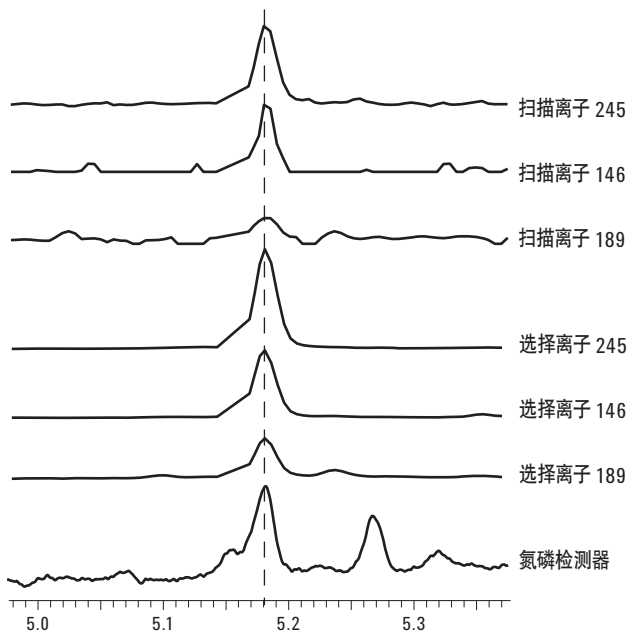


图5. 在GC/NPD/MSD/DRS系统上，全血样品B提取物中芬太尼的提取离子流图和氮磷检测器信号

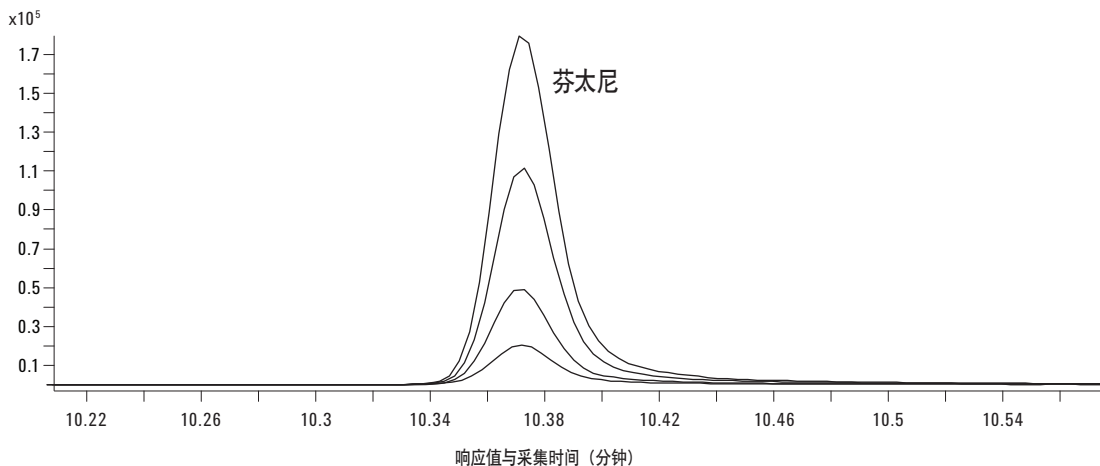


图6. 在串联四极杆气质联用仪上，全血提取物B中芬太尼的MRM分析结果

图7是在GC/NPD/MSD/DRS系统上，全血样品C提取物中美沙酮的全扫描，选择离子扫描和氮磷检测器的分析结果。由于基质的干扰和只有一个离子( $m/z$  72)的丰度强一些，其它离子的响应很小，不到6%相对响应，因此美沙酮的确认分析相对比较困难。如图7所示，定性离子尤其是 $m/z$  57离子，存在干扰。解卷积报告软件得到的匹配率的分值是74。请注意匹配率分值主要由 $m/z$  72离子控制，所以计算值要高于正常值。所有数据证明样品中存在美沙酮。

图8是在串联四极杆气质联用仪上，全血样品C提取物中美沙酮的MRM分析结果。可以清楚地确认存在美沙酮，定量分析结果表明，美沙酮的含量是170  $\mu\text{g}$ 。

图9是在GC/NPD/MSD/DRS系统上，全血样品提取物中羟可酮的全扫描，选择离子扫描和氮磷检测器的分析结果。在这个分析中，羟可酮的含量是60  $\mu\text{g}$ 。但是在解卷积报告软件中由于得到的匹配分值只有46，所以没有发现羟可酮。如此低的分值是由于样品浓度低而且高基体干扰导致的。在全扫描提取离子流图中，

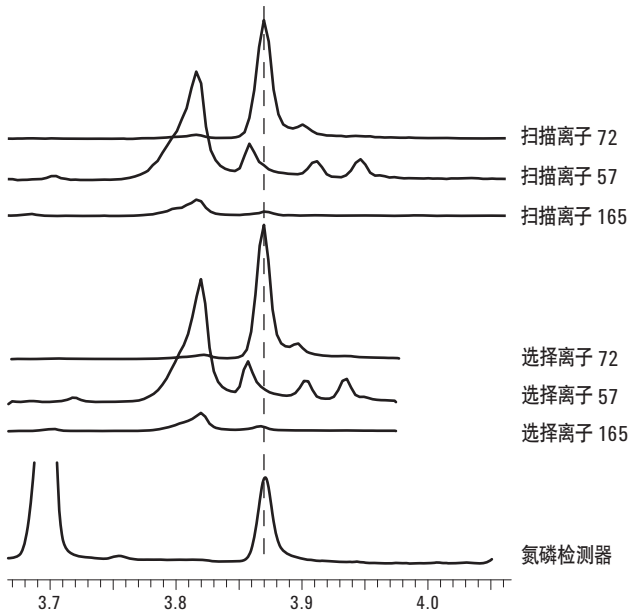


图7. 在GC/NPD/MSD/DRS系统上，全血样品C中美沙酮的提取离子流图和氮磷检测器信号

目标离子和氮磷信号不一致，但是两个确认离子不稳定。选择离子模式得到的信噪比远远高于全扫描模式下提取离子的信号的信噪比。图9中是选择离子的离子流图。m/z 316和m/z 70两个离子可以清楚地确认羟可酮的存在。

图10是在串联四极杆气质联用仪上，血样B中羟可酮的MRM的分析结果。正如前几个分析一样，串联四极杆气质联用仪具有更高的选择性和灵敏度，因此羟可酮的扫描和确认结果更加可靠。

图11和12所示的最后一个举例是全血样品A提取物中可卡因的全扫描，选择离子扫描和氮磷检测的分析结果。结果没有任何质谱数据表明可卡因的存在。氮磷检测器出现了一个小峰，但是由于信号太弱，无法确定是否含有含氮化合物。在串联四极杆气质联用仪上，则非常可靠地确认羟可酮的存在，含量是0.7 µg。结论表明串联四极杆气质联用仪具有极高的灵敏度。

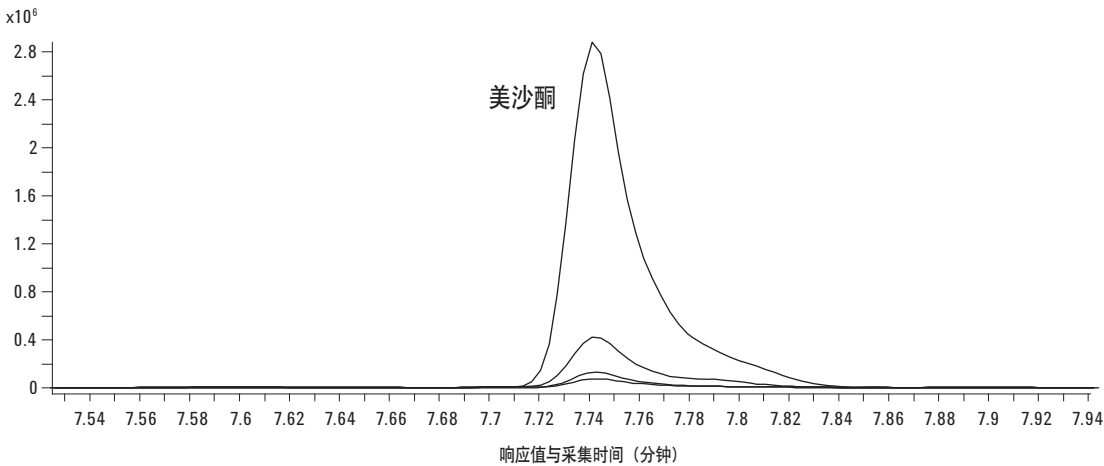


图8. 在串联四极杆气质联用仪上，全血样品C中美沙酮的MRM分析结果

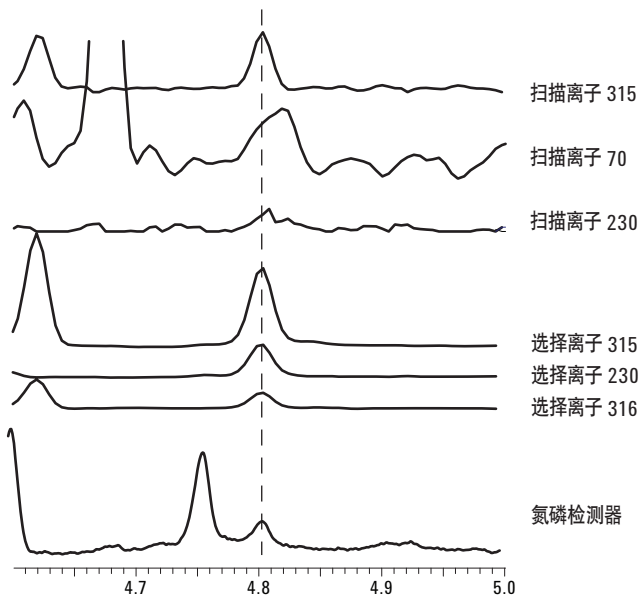


图9. 在GC/NPD/MSD/DRS系统上，全血样品B中羟可酮的提取离子流图和氮磷检测信号

## 结论

安捷伦 7000 型串联四极杆气质联用仪对于滥用药物的分析具有更高的灵敏度和选择性。这使得在一次分析中可以分析血样中更低浓度药物的扫描和确认分析。而对于单四极杆气质联用仪，则需要更多类型的信号才达到目的，例如安捷伦的 GC/NPD/MSD/DRS 系统。GC/NPD/MSD/DRS 系统可以提供最宽范围的化合物筛查(725 个化合物)，全扫描质谱图和氮磷检测器作为定性分析，选择离子扫描作为定量分析。串联四极杆气质联用仪可以常规进行多达几百个化合物的扫描确认分析，即使对复杂基质的样品，其灵敏度可低至亚皮克水平。

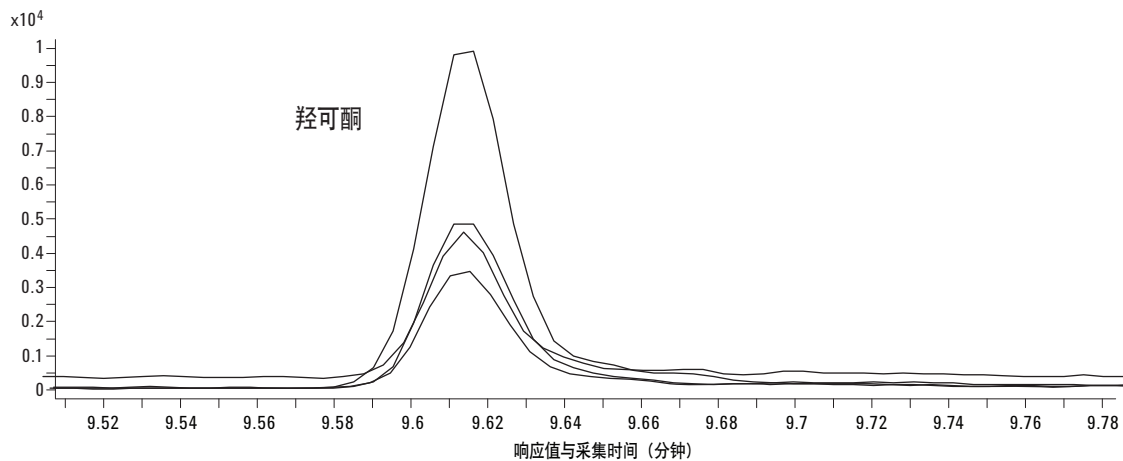


图10. 在串联四极杆气质联用上，全血样品B中羟可酮的MRM的分析结果

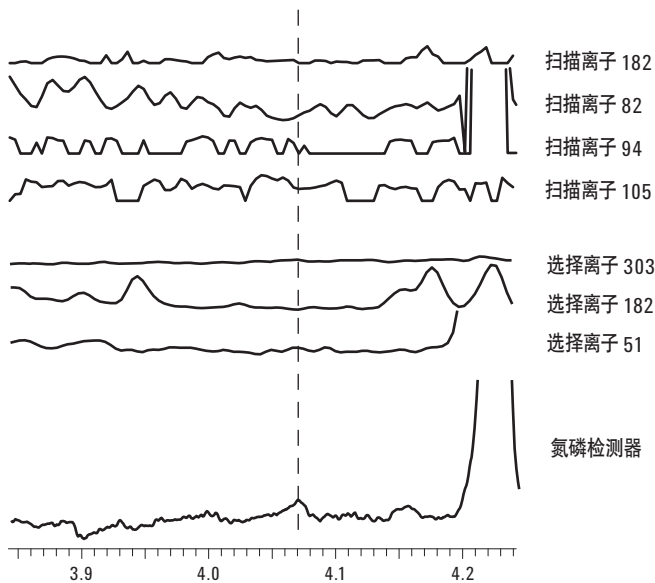


图 11. 在 GC/NPD/MSD/DRS 系统上，全血样品 A 中可待因的提取离子流图和氮磷检测信号

## 参考文献

1. Bruce Quimby, "Improved Forensic Toxicology Screening Using A GC/MS/NPD System with a 725-Compound DRS Database," Agilent Technologies publication 5989-8582EN.
2. Dean F. Fritch and Bruce D. Quimby, "Confirmation of THC in Oral Fluids Using High-Resolution 2-D GC/MS," Agilent Technologies publication 5989-5668EN.
3. Chris Sandy, "Analysis of Complex Samples by GC/MS/MS – Pesticides in Marine Biota," Agilent Technologies publication 5989-9727EN.

## 更多信息

如需了解更多有关产品和服务的信息，请浏览我们的网站 [www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

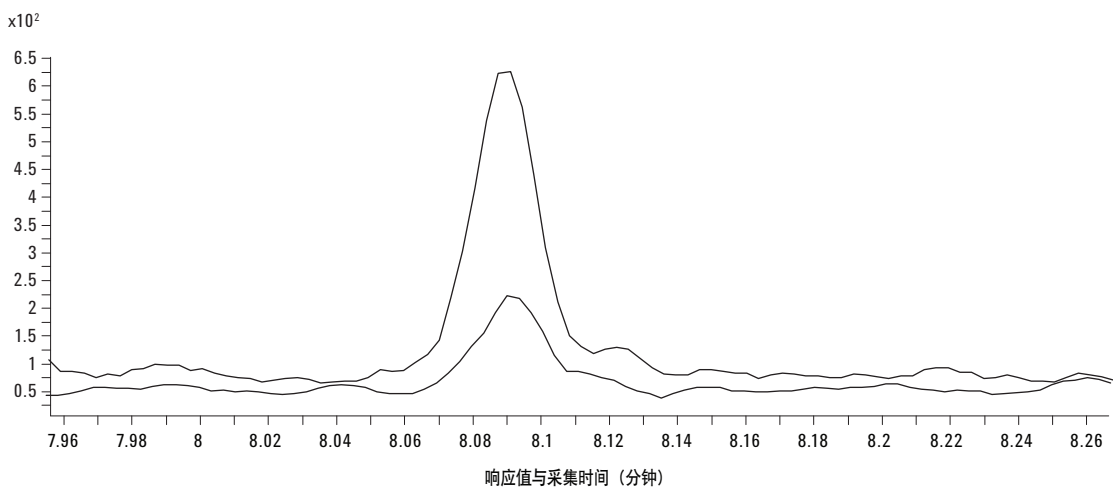


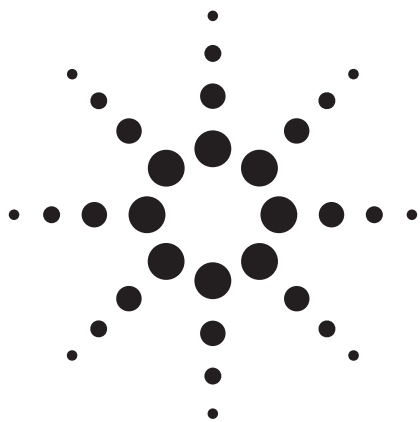
图 12. 在串联四极杆气质联用仪上，全血样品 A 提取物中可待因的 MRM 分析结果。上图是 MRM 182-82，下图是 MRM 303-82

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

安捷伦对由于设备、性能或使用本材料而导致的意外伤害和问题不承担任何责任。

本出版物中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司 2009  
中国印刷  
2009年2月23日  
5990-3640CHCN



# 采用三重串联四极杆 GC/MS 的联用和反吹技术快速筛选和确认婴儿奶粉及大豆产品中的三聚氰胺及其类似物

## 应用

食品

## 作者

Stephan Baumann  
Agilent Technologies, Inc.  
5301 Stevens Creek Blvd  
Santa Clara CA 95051  
USA

## 摘要

通过利用安捷伦 7890A/7000A 系列带 Ultimate Union 吹扫的三重串联四极杆 GC/MS 联用和反吹技术，开发了一种快速筛选和确认婴儿奶粉和豆制品中的三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸的方法。该方法中的提取及衍生过程与 FDA（美国食品和药物管理局）的 GC/MS 方法相同。在 0.16 到 2.5 ppm 的浓度范围内可获得卓越的线性度 ( $R^2 > 0.99$ )，且运行时间不到 15 分钟。



Agilent Technologies

## 前言

由于在美国生产的奶粉、分布于加拿大市场的巧克力、在荷兰销售的饼干、在泰国销售的炼乳以及在香港销售的鸡蛋中均检测到了三聚氰胺，在食品中掺杂三聚氰胺已迅速成为一个国际问题。对此，许多国家已经建立了针对三聚氰胺的许可浓度限制，如FDA要求婴儿奶粉中三聚氰胺的最高残留限量（MRL）为百万分之一（1 ppm），其他产品则为2.5 ppm。FDA的GC-MS筛选法[1]能够检测的三聚氰胺及其类似物（三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸）的灵敏度为2.5 ppm。然而，FDA在2009年2月的进口警报要求所采用的测试方法对于三聚氰胺及其类似物的检测灵敏度必须达到0.25 ppm，以保证检测结果符合MRL规定。因此，在新的规定下，FDA的GC-MS筛选法已不能适用于筛选三聚氰胺及其类似物，其确认也需要通过额外的正交法进行。

本应用中说明的方法对FDA的GC-MS筛选法进行了改进，采用了新型Agilent 7000A系列三重串联四极杆GC/MS联用技术。改进后的新方法不改变样品的提取和衍生程序，通过使用带吹扫接头的气相色谱柱和反吹技术，使得运行时间在15分钟以内。该方法可以使三聚氰胺及其类似物的检测精度达到0.25 ppm，其定量也具有高度的重现性和准确性。最重要的是，这种方法经一次短时间运行就能实现三聚氰胺及其类似物的筛选、定量和确认。

## 实验

### 标样和试剂

所使用的标样和试剂列于表1中。三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸分别制成DEA/H<sub>2</sub>O（体积比为20/80）混合溶剂的溶液，浓度均为1000 µg/mL，储存温度为4 °C。内标物（2,6-二氨基-4-嘧啶，DAPC）配制成浓度为57.7 ng/mL的吡啶溶液，该溶液用于制备FDA方法[1]中的基质匹配标准物。基质样品由FDA无偿提供。

表1. 标样与试剂

标样	三聚氰胺	Sigma-Aldrich	>99% 纯度
	氰尿酸	TCl-America	>98.0%
	三聚氰酸一酰胺	TCl-America	>98.0%
	三聚氰酸二酰胺	TCl-America	>95.0%
	内标 <sup>†</sup>	Sigma-Aldrich	98%
溶剂	二乙胺 (DEA)	Sigma-Aldrich	Sigma 超纯级
	吡啶	Fisher Scientific	认证的 A.C.S. 试剂
	乙腈	Fisher	高效液相色谱级
甲基硅烷化试剂	BSTFA 含 1% TMCS* (SYLON BFT)	Sigma-Aldrich	衍生化级

<sup>†</sup> DAPC (2,6-二氨基-4-嘧啶)

\* BSTFA: 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺, TMCS: 三甲基氯硅烷

## 仪器

实验所采用的仪器包括配置分流/不分流毛细管进样口的安捷伦7890A气相色谱仪、配置三重离子检测器的安捷伦7000A系列三重串联四极杆GC/MS联用仪以及安捷伦7683B全自动液体进样器(ALS)。分流/不分流进样口装有一个长寿命隔垫(部件号5183-4761)和一个去活的分流单锥形注射衬管(部件号5181-3316)。用10 µL注射器(部件号9301-0714)注射。各仪器使用条件列于表2。

表2. 气相色谱仪和质谱仪条件

气相色谱运行条件	
色谱柱	两根 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm HP-5ms 色谱柱 (p/n 19091S-431)
进样温度	280 °C
进样压力	12.9 psi
载气	氦气, 恒流模式, 1.2 mL/min
脉冲不分流	25 psi at 0.5 min
柱箱升温程序	100 °C (保持 1 min), 以 10 °C/min 升至 210 °C
柱流速	41 cm/s
注射体积	1 µL
传输线温度	290 °C
气相色谱后运行条件	
反吹装置	由压力控制模块(部件号 G3476-60501)控制的吹扫 Ultimate Union (部件号 G3186-60580)
反吹装置条件	-3.6 mL/min, 于 300 °C 保持 1.3 min
质谱运行条件	
调谐方式	自动调谐
Delta 电子倍增器电压	400 V
采集参数	EI; 选择性反应监测
溶剂延迟	6 分钟
质谱温度	离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C

## 样品制备

称取 0.5 g 样品于 50 mL 聚丙烯离心管中。用 DEA /水/乙腈按体积比 10:40:50 配制提取溶剂，并取 20 mL 加入到称量好的样品中。其中，DEA 能够分离三聚氰胺-氰尿酸混合物，从而降低了假阴性检测的风险。DEA 还提高了三聚氰胺-酰胺和三聚氰胺二酰胺的溶解度，而在传统的提取溶剂中，它们的溶解度是极低的。将样品密封好，进行涡旋混合后经超声波处理 30 分钟。然后以 5000 转/min 或更高的速度下离心分离样品 10 分钟后，将上层清液通过 0.45 μm 孔径尼龙过滤器过滤。

## 衍生处理

取 160 μL 滤液到一个 GC 玻璃样品瓶中，在 70 °C 的氮吹蒸发干燥，加入 600 μL 的 ISTD 和 200 μL 含 1%TMCS 的 BSTFA。样品在注入前，经涡旋混合，并在 70 °C 下恒温 45 分钟。

## 分析参数

三聚氰胺及其类似物以及内标的相关分析参数列于表 3 中。

表 3. 分析参数

三重串联四极杆气相色谱/质谱联用				
化合物	RT	SRM	驻留时间 (ms)	碰撞能量 (eV)
三聚氰胺	12.467	327 → 171	20	17
		342 → 285	150	20
		342 → 213	150	22
三聚氰胺-酰胺	10.801	344 → 171	50	22
		344 → 214	50	15
		329 → 171	50	20
三聚氰胺二酰胺	11.748	328 → 171	50	25
		343 → 214	50	20
		343 → 171	50	30
氰尿酸	9.613	345 → 215	50	8
		345 → 188	50	12
		330 → 215	50	4
DACP (ISTD) 2,6-Diamino-4-chloropyrimidine	11.185	273 → 237	150	12
		273 → 99	150	20

## 结果与讨论

### 带 Ultimate Union 吹扫系统的反吹技术

反吹技术可以从色谱柱中除去高沸点物质，通过将后流出的组分从进样口的分流放空口中反吹出去，而使高沸点组分不经过整个色谱柱，也不进入 MSD。反吹可以降低化学噪音和分析周期时间，从而提高检测效率。由于减少色谱柱和质谱检测器的维护时间，系统的正常运行时间也有所增加。安捷伦微板流路控制技术模块包括一个专有的解决方案，能够快速简便地实现反吹，死体积小，从而提高分离度。该模块还包含垫圈和接头以消除漏气。所有微板流路控制技术模块都需要使用辅助电子气动控制 (EPC) 模块或气动控制模块 (PCM) 来提供精确控制的第二气源，以引导色谱柱气流能流向正确的色谱柱或检测器。在正常操作时，PCM 的压力等于或略高于通过色谱柱的载气压力。在反吹过程中，进口压力下降到 1 psi，而 PCM 压力增加，从而驱使色谱柱气流反向流经色谱柱，并吹扫出进样口。

一个替代反吹的独特方法是在分析柱的中部使用微板流路控制技术装置。此时，采用两个 15 米色谱柱替代 30 米色谱柱，两个色谱柱由超低死体积吹扫 Ultimate Union 连接 (如图 1 所示)，PCM 则只提供足够的补充气与从第一个色谱柱中的气体流量相匹配。由于只有最优的载气流量进入质谱仪，因此需要增加的气流很小，不会发生灵敏度降低。该配置的反吹过程，是通过降低第一个色谱柱的流量和压力，增加第二个色谱柱的流量和压力来完成的。

图 2 给出了具有吹扫终端配置的反吹的例子。图中上端的图谱显示了六个标样，其中第三个峰被认为是最后一个感兴趣的峰，第四个峰是第一个高沸点组分干扰物。中图显示了 (a) 相同标样在 10.1 分钟开始反吹，其中流量在第一个 15 米色谱柱中下降，(b)

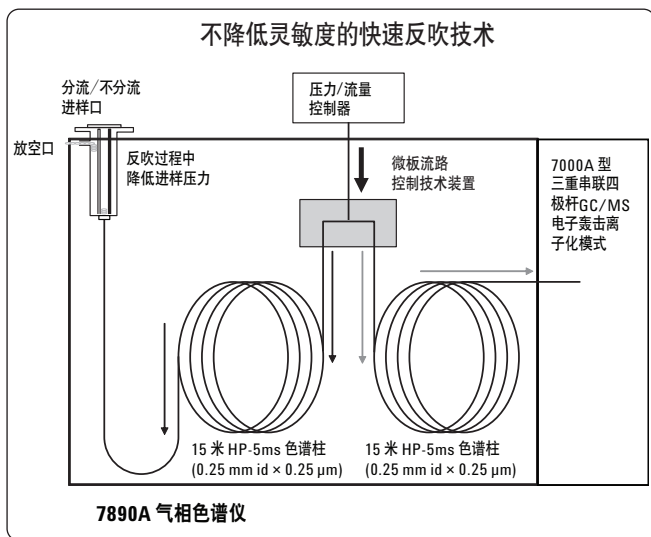


图1. 带 Ultimate Union 吹扫的 GC/MS 配置示意图

在第二个色谱柱上升。a 和 b 点之间的时间是最后要分析的组分在第二个色谱柱中的停留时间。最后的组分被保留，但后洗脱物不会进入到质谱检测器中。下图说明在接下来的空白运行中没有交叉污染。或者，可以在最后一个感兴趣的峰被流出 (b 点) 后开始反吹。这就避免了需要通过实验来确定最后流出的目标化合物在第二色谱柱中的停留时间，从而缩短运行时间周期。

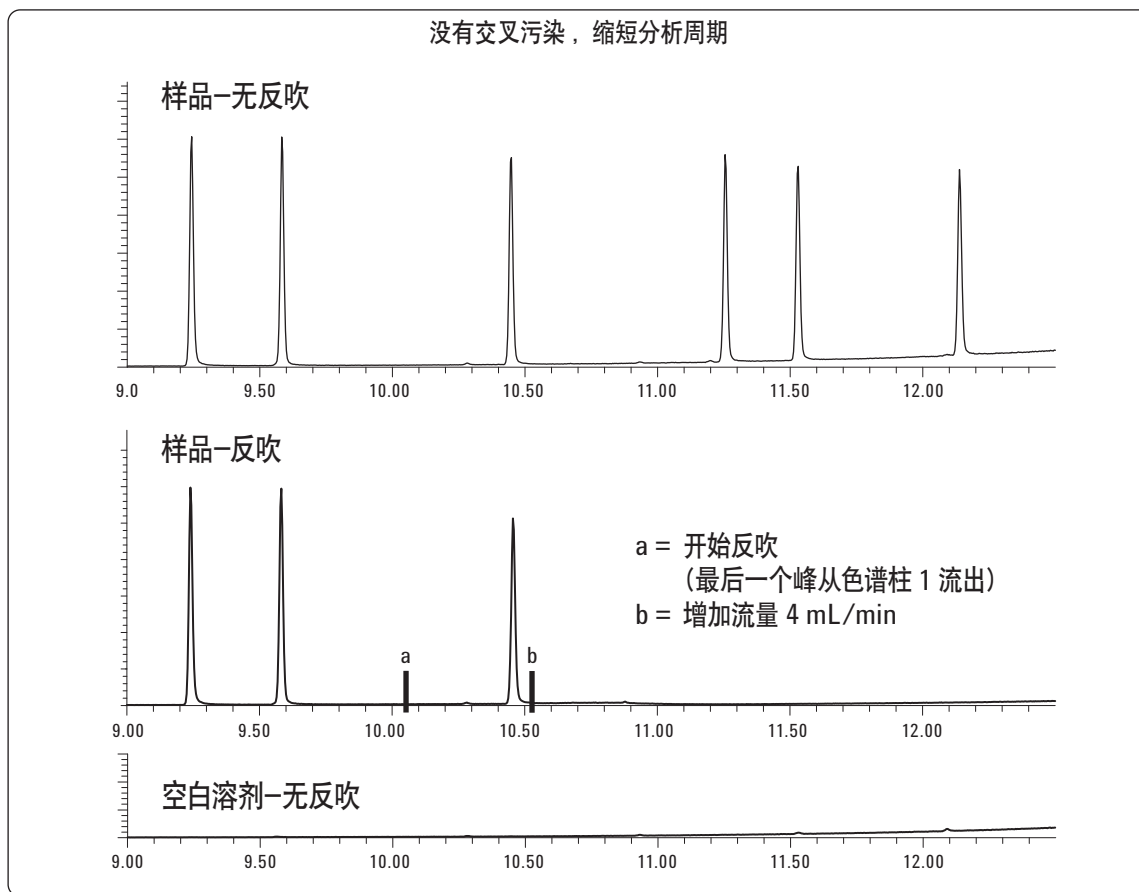


图2. 带 Ultimate Union 吹扫反吹示意图。上图：没有进行反吹。中图：10.1 min 开始反吹 (a) 直到第三个组分从第二色谱柱中洗脱 (b)。下图：空白进样显示没有交叉污染

### 三聚氰胺及其类似物的分析

基于三重串联四极杆 GC/MS 联用系统，我们开发了一种一次运行就能出色的分离和分析三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸的新方法，且运行时间不到 15 分钟（图 3）。新的三重串联四极杆 GC/MS 法显著提高了检测灵敏度和选择性，图 4 给出了其与 GC/MS 选择离子检测（SIM）的对比。新方法能够在 0.25 ppm 灵敏度下对三聚氰胺进行非常干净地定量 MRM 分析，而不管采用何种 SIM 离子，GC/MS SIM 法都难以在 2.5 ppm 灵敏度下有效地减少化学噪音。

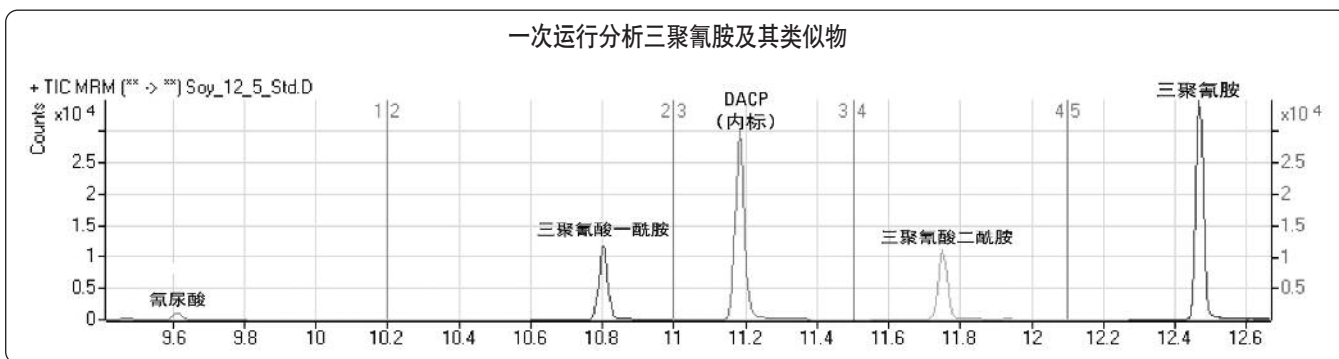


图 3. 由 SRM 分析得到的重构总离子流色谱(RTIC), 表明对三聚氰胺及其类似物的分辨率

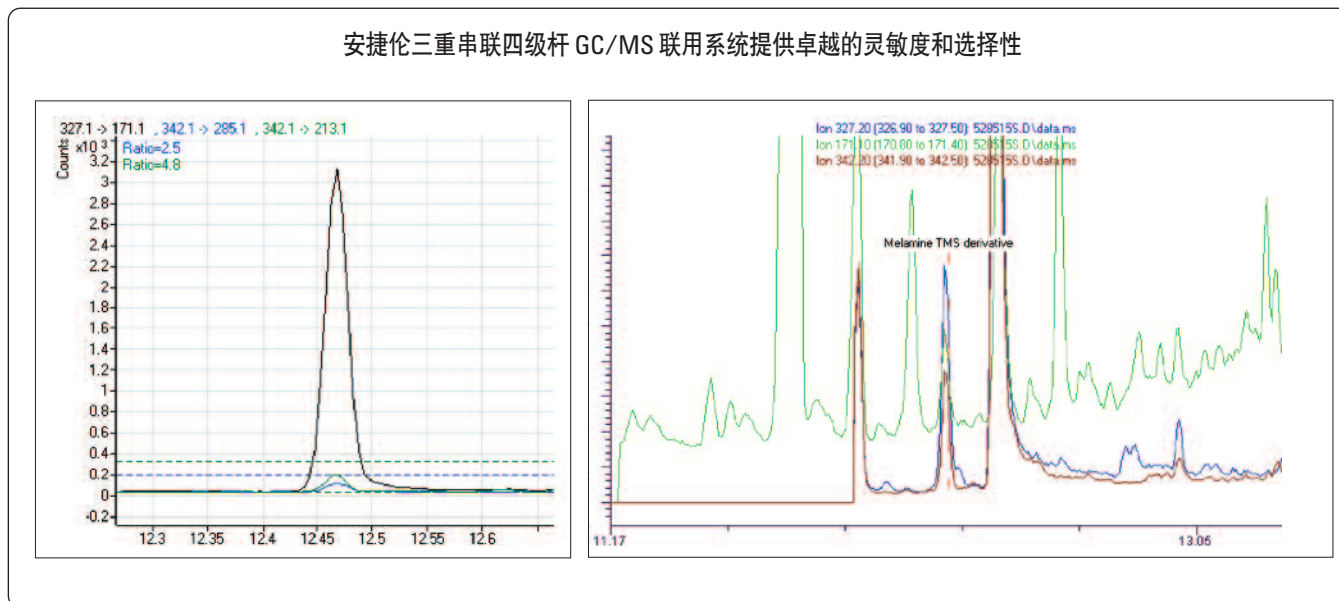


图 4. 分别采用三重串联四极杆 GC/MS(a)和 GC/MS SIM 法检测豆粉中 0.25 ppm 三聚氰胺的结果对比。采用三重串联四极杆 GC/MS 法的定量离子通道为  $m/z$  327.1  $\rightarrow$  171.1, 而定性离子通道为  $m/z$  342.1  $\rightarrow$  295.1 (定量离子峰面积的 2.5%) 和  $m/z$  342.1  $\rightarrow$  217.1 (峰面积的 4.8%)。不确定性范围也列于(a)中。GC/MS 法中使用的 SIM 离子则为  $m/z$  342.2、327.2 和 171.1 (b)

## 灵敏度与定量

在基质（包括婴儿奶粉和豆粉）中分别加入三聚氰胺及其三种类似物的标准品，浓度分别为 0.78、1.25、3.9 和 12.5 ng/mL，对应于 0.16 到 2.5 ppm 的检测水平。并针对每种基质中的四种化合

物建立校准曲线。图 5 和图 6 表明，三聚氰胺及其三个类似物的曲线均显示了极好的线性度，R2 的值非常接近 1.00。表 4 和表 5 表明，对两种基质中四种化合物的定量准确性也非常高。

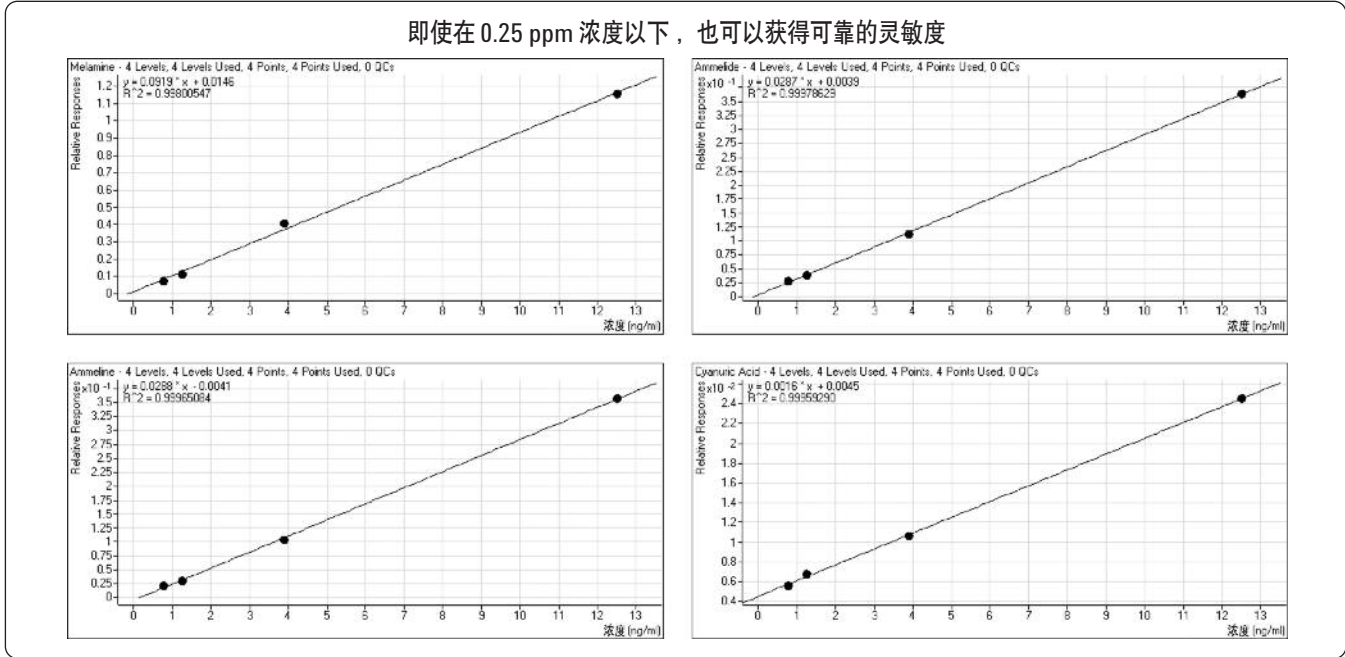


图 5. 在婴儿奶粉中的三聚氰胺及其衍生物的定量校准曲线线性拟合

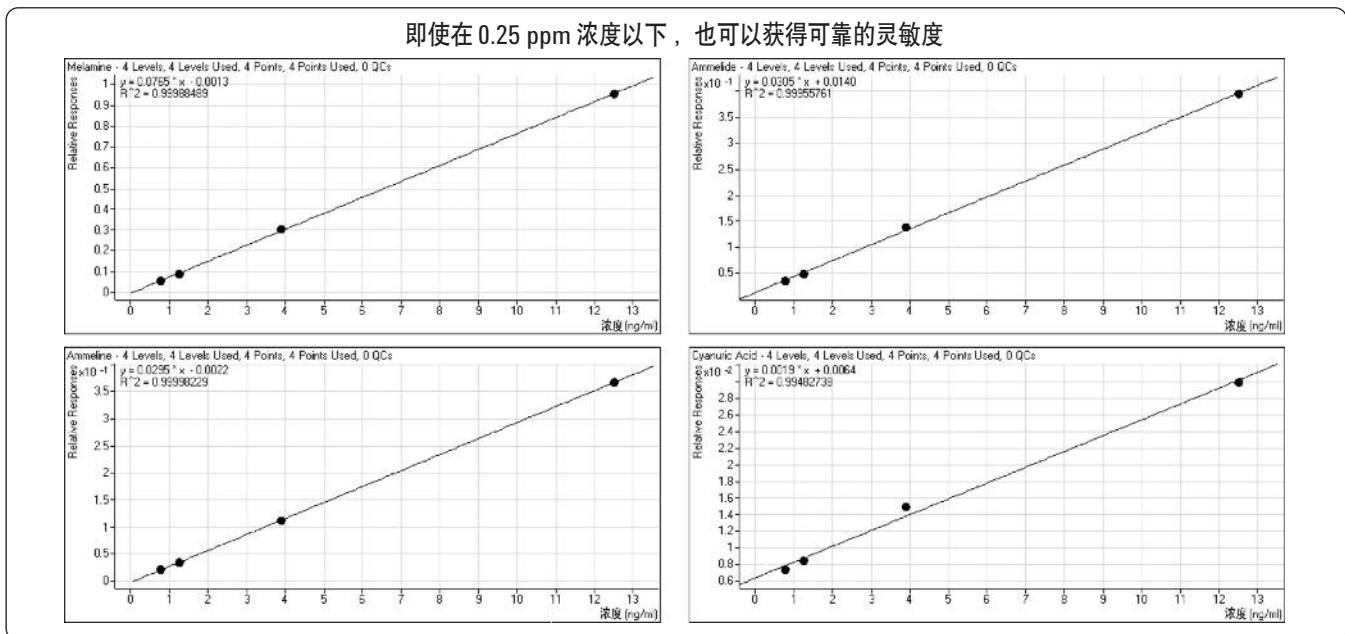


图 6. 在豆粉中三聚氰胺及其衍生物定量的校准曲线线性拟合

表 4. 婴儿奶粉中的三聚氰胺及其衍生物基于基质匹配标样的定量校准数据

	标样浓度 (ng/mL)	测试物浓度 (ng/mL)	定量准确度 (%)
三聚氰胺	0.78	0.79	101.3
	1.25	1.23	99.1
	3.90	4.39	112.5
	12.5	12.50	100.0
聚氰酸一酰胺	0.78	0.86	110.3
	1.25	1.25	99.9
	3.90	3.79	97.2
	12.5	12.52	100.2
三聚氰酸二酰胺	0.78	0.90	115.5
	1.25	1.22	97.2
	3.90	3.78	97.0
	12.5	12.52	100.3
氰尿酸	0.78	0.67	86.1
	1.25	1.40	111.9
	3.90	3.85	98.8
	12.5	12.51	100.1

表 5. 豆粉中基于基质匹配标样的三聚氰胺及其衍生物定量校准数据

	标样浓度 (ng/mL)	测试物浓度 (ng/mL)	定量准确度 (%)
三聚氰胺	0.78	0.76	97.7
	1.25	1.20	96.3
	3.90	3.98	102.2
	12.5	12.48	99.8
三聚氰酸一酰胺	0.78	0.72	92.9
	1.25	1.18	94.2
	3.90	4.07	104.4
	12.5	12.46	99.7
三聚氰酸二酰胺	0.78	0.81	103.7
	1.25	1.22	97.9
	3.90	3.90	99.9
	12.5	12.50	100.0
氰尿酸	0.78	0.71	91.3
	1.25	1.22	94.5
	3.90	4.49	115.1
	12.5	12.01	96.1

## 确认

为了确定一套可广泛接受的程序来对限定物质进行科学确认，欧盟科学家开发了“识别点”系统。分析方法提供的识别点越多，越能肯定所确认的化合物的存在。确定化合物的 MRL 要求有三个识别点。当由于化合物的毒性而无法界定其 MRL 时，则该化合物在所有级别上都是被禁止的。这些化合物要求有四个识别点。当 GC/MS 需要监测四个离子以提供四个识别点时，使用三重串联四极杆的 GC/MS/MS 联用仪则只需监测两个选择反应监测 (SRM) 通道。利用三重串联四极杆 GC/MS 系统分析三聚氰胺及其类似物需要利用至少两个 SRM 通道，可以在单次运行中获得有效筛选和完全确认。

图 7 和图 8 显示了婴儿奶粉和豆粉中的四种化合物 GC 分离的定量和定性离子通道的色谱图。每一种情况定性离子都对定量离子进行了归一化处理，以便从两个离子的轮廓图中能更好的显示出一致的峰形。因此，这些离子轮廓图为每个样品基质中的四种化合物都给出了完全的确认。

## 结论

为了在一次短时间运行中就实现对三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸的筛选、定量和确认，通过应用安捷伦科技公司的三重串联四极杆 GC/MS 联用系统，对 FDA 的 GC/MS 筛选方法进行了改进。该方法不改变原有的提取或衍生程序，且其运行周期时间仅约为 15 分钟。此外，该方法符合新的 FDA 测试要求，即测试灵敏度应达到 0.25 ppm，并且在 2.5 ppm 的浓度范围内表现出了优异的定量线性，定量精度达到 97% 以上。为了对阳性确认提供有效的识别点，分别给出了四种化合物的两个 SRM 通道。

安捷伦三重串联四极杆 GC/MS 联用系统能在一次运行中实现确认和筛选

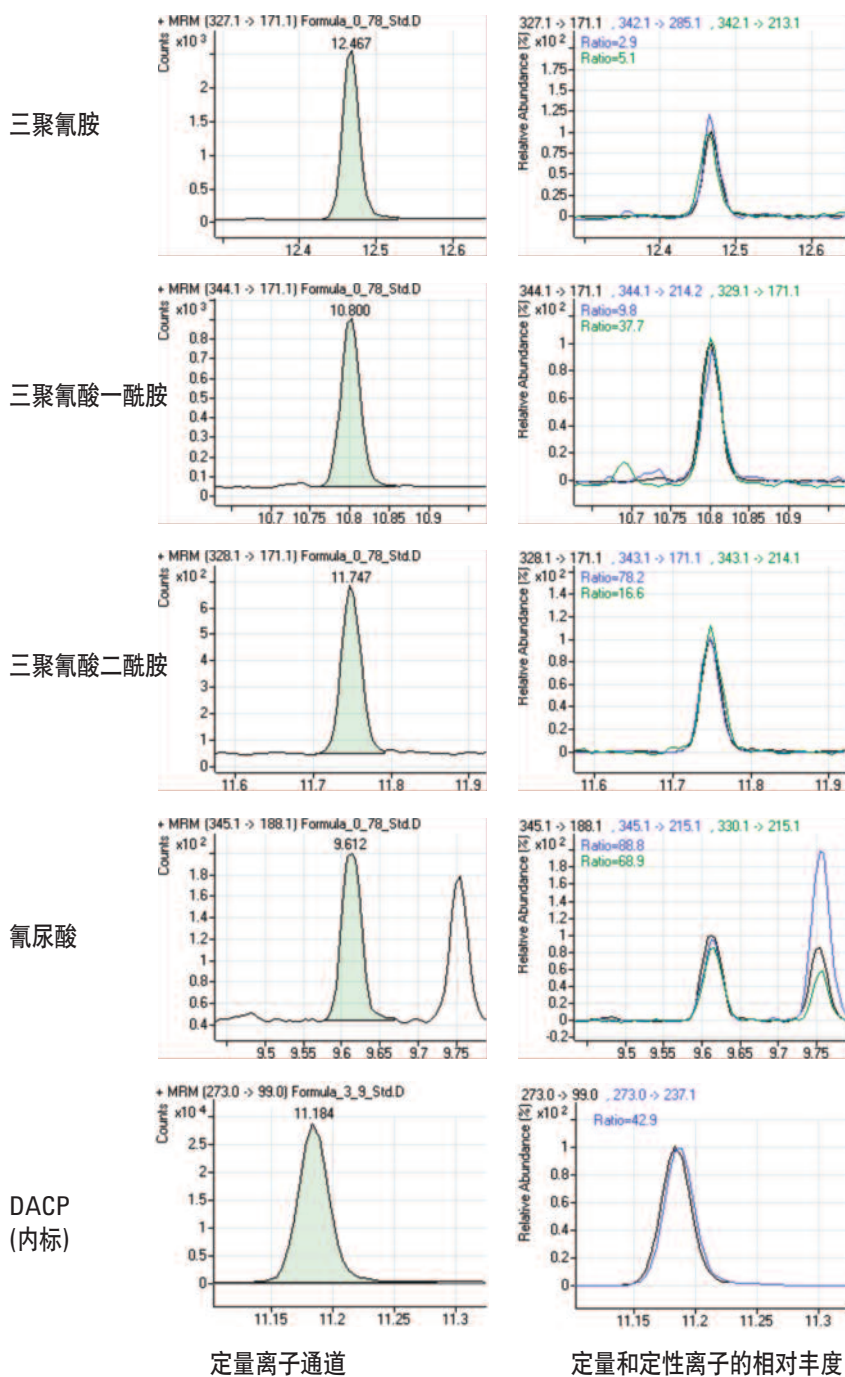


图7. 安捷伦三重串联四极杆 GC/MS 联用系统能在一次运行中实现确认和筛选：婴儿奶粉中浓度为 0.78 ng/mL 的三聚氰胺及其类似物的定量离子和归一化定性离子

安捷伦三重串联四极杆 GC/MS 联用系统能在一次运行中实现快速筛选和确认

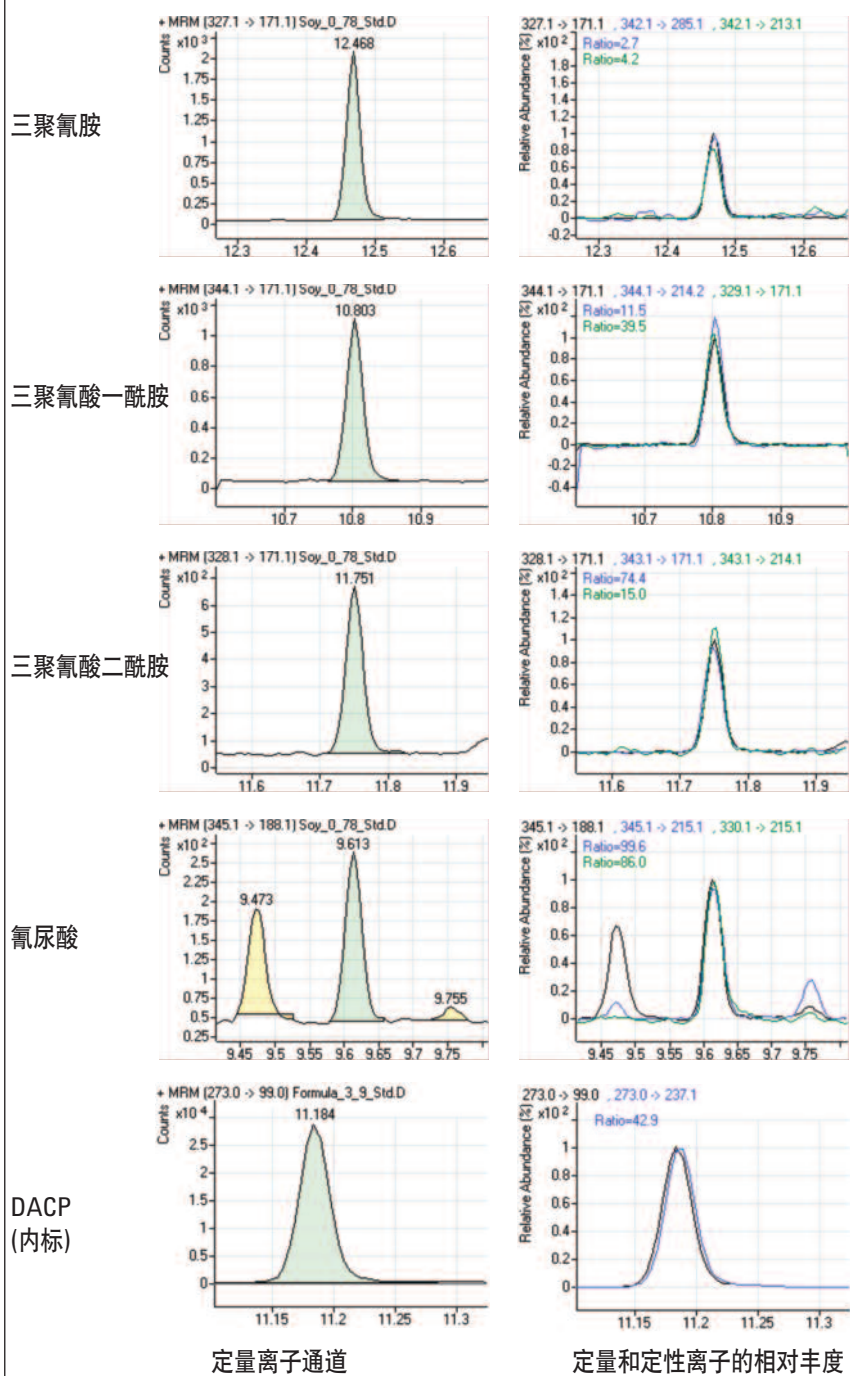


图8. 豆粉中浓度为 0.78 ng/mL 的三聚氰胺及其类似物的定量离子和归一化的定性离子

## 致谢

感谢 Greg Mercer、西北太平洋地区实验室以及食品和药物管理局的指导和在材料方面的援助。

## 参考文献

1. U.S. Food and Drug Administration, "GC-MS Screen for the Presence of Melamine, Ammeline, Ammelide, and Cyanuric Acid," LIB No. 4423, Volume 4, October 2008.
2. H. Prest, C. Foucault and Y. Aubut, "Capillary Flow Technology for GC/MS: Efficacy of the Simple Tee Configuration for Robust Analysis Using Rapid Backflushing for Matrix Elimination," Agilent Technologies publication 5989-9359EN.
3. H. Prest, Capillary Flow Technology for GC/MS: "A Simple Tee Configuration for Analysis at Trace Concentrations with Rapid Backflushing for Matrix Elimination," Agilent Technologies publication 5989-8664EN.

## 了解更多信息

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

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

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2009  
中国印刷  
2009年5月22日  
5990-4071CHCN



**Agilent Technologies**

## 如需详细信息

### 了解更多:

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

### 查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus:cn](http://www.agilent.com/chem/contactus:cn)

### 安捷伦客户服务中心:

免费专线: 800-820-3278

400-820-3278 (手机用户)

### 联系我们:

[customer-cn@agilent.com](mailto:customer-cn@agilent.com)

### 在线购买:

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

### 在线询价:

[www.agilent.com/chem/quote:cn](http://www.agilent.com/chem/quote:cn)

### 浏览和订阅 Access Agilent 电子期刊:

[www.agilent.com/chem/accessagilent:cn](http://www.agilent.com/chem/accessagilent:cn)

仅用于研究。本文中涉及的信息、描述和规格，如有变更，恕不另行通知。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

© 安捷伦科技公司  
2010年4月2日中国印刷  
CN-1004

