

利用 Agilent JetClean 智氢洁离子源保持食品和饲料中农药分析的灵敏度和重现性

应用简报

作者

Jessica Westland
安捷伦科技有限公司

摘要

利用配备和未配备 Agilent JetClean 智氢洁离子源的 Agilent 7010A 系列三重四极杆 GC/MS 对有机蜂蜜萃取物中约 200 种不同的农药进行分析。使用连续 H_2 流速为 0.13 mL/min 的 JetClean 能够改善色谱峰形和基线，对后洗脱的高分子量 (MW) 分析物尤为明显。使用配备和未配备 JetClean 的系统得到的 R^2 值非常接近。在 99% 置信水平下，根据 2.5 ppb 加标蜂蜜萃取物的 10 次重复测量结果来计算 MDL。使用 JetClean 的多数分析物均获得了低 ppb 级 MDL，未采用和采用 JetClean 获得的平均 MDL 分别为 0.170 ppb 和 0.147 ppb。采用和未采用 JetClean 对 2.5 ppb 样品进行重复测量，得到的 %RSD 非常接近。所有结果表明，使连续的低流速 H_2 通入 MS 离子源，可作为农药分析中保持性能的一种方法。



Agilent Technologies

前言

全球化的农业产业在食品 and 食品原材料的种植过程中会涉及一千多种不同的农药。生产者不得不使用农药来满足人们对价格合理的食品日益增长的需求，随之产生了对全世界商品进行农药残留监测的需求。同时，相关机构通常采用简单的样品前处理方法（如快速、简便、经济、高效、耐用和安全 (QuEChERS) 方法）分析食品和饲料样品，但这种方法常常会在萃取物中留下大量基质。分析实验室受到了这些基质残留的困扰，这些基质残留会对所分析农药的响应造成负面影响，导致最后需要对离子源进行清洁。

使用 Agilent JetClean 智氢洁离子源 (JetClean) 可以缩短手动清洁离子源的时间，同时保持复杂样品分析的灵敏度和重现性 [1]。JetClean 智氢洁离子源将精确测量的氢气 (H_2) 流引入质谱源，并通过 Agilent MassHunter 数据采集软件 (B.07.05) 对其进行控制。合适的 H_2 流速 ($\mu L/min$) 有助于离子源、透镜和其他组件的表面清洁。这些操作有助于保持稳定的检测环境，并获得复杂基质中农药响应的稳定性。JetClean 配有两种操作模式：

- 采集与清洁（也称为在线）模式：在整个分析过程中持续通入 H_2
- 仅清洁（也称为离线）模式：仅在运行后或序列后通入 H_2

实验部分

样品前处理

许多关注食品农药残留分析的实验室通常采用 QuEChERS 方法 [2,3]。这种简便的样品前处理方法通过单次萃取即可实现对数百种低浓度农药的分析。利用两粒陶瓷均质子将 5 g 有机蜂蜜样品和 5 mL 水涡旋混合。加入 10 mL 乙腈 (ACN)，并将样品涡旋混合 2 分钟。加入 QuEChERS EN 盐（部件号 5982-5650），并将加盖的萃取管置于 GenoGrinder 垂直振荡器上振荡 2 分钟，然后在 5000 rpm 的转速下离心 5 分钟。将 6 mL 蜂蜜萃取物转移至适用于一般水果和蔬菜的 QuEChERS dSPE 管（部件号 5982-5056）中。然后将萃取液涡旋混合 2 分钟，并在 5000 rpm 的转速下离心 5 分钟 [4]。

仪器

所有分析均在配备 Agilent 7693B 自动进样器的 Agilent 7890B 气相色谱仪和 Agilent 7010A 三重四极杆气质联用系统上完成。表 1 列出了气相色谱和反吹参数，表 2 列出了 MS/MS 方法参数。气相色谱仪配备了多模式进样口 (MMI)，带有一个 4 mm 超高惰性、预装玻璃毛的单径锥不分流衬管（部件号 5190-2293）。从进样口处通过一个吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 串联两根 Agilent J&W Db-5ms 超高惰性色谱柱（15 m \times 0.25 mm, 0.25 μm ；部件号 19091S-431 UI），用于柱中/后运行的反吹（图 1）。

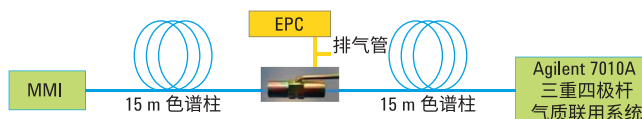


图 1. 用于优化 MRM 应用的色谱柱配置

表 1. Agilent 7890B GC 方法条件

参数	值
MMI 进样模式	热-不分流
进样量	1 μL
进样口温度	280 $^{\circ}C$
载气	He, 恒流 1.00 mL/min (色谱柱 2 = 1.20 mL/min)
MS 传输线温度	280 $^{\circ}C$
柱温箱升温程序 (40 分钟方法)	60 $^{\circ}C$ 保持 1 min, 以 40 $^{\circ}C/min$ 升至 120 $^{\circ}C$, 保持 0 min 以 5 $^{\circ}C/min$ 升至 310 $^{\circ}C$, 保持 0 min
PUU 反吹设置*	
定时	后运行期间持续 1.5 分钟
柱温箱温度	310 $^{\circ}C$
辅助 EPC 压力	~50 psi
进样口压力	~2 psi

* 针对此应用方法优化的反吹条件

MS 采集方法开发

利用 Agilent MassHunter 农药与环境污染增强 MRM 数据库 (A.04.00 版) 的有机蜂蜜基质优化离子对开发用于评估 195 种目标农药的 MRM 方法 (图 2) [5]。选择每种化合物的前三个 (最大响应) MRM 进行分析。

表 2. Agilent 7010A MS/MS 参数

参数	值
电子轰击能量	70 eV
调谐	atunes.eihs.tune.xml
EM 增益因子	10
MS1 和 MS2 分辨率	宽
碰撞池	1.5 mL/min N ₂ 和 2.25 mL/min He
定量/定性离子对	基质优化
驻留时间	特定时间段 (TS)*
离子源温度	300 °C
四极杆温度	150 °C
清洁操作	采集与清洁
H ₂ 流速 (mL/min)	0.13 mL/min**

* 赋予每个时间段所有驻留时间相同的值 (均不小于 10) , 以实现该时间段约 5 次/秒的扫描速率

** 将 H₂ 流速 (mL/min) 设置为能达到的最低流速

Agilent JetClean 操作

引入 MS 离子源的 H₂ 流预先流经 EPC 模块。JetClean 智氢洁离子源是安捷伦的新一代创新技术, 它将对 H₂ 流的控制转移至 MS (图 3)。该应用程序利用 JetClean 的采集与清洁模式进行连续在线清洁 (图 4-6)。Agilent MassHunter 软件的设置和操作过程简单, 均在质谱范围内控制。

A	B	C	D	E	F	G
1	Compound Name	CAS #	Target	My Target Compound List		
2	1 Phenol	108-95-2	Target	Create New Target List		
3	2 Dimetox	115-26-4	Target	Save Current Target List		
4	3 Dichlorobenzene, 1,2-	95-50-1	Target	Manage Target Lists		
5	4 DBCP (Dibromo-3-chloropropane, 1,2-)	96-12-8	Target	Add Compounds		
6	5 Ethiolate	2941-55-1	Target	Remove Compounds		
7	6 Methamidophos	10265-92-6	Target	Import CAS Numbers		
8	7 Dichlorvos	62-73-7	Target	Build MRM Table		
9	8 Trichlorfon	52-68-6	Target	Home		
10	9 Disulfotons sulfoxide	2497-07-6	Target			
11	10 Phthalide	87-41-2	Target			
12	11 EPTC	759-94-4	Target			
13	12 Mevinphos, Z-	338-45-4	Target			
14	13 Mevinphos, E-	7786-34-7	Target			
15	14 Butylate	2008-41-5	Target			
16	15 Acephate	30560-19-1	Target			
17	16 Acenaphthene-d10	15067-26-2	Target			
18	17 Heptenophos	23560-59-0	Target			
19	18 Omethoate	1113-02-6	Target			
20	19 Thionazin	297-97-2	Target			
21	20 Propoxur	114-26-1	Target			
22	21 Demeton-S-methyl	919-86-8	Target			
23	22 Cycloate	1134-23-2	Target			
24	23 Ethoprophos	13194-48-4	Target			
25	24 Naled	300-76-5	Target			
26	25 Bendiocarb	22781-23-3	Target			
27	26 Trifluralin	1582-09-8	Target			
28	27 Benfluralin	1861-40-1	Target			
29	28 Monocrotophos	6923-22-4	Target			
30	29 Cadusafos	95465-99-9	Target			
31	30 Phorate	298-02-2	Target			
32	31 BHC-alpha (benzene hexachloride)	319-84-6	Target			
33	32 Hexachlorobenzene	118-74-1	Target			

图 2. Agilent P&EP MRM 增强数据库 (A.04.00) 中部分目标化合物列表的截屏

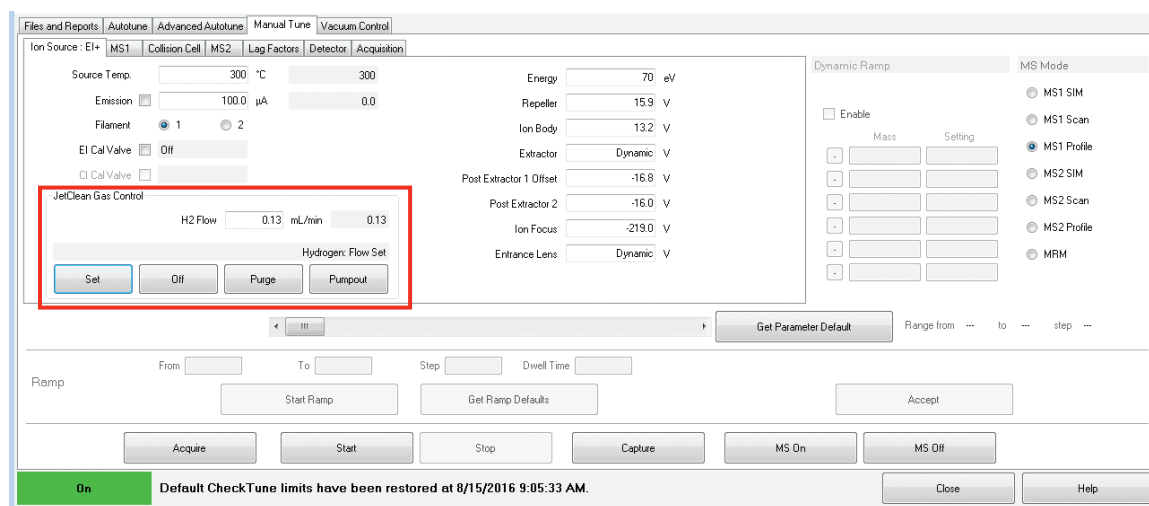


图 3. Agilent MassHunter 数据采集三重四极杆 MS 调谐 (B.07.05) 和 Agilent JetClean 气体控制视图

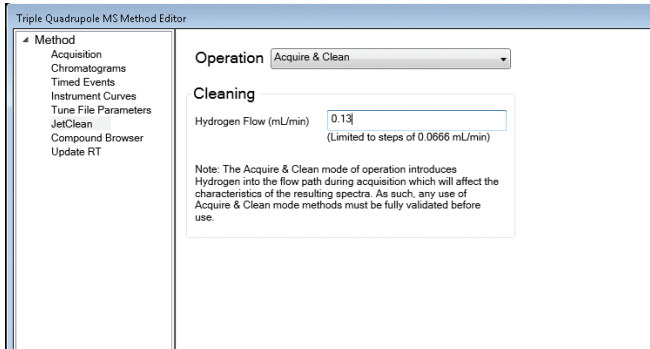


图 4. Agilent MassHunter 数据采集三重四极杆 MS 方法编辑器 Jet Clean 设置 (B.07.05) 视图

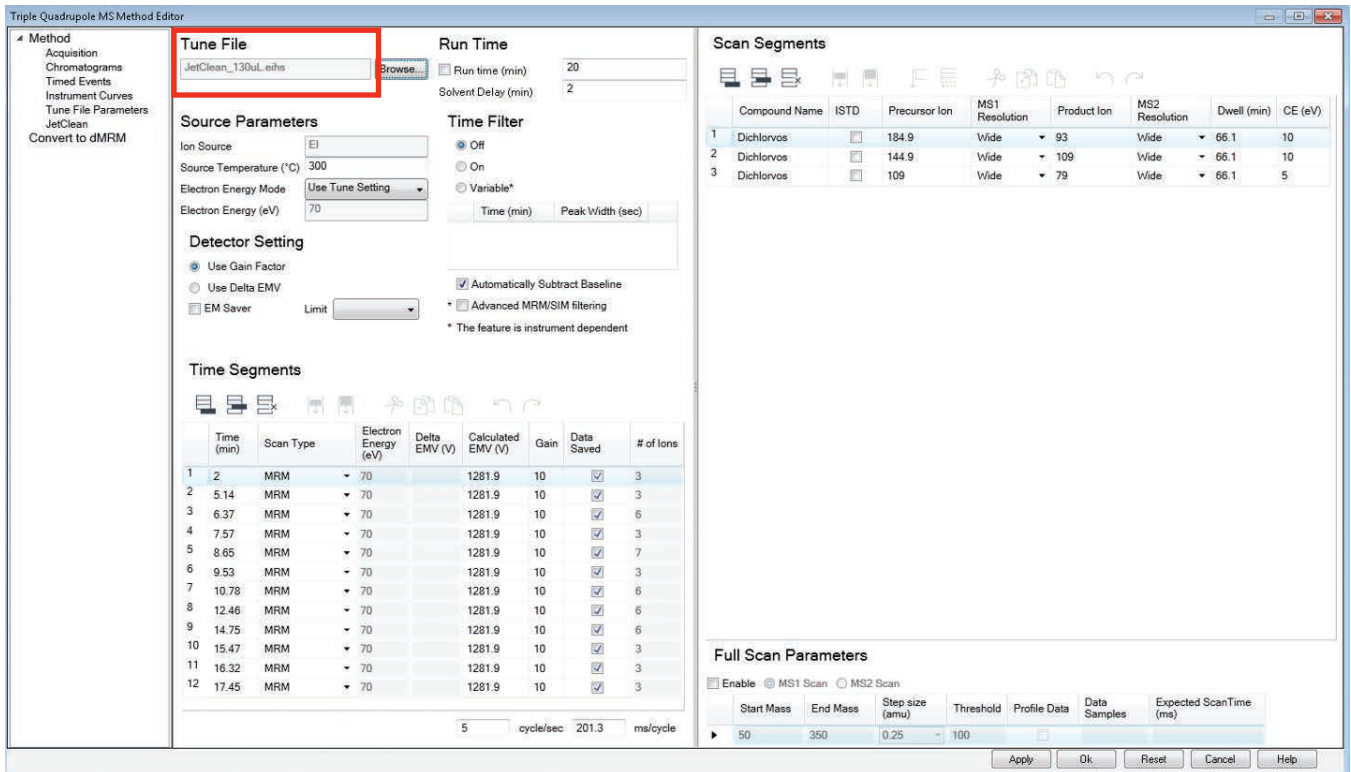


图 5. 加载 Agilent JetClean 调谐文件的 Agilent MassHunter 数据采集三重四极杆 MS 方法编辑器采集表 (B.07.05) 视图

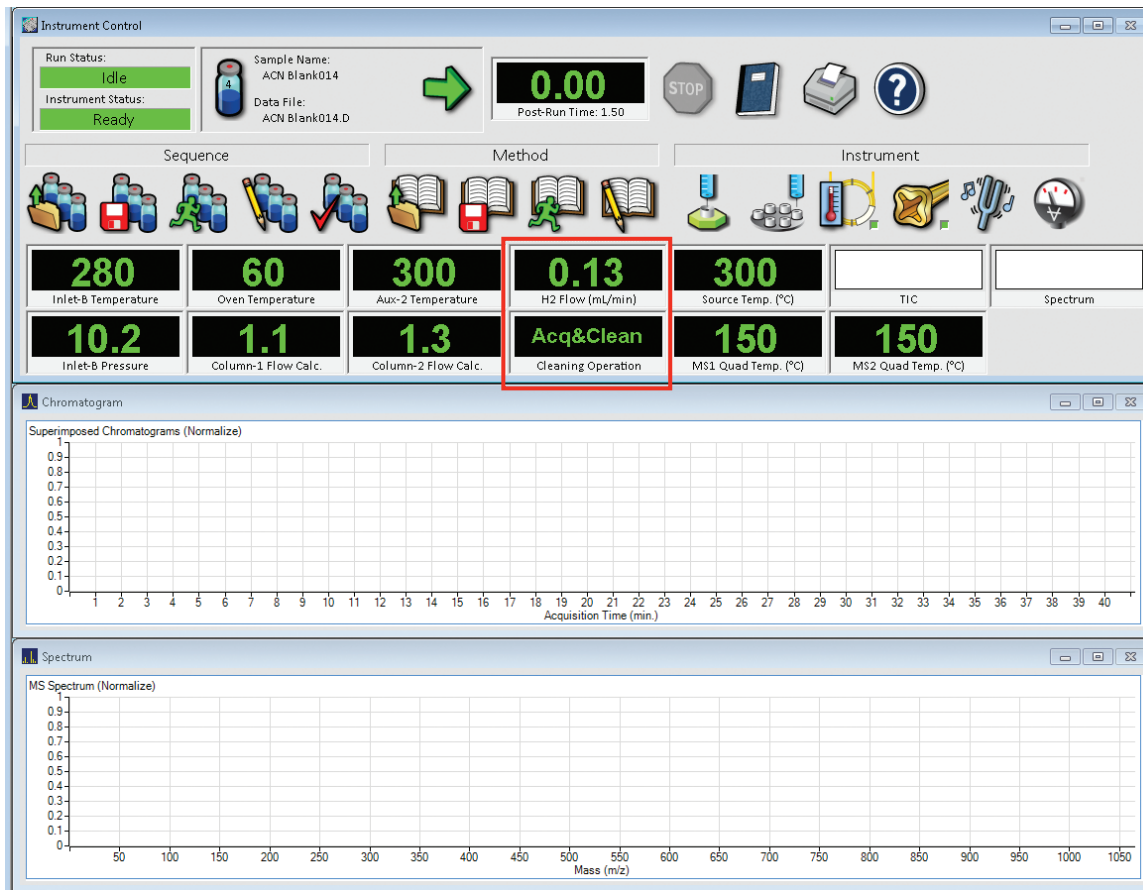


图 6. 具有 JetClean 监测器的 Agilent MassHunter 数据采集仪器控制 (B.07.05) 视图

色谱性能

以下色谱图（图 7-13）显示了约 2.5 ppb（浓度因化合物而不同）有机蜂蜜在 40 分钟的色谱分析中洗脱的分析物。色谱图中显示了采用和未采用 JetClean 的目标化合物及相应的基质优化 MRM 离子对。通过色谱图可以看出，使用 JetClean 可以改善晚洗脱高分子量 (MW) 分析物的峰形和基线。

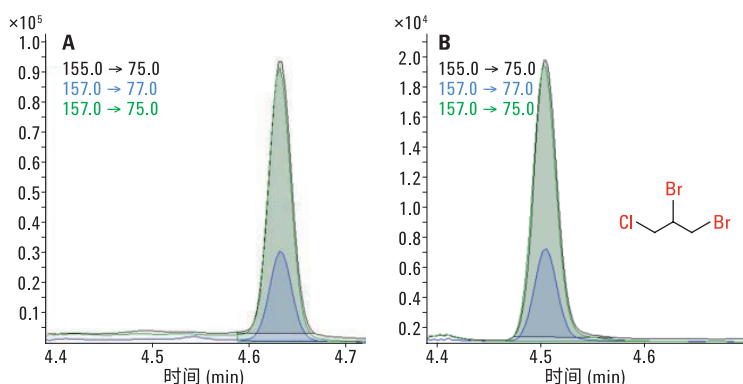


图 7. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) DBCP 的示例色谱图

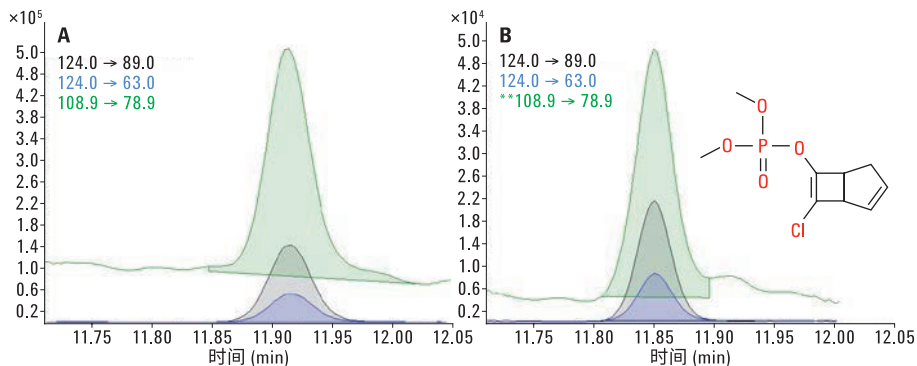


图 8. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) 庚烯磷的示例色谱图

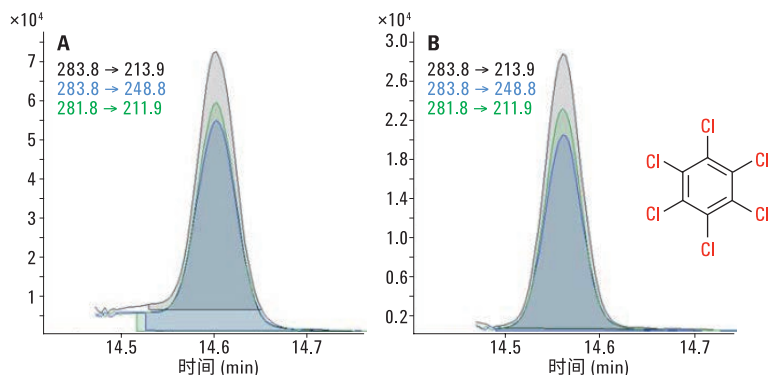


图 9. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) 六氯苯的示例色谱图

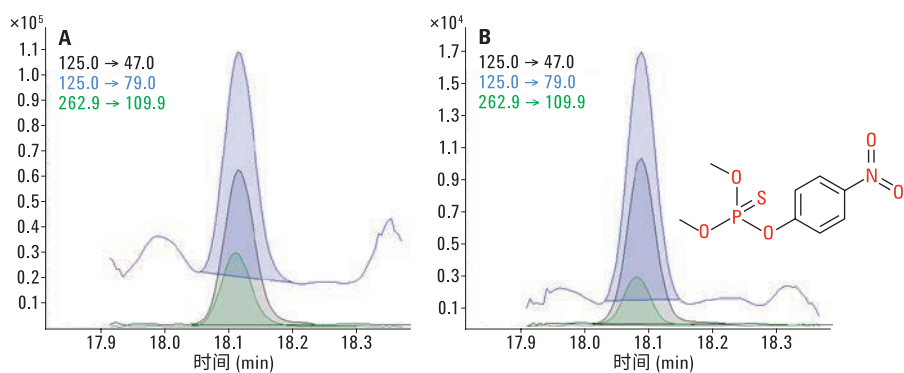


图 10. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) 甲基对硫磷的示例色谱图

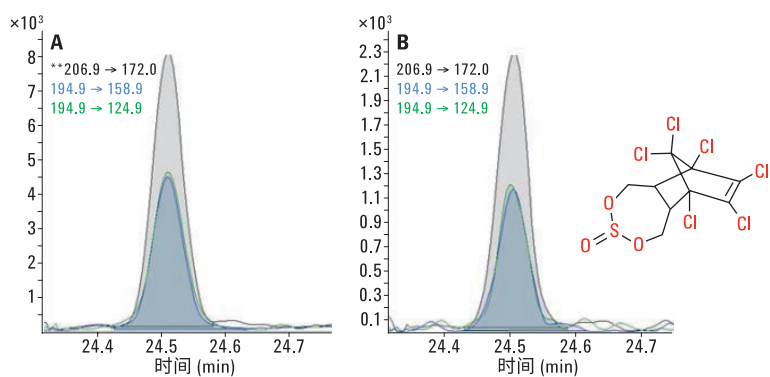


图 11. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) 硫丹 II 的示例色谱图

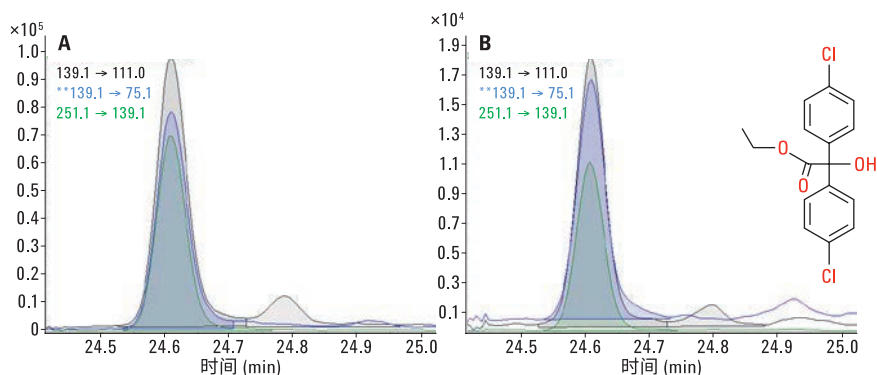


图 12. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) 克氯苯的示例色谱图

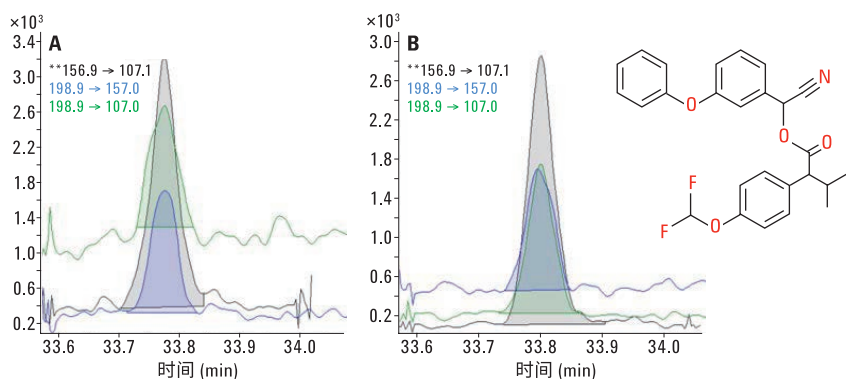


图 13. 未采用 Agilent JetClean (A) 和采用 Agilent JetClean 采集与清洁模式在 0.13 mL/min 下 (B) 分析 (有机蜂蜜中的) 氟氯戊菊酯 I 的示例色谱图

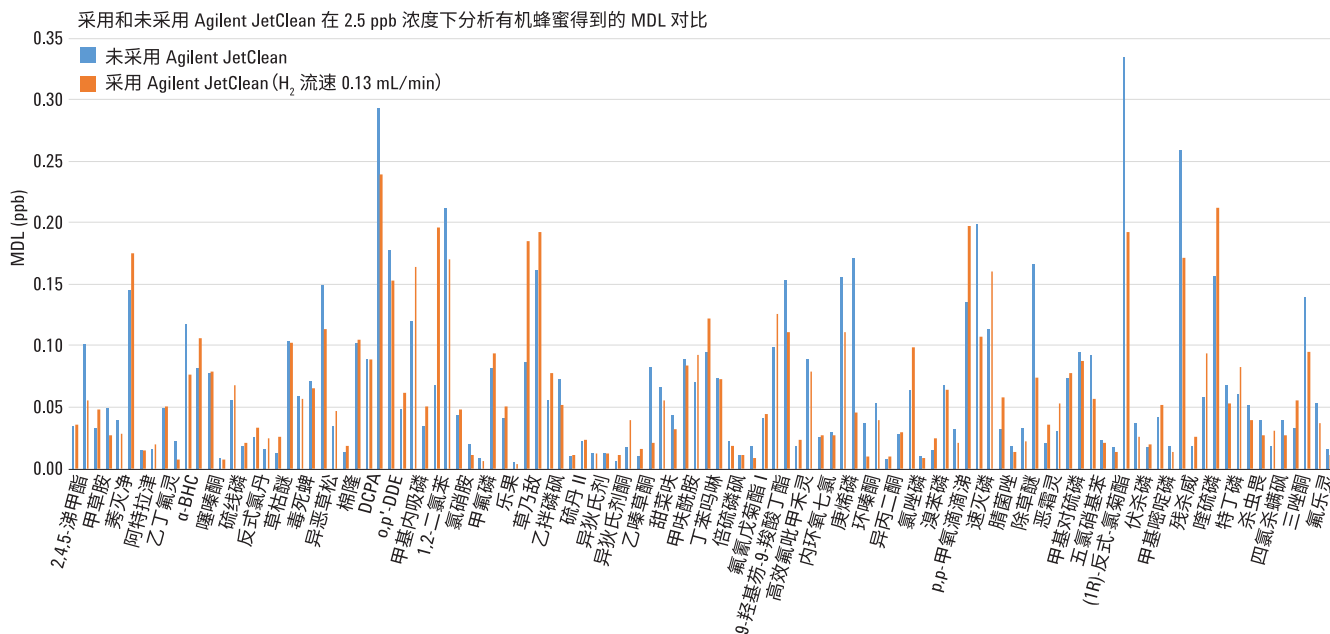


图 14. 采用和未采用 Agilent JetClean 在 2.5 ppb 浓度下分析有机蜂蜜中选定目标分析物得到的 MDL 对比

结果与讨论

表 3 列出了检测的各种农药中代表性目标分析物的 R^2 值和统计得出的方法检测限 (MDL)。大多数分析物的校准范围为 0.12-50 ppb，但某些分析物的最低浓度不在其中。使用配备和未配备 JetClean 的系统 (H_2 流速 0.13 mL/min) 得到的 R^2 值非常接近。在 99% 置信水平下，根据 2.5 ppb 加标蜂蜜萃取物的 10 次重复测量结果来计算 MDL。使用 JetClean (H_2 流速 0.13 mL/min) 的多数分析物均获得

了较低 MDL，未采用和采用 JetClean 获得的平均 MDL 分别为 0.170 ppb 和 0.147 ppb。

结果表明，使用 JetClean 进行农药分析，降低了分析过程中的分析物响应（响应的降低程度因化合物而异）。尽管响应有所降低，但这并不影响分析物的可靠鉴定以及在规定检测限下的定量分析。采用和未采用 JetClean 对 2.5 ppb 样品进行重复测量，得到的 %RSD 非常接近。

表 3. 有机蜂蜜中的选择目标分析物在 2.5 ppb 浓度下的 R^2 值和 MDL

分析物	R^2		%RSD		分析物	R^2		%RSD	
	未采用 JetClean	采用 JetClean	未采用 JetClean	采用 JetClean		未采用 JetClean	采用 JetClean	未采用 JetClean	采用 JetClean
艾氏剂	0.998	0.997	0.05	0.03	9-羟基芴-9-羧酸丁酯	0.997	0.997	0.10	0.13
莠去津	0.998	0.997	0.01	0.02	杀螨磺	0.999	0.997	0.15	0.11
益棉磷	0.997	0.995	0.02	0.02	氟吡甲禾灵	0.998	0.994	0.02	0.02
乙丁氟灵	0.998	0.994	0.05	0.05	七氯	0.998	0.996	0.09	0.08
仲丁灵	0.997	0.991	0.01	0.01	内环氧七氯	0.997	0.992	0.03	0.03
硫线磷	0.998	0.996	0.06	0.07	异稻瘟净	0.997	0.993	0.05	0.04
萎锈灵	0.997	0.994	0.02	0.02	异丙二酮	0.998	0.999	0.01	0.01
反式氯丹	0.997	0.998	0.03	0.03	2-叔丁胺基-4-环丙氨	0.998	0.997	0.03	0.03
草枯醚	0.998	0.997	0.01	0.03	基-6-甲硫基-S-三嗪				
毒死蜱	0.998	0.994	0.06	0.06	氯唑磷	0.997	0.993	0.06	0.10
解毒唑	0.998	0.993	0.03	0.05	杀扑磷	0.997	0.995	0.07	0.06
DCPA	0.997	0.994	0.09	0.09	<i>p,p'</i> -甲氧滴滴涕	0.998	0.996	0.03	0.02
<i>p,p'</i> -DDD	0.997	0.997	0.29	0.24	异丙甲草胺	0.998	0.990	0.14	0.20
<i>o,p'</i> -DDE	0.997	0.995	0.18	0.15	灭蚁灵	0.997	0.995	0.11	0.16
<i>p,p'</i> -DDT	0.998	0.996	0.05	0.06	腈菌唑	0.998	0.998	0.03	0.06
氯硝胺	0.997	0.993	0.04	0.05	敌草胺	0.997	0.996	0.02	0.01
狄氏剂	0.997	0.994	0.02	0.01	除草醚	0.998	0.995	0.03	0.02
甲酚噻草胺-P	0.998	0.993	0.08	0.09	恶霜灵	0.998	0.994	0.02	0.04
烯酰吗啉 I	0.999	0.995	0.00	0.00	灭螨猛	0.998	0.996	0.03	0.05
乙拌磷亚砷	0.997	0.992	0.07	0.05	甲基对硫磷	0.997	0.995	0.07	0.08
硫丹硫酸酯	0.997	0.996	0.02	0.02	五氯硝基苯	0.997	0.997	0.09	0.06
异狄氏剂	0.999	0.994	0.01	0.01	环戊恶草酮	0.999	0.993	0.02	0.02
异狄氏剂	0.999	0.994	0.01	0.01	增效醚	0.998	0.997	0.02	0.02
异狄氏剂酮	0.997	0.996	0.01	0.01	丙溴磷	0.997	0.996	0.02	0.01
EPN	0.997	0.996	0.02	0.04	吡菌磷	0.998	0.996	0.02	0.03
乙嗪草酮	0.997	0.992	0.01	0.02	啶硫磷	0.998	0.996	0.06	0.09
醚菊酯	0.998	0.992	0.08	0.02	七氟菊酯	0.998	0.994	0.16	0.21
甜菜味	0.998	0.991	0.07	0.06	特丁磷	0.997	0.996	0.07	0.05
杀螟硫磷	0.997	0.991	0.07	0.09	特丁硫磷砷	0.998	0.992	0.06	0.08
丁苯吗啉	0.997	0.995	0.10	0.12	虫线磷	0.998	0.994	0.04	0.03
倍硫磷	0.998	0.995	0.07	0.07	氟乐灵	0.997	0.994	0.05	0.04
倍硫磷砷	0.997	0.994	0.02	0.02	磷酸三苯酯	0.997	0.993	0.02	0.01
氟氰戊菊酯 I	0.998	0.992	0.02	0.01					

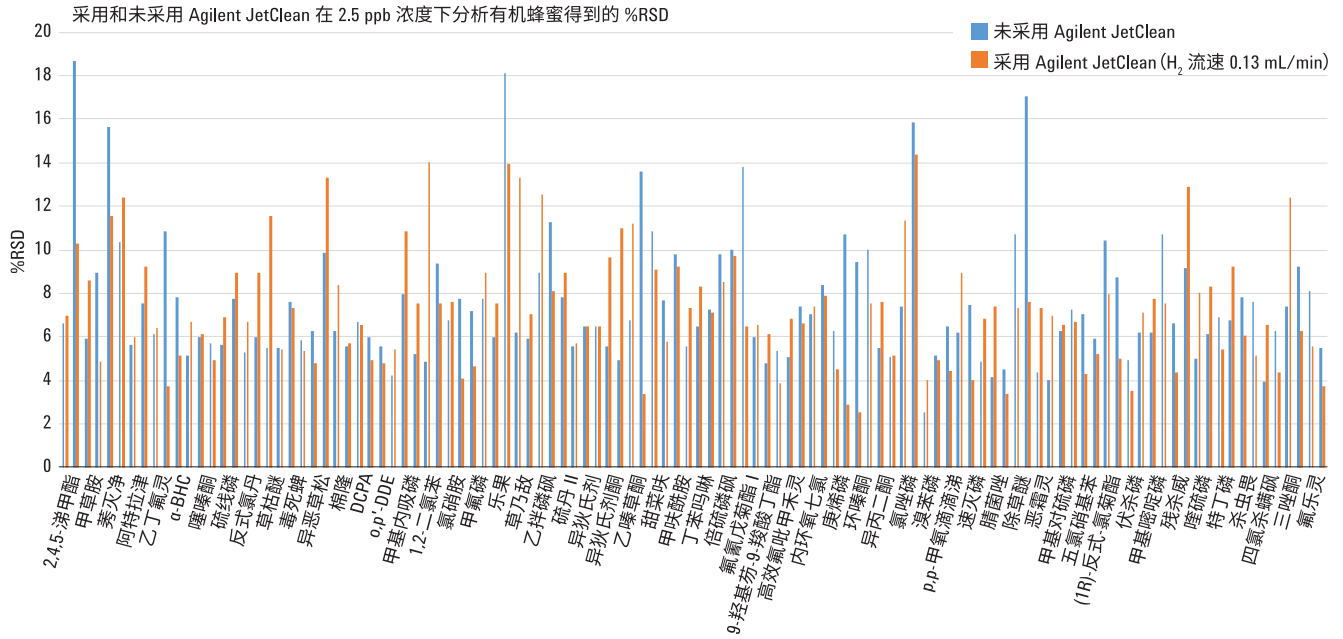


图 15. 采用和未采用 Agilent JetClean 在 2.5 ppb 浓度下分析有机蜂蜜中选定目标分析物的 %RSD

结论

利用配备和未配备 Agilent JetClean 智氢洁离子源的 Agilent 7010 系列三重四极杆 GC/MS 在采集与清洁模式 (0.13 mL/min 连续流速) 下对有机蜂蜜萃取物中约 200 种农药进行分析。色谱峰形和基线的改善 (针对后洗脱的高分子量化合物)、相近的 R^2 值、相当的 %RSD 以及低 ppb 级 MDL, 都表明在 MS 离子源中采用较低的 H_2 连续流速可作为保持农药分析性能的一种方法。

参考文献

1. K. A. Anderson, *et al.* "Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses" *J. Chromatogr. A* **1419**, 89-98 (2015)
2. M. Anastassiades, *et al.* *AOAC Int.* **86**, 412-431 (2003)
3. S. J. Lehotay, K. Mastovská, A. R. Lightfield. *J. AOAC Int.* **88**, 615-629 (2005)
4. J. Westland, J. Stevens. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices (用于分析各种基质中农药的最佳方法), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-7303EN (2016)
5. Pesticides and Environmental Pollutants (P&EP) Standard MRM Database User's Manual G9250AA Rev. A.4.00 (农药和环境污染物质 (P&EP) 标准 MRM 数据库用户使用手册, G9250AA, A.4.00 版), *安捷伦科技公司*, 出版号 G3445-90040

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016年9月28日，中国出版

5991-7342CHCN



Agilent Technologies