

使用适用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 针对大麻中的农药进行自动化 MRM 方法开发

作者

Anastasia Andrianova,
He Liu, Alex Graettinger
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报展示了如何使用适用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 实现高度自动化的端到端多反应监测 (MRM) 数据采集方法开发。即使在存在色谱干扰的情况下，用于 GC/TQ 的 Optimizer 也可以通过质谱解卷积可靠地鉴定母离子。在开发 MRM 数据采集方法时，该工具可节省大量时间并减少手动审查工作。使用美国加利福尼亚州和加拿大规定的 25 种与大麻相关的农药混合物测试该流程。

Optimizer 工具的主要优势包括：

- 节省 MRM 方法的开发优化时间
- 可实现自动化并减少手动工作
- 重现性
- 从 GC/MSD 方法平稳过渡至 GC/TQ
- 内置审查工具

前言

GC/MS/MS MRM 离子对的开发是一个具有挑战性且耗时的多步骤过程，可能由于分析物共流出和基质干扰而变得更加复杂。传统上，需要经验丰富的科学家进行手动干预。用于 GC/TQ 的 MassHunter Optimizer 可自动优化 MRM 模式下的数据采集参数。

端到端 MRM 方法开发可实现高度自动化，无需用户交互。或者，可以单独执行各个优化步骤。这些步骤包括：

- 使用谱库搜索解卷积谱图来鉴定分析物
- 鉴定母离子
- 在各种碰撞能量下鉴定子离子
- 选择子离子
- 优化碰撞能量

用于 GC/TQ 的 Optimizer 可使用多种工作流程，例如从扫描数据开始和从 SIM 离子开始，使新 GC/TQ 用户可以将现有的单四极杆扫描或 SIM 方法转换为三重四极杆 MRM 方法。现有 TQ 用户可采用从 MRMs 开始工作流程重新优化当前 MRMs 的碰撞能量，并更新其在新色谱条件下的保留时间。

在本研究中，针对美国加利福尼亚州大麻控制局 (BCC)^[1] 和加拿大卫生部^[2] 监管的大麻中的 25 种适合进行 GC 分析的农药开发 MRM 采集方法。这些化合物通常难以使用电喷雾 LC/MS 进行分析。

按照从扫描数据开始工作流程，使用溶于溶剂中的农药混标针对各种化合物开发出多达 18 个 MRM 离子对。然后，在大麻基质中重新优化开发出的 MRM 离子对的碰撞能量。经过基质优化的最终 MRM 采集方法包括每种化合物的多达 5 个离子对，并在具有挑战性的大麻基质中实现了目标农药的极高选择性。

实验部分

用于 GC/TQ 的 MassHunter Optimizer 将随 Agilent MassHunter GC/MS 数据采集软件 10.0 及更高版本自动安装。支持与 Agilent 7000 系列和 7010 系列 GC/TQ 配合使用。使用安捷伦 GC/MS 配置工具配置 GC/MS 仪器后，将创建一个桌面图标。需要采用现有的数据采集方法启动 MRM 开发。开发和优化 MRM 离子对时，将保留采集方法的所有气相色谱参数。

该软件提供了可用于开发和优化 MRM 离子对的多种工作流程。工作流程的选择取决于初始采集方法。这些工作流程包括：

- 从扫描数据开始
- 从 SIM 离子开始
- 从 MRMs 开始

本应用简报介绍了从扫描数据开始工作流程，其涵盖整个 MRM 开发过程。在本研究中，使用 Agilent 8890/7010B GC/TQ 系统和 Agilent MassHunter 工作站修订版 10 (包括 MassHunter 采集软件 10 SR1)。之前已对初始采集方法进行了优化，并成功实现大麻中农药的 GC 分析^[3]。在从扫描数据开始工作流程中，质谱仪在全扫描模式 (MS2) 下操作，采集扫描数据文件进行化合物鉴定和母离子选择，在 m/z 35–450 范围内执行扫描，扫描时间为 140 ms。

从扫描数据开始工作流程包括以下步骤，依次执行：

- 采集或导入全扫描数据以鉴定目标化合物
- 鉴定母离子
- 鉴定子离子
- 优化碰撞能量

从扫描开始时，MRM 开发的第一步是使用谱库搜索解卷积质谱图来鉴定分析物。它可以正确鉴定目标分析物，并且即使在存在色谱干扰物质（例如柱流失、共流出分析物或基质干扰物质）的情况下，也能够可靠地选择母离子。质谱解卷积和谱库搜索算法与 Agilent MassHunter 未知物分析软件类似。适用于 GC/TQ 的 Optimizer 支持的谱库格式包括 *.L 和 *.mslibrary.xml。可以灵活选用大型谱库（例如 NIST）或用户借助 Agilent MassHunter 谱库编辑器软件创建的小型谱库。在本应用简报中，采用用户创建的农药谱库，其中仅包含目标化合物。

MRM 开发的后三个步骤可实现高度自动化，而无需用户干预。或者，可以在继续下一步之前查看每个步骤的结果。在继续操作之前，用户可以修改自动选择的结果并根据需要选择额外的离子。在本应用简报中，继续执行后续优化步骤之前，对选择的目标农药的母离子进行了审查。本文介绍的 MRM 优化的其余步骤均自动化完成。

完成 MRM 开发和碰撞能量优化后，可以将开发的采集方法另存为基于时间段的 MRM 方法或动态 MRM (dMRM) 方法。后者允许用户定义最短驻留时间和每秒循环次数。

建议使用包含目标化合物的纯溶剂标准品进行初步 MRM 开发，这些目标化合物的浓度可通过 GC/TQ 系统轻松检出。如本应用简报中所述，可以在基质中重新优化开发出的离子对的碰撞能量。

结果与讨论

谱库搜索和母离子鉴定

使用采集的混标的全扫描色谱图，在定制创建的农药谱库中搜索解卷积质谱图，鉴定出 25 种农药。图 1A 展示了完成化合物鉴定后的 Optimizer 窗口。其中包括：

- 化合物表
- 已标记色谱峰的色谱图
- 解卷积质谱图
- 各种化合物的可用母离子
- 针对所有鉴定出的化合物选择的所有母离子的汇总。完整的化合物表如图 1B 所示

谱库匹配得分显示在图 1 表中的 Hit Score（匹配得分）列下。谱库中可用的信息（例如化合物名称、CAS 号、分子式和分子量）将导入 Optimizer 的 Compound Table（化合物表）中。在化合物表中选中各种鉴定出的化合物时，将显示其解卷积质谱图。图 2 展示了五氯硝基苯（也

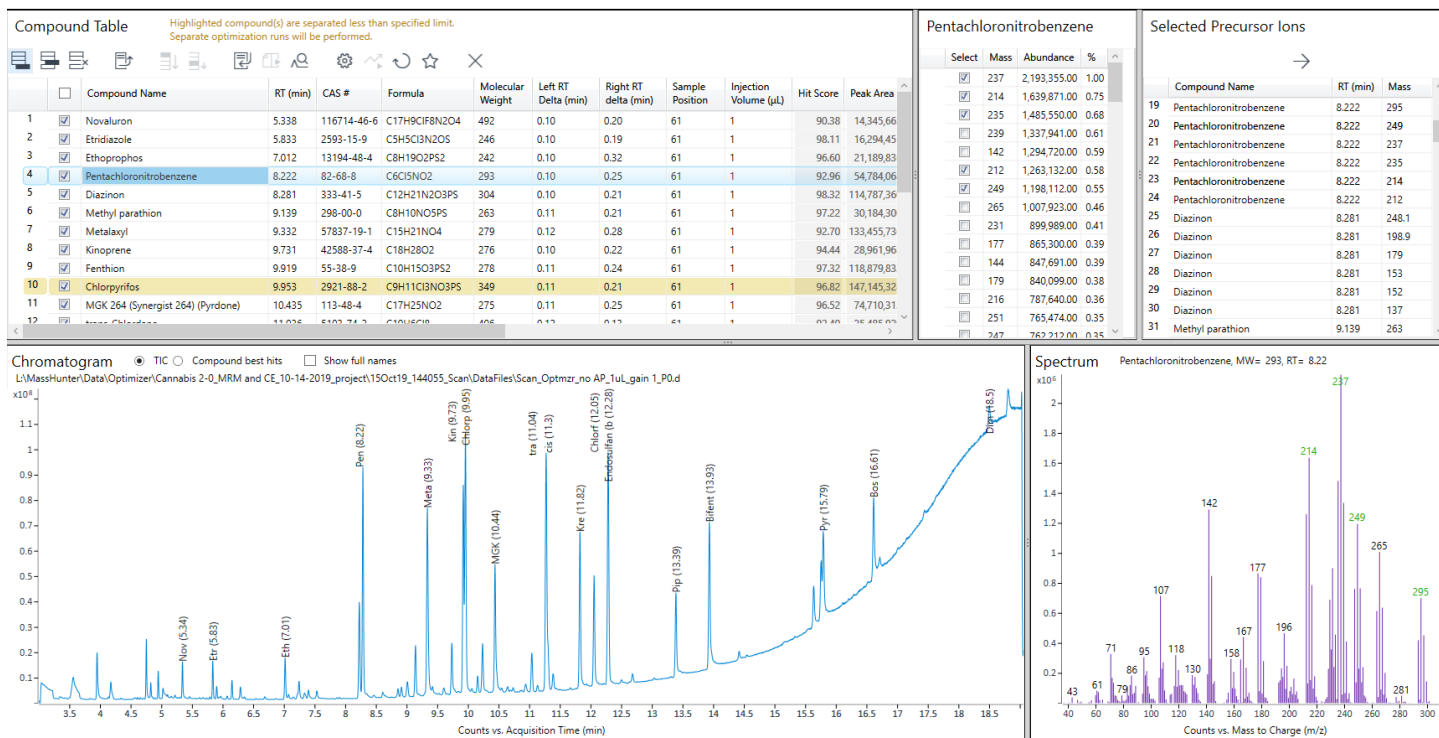
称为 Quintozene）的解卷积质谱图，其中建议的母离子以绿色突出显示。质谱解卷积能够正确鉴定化合物，并可可靠地选择母离子，即使存在色谱干扰物质（例如柱流失或共流出峰）也是如此。

在化合物表中选中相应的化合物时，将显示可用的母离子列表。图 3A 展示了可用于五氯硝基苯的一部分母离子。表中选择的离子由软件自动选择为母离子，因为已对 Optimizer 方法进行设置，可针对各种化合物选择不超过六种离子作为母离子（图 3B）。

请注意，软件建议的母离子主要基于丰度和 m/z 值进行选择。另外，从一个簇中选择的离子不超过两种。例如，由于五氯硝基苯的分子离子 m/z 值高且具有唯一性，因此尽管它并非质谱图中丰度最高的离子之一，但是自动选择其 (m/z 295) 作为母离子。用户通过取消所选中的离子并选择其他可用的离子可以覆盖软件建议的母离子。

以下 MRM 开发步骤（即，子离子鉴定和碰撞能量优化）可自动完成，用户只需审查最终优化的离子对。也可以按顺序逐步完成，用户在执行碰撞能量优化步骤之前可以审查子离子的选择。

A



B

Compound Table

Highlighted compound(s) are separated less than specified limit.
Separate optimization runs will be performed.

	<input type="checkbox"/>	Compound Name	RT (min)	CAS #	Formula	Molecular Weight	Left RT Delta (min)	Right RT Delta (min)	Sample Position	Injection Volume (μL)	Hit Score	Peak Area	Data f
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Novaluron	5.338	116714-46-6	C17H9ClF8N2O4	492	0.10	0.20	61	1	90.38	14,345,663.00	L\Mas
2	<input checked="" type="checkbox"/>	Etridiazole	5.833	2593-15-9	C5H5Cl3N2O5	246	0.10	0.19	61	1	98.11	16,294,451.00	L\Mas
3	<input checked="" type="checkbox"/>	Ethoprophos	7.012	13194-48-4	C8H19O2PS2	242	0.10	0.32	61	1	96.60	21,189,836.00	L\Mas
4	<input checked="" type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1	92.96	54,784,068.00	L\Mas
5	<input checked="" type="checkbox"/>	Diazinon	8.281	333-41-5	C12H21N2O3PS	304	0.10	0.21	61	1	98.32	114,787,360.00	L\Mas
6	<input checked="" type="checkbox"/>	Methyl parathion	9.139	298-00-0	C8H10NO5PS	263	0.11	0.21	61	1	97.22	30,184,300.00	L\Mas
7	<input checked="" type="checkbox"/>	Metalaxyl	9.332	57837-19-1	C15H21NO4	279	0.12	0.28	61	1	92.70	133,455,736.00	L\Mas
8	<input checked="" type="checkbox"/>	Kinoprene	9.731	42588-37-4	C18H28O2	276	0.10	0.22	61	1	94.44	28,961,968.00	L\Mas
9	<input checked="" type="checkbox"/>	Fenthion	9.919	55-38-9	C10H15O3PS2	278	0.11	0.24	61	1	97.32	118,879,832.00	L\Mas
10	<input checked="" type="checkbox"/>	Chlorpyrifos	9.953	2921-88-2	C9H11Cl3NO3PS	349	0.11	0.21	61	1	96.82	147,145,328.00	L\Mas
11	<input checked="" type="checkbox"/>	MGK 264 (Synergist 264) (Pyrdone)	10.435	113-48-4	C17H25NO2	275	0.11	0.25	61	1	96.52	74,710,312.00	L\Mas
12	<input checked="" type="checkbox"/>	trans-Chlordane	11.036	5103-74-2	C10H6Cl8	406	0.12	0.13	61	1	92.40	25,485,920.00	L\Mas
13	<input checked="" type="checkbox"/>	Endosulfan (alpha isomer)	11.269	959-98-8	C9H6Cl6O3S	404	0.13	0.25	61	1	98.52	172,941,552.00	L\Mas
14	<input checked="" type="checkbox"/>	cis-Chlordane	11.299	5103-71-9	C10H6Cl8	406	0.18	0.16	61	1	79.24	11,491,115.00	L\Mas
15	<input checked="" type="checkbox"/>	Kresoxim-methyl	11.821	143390-89-0	C18H19NO4	313	0.11	0.25	61	1	96.33	91,899,800.00	L\Mas
16	<input checked="" type="checkbox"/>	Chlorfenapyr	12.051	122453-73-0	C15H11BrClF3N2O	406	0.11	0.14	61	1	97.62	65,994,096.00	L\Mas
17	<input checked="" type="checkbox"/>	Endosulfan (beta isomer)	12.280	33213-65-9	C9H6Cl6O3S	404	0.12	0.27	61	1	98.34	155,355,504.00	L\Mas
18	<input checked="" type="checkbox"/>	Piperonyl butoxide	13.386	51-03-6	C19H30O5	338	0.12	0.24	61	1	96.50	49,822,004.00	L\Mas
19	<input checked="" type="checkbox"/>	Bifenthrin	13.931	82657-04-3	C23H22ClF3O2	422	0.12	0.25	61	1	94.68	51,573,560.00	L\Mas
20	<input checked="" type="checkbox"/>	Bifentazate	13.964	149877-41-8	C17H20N2O3	300	0.21	0.26	61	1	58.53	4,678,718.00	L\Mas
21	<input checked="" type="checkbox"/>	(1R)-cis-Permethrin	15.632	54774-46-8	C21H20Cl2O3	390	0.12	0.19	61	1	90.74	25,467,686.00	L\Mas
22	<input checked="" type="checkbox"/>	(1R)-trans-Permethrin	15.751	61949-77-7	C21H20Cl2O3	390	0.11	0.24	61	1	94.19	35,526,228.00	L\Mas
23	<input checked="" type="checkbox"/>	Pyridaben	15.787	96489-71-3	C19H25ClN2O5	364	0.11	0.21	61	1	93.84	51,883,384.00	L\Mas
24	<input checked="" type="checkbox"/>	Boscalid (Nicobifen)	16.610	188425-85-6	C18H12Cl2N2O	342	0.13	0.23	61	1	80.58	51,811,116.00	L\Mas
25	<input checked="" type="checkbox"/>	Dimethomorph-(Z) [CAS # 110488-70-5]	18.495	999012-03-2	C21H22ClNO4	387	0.15	0.22	61	1	80.00	17,733,326.00	L\Mas

图 1. 适用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 窗口，展示了化合物鉴定结果 (A) 以及放大的化合物表，该化合物表中列出了使用质谱图解卷积和谱库搜索在全扫描质谱图中鉴定出的 25 种农药。共流出化合物以黄色突出显示。这些化合物通过单独进样进行了优化 (B)

A

Pentachloronitrobenzene				
Select	Mass	Abundance	%	
<input checked="" type="checkbox"/>	237	2,193,355.00	1.00	
<input checked="" type="checkbox"/>	214	1,639,871.00	0.75	
<input checked="" type="checkbox"/>	235	1,485,550.00	0.68	
<input type="checkbox"/>	239	1,337,941.00	0.61	
<input type="checkbox"/>	142	1,294,720.00	0.59	
<input checked="" type="checkbox"/>	212	1,263,132.00	0.58	
<input checked="" type="checkbox"/>	249	1,198,112.00	0.55	
<input type="checkbox"/>	265	1,007,923.00	0.46	
<input type="checkbox"/>	231	899,989.00	0.41	
<input type="checkbox"/>	177	865,300.00	0.39	
<input type="checkbox"/>	144	847,691.00	0.39	
<input type="checkbox"/>	179	840,099.00	0.38	
<input type="checkbox"/>	216	787,640.00	0.36	
<input type="checkbox"/>	251	765,474.00	0.35	
<input type="checkbox"/>	247	762,212.00	0.35	
<input type="checkbox"/>	107	715,275.00	0.33	
<input checked="" type="checkbox"/>	295	700,222.00	0.32	
<input type="checkbox"/>	229	690,256.00	0.31	
<input type="checkbox"/>	267	637,114.00	0.29	
<input type="checkbox"/>	263	614,898.00	0.28	
<input type="checkbox"/>	196	466,621.00	0.21	
<input type="checkbox"/>	233	457,829.00	0.21	
<input type="checkbox"/>	297	452,516.00	0.21	
<input type="checkbox"/>	167	441,127.00	0.20	
<input type="checkbox"/>	293	419,980.00	0.19	
<input type="checkbox"/>	241	411,835.00	0.19	
<input type="checkbox"/>	230	358,725.00	0.16	
<input type="checkbox"/>	71	327,703.00	0.15	
<input type="checkbox"/>	118	320,587.00	0.15	
<input type="checkbox"/>	95	306,603.00	0.14	
<input type="checkbox"/>	143	297,288.00	0.14	
<input type="checkbox"/>	158	295,652.00	0.13	
<input type="checkbox"/>	165	291,360.00	0.13	
<input type="checkbox"/>	181	281,125.00	0.13	
<input type="checkbox"/>	109	272,908.00	0.12	
<input type="checkbox"/>	198	250,281.00	0.11	
<input type="checkbox"/>	253	241,333.00	0.11	
<input type="checkbox"/>	232	241,168.00	0.11	

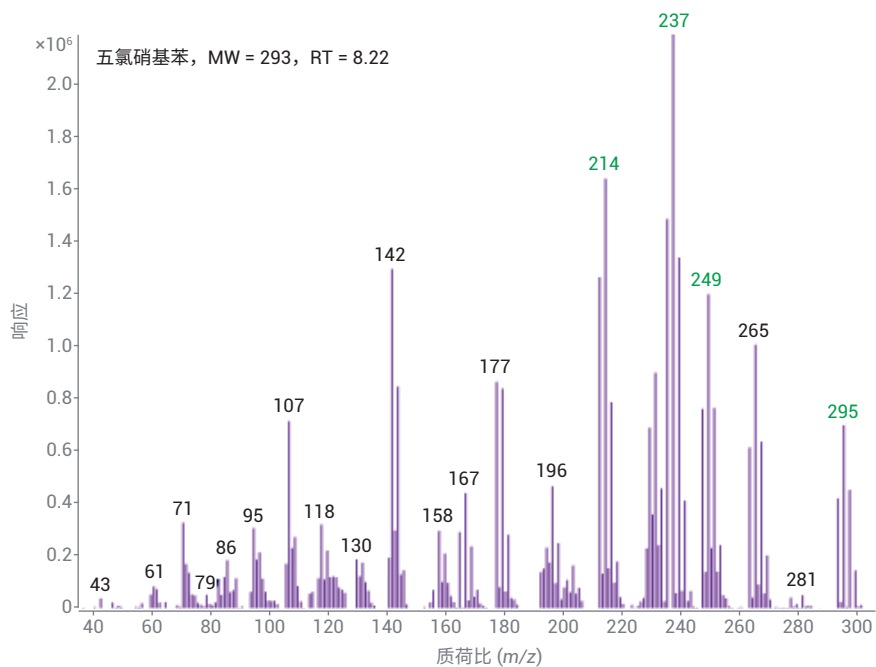


图 2. 五氯硝基苯的解卷积质谱图，建议的母离子以绿色突出显示

B

Identify Precursor Ions
Identify Product Ions
Optimize CEs
RT Delta
Miscellaneous

Maximum number of precursor ions to select

☒ Select highest m/z values with normalized % intensity greater than

☐ Select highest m/z values with abundance count greater than

Full scan mass range

☒ Do not exclude masses

☐ Exclude masses

 m/z values (separate by commas)

☒ Identify compounds

Library

Min score (%)

Min peak area

RT tolerance (sec) (0.417 Minutes)

Maximum hits for each peak

图 3. 建议的五氯硝基苯母离子 (A) 和母离子鉴定参数 (B)

鉴定子离子

各种母离子的子离子鉴定通过用户定义的多种碰撞能量下的子离子扫描进行。子离子扫描最多允许采用四种碰撞能量。在本研究中，采用默认值 5、15、25 和 35 eV 执行子离子扫描实验。子离子优化可能需要多次进样，具体取决于每种分析物的母离子数量以及目标物的色谱分离度。建议使分析物实现色谱基线分离，以确保最有效的 MRM 开发。但是，如果共流出化合物的质谱图不同且化合物的响应丰度相当，则可以对共流出化合物进行 MRM 开发。为执行共流出目标物的 MRM 开发，可能需要进行额外的进样。在本研究中，如图 1B 的化合物表中黄色高亮部分所示，标准品中的多种农药发生共流出。执行 12 次进样以获得所有目标农药的子离子扫描结果：6 次进样针对每种化合物的 6 种母离子，其余 6 次进样针对突出显示的共流出化合物。

子离子鉴定结果如图 4A 所示，其中在子离子扫描表中突出显示了五氯硝基苯。该窗口包括：

- 子离子扫描表，其中每行对应一个母离子
- 在四种不同碰撞能量下采集的各种母离子的总离子流色谱图 (TIC) 或提取离子色谱图 (EIC)
- 在四种不同碰撞能量下采集的突出显示的母离子的子离子扫描质谱图
- 突出显示的母离子的可用子离子表
- 选择的所有子离子的汇总

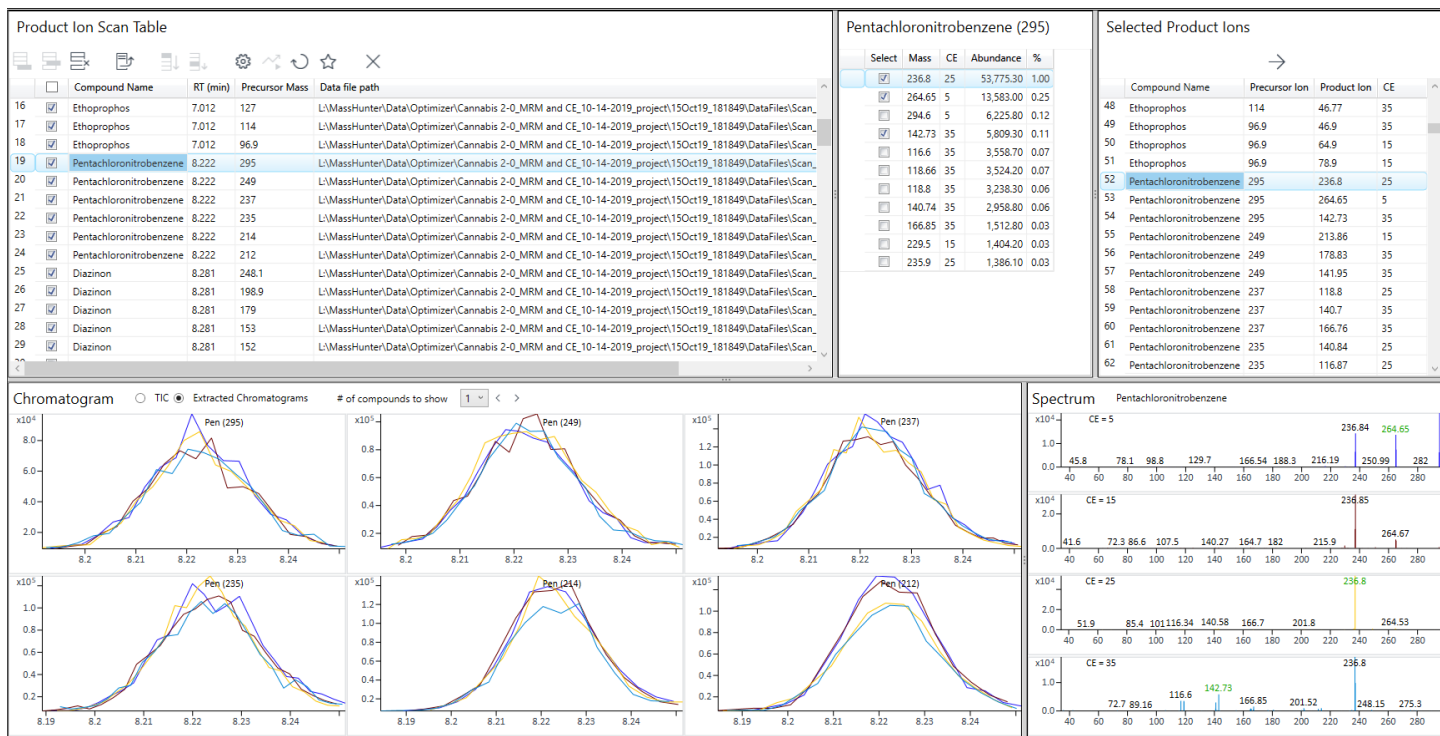
子离子鉴定参数如图 4B 所示。子离子基于其丰度进行选择，如图 4A 中的五氯硝基苯的母离子 (m/z 295) 所示。如果手动修改子离子鉴定步骤，则用户可以通过取消所选中的离子并选择其他可用的离子来覆盖软件建议的子离子。

优化碰撞能量

可在上一步中选择的值附近或在自定义范围内执行碰撞能量优化。在本研究中，通过六次进样，在 0–60 eV 范围内以 5 eV 的步长优化了 375 个 MRM 离子对的碰撞能量（图 5B）。如果未发生共流出或忽略共流出化合物，则该步骤仅需要三次进样，而无需六次。碰撞能量优化结果如图 5A 所示，其中在 MRM 离子对表中突出显示了五氯硝基苯的 295 → 236.8 离子对。该窗口包括：

- MRM 离子对表，其中每行对应一个 MRM 离子对
- 在所有测试的碰撞能量值下获得的每个离子对的 TIC 或 EIC
- 离子碎裂曲线，展示了 MRM 离子对丰度与碰撞能量的关系
- 突出显示的 MRM 离子对的碰撞能量及相应的丰度

A



B

Identify Precursor Ions Identify Product Ions Optimize CEs RT Delta Miscellaneous

Maximum number of product ions to be found

☒ Select ions with % abundance greater than

☐ Select ions with abundance greater than

Collision energy values (separate by commas)

☐ Profile data

Product ion scan low mass cutoff

☒ m/z values

☐ % mass (mz)

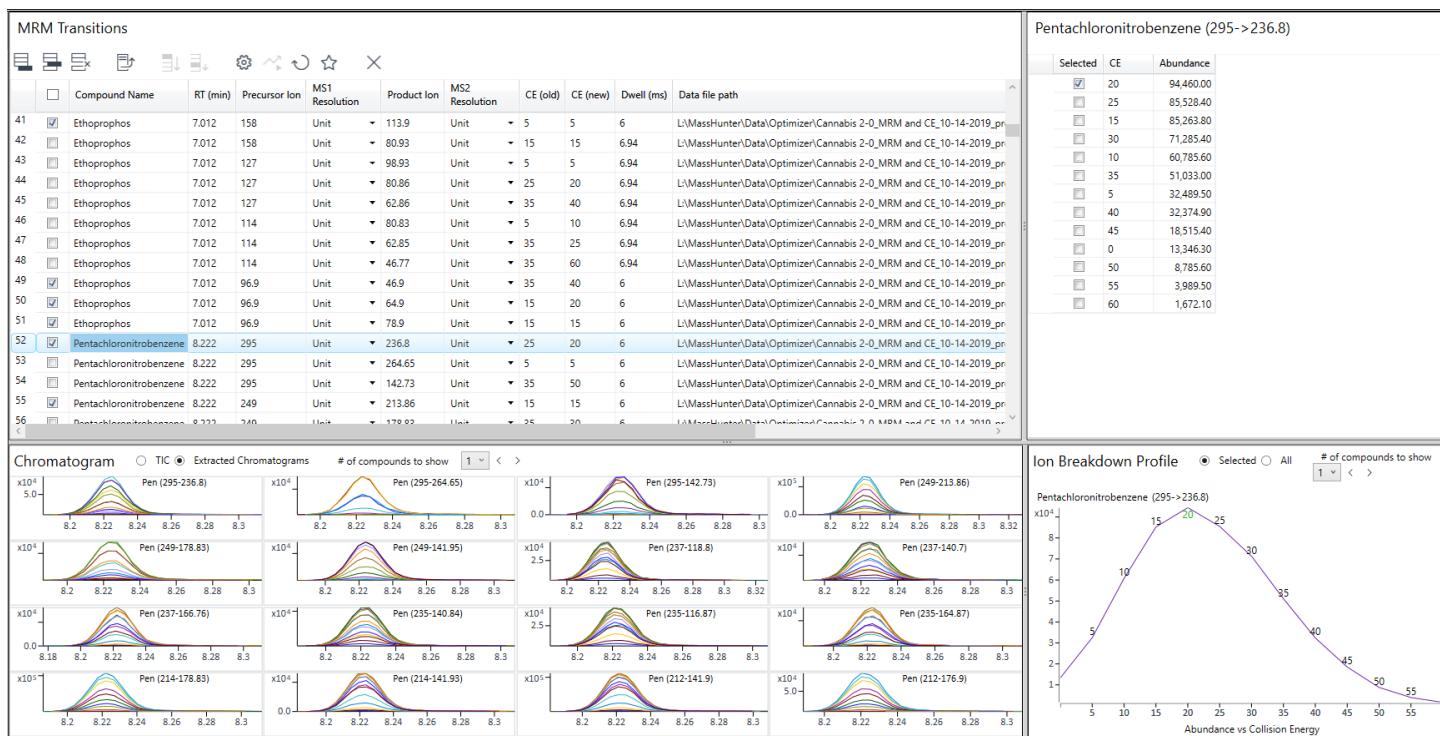
☒ Do not exclude masses

☐ Exclude masses

m/z values (separate by commas)

图 4. 离子鉴定结果，在子离子扫描表中突出显示了五氯硝基苯的母离子 (m/z 295) (A)；子离子鉴定参数 (B)

A



B

Identify Precursor Ions Identify Product Ions Optimize CEs RT Delta Miscellaneous

☐ Use MRM
☒ Use dMRM

Cycles per second
 Min dwell (ms)

Collision energy values
☒ Range Step size (eV)
☐ +/- steps around current CE Step size (eV)

图 5. 碰撞能量优化结果，在 MRM 离子对表中突出显示了五氯硝基苯的 295 → 236.8 离子对 (A)；碰撞能量优化参数 (B)

在干燥的大麻花朵提取物基质中重新优化碰撞能量

重新优化基质中的碰撞能量为可选操作。执行该步骤有助于提高方法的选择性。在本研究中，利用干燥的大麻花朵提取物基质重新优化了在溶剂中开发的 MRM 离子对的碰撞能量。对于大多数目标化合物，基质中的最佳碰撞能量与溶剂中的最佳碰撞能量相近。在大麻基质中优化的最佳碰撞能量高于在溶剂中优化的碰撞能量（即 20 eV vs. 15 eV），并且烯酰吗啉的离子对 165 → 121 产生了更高的响应（图 6）。此外，对于大麻基质中的烯酰吗啉，可使用更高的碰撞能量（25 eV），其响应几乎没有损失。在某些基质中，采用更高的碰撞能量可以得到更出色的信噪比。

最终开发的采集方法中包括不受大麻基质干扰的 MRM 离子对，确保优化的 MRM 方法具有最佳选择性。

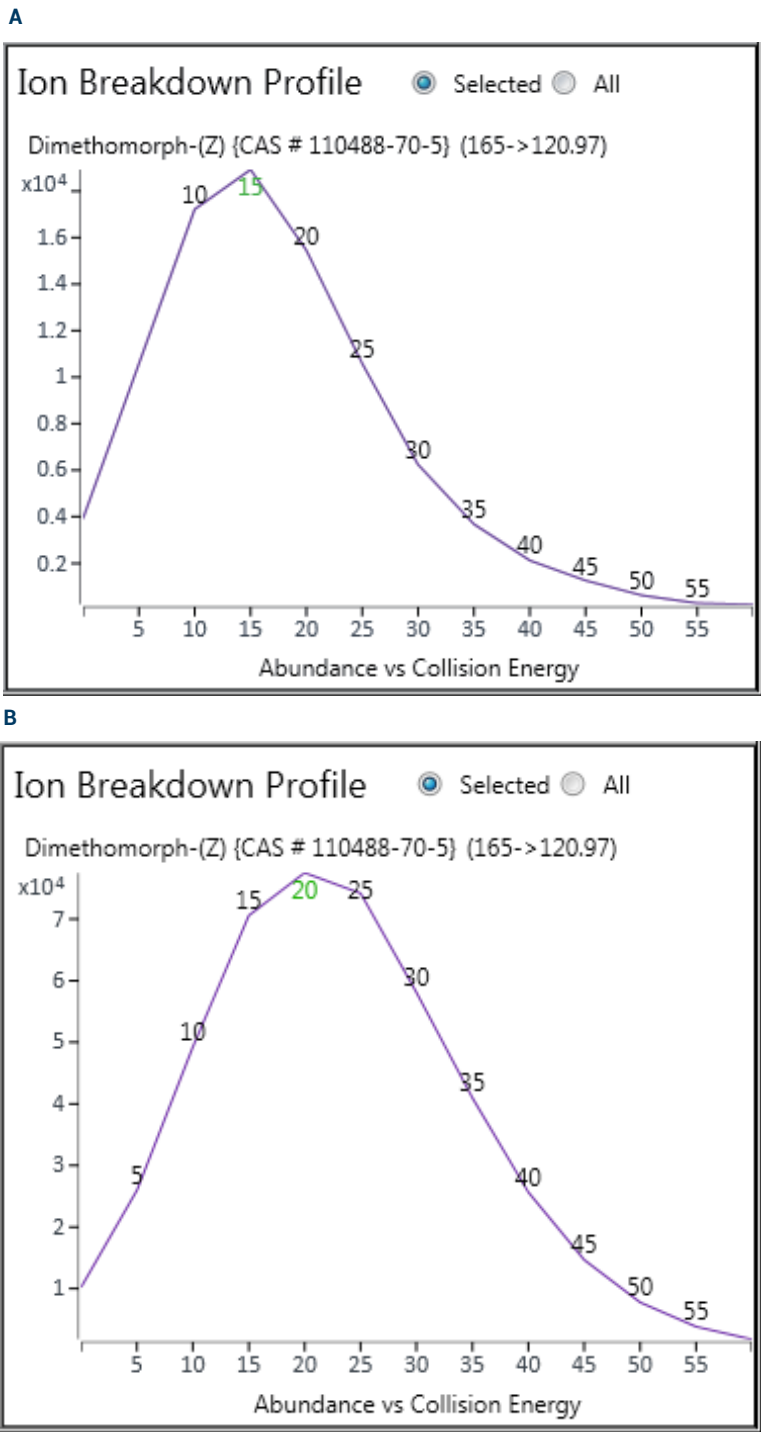


图 6. 溶剂 (A) 和干燥的大麻花朵提取物 (B) 中烯酰吗啉的 165 → 121 MRM 离子对的离子碎裂曲线

审查结果并保存方法

完成碰撞能量优化后，可审查结果，并保存采集方法。所有开发出的离子对的信息显示在 Results（结果）下的扩展表视图 中（图 7A）。要保存的排名靠前的 MRM

离子对的数量由选择排名靠前的离子对数 量中指定的数量确定；采集方法中将仅包 括选中的 MRM 离子对。在本研究中，选 择了在大麻基质中不受干扰的五种丰度最 高的离子对。

为简化方法审查，提供了结果表的嵌套视 图（图 7B），其中五氯硝基苯的扩展图 如图 7C 所示。

A

Optimized MRM Transitions

Select number of top ranked transitions

5

Left RT Delta (min)

0.20

Right RT delta (min)

0.20

Overwrite RT Delta

☐ Nested View

		Compound Name	RT (min)	Precursor Ion	MS1 Resolution	Product Ion	MS2 Resolution	CE	Abundance	%	CAS #	Formula	Molecular Weight	Left RT Delta (min)	Right RT delta (min)	Sample Position	Injection Volume (µL)
52	<input checked="" type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	249	Unit	213.86	Unit	15	136,955.33	1.00	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
53	<input checked="" type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	212	Unit	141.9	Unit	40	112,122.61	0.82	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
54	<input checked="" type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	214	Unit	178.83	Unit	15	107,271.52	0.78	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
55	<input checked="" type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	212	Unit	176.9	Unit	15	94,933.50	0.69	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
56	<input checked="" type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	295	Unit	236.8	Unit	20	94,459.98	0.69	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
57	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	249	Unit	141.95	Unit	60	71,838.80	0.52	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
58	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	249	Unit	178.83	Unit	30	71,494.45	0.52	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
59	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	214	Unit	141.93	Unit	40	65,750.40	0.48	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
60	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	235	Unit	140.84	Unit	30	55,327.99	0.40	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
61	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	237	Unit	118.8	Unit	30	48,606.93	0.35	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
62	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	235	Unit	116.87	Unit	35	47,530.55	0.35	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
63	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	237	Unit	166.76	Unit	40	32,421.70	0.24	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
64	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	237	Unit	140.7	Unit	30	30,650.62	0.22	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
65	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	235	Unit	164.87	Unit	40	30,475.77	0.22	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
66	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	295	Unit	264.65	Unit	5	29,999.50	0.22	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1
67	<input type="checkbox"/>	Pentachloronitrobenzene	8.222	295	Unit	142.73	Unit	50	14,185.30	0.10	82-68-8	C6Cl5NO2	293	0.10	0.25	61	1

图 7A. 扩展图 (A) 中 MRM 离子对优化的结果

B

Optimized MRM Transitions

Select number of top ranked transitions

5

Left RT Delta (min)

0.20

Right RT delta (min)

0.20

Overwrite RT Delta

☒ Nested View

	Compound Name	RT (min)	Left RT Delta (min)	Right RT delta (min)	CAS #	Formula	Molecular Weight	Sample Position	Injection Volume (µL)	
1	Novaluron	5.338	0.10	0.20	116714-46-6	C17H9ClF8N2O4	492	61	1	
2	Etridiazole	5.833	0.10	0.19	2593-15-9	C5H5Cl3N2OS	246	61	1	
3	Ethoprophos	7.012	0.10	0.32	13194-48-4	C8H19O2PS2	242	61	1	
4	Pentachloronitrobenzene	8.222	0.10	0.25	82-68-8	C6Cl5NO2	293	61	1	
5	Diazinon	8.281	0.10	0.21	333-41-5	C12H21N2O3PS	304	61	1	
6	Methyl parathion	9.139	0.11	0.21	298-00-0	C8H10NO5PS	263	61	1	
7	Metalaxyl	9.332	0.12	0.28	57837-19-1	C15H21NO4	279	61	1	
8	Kinoprene	9.731	0.10	0.22	42588-37-4	C18H28O2	276	61	1	
9	Fenthion	9.919	0.11	0.24	55-38-9	C10H15O3PS2	278	61	1	
10	Chlorpyrifos	9.953	0.11	0.21	2921-88-2	C9H11Cl3NO3PS	349	61	1	
11	MGK 264 (Synergist 264) (Pyrdone)	10.435	0.11	0.25	113-48-4	C17H25NO2	275	61	1	
12	trans-Chlordane	11.036	0.12	0.13	5103-74-2	C10H6Cl8	406	61	1	
13	Endosulfan (alpha isomer)	11.269	0.13	0.25	959-98-8	C9H6Cl6O3S	404	61	1	
14	cis-Chlordane	11.299	0.18	0.16	5103-71-9	C10H6Cl8	406	61	1	
15	Kresoxim-methyl	11.821	0.11	0.25	143390-89-0	C18H19NO4	313	61	1	
16	Chlorfenapyr	12.051	0.11	0.14	122453-73-0	C15H11BrClF3N2O	406	61	1	
17	Endosulfan (beta isomer)	12.280	0.12	0.27	33213-65-9	C9H6Cl6O3S	404	61	1	
18	Piperonyl butoxide	13.386	0.12	0.24	51-03-6	C19H30O5	338	61	1	
19	Bifenthrin	13.931	0.12	0.25	82657-04-3	C23H22ClF3O2	422	61	1	
20	Bifenazate	13.964	0.21	0.26	149877-41-8	C17H20N2O3	300	61	1	
21	(1R)-cis-Permethrin	15.632	0.12	0.19	54774-46-8	C21H20Cl2O3	390	61	1	
22	(1R)-trans-Permethrin	15.751	0.11	0.24	61949-77-7	C21H20Cl2O3	390	61	1	
23	Pyridaben	15.787	0.11	0.21	96489-71-3	C19H25ClN2OS	364	61	1	
24	Boscalid (Nicobifen)	16.610	0.13	0.23	188425-85-6	C18H12Cl2N2O	342	61	1	
25	Dimethomorph-(Z) (CAS # 110488-70-5)	18.495	0.15	0.22	999012-03-2	C21H22ClN2O4	387	61	1	

图 7B. 嵌套视图中 MRM 离子对优化的结果

可以将开发的 MRM 采集方法另存为基于时间段的 MRM 方法或 dMRM 方法 (图 8)。保存方法时, 用户可以定义最短驻留时间和每秒循环次数。也可以将开发出的离子对导出为正确格式的 .CSV 文件。

所开发和优化的 MRM 采集方法已成功应用于挑战性的大麻基质中痕量农药的定量分析, 结果已展示在其他出版物中^[3]。

结论

适用于 GC/TQ 的 MassHunter Optimizer 是一款用于 MRM 采集的高度自动化的优化工具。对于大麻中受监管的 25 种目标农药, 利用该工具针对每种农药高效开发出多达 18 个离子对。将从扫描数据开始工作流程与手动修改母离子鉴定步骤配合使用。其余优化步骤自动完成。在干燥的大麻花朵基质中重新优化了碰撞能量以提高方法选择性。将优化后的结果另存为基于时间段的方法或 dMRM 方法。

C

4	Pentachloronitrobenzene	8.222	0.10	0.25	82-68-8	C6Cl5NO2	293
	Precursor Ion	Abundance					
	295.00	700,222.00					
	Product Ion	Abundance	%	CE			
	236.80	94,459.98	1.00	20.00			
	264.65	29,999.50	0.32	5.00			
	142.73	14,185.30	0.15	50.00			
	249.00	1,198,112.00					
	237.00	2,193,355.00					
	235.00	1,485,550.00					
	214.00	1,639,871.00					
	212.00	1,263,132.00					

图 7C. 嵌套视图中 MRM 离子对优化的结果, 展开了五氯硝基苯的结果

Create Method

Cycles per second5

Min dwell (ms)10

Method folderC:\Users\andriano\Documents\MassHunter\GCMS\1\metBrowse...

Method nameMRM_Twenty-five Pesticides_Cannabis

Create MRM methodCreate dMRM methodClose

图 8. 采用适用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 创建方法

参考文献

1. Bureau of Cannabis Control Text of Regulations. California Code of Regulations Title 16 Division 42. Bureau of Cannabis Control. Retrieved October 14, 2019. https://www.bcc.ca.gov/law_regs/cannabis_order_of_adoption.pdf. Accessed in February **2020**
2. Mandatory Cannabis Testing for Pesticides Active Ingredients - List and Limits. Health Canada, Government of Canada. Publication Date: August 29, **2019**. Effective Date December 2, 2019. ISBN: 978-0-660-32253-7
3. Andrianova A., *et al.* Analysis of Twenty-Seven GC-Amenable Pesticides Regulated in the Cannabis Industry in North America with the Agilent 8890/7010B Triple Quadrupole GC/MS System (使用 Agilent 8890/7010B 三重四极杆气质联用系统分析北美大麻行业中受监管的 27 种适合进行 GC 分析的农药), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-1786EN, **2020**

安捷伦产品和解决方案旨在帮助实验室进行大麻质量控制和安全检测（在国家/地区法律允许的情况下使用）。

www.agilent.com

DE.543634259

本文中的信息、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，2020
2020 年 6 月 22 日，中国出版
5994-2087ZHCN

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

