

使用氢气载气通过 GC/MS/MS 分析含色素食品中的农药



作者

Anastasia A. Andrianova,
Bruce D. Quimby,
Limian Zhao
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了使用气相色谱/三重四极杆质谱 (GC/TQ) 并以氢气为载气进行农药分析, 同时保持灵敏度以满足最大残留限量 (MRLs) 要求的关键策略。本研究涉及的关键内容包括推荐的色谱柱配置、优化的进样条件以及选择合适的针对氢气载气开发的质谱仪 (MS) 电子轰击电离 (EI) 离子源硬件。20 m × 20 m (0.18 mm × 0.18 μm) Agilent HP-5ms UI 柱中反吹配置可保持与使用氦气时相同的保留时间, 从而节省与方法转换相关的时间。在理想条件下, 以氢气为载气得到的色谱分离度优于使用氦气时的分离度。优化的进样条件包括溶剂放空模式、2 mm 浅凹坑衬管以及使用分析物保护剂。与使用氦气为载气的进样条件相比, 当使用氢气为载气以及优化后的条件时, 分析物的响应平均增强至原来的 10 倍。Agilent Hydro 惰性离子源和安捷伦高效离子源 (HES) 在使用氢气和氦气时得到了几乎相同的谱图, 因此可以使用与氦气载气条件下相同的多反应监测 (MRM) 离子对和碰撞能量。可以使用相同的 MRMs、碰撞能量和保留时间, 大大简化了从氦气到氢气的转换。

对于含色素菠菜基质中的 203 种目标农药（浓度不超过默认的 MRL 10 ppb），使用开发的方法并通过 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源可以定量分析其中超过 90% 的农药。部分化合物易与氢气发生反应，为使用氢气进行分析带来了巨大的挑战，这些化合物的方法检出限 (MDLs) 在亚 ppb 范围内，而 HES 能够实现更高的灵敏度和更低的 MDLs。在宽浓度范围内证明了校准性能，满足 SANTE/11312/2021 指南要求。在 203 种目标分析物中，超过 94% 的分析物相对标准误差 (RSE) 低于 20%。即使是最容易与氢气反应的化合物（如四氯硝基苯），也可以使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源分别在 0.5–5000 ppb 和 0.1–1000 ppb 范围内实现准确定量。最后，证明了同步动态 MRM 和全扫描数据采集模式可准确定量并可靠鉴定化合物。根据使用氢气载气的 Agilent 8890/7000E 和 Agilent 8890/7010C GC/TQ 系统的谱图匹配结果实现化合物鉴定。

前言

近年来，由于氦气频繁短缺和价格上涨，使用氢气作为载气进行 GC/MS 分析的需求急剧增加。虽然氦气是 GC/MS 的理想载气，但氢气已成为一种可行的替代载气。如果采取适当的措施进行方法转换，氢气将为色谱分析带来更多优势^[1,2]。此外，氢气是实验室实现可持续性运营的一种可再生且经济有效的替代气体。然而，与氦气不同的是，氢气并非一种化学惰性气体。这引起了研究人员的担忧，因为氢气可能与目标分析物、基质成分或溶剂反应，从而导致化合物降解、峰拖尾等色谱问题、质谱图中的离子比失真、谱库匹配度降低以及灵敏度降低。因此，从氦气转换为氢气载气时应谨慎。《EI GC/MS 仪器载气由氦气转换为氢气的指南》^[1] 提供了载气由氦气转换为氢气的方法的详细说明。该用户指南概述了成功转换为氢气载气时的安全注意事项和程序。

自推出 Hydro 惰性离子源以来，氢气载气已成功应用于多种应用。这些应用包括半挥发性有机化合物的 GC/MS^[3] 和 GC/MS/MS^[4] 分析，环境样品中挥发性有机化合物^[5] 和多环芳烃 (PAHs) 的 GC/MS^[6] 和 GC/MS/MS^[7] 分析，婴儿配方奶粉中 PAHs 的 GC/MS^[8] 分析，香精与香料的 GC/MS 分析^[9] 以及 EPA TO-15 分析^[10]。由于许多农药的多样性和不稳定性及其基质的复杂性，即使以氦气为载气，农药分析也面临着一系列的挑战。之前的出版物已经介绍了使用氦气载气时的农药样品前处理和 GC/MS/MS 分析的最佳实践^[11]。本应用简报主要介绍了使用氢气载气分析农药，同时提供不受影响的高质量结果的关键策略。使用氢气时，实现成功的食品农药分析涉及：

- 有效的样品萃取和基质净化，例如在 QuEChERS 萃取后进行 Agilent Captiva 增强型基质去除 (EMR) 通过式净化
- 溶剂放空进样模式，通过 2 mm 浅凹坑衬管和程序升温多模式进样口 (MMI) 实现
- 使用分析物保护剂
- 具有与氦气法相同相比比例的迷你孔径色谱柱 (20 m × 20 m, 0.18 mm × 0.18 μm)
- 柱中反吹
- 方法转换和保留时间锁定技术
- 降低或消除了氢气反应性的 EI 离子源

本研究的创新性在于评估了多种 EI 离子源在使用氢气载气时对农药的分析性能，包括标准 Inert Plus Extractor EI 离子源、Hydro 惰性离子源和 HES 离子源。Agilent 8890/7000E 和 Agilent 8890/7010C 气相色谱/三重四极杆质谱 (GC/TQ) 系统在使用氢气载气时均能很好地满足分析需求。

将所得方法用于分析菠菜 QuEChERS 提取物中 203 种适合 GC 分析的农药，以证明方法的灵敏度。获得的灵敏度足以在 MRLs 水平定量分析农药。在高达 4 个数量级的浓度范围内证明了校准性能，同时满足 SANTE 11312/2021 指南要求^[12]。

使用同步动态多反应监测 (dMRM) 和扫描 (dMRM/扫描) 数据采集模式, 通过谱图解卷积和谱库搜索进行化合物筛查, 同时使用 dMRM 数据进行准确定量。Hydro 惰性离子源和 HES 离子源能够减少/消除源内氢气反应, 显著改善了谱库匹配得分, 从而优化了非目标化合物的定性确认。

实验部分

GC/TQ 分析

使用 8890/7000E 和 8890/7010C GC/TQ 系统 (图 1A) 并进行配置, 可在氢气载气条件下获得理想性能。该气相色谱系统配备 Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS) 和 150 位样品盘, 一个在溶剂放空模式下运行的 MMI, 由安装在两根相同的 20 m 色谱柱 (0.18 mm × 0.18 μm) 之间的安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 提供的柱中反吹功能, 以及 8890 GC 气路反吹模块 (PSD) (图 1B)。可以使用 40 m 色谱柱替代 2 根 20 m 色谱柱, 但不具备反吹功能。使用 7000E GC/TQ 对多种 EI 离子源配置进行了评估, 包括可选的 3 mm 和 6 mm 透镜。当使用默认配置 9 mm 透镜的 Hydro 惰性离子源时, 7000E GC/TQ 的性能最佳。当使用氢气载气和标准 HES 时, 7010C GC/TQ 具有出色的性能。按照《氮气转换为氢气的指南》^[1] 中所述的最佳实践将 GC/TQ 的载气从氮气转换为氢气, 确保安全、成功的载气转换。表 1 列出了仪器操作参数。

方法转换软件使用户能够将当前的气相色谱方法移植到另一种气相色谱柱配置和/或载气条件下, 同时确保相对保留顺序维持不变, 即峰的洗脱顺序相同^[13,14]。该软件可从安捷伦气相色谱计算器和方法转换软件页面的可下载气相色谱工具中获取^[15]。本研究使用方法转换技术确定了 20 m × 20 m 色谱柱的近似氢气载气流速。使用该方法转换技术获得了与使用常规 15 m × 15 m 方法和氮气载气时几乎相同的保留时间, 即速度增益为 1。色谱柱 1 和 2 的流速分别为 1 mL/min 和 1.2 mL/min。然后, 将甲基毒死蜱的保留时间锁定至 9.143 min, 使氢气条件下获得的保留时间与其他应用简报^[11]和 GC/MS/MS 农药残留分析参考指南中所述的常规 20 min 氮气方法获得的保留时间精确匹配^[16]。选择甲基毒死蜱作为保留时间锁定化合物的原因在于, 它通常不存在分析上的问题, 并且在农药色谱分析范围的中间区域洗脱, 而且通常作为过程控制化合物用于农药数据项目实验室中涉及的适合 GC 分析的农药^[16]。保留时间锁定技术可使新色谱柱或仪器获得的保留时间与数据库 (包括本研究中使用的 MRM 数据库) 或现有方法提供的保留时间精确匹配, 以便轻松地在全球范围内将方法从一台安捷伦 GC/MS 或 GC/MS/MS 仪器转移至另一台仪器。

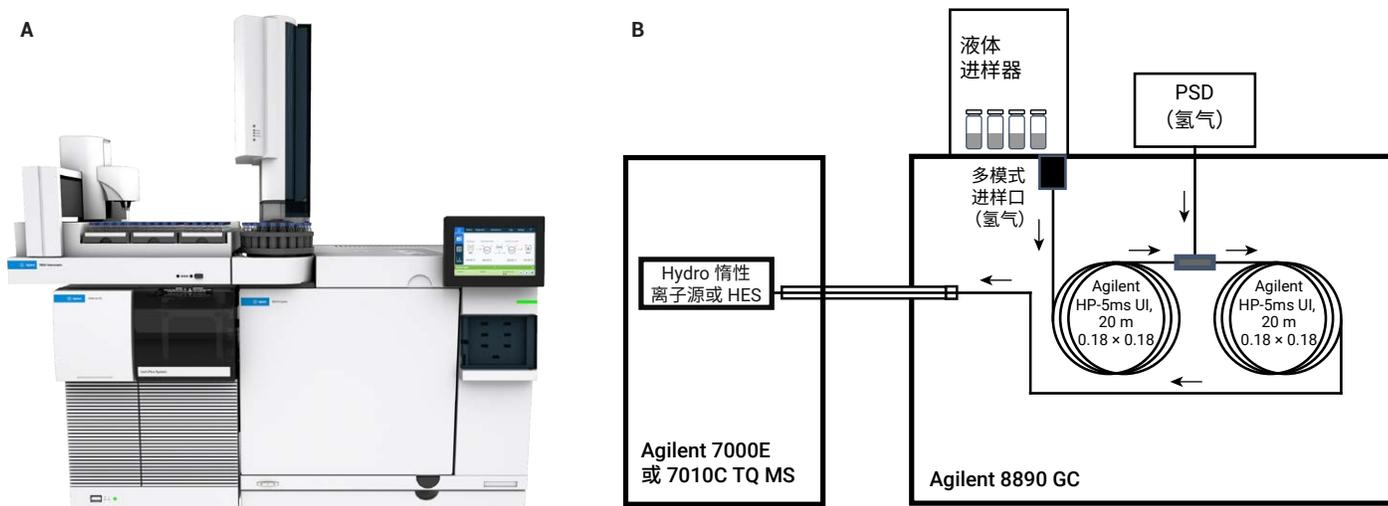


图 1. Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C GC/TQ 系统 (A) 和系统配置 (B)

表 1. 使用氦气载气进行农药分析时的 Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C 气相色谱仪和质谱仪条件

GC		色谱柱 2	
型号	Agilent 8890, 配备快速升温柱温箱、自动进样器和样品盘	类型	Agilent HP-5ms UI (货号 19091S-577UI)
进样口	多模式进样口 (MMI)	柱长	20 m
模式	溶剂放空	直径	0.18 mm
分流出口吹扫流速	60 mL/min, 2.56 min 时	膜厚度	0.18 µm
隔垫吹扫流速	3 mL/min	控制模式	恒流
放空流速	100 mL/min	流速	1.2 mL/min (保留时间锁定前的标称值)
放空压力	5 psi 持续 0.06 min	进样口连接	PSD (PUU)
隔垫吹扫模式	可切换	出口连接	MSD
冷却	开启 (空气)	后运行流速 (反吹持续时间)	6.406 mL/min
冷却使用温度	200 °C	MSD	
进样量	2.0 µL	型号	Agilent 7000E 或 7010C
L1 气隙	0.2 µL	离子源	Hydro 惰性离子源 (G7006-67930) 或 HES 离子源
载气节省	关闭	真空泵	高性能涡轮泵
进样口温度	60 °C 保持 0.06 min, 然后以 600 °C/min 的速率升温至 280 °C	调谐文件	Atunes.eiex.jtune.xml 或 Atunes.eihs.jtune.xml
后运行进样口温度	310 °C	溶剂延迟	3.75 min
后运行总流速	25 mL/min	四极杆温度 (MS1 和 MS2)	150 °C
载气	氦气	离子源温度	280 °C
进样口衬管	安捷伦超高惰性 2 mm 浅凹坑衬管	模式	dMRM; 扫描 (45–450 m/z; 220 ms); dMRM/扫描 (200 ms)
进样口衬管货号	5190-2297	He 淬灭气体	关闭
柱温箱		N ₂ 碰撞气体	1.5 mL/min
初始柱温箱温度	60 °C	碰撞能量	与 P&EP 4.0 中针对氮气所列的碰撞能量相同
初始柱温箱温度保持时间	1 min	MRM 统计结果	
升温速率 1	40 °C/min	MRM 总数 (dMRM 模式)	614
最终温度 1	170 °C	最短驻留时间	3 ms
最终温度保持时间 1	0 min	最短循环时间	69.8 ms
升温速率 2	10 °C /min	最大 MRM 并发数	52
最终温度 2	310 °C	电子倍增器电压增益模式	10
最终温度保持时间 2	2.25 min	扫描参数	
总运行时间	20 min	扫描类型	MS1 扫描
后运行时间 (反吹持续时间)	1.5 min	扫描范围	45 – 450 m/z
平衡时间	0.5 min	扫描时间	220 ms
色谱柱 1		步长	0.1 amu
类型	Agilent HP-5ms UI (货号 19091S-577UI)	阈值	0
柱长	20 m	电子倍增器电压增益模式	1
直径	0.18 mm	Agilent MassHunter 工作站 - 用于 GC/MS 系统的 MassHunter 采集软件 10.2 - MassHunter 定量分析软件 10.1 - 未知物分析定量分析软件 10.1 - MassHunter 定性分析软件 10	
膜厚度	0.18 µm		
控制模式	恒流		
流速	1.0 mL/min (保留时间锁定前的标称值)		
进样口连接	多模式进样口 (MMI)		
出口连接	PSD (PUU)		
PSD 吹扫流速	5 mL/min		
后运行流速 (反吹)	-6.260 mL/min		

氢气载气方法与 Agilent MassHunter 农药与环境污染物 MRM 数据库 (P&EP 4, 货号 G9250AA) 之间保留时间的精确匹配, 有助于更轻松地创建 MS 方法, 节省大量的时间。该数据库包括 1100 多种化合物中每种化合物的多达 9 个 MRM 离子对, 及其在氦气或氢气条件下进行 20 min 分析时获得的保留时间。使用 P&EP 4 可以更快、更简便地设置靶向动态 MRM (dMRM) 方法。

在 dMRM 模式下进行数据采集, 可以进行大组分多分析物检测, 并能通过高效的自动化驻留时间分布来准确定量分析窄峰。dMRM 功能成功分析了多达 203 种农药, 共 614 个 MRMs 离子对, MRM 最大并发数为 52。此外, dMRM 使分析人员能够轻松地添加和删除额外的分析物。

使用全扫描数据采集模式评估在氢气载气条件下获得的质谱图, 对基质萃取物进行初步筛查。该筛查用于评估离子源内的负载, 监测 QuEChERS 萃取后样品净化程序的效率。可以使用空白基质、代表性样品或基质匹配校准标样进行初步筛查。

此外, 同步 dMRM/扫描数据采集模式能够通过一次分析运行同时进行靶向大组分多目标分析物定量和全扫描数据采集, 以实现未知物鉴定和回顾性分析。

在本研究中, 使用 Agilent MassHunter 工作站 10.1 和 10.2 版, 包括用于气质联用系统的 MassHunter 采集软件 10.2、MassHunter 定量分析软件 10.1 (包括未知物分析) 和 MassHunter 定性分析软件 10.0 软件包。

样品前处理

样品前处理工作流程图如图 2 所示。样品前处理包括两个主要步骤: 首先利用传统 QuEChERS 萃取技术进行样品萃取, 然后进行 Captiva 增强型基质去除 (EMR) 通过式净化。将包含 NH₂ 的 Captiva EMR-High Chlorophyll Fresh (Captiva EMR-HCF1) 过滤柱用于叶绿素含量较高的新鲜基质 (菠菜)。新的样品前处理工作流程是一种简化的程序, 在样品基质去除和目标物定量数据质量方面均有所改善。



图 2. 样品前处理流程图, 包括传统的 Agilent QuEChERS 萃取以及后续的 Agilent Captiva EMR 通过式净化

如图 2 所示，首先使用常规的 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 萃取试剂盒（货号 5892-5650CH）萃取样品。将均质化新鲜菠菜（10 g）用于萃取。然后加入 10 mL 含 1% 乙酸的乙腈（ACN），进行萃取。萃取完成后，将 3 mL 粗提物转移至 Agilent Captiva EMR-HCF1 过滤柱（货号 5610-2088）进行通过式净化。使用安捷伦正压 48 孔处理装置（PPM-48；货号 5191-4101）进行 Captiva EMR 通过式净化处理。收集样品洗脱液并用无水 $MgSO_4$ （安捷伦货号 5982-0102）进一步干燥。随后，样品可用于 GC/TQ 分析。

分析物保护剂

向所有样品中加入分析物保护剂（APs），使 APs 储备液占进样体积的 10%。APs 储备液由溶于乙腈溶液（含 1% 乙酸和 12% 水（v/v））且浓度为 10 mg/mL 的 3-乙氧基-1,2-丙二醇（乙烷基丙三醇）、1 mg/mL 的 D-山梨醇以及 1 mg/mL 的 L-古洛糖酸内酯组成。根据同行评审文献报道，该混合物是最具前景的 AP 组合^[17]。如之前发布的应用简报所述，可使用 Agilent 7693A 自动液体进样器通过夹层进样加入 APs^[18,19]。当使用 APs 时，建议其中一种进样针清洗溶剂包含乙腈/异丙醇混合物 1:1（v/v），以防止进样针推杆粘连。使用聚四氟乙烯（PTFE）头推杆进样针（10 μ L）也有助于解决该问题（安捷伦货号 G4513-80220）。

基质匹配校准

使用一系列基质匹配校准标样评估校准性能（范围从 0.1–5000 ppb（w/v），包括 0.1、0.5、1、5、10、50、100、250、500、1000 和 5000 ppb）。气相色谱多残留农药试剂盒（货号 32562，Restek, Bellefonte, PA, USA）包含受 FDA、USDA 和全球其他政府机构监管的 203 种化合物，使用该试剂盒制备基质匹配校准标样。以 ppb（w/v）表示的浓度对应于进样样品中的农药浓度。QuEChERS 样品前处理流程中的稀释倍数为 1。因此，报告的样品浓度（ppb）对应于原始食品中的浓度（ μ g/kg）。使用最终浓度为 50 ppb 的标准品 α -BHC-d6（Agilent QuEChERS 内标编号 6，货号 PPS-610-1）作为目标农药定量分析的内标。

根据 SANTE 11312/2021 所述的分析方法验证和性能标准，使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源验证了所开发的方法的校准性能^[12]。使用包含多达 11 种浓度的多级校准。根据相对标准误差（RSE）的较低值，使用适当的校准函数（线性或二次）。加权因子 $1/x$ 可在整个校准范围内保持准确度。使用相关区域的校准曲线得到的校准标样回算浓度与真实浓度的偏差不超过 $\pm 20\%$ 。

方法检出限

有许多其他流程可用于估算 MDL。本研究中使用的方法是对基质匹配校准标样进行 8 次进样，以评估检测系统的不确定度^[20]。欧洲共同体官方杂志，2002 年 8 月 12 日委员会决定：关于分析方法性能和结果解析的欧盟执行理事会指令 96/23/EC^[21] 和在美国建立污染物分析测试程序的 EPA 指南都建议采用这种方法^[22]。对于大多数化合物，选择用于多次进样测试的浓度为 1 ppb。对于定量限较高的化合物，在 5 ppb 浓度下进行了 8 次测试。通过公式 1 计算 MDLs。

$$MDL = s \cdot t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \cdot 2.998$$

公式 1.

其中：

$t(n-1, 1-\alpha)$ = 自由度为 $n-1$ ，置信水平为 99% 的 t 值，即 2.998

n = 测试次数 (8)

s = 八次测试的标准偏差

使用 MDL 计算值 $<$ 加标浓度 $<$ $10 \times$ MDL 计算值公式评估经验确定的 MDL，并确保其有效性。

结果与讨论

使用氢气提高色谱分离度同时维持保留时间不变

为了评估使用氢气载气分析农药的可行性，在含色素菠菜基质中评估了一组共 203 种适合 GC 分析的农药。当使用推荐的迷你孔径色谱柱配置时，色谱分离度得到了提高。该配置包括两根 20 m 色谱柱 (0.18 mm × 0.18 μm) 并使用氢气载气，分析时间为 20 分钟，并与常规的氦气载气 20 分钟分析进行对比 (图 3)。值得注意的是，使用氢气载气时的柱温箱升温程序与使用氦气时相同。结合使用方法转换和保留时间锁定，可将使用氦气载气的常规 20 min 方法转换为使用氢气载气，同时保持相对洗脱顺序不变并精确匹配保留时间。图 3 所示的色谱图放大部分证明了氟氯氰菊酯和氯氰菊酯的色谱分离度提高。

色谱分离度提高带来的优势包括基质干扰减小以及共洗脱分析物之间的干扰大幅降低，从而简化通常涉及数百种目标分析物的复杂农药残留分析。

准确预测保留时间并能将获得的保留时间与氦气条件下的保留时间相匹配可以节省大量的时间，并大大简化从氦气到氢气的转换。这一预测有助于简化现有 MRM 方法从氦气载气转换为氢气载气，并支持使用来自氦气条件下所创建数据库 (如 P&EP 4) 的保留时间。

概念验证：使用氢气进行 10 min 快速分析

除了将方法从氦气转换为氢气外，如图 3 所示，速度增益为 1，表明使用氢气可以实现更快速的分析。在之前的其他文献中已经介绍了氦气条件下的快速 10 分钟分析^[23]。使用氢气和快速分析方法获得的色谱分离度与使用氦气的传统 20 分钟分析方法的结果相似。在氢气条件下，使用与氦气^[23]条件下的快速农药分析应用简报中相同的迷你孔径 10 m × 10 m (0.18 mm × 0.18 μm) HP-5ms UI 色谱柱配置。

使用氢气载气和 10 m × 10 m 色谱柱配置进行 10 分钟分析获得的保留时间与相应应用简报中使用 10 m × 10 m 色谱柱配置和氦气进行 10 分钟分析获得的保留时间非常匹配^[23]。该方法通过使用方法转换工具，在常规的 20 min 分析方法基础上进行了精确扩展，速度增益为 2。使用以下经验公式计算新的保留时间 (RT)： $RT_{\text{新}} = RT_{\text{旧}}/2 + 0.09 \text{ min}$ 。该公式仅适用于本应用简报中所述的 10 m × 10 m 方法。

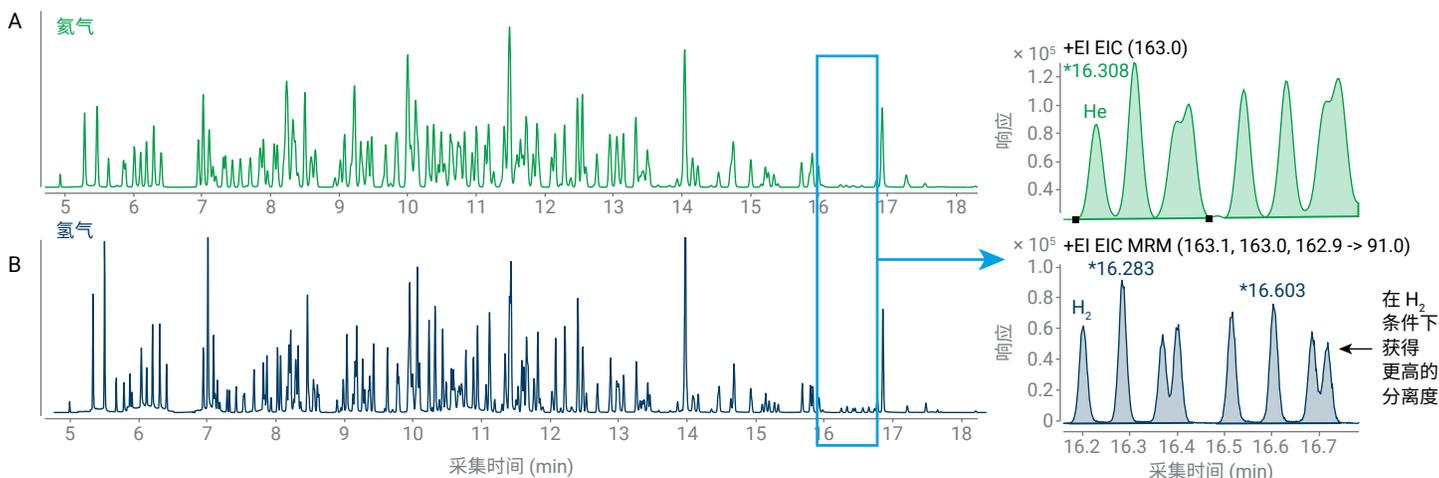


图 3. 203 种农药的混合物的 MRM 色谱图：(A) 使用氦气载气和常规 20 分钟方法，(B) 使用氢气和 20 分钟方法以及 20 m × 20 m 迷你孔径色谱柱配置

图 4 显示了 203 种化合物中的 103 种化合物的 MRM 色谱图。氟氯氰菊酯和氯氰菊酯的分离度与使用氢气时的常规 20 分钟分析方法获得的分离度相当 (图 3A)。使用氢气载气时色谱分离度提高, 峰变窄。因此, 快速氢气法需要提高数据采集速率, 从而需要缩短驻留时间。仅当分析目标少于 200 种化合物时, 才建议使用快速 10 min 分析。

其他文献^[11] 中所述的农药分析最佳实践揭示了出色的分析稳定性, 如应用简报 5994-4967ZHCN^[23] 中对菠菜 QuEChERS 提取物进行了 700 次连续进样并使用氢气载气进行 10 分钟分析。因此, 除了每 100 次进样后更换衬管和隔垫外, 无需进行额外的系统维护。本研究采用了相同的做法, 以确保分析的重现性和稳定性。

本研究还使用 20 m × 20 m (0.18 mm × 0.18 μm) 色谱柱配置, 并以氢气作为载气进行 20 min 分析。

优化氢气载气下的进样

在农药残留的 GC/MS 分析中, 进样步骤通常被认为是最关键和最容易受影响的阶段, 在痕量分析时尤其如此。通常使用具有程序升温进样功能的多模式进样口 (MMI) 来显著减少热降解。它能够通过快速升温 and 流量程序控制将分析物有效地转移至色谱柱^[16,24]。与 MMI 配套使用的溶剂放空模式使大多数进样溶剂在低温下通过分流出口排出, 从而支持更高的进样量。当进样 2 μL 乙腈时, 溶剂放空模式改善了早洗脱分析物的峰形。

优化的进样条件汇总于表 1 中。在 60 °C 的较低温度下开始进样, 然后升温至 280 °C, 可以使所有目标分析物挥发, 同时在进入 GC 色谱柱时保持其化学完整性。100 mL/min 的高放空流速能够将溶剂排出, 从而改善峰形, 否则在进样大体积乙腈时, 峰会变形。此外, 在后运行期间将进样口进一步加热至 310 °C, 同时进行反吹, 从而烘烤出可能残留在进样口中的任何基质残留物。这可以延长系统的免维护操作时间。

使用 APs 可在每次进样时实现 GC 系统去活化, 这可以提高分析稳定性 (即分析物峰强度、峰形和保留时间的长期重现性)。此外, 使用 APs 有助于平衡基质诱导响应增强效应和基质诱导响应减弱效应^[16]。

结合使用溶剂放空进样 (2 μL 进样量)、超高惰性 2 mm 浅凹坑衬管 (安捷伦货号 5190-2297) 和 APs, 即使对于难以分析的农药也能实现高灵敏度。例如, 对于甲基立枯磷, 在溶剂放空模式下进样 2 μL 含 APs 的 QuEChERS 提取物获得的响应是冷不分流模式下进样 1 μL 样品获得的响应的 22 倍。对于 203 种化合物, 使用 2 mm 浅凹坑衬管在溶剂放空模式下进样 2 μL 含 APs 的 QuEChERS 提取物获得的平均响应是冷不分流模式下进样 1 μL 样品获得的平均响应的 10.9 倍。

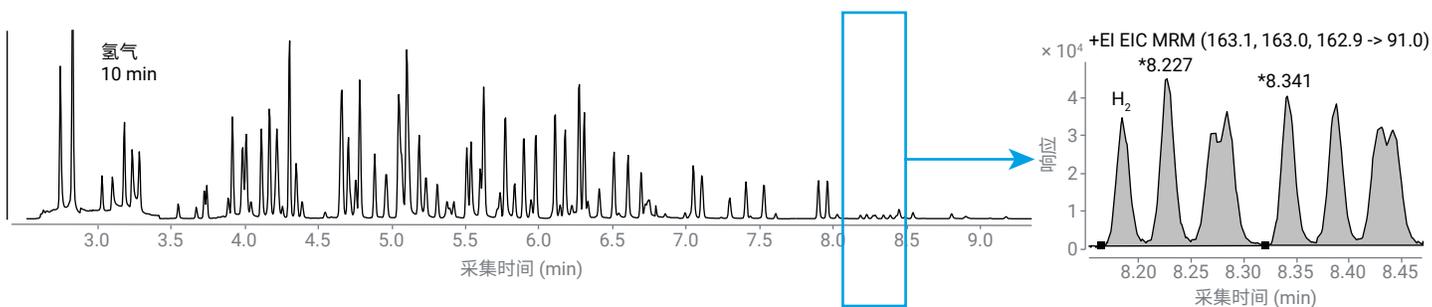


图 4. 使用氢气载气和 10 分钟方法以及 10 m × 10 m 迷你孔径色谱柱配置获得的 103 种农药混合物的 MRM 色谱图

使用氢气时 EI 离子源的注意事项：消除源内反应，保持灵敏度和谱图保真度

氢气载气有望为色谱分离提供更多优势。但在使用质谱仪时，氢气可能会对检测构成挑战。因为氢气非惰性气体，它可以与 EI 离子源中易被氢还原的化合物反应。如果使用未消除离子源诱导反应性的 EI 离子源，则会发生化学转化，从而导致：

- 与使用氦气时相比，使用氢气时谱图发生变化
 - 无法使用现有谱库进行化合物鉴定
 - 之前开发的采集方法，包括 SIM 离子和 MRM 离子对，无法在氢气载气条件下可靠地应用
- 不利且不可控的反应
 - 如果发生源内反应，定量准确度和精密度可能会受到影响
 - 校准线性受到影响
- 需要验证每种化合物与氢气的潜在反应性

在 MRM 数据采集模式下使用 GC/TQ 时，尽量减少或消除不利的源内反应非常重要，因为在氢气载气条件下，谱图中丰度降低的离子和丰度升高的离子不应作为 MRM 离子对中的母离子。离子丰度降低将导致灵敏度显著下降。新形成的离子是离子源内发生的不可控化学反应的产物，其速率可能取决于浓度。因此，这种离子不应用于定量。这意味着使用氦气开发的 MRMs 和数据库中提供的 MRMs 不能用于与氢气发生反应的化合物。由于源内反应的不可预测性和不可控性，为会在源内与氢气发生反应的化合物寻找合适的母离子极具挑战性。

因此，使用能够降低或消除离子源反应性的 EI 离子源（如 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源），对于大幅减少或防止使用氢气时产生不良源内反应至关重要。

众所周知，氢气载气通常会使得标准 EI 离子源的灵敏度降低至原来的 1/5-1/2^[25]。灵敏度降低可能是信号降低和噪音升高的综合结果，即使对于 EI 离子源中不与氢气发生相互作用的化合物，也会出现这种情况。

例如，甲基毒死蜱在 EI 离子源中不会与氢气发生明显反应，因为在使用氢气载气时其质谱图未发生变化。图 5A 和 5B 显示了使用配备 3 mm 提取透镜的标准 Inert Plus Extractor EI 离子源，在氦气和氢气载气条件下分析甲基毒死蜱获得的质谱图。在这两种情况下，获得的谱图与镜像图中显示的谱库谱图大致相同，因此谱库匹配得分较高。图 5C 显示了使用氦气（上图）和氢气获得的甲基毒死蜱的定量和定性 MRM 离子对。无论使用配备传统离子源还是 Hydro 惰性 EI 离子源的 7000E GC/TQ，以氢气为载气能够可靠检测菠菜提取物中浓度为 5 ppb 的甲基毒死蜱。就信噪比而言，获得的灵敏度与使用氦气时的灵敏度相当，仅略有下降。7010C GC/TQ 的检出限低于 7000E 的检出限，因此使用氦气和氢气时均能检测到浓度为 0.5 ppb 的甲基毒死蜱。对于测试的每一种 MS EI 离子源，使用氢气时在接近检出限的浓度下观察到信噪比降低，而在较高浓度下则不太明显。使用 HES 时，在 0.5 ppb 下观察到甲基毒死蜱的灵敏度略微降低（图 5C）。其他化合物也有类似的表现，它们在使用氢气载气时获得的谱图与使用氦气载气时相似。

综上所述，可以使用氢气载气检测 EI 离子源中不与氢气发生反应的化合物。在接近检出限的低浓度下，使用氢气时的信噪比仅为使用氦气时的 1/5-1/2。配备 HES 的 7010 GC/TQ 的灵敏度高于 7000E GC/TQ。

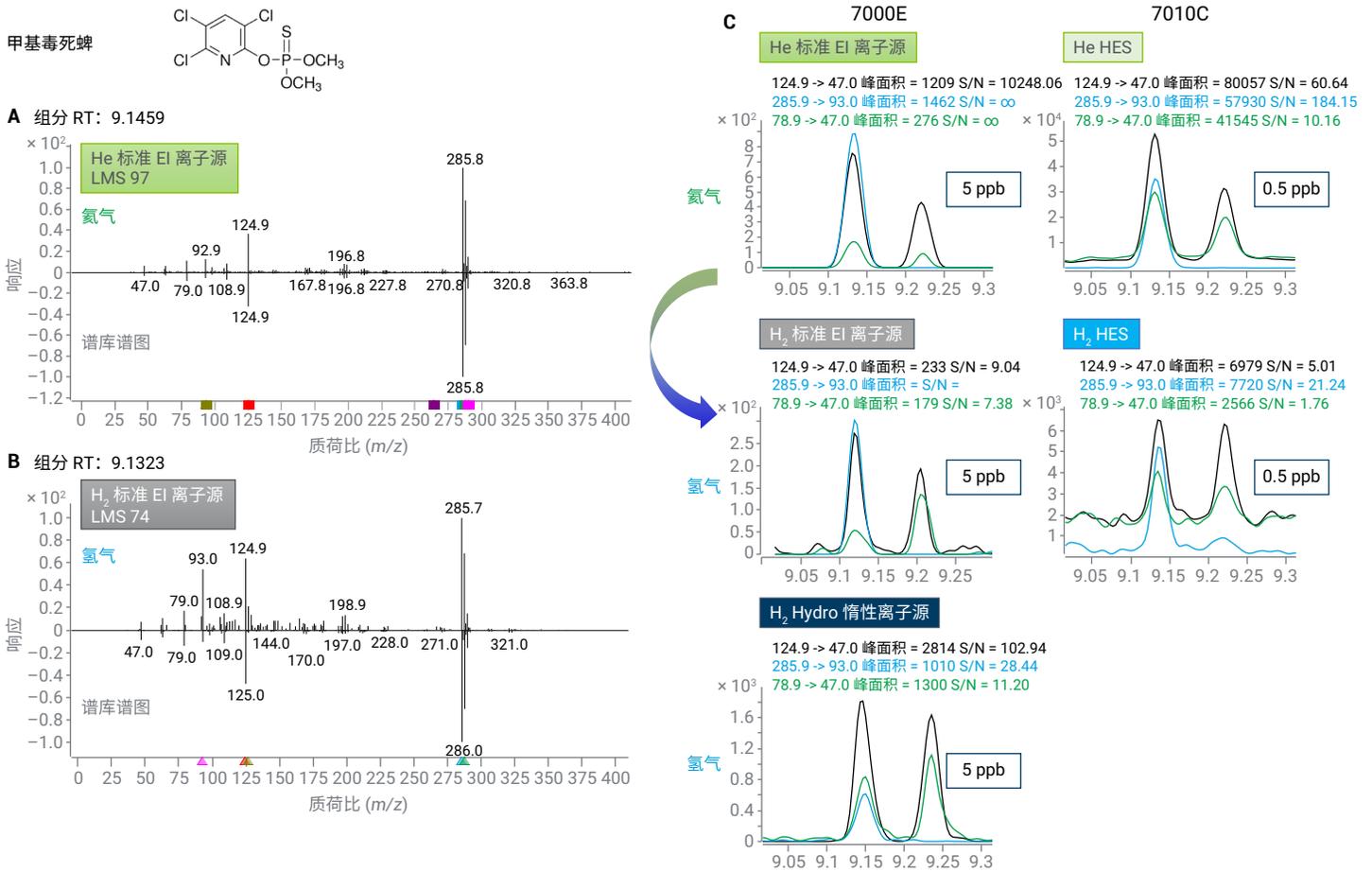
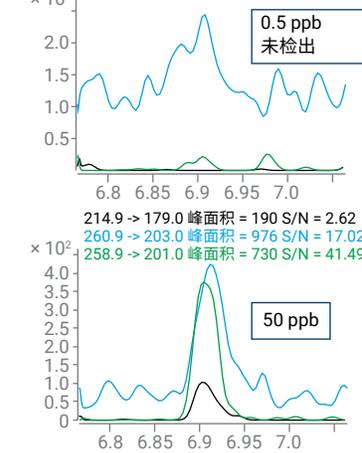
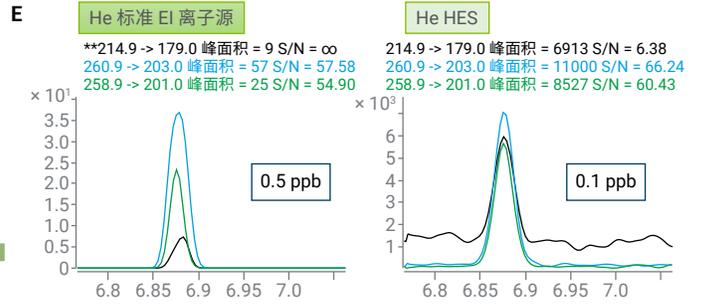
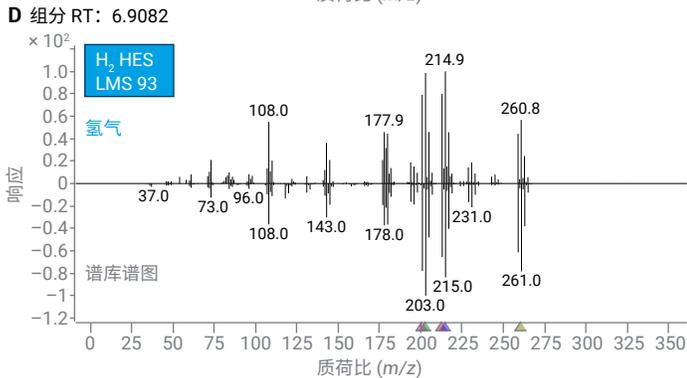
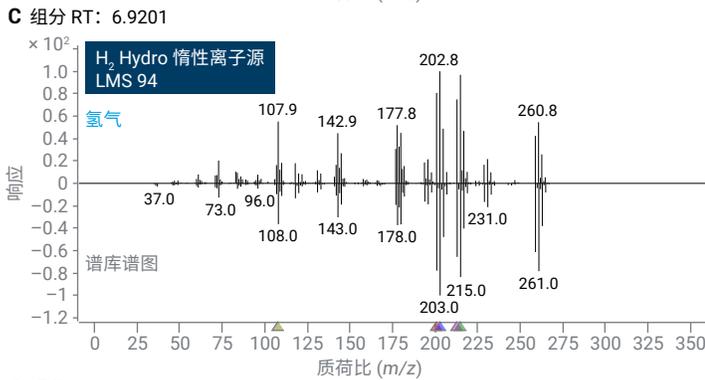
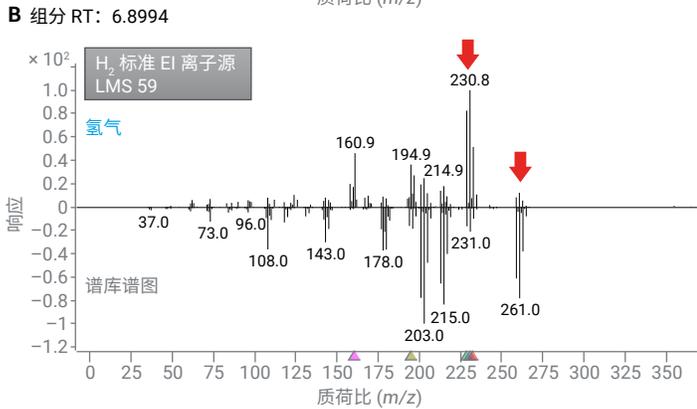
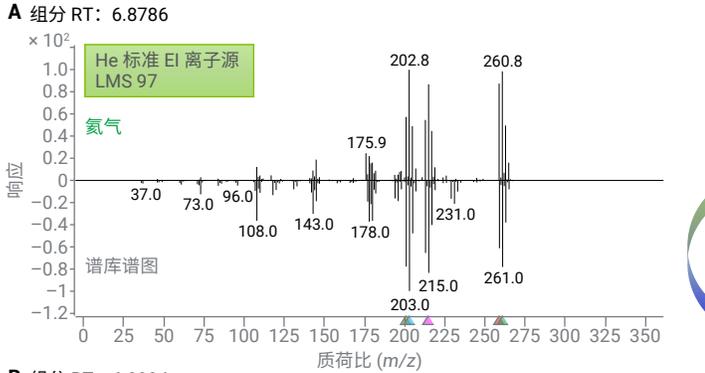
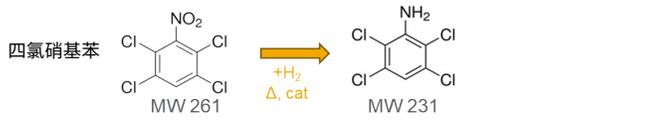


图 5. 使用标准 EI 离子源、Hydro 惰性离子源和 HES 离子源分别以氮气和氢气为载气获得的甲基毒死蜱的质谱图和 MRM 色谱图

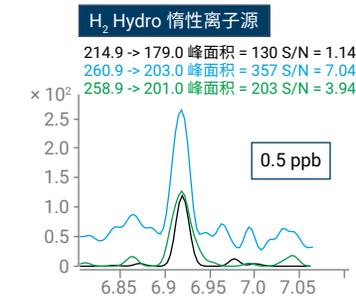
与甲基毒死蜱不同，使用传统的 EI 离子源无法对易与氢气载气发生反应的化合物进行定量。例如，四氯硝基苯在传统的 EI 离子源中会发生氢化反应，261 m/z、231 m/z、215 m/z、203 m/z、161 m/z 的离子比变化（图 6B 与图 6A 对比）以及较低的谱库匹配得分（59）印证了这一点。众所周知，硝基化合物在高温、存在氢气以及在金属表面上容易发生氢化；而标准 EI 离子源包含了所有这些条件。231 m/z 具有非常高的丰度，而 261 m/z 丰度很低，表明四氯硝基苯在离子源中转化为四氯苯胺。由于质谱图是在四氯硝基苯的保留时间处获得的，且四氯硝基苯与四氯苯胺已充分分离，因此可以证实转化发生在离子源内。有关源内转化的更多信息，请参见 Hydro 惰性离子源技术概述^[26]。当使用标准 EI 离子源和氢气载气时，261 m/z、259 m/z 和 215 m/z 丰度降低导致灵敏度降至为使用氮气时的 1/100。图 6E 表明，如果使用标准 EI 离

子源，50 ppb 是使用氢气载气时四氯硝基苯可以被检测到的最低浓度。灵敏度大幅降低使得无法使用标准 EI 离子源在默认的 MRL (10 ppb) 下分析四氯硝基苯。

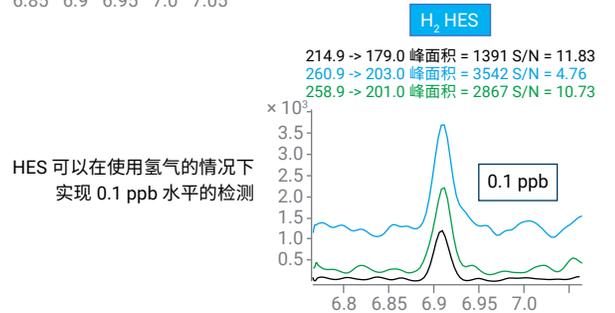
与标准 EI 离子源不同，Hydro 惰性离子源和 HES 离子源可以减少或消除离子源反应性，从而大幅减少或防止与氢气之间的不利源内反应。使用 Hydro 惰性离子源（图 6C）和 HES 离子源（图 6D），以氢气为载气获得的谱图与使用氮气时获得的谱库谱图非常匹配，谱库匹配得分较高（分别为 94 和 93），证明了这一点。由于能够保持完整的质谱，因此能够使用与氮气载气相同的 MRM 离子对。Hydro 惰性离子源搭配氢气载气时的灵敏度足以检测到菠菜 QuEChERS 提取物中 0.5 ppb 的四氯硝基苯，HES 离子源搭配氢气载气则能够检测到 0.1 ppb 的四氯硝基苯（图 6E）。



50 ppb 是使用标准 EI 离子源和 H₂ 时可检测到的最低浓度水平



Hydro 惰性离子源可以在使用氢气的情况下实现 0.5 ppb 水平的检测



HES 可以在使用氢气的情况下实现 0.1 ppb 水平的检测

图 6. 使用标准 EI 离子源、Hydro 惰性离子源和 HES 离子源分别以氨气和氢气为载气获得的四氯硝基苯的质谱图和 MRM 色谱图

本研究对多种 EI 离子源配置进行了评估。结果发现，标准 Inert Plus Extractor EI 离子源中可选的大孔径提取透镜（6 mm 和 9 mm）并没有提供如 Hydro 惰性离子源那样明显的优势。在可用于 Hydro 惰性离子源的各种透镜中，与 3 mm 和 6 mm Hydro 惰性离子源透镜相比，使用氢气载气时，默认的 9 mm 透镜在谱图保真度和灵敏度方面具有更出色的性能。对于 HES，无需对离子源进行更改。

Hydro 惰性离子源和 HES 离子源均能够实现成功的农药 GC/TQ 分析，这主要是由于它们消除了使用氢气载气时的源内反应。Hydro 惰性离子源专为使用氢气载气而开发，采用比标准 EI 离子源惰性更高的材料制成。Hydro 惰性离子源可与 7000E GC/TQ 配套提供，也可作为 7000C、7000D 和 7000E GC/TQ 的备用离子源购买。正如技术概述《[配备 Hydro 惰性离子源的 Agilent Inert Plus GC/MS 系统](#)》中所述，Hydro 惰性离子源不得与氦气载气一起使用^[26]。研究表明，与 Hydro 惰性离子源类似，HES 离子源也可大幅减少源内反应。然而，与 Inert Plus Extractor 离子源设计不同的是，标准 HES 可用于使用氢气的 GC/TQ，可提供惰性优势，维持谱图保真度，并在氢气载气条件下提供理想的灵敏度。

当使用传统的 EI 离子源时，像四氯硝基苯这样会与氢气发生化学反应的化合物可通过谱图保真度降低（表现为谱库匹配得分低）轻松识别。表 2 列出了使用氢气和标准离子源时谱图明显受到影响的 15 种化合物。这些化合物具有不同的官能团，可以发生氢化、脱氢卤化、脱卤、双键还原和其他不利的源内反应。使用标准离子源和氢气载气时，这些化合物的谱库匹配得分明显低于使用氦气时的谱库匹配得分。表 2 中的黄色阴影部分反映了这一点。当使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源时，这些化合物的谱图可以得到恢复。谱图恢复后，首先可以使用在氦气载气条件下开发的 MRM 离子对，其

次可以保持灵敏度，使得在接近检出限的水平下灵敏度不会降至 1/5–1/2。值得注意的是，发生氢气还原的化合物和不与氢气发生反应的化合物一样，在接近检出限的低浓度下灵敏度降低最明显。附录图 1 比较了易发生源内反应的化合物，使用氦气和氢气载气在化合物检出限下采集的 MRM 色谱图。附录图 1 评估的离子源包括使用氢气载气的配备 3 mm 透镜的标准 Inert Plus Extractor EI 离子源、Hydro 惰性离子源和 HES 离子源，以及使用氦气载气的标准 EI 和 HES。附录图 1 通过全面的比较表明：

- 对于容易和氢气发生反应的化合物，使用标准 EI 离子源和氦气会导致灵敏度大幅降低
- 与标准 EI 离子源相比，使用氢气载气的 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源可以恢复灵敏度
- 从标准 EI 离子源和氦气载气转换为使用氢气的 Hydro 惰性离子源或从使用氦气的 HES 转换为使用氢气的 HES 的灵敏度比较
- 使用氢气载气的 Hydro 惰性离子源和 HES 的灵敏度比较

使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源，以氢气为载气时能够保持完整的质谱，因此大多数极易与氢气反应的化合物的 MDL 均低于 1 ppb。使用配备 Hydro 惰性离子源的 7000E GC/TQ 和配备 HES 离子源的 7010C 获得的这些化合物的 MDLs 见表 2。对于除丙硫磷和丙溴磷（使用 5 ppb (w/v) 基质匹配标样）以外的所有化合物，使用 1 ppb (w/v) 基质匹配标样进行 MDL 测量。以氢气为载气时，使用 HES 离子源的 MDLs 低于使用 Hydro 惰性离子源的 MDLs。附录图 1 也表明了 HES 具有更高的灵敏度，即使是菠菜提取物中极易与氢气发生反应的化合物，使用 HES 时也可以实现低浓度检测（通常可低至 0.1 ppb）。

表 2. 使用氮气和氢气载气，通过在扫描数据采集模式下运行的 GC/TQ 获得的极易与氢气发生反应的农药的谱库匹配得分 (LMS)。在 dMRM 模式下，使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源以氢气为载气获得的方法检出限 (MDLs)

化合物	保留时间 (min)	扫描 MS1 下的谱库匹配得分					方法检出限 (ppb)	
		氮气载气		氢气载气			氢气载气	
		Agilent 7000E, 标准 EI 离子源	Agilent 7010C, HES	Agilent 7000E, 标准 EI 离子源	Agilent 7000E, Hydro 惰性离子源	Agilent 7010C, HES	Agilent 7000E, Hydro 惰性离子源	Agilent 7010C, HES
四氯硝基苯	6.915	82	84	59	94	93	0.49	0.24
α-BHC (六氯苯)	7.623	98	98	81	93	96	0.69	0.20
氯硝胺	7.783	89	93	67	90	89	1.00	0.31
β-BHC	8.019	97	97	77	92	96	0.68	0.24
γ-BHC (林丹, γ-HCH)	8.133	80	82	73	69*	91	0.95	0.19
五氯硝基苯	8.212	91	93	67	91	95	0.31	0.38
δ-BHC	8.502	90	94	74	87	94	0.74	0.31
七氯	9.328	91	88	74	87	93	0.74	0.29
马拉硫磷	9.742	90	90	56	84	76	0.65	0.44
乙基溴硫磷	11.037	93	90	62	87	92	0.63	0.26
丙硫磷	11.510	95	94	65	92	91	2.52	1.02
丙溴磷	11.561	91	87	66	90	85	3.48	2.27
硫丙磷	12.666	98	88	61	87	91	0.87	0.39
戊唑醇	13.292	93	92	66	89	76	0.58	0.30
增效醚	13.402	92	94	68	92	79	0.84	0.59

* 林丹与特丁磷完全共洗脱 (间隔 < 1 次扫描) 导致 LMS 较低

校准性能

根据 SANTE 11312/2021 所述的分析方法验证和性能标准，使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源验证了所开发的方法的校准性能^[12]。使用多级校准，使得使用相关区域的校准曲线得到的校准标样回算浓度与真实浓度的偏差不超过 ±20%。

已有文献^[27,28] 证明，相关系数 R^2 本身并不能准确衡量校准准确度。相反，每个校准点的残差可以用相对标准误差百分比 (%RSE) 来表示，如公式 2 所示：

$$\%RSE = 100 \times \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{\left[\frac{x'_i - x_i}{x_i} \right]^2}{n - p}}$$

公式 2.

其中 x_i 为每个校准标样的真实浓度

x'_i 为每个校准标样的实测浓度

$\frac{x'_i - x_i}{x_i}$ 为每个校准点浓度计算值的相对误差

n 为曲线中使用的校准点数量

$(n-p)$ 为自由度

p 由曲线类型确定。对于线性方程， $p = 2$ ，对于二次方程， $p = 3$ 。

对于评估的 203 种化合物，在使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源时，分别有 190 种和 194 种化合物的校准 RSE 值 ≤ 20 ，各占所评估化合物的 94% 和 96%。根据校准标样回算浓度的准确度与 RSE 值选择线性或二次曲线拟合。例如，使用配备 Hydro 惰性离子源的 7000E GC/TQ，通过线性校准拟合和 RSE 值 12.8，在 0.5–5000 ppb 的扩展校准范围内，准确定量了菠菜 QuEChERS 提取物中在标准 EI 离子源内可能受到严重的源内反应影响的化合物四氯硝基苯（图 7A）。使用配备 HES 的 7010C GC/TQ 可在较低浓度下实现较高的灵敏度，能够通过二次拟合和 RSE 14.4 在 0.1–1000 ppb 范围内进行定量（图 7B），或者通过线性拟合和 RSE 16.6 在 0.1–250 ppb 范围内进行定量。对于不同的农药和食品，MRLs 的差别可能会非常大，因此选择本研究中报告的校准范围（附录表 1 和 2）以覆盖更宽的浓度范围。在目标化合物的 MRLs 值相差数倍的情况下，采用更宽的校准范围可以大幅减少重新进样的需求。如果优先考虑校准线性，则可以如上述四氯硝基苯那样采用更窄的浓度范围。

研究发现，在使用 Hydro 惰性离子源和 HES 离子源并以氢气为载气时，评估的农药中不到 5%（分别为 11 种和 9 种化合物）在定量时存在问题。附录表 1 和 2 中将这些化合物标记为不适用 (N/A)。这些化合物包括百菌清、抑菌灵、对甲抑菌灵、丙烯菊酯、克菌丹、灭菌丹、敌菌丹、苯线磷、异菌脲、氟菌唑、灭螨醌和 τ -氟胺氰菊酯 I。它们的定量由于信号不佳或基质干扰而无法进行。若要使用氢气载气对菠菜基质中的这些化合物进行定量，则需要进行额外的方法优化，包括旨在去除共洗脱基质干扰的样品前处理。其他应用简报提供了使用以氦气为载气的 GC/MS/MS^[11] 或 LC/MS/MS^[29] 定量这些农药的合适条件。

对于评估的化合物，使用 7000E 和 7010C GC/TQ 时的校准性能汇总于图 8。详细信息见附录表 1 和 2，包括校准范围、校准函数类型、相关系数和 RSE 值。超过 92% 的化合物可以在等于或低于 10 ppb（默认的 MRL）的浓度下进行定量。这使得所开发的方法适用于分析含色素菠菜基质中处于 MRL 水平的农药。

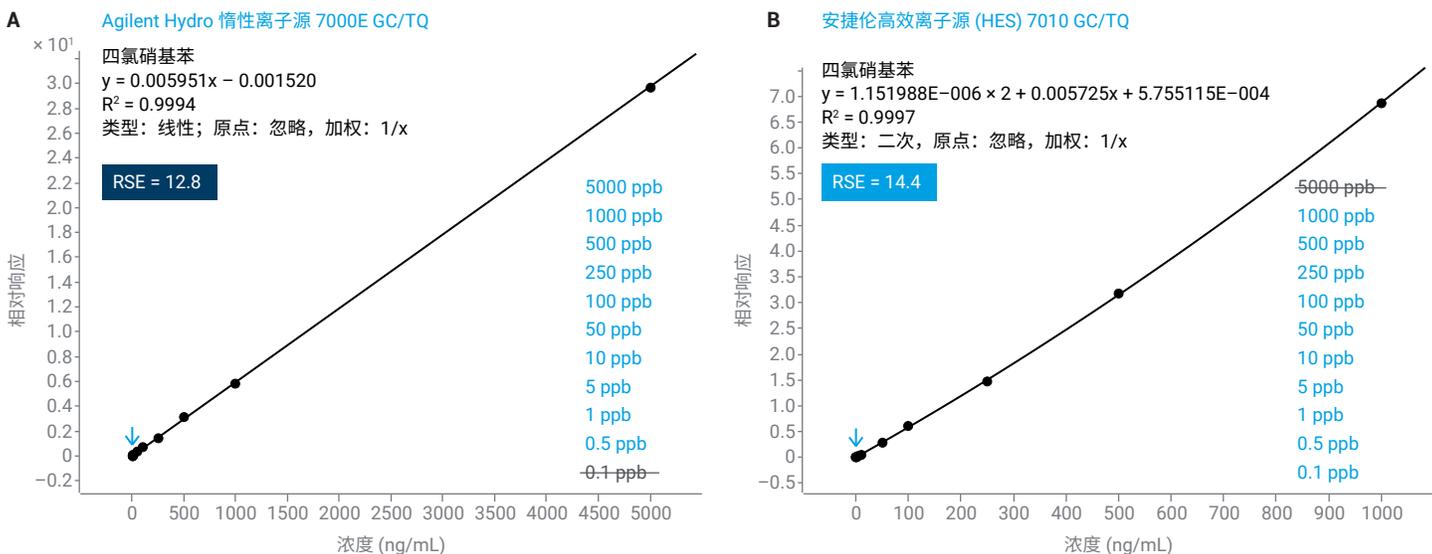


图 7. 使用 Agilent 7000E 和 Agilent 7010C GC/TQ 以氢气为载气建立的菠菜中四氯硝基苯的基质匹配校准曲线

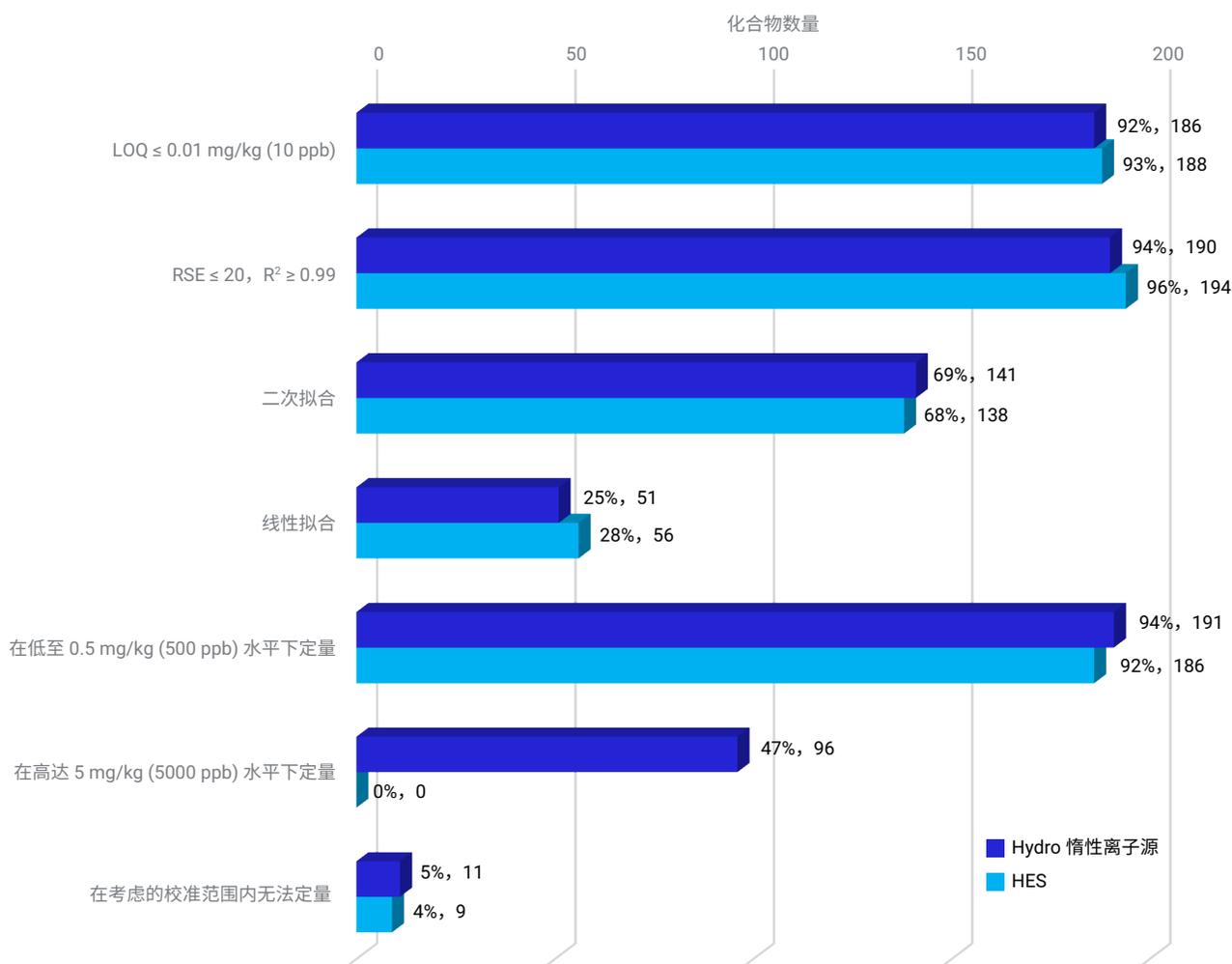


图 8. 使用 Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C GC/TQ 并以氢气为载气获得的菠菜中 203 种适合 GC 分析的农药的校准性能汇总

来源于基质的干扰和源内负载的影响

在全扫描数据采集模式下评估样品有助于评估离子源内的基质负载。这种做法是相应应用简报中介绍的农药分析中实现超高性能的五个关键策略之一^[11]。无论使用氦气还是氢气，为了保持理想性能，需要限制每个 MS 离子源在任意时间的物质负载量。如果离子源内基质过载，可能会严重影响分析的定量准确性。因此，必须在全扫描模式下分析基质来评估总离子流色谱图 (TIC) 并保持理想的 GC/TQ 性能。建议在全扫描数据采集模式下（增益设置为 1）采集数据时，对于目标分析物洗脱的

区域，确保基峰色谱图 (BPC) 的最大丰度不超过 7×10^7 响应值。图 9 比较了菠菜和辣椒粉 QuEChERS 提取物。与菠菜相比，辣椒粉样品具有更高的基质背景，特别是 11–14 min 之间的洗脱。

图 9B 提供了使用 7010C GC/TQ 定量分析菠菜和辣椒粉提取物中 0.5 ppb 的两种农药四氯硝基苯和氟酰胺的示例。四氯硝基苯虽然易与氢气反应，但在提取物中浓度为 0.5 ppb 的情况下可获得稳定、可测量的响应。它在 6.91 min 处洗脱，并与部分基质成分共洗脱。氟酰胺在 11.42 分钟处洗脱，对于辣

辣椒粉提取物，这部分色谱图存在来自基质的大量背景信号。因此，对于辣椒粉提取物中 0.5 ppb 的氟酰胺，即使在选择性 MRM 数据采集模式下，三种离子中的两种存在可检测到

的干扰。降低基质背景的方法包括充分净化样品、稀释样品和减小进样量。使用后两种方法通常可以得到更好的定量限 (LOQs)，尤其对于配备 HES 的 7010C GC/TQ 系统。

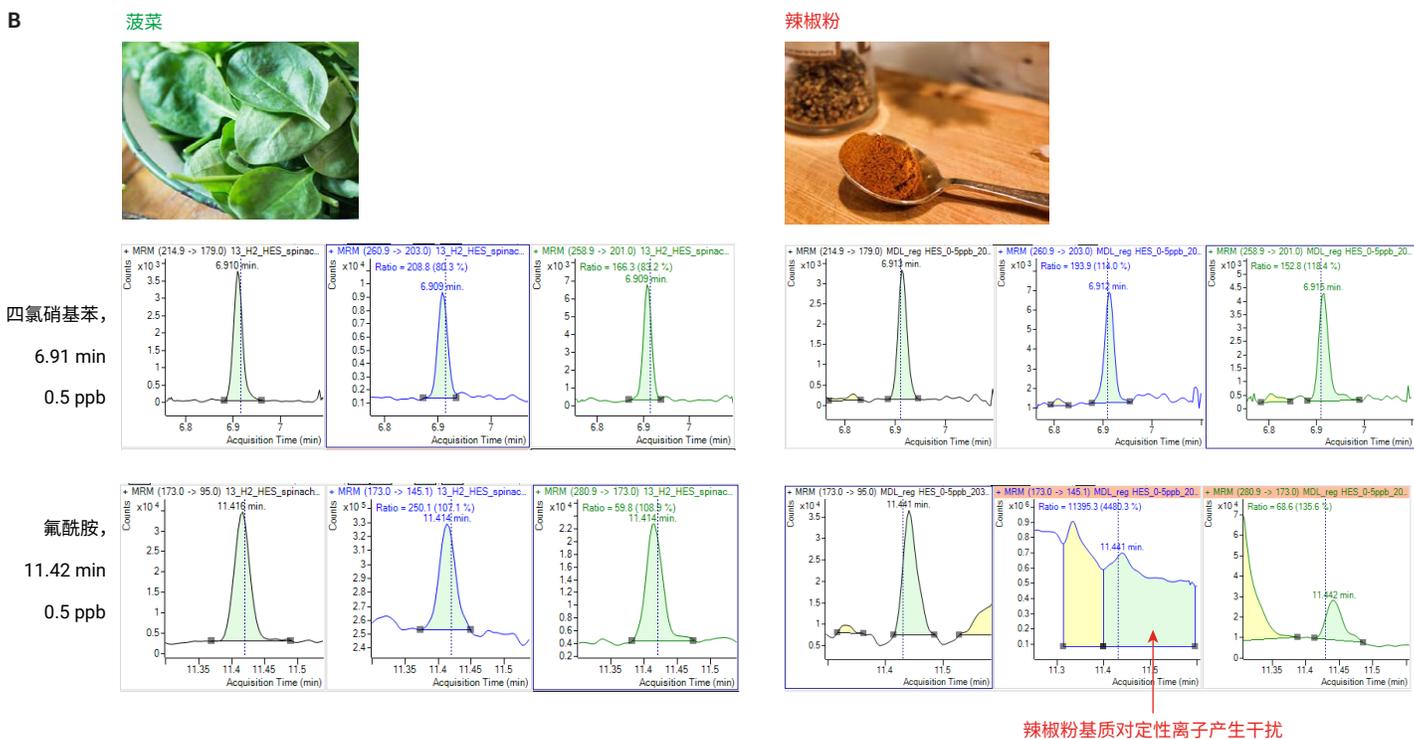
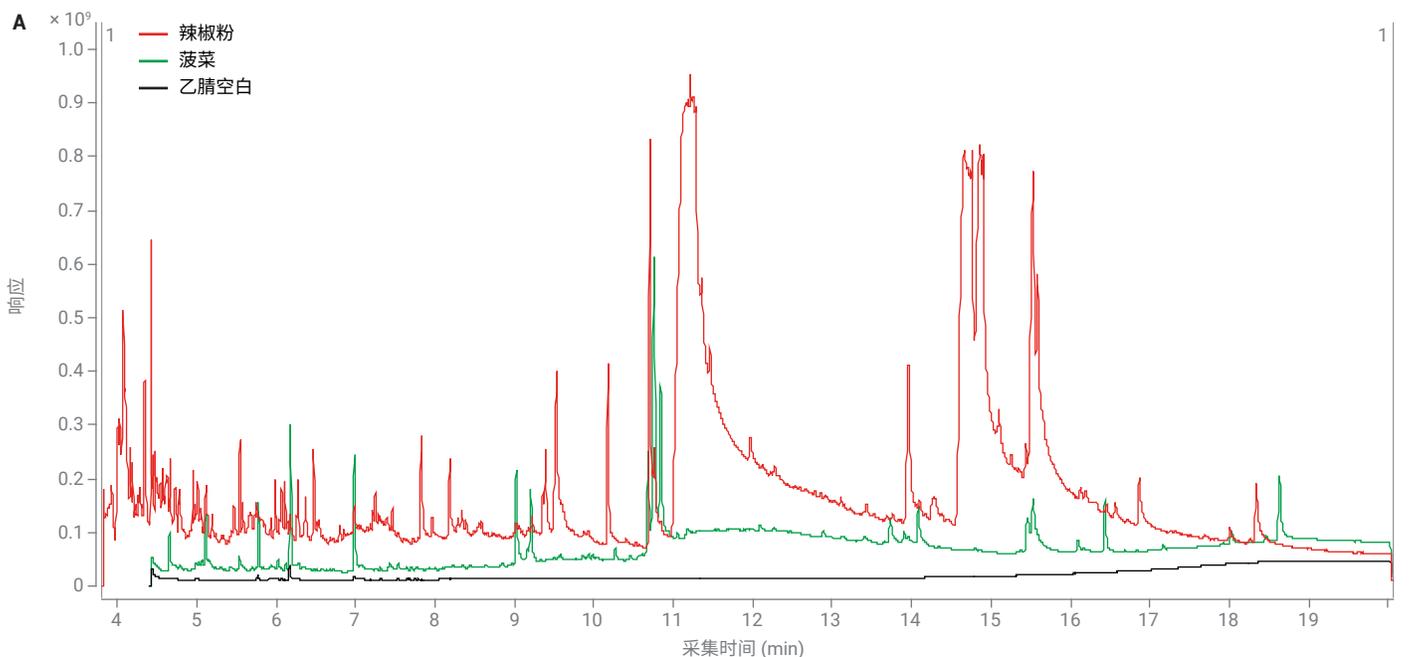


图 9. 菠菜和辣椒粉 QuEChERS 提取物以及乙腈空白的扫描总离子流色谱图 (TIC)。使用 Agilent 7010C GC/TQ 并以氢气为载气获得的菠菜和辣椒粉提取物中 0.5 ppb 的四氯硝基苯和氟酰胺的 MRM 色谱图

动态 MRM/扫描模式：更可靠、灵敏的定量

7000E 和 7010C GC/TQ 的同步 dMRM/扫描功能能够鉴定未知化合物并进行回顾性分析，同时保持了常规 dMRM 分析的方法灵敏度和动态范围，如应用简报 5994-4966ZHCN 所述^[30]。全扫描数据提供了通过谱图解卷积和基于 GC/MS 标准谱图数据库（例如 NIST）的组分搜索来进行化合物的筛查。这项功能对于回顾性分析非常有用，无需再重新分析样品。

Hydro 惰性离子源和 HES 离子源可以保持谱图保真度，因此可以根据谱图匹配鉴定化合物并确认鉴定结果。图 10A 显示了使用配备 Hydro 惰性离子源的 7000E GC/TQ，以氢气为载气分析加标 500 ppb 农药混合物的菠菜提取物获得的筛查结果。表 2 所列的易被氢还原的化合物包含在图 10A 所示的样品中鉴定得到的化合物匹配结果中，包括丙硫磷 (LMS 83)、硫丙磷 (LMS 80)、戊唑醇 (LMS 83) 和四氯硝基苯 (LMS 82)，如成分表所示。四氯硝基苯的 LMS 为 82，且获得的保留时间

与谱库提供的保留时间之间的差值为-0.016 分钟。图 10A 中的右下图显示了 MassHunter 未知物分析软件中匹配结果的谱图信息。原始质谱图显示在右下方，镜像图比较了解卷积质谱图与谱库谱图。谱图中 261 m/z、215 m/z 和 203 m/z 之间的比值与参比谱库谱图中这些离子的情况相似，证实了四氯硝基苯在 7000E GC/TQ 的 Hydro 惰性离子源中未发生化学转化。

图 10B 显示了使用 7010C GC/TQ 在 dMRM/扫描模式下获得的四氯硝基苯解卷积质谱图。与使用 7000E 和 Hydro 惰性离子源一样，四氯硝基苯的谱图保持完整，LMS 较高，为 92。

同步 dMRM/扫描功能的优势在于，能够在一次运行中进行目标分析物定量和筛查。图 10C 和 10D 显示了使用 7000E 和 7010C 并以氢气为载气，在同步 dMRM/扫描模式下，分析菠菜提取物中的 10 ppb 四氯硝基苯获得的 MRM 色谱图。在这两种情况下，均实现了准确定量，计算得到的浓度分别为 9.20 ppb 和 10.03 ppb。

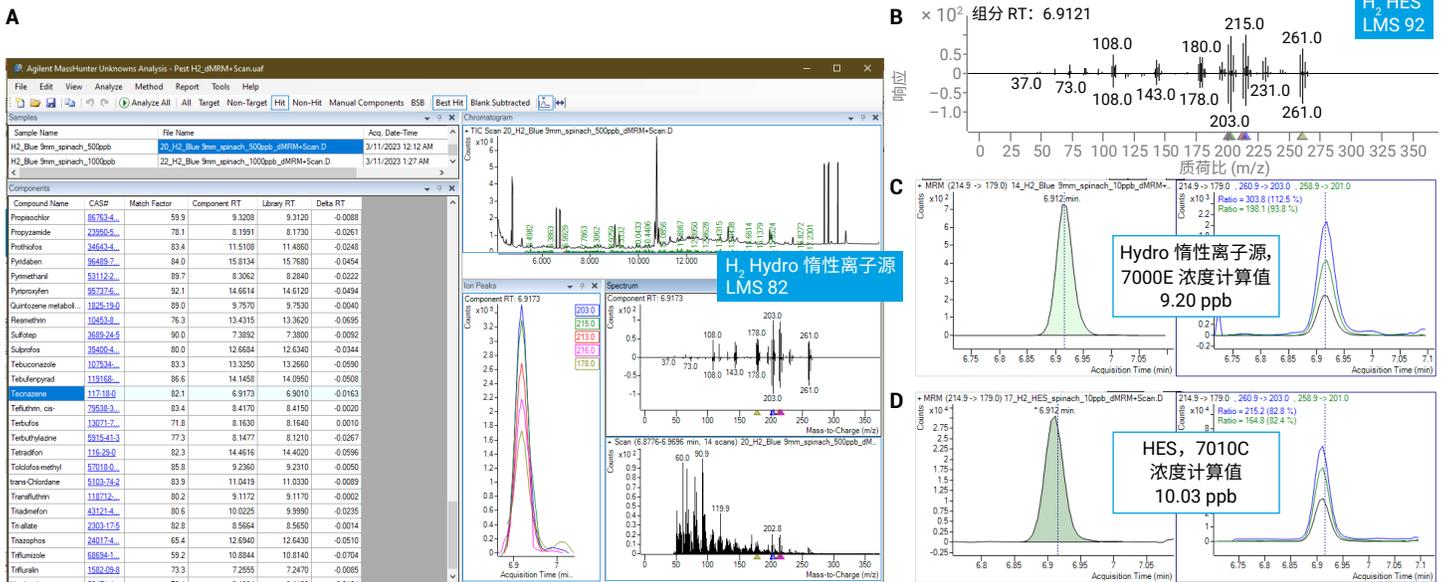


图 10. 同步 dMRM/扫描分析：使用 Hydro 惰性离子源 (A) 和 HES 离子源 (B) 分析菠菜 QuEChERS 提取物中 500 ppb 的四氯硝基苯；使用 Hydro 惰性离子源 (C) 和 HES 离子源 (D) 分析 10 ppb 四氯硝基苯的 MRM 色谱图

结论

本应用简报介绍了使用 GC/MS/MS 并以氢气为载气进行农药分析，同时保持灵敏度以满足 MRLs 要求的关键策略。优化后的方法包括迷你孔径 20 m × 20 m (0.18 mm × 0.18 μm) 色谱柱配置，采用 2 mm 浅凹坑衬管的溶剂放空进样模式，添加分析物保护剂以及使用与氢气兼容的离子源，即 Agilent Hydro 惰性离子源和安捷伦高效离子源 (HES)。使用针对氢气进行了优化的设置可获得更高的色谱分离度，并能够与使用氦气时获得的保留时间进行精确匹配。研究表明，Hydro 惰性离子源和 HES 离子源可以提供出色的灵敏度并保持谱图保真度，即使对于极易在离子源内与氢气发生反应的化合物，也可以通过大幅减少或消除这些不利反应来提供出色的性能。因此，在氢气载气条件下可以使用氦气条件下相同的 MRM 离子对和碰撞能量，并且目标物在相同的保留时间处洗脱，简化了从氦气载气换为氢气载气的过程。

当使用 Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C GC/TQ 系统并以氢气作为载气时，所提出的方法能够分别定量分析菠菜中 92% 和 93% 浓度等于或低于 10 ppb 的目标农药。将这些结果与使用 Agilent 8890/7000E GC/TQ 系统和氦气获得的 98.5% 的化合物的定量分析结果进行了比较。其余化合物可通过 LC/MS/MS 成功分析。使用 HES 实现了亚 ppb 级检出限以及更高的灵敏度。使用 7000E 和 7010C GC/TQ 系统，通过该方法在较宽的校准范围内实现了准确定量。最后，证明了同步动态 MRM 和全扫描数据采集模式可实现准确定量，并能根据谱图匹配结果可靠鉴定化合物。

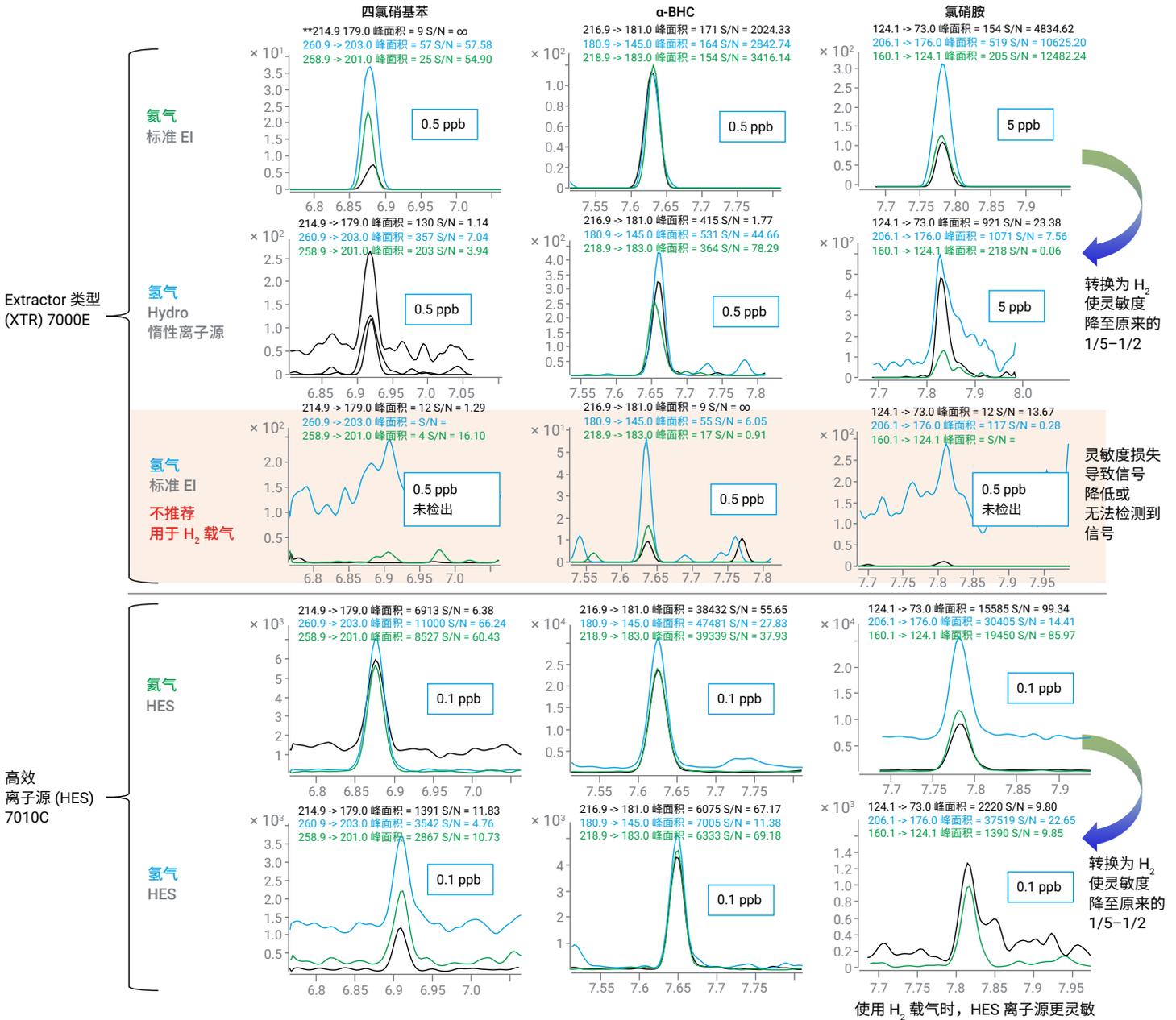
参考文献

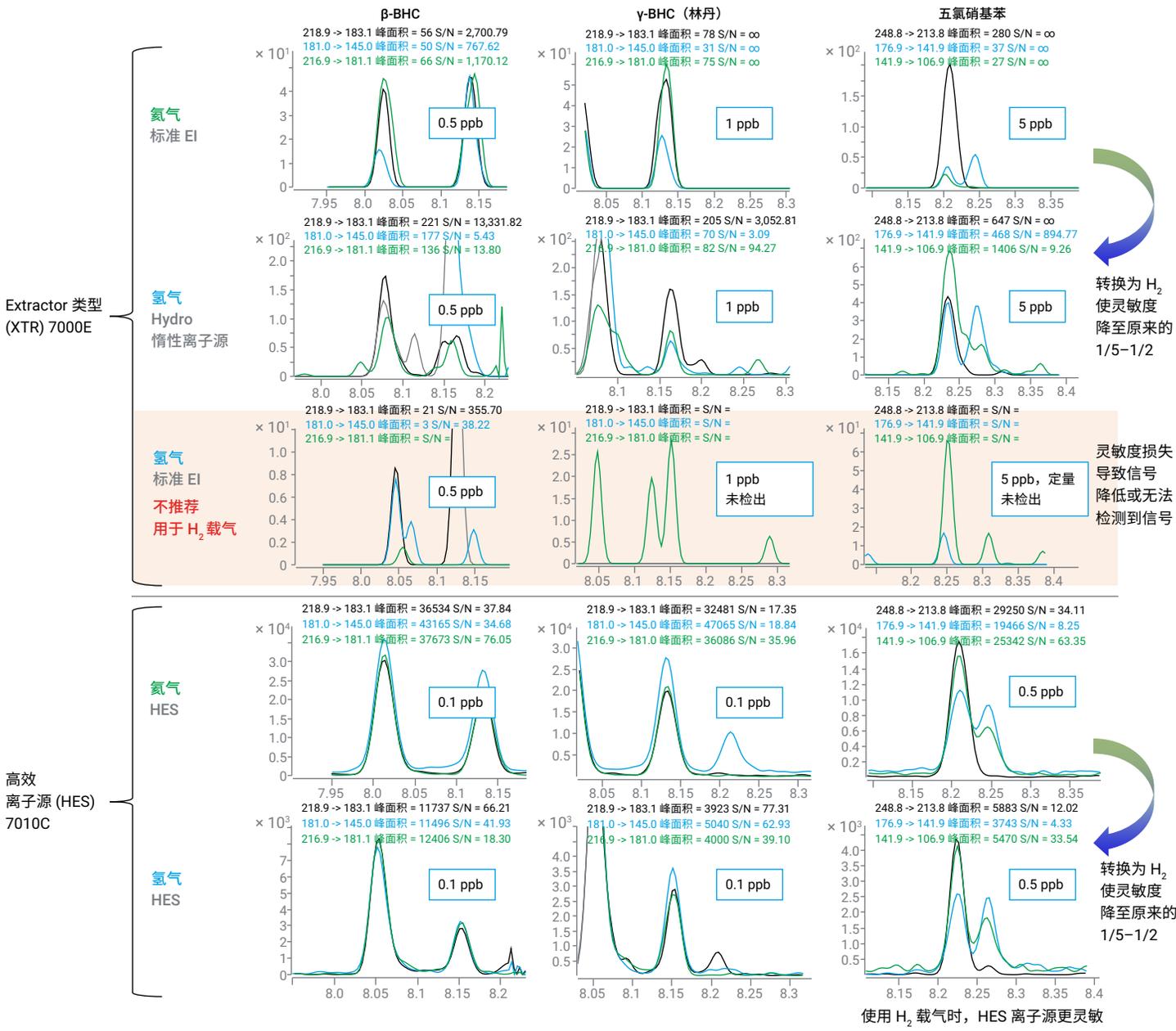
1. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion (安捷伦 EI GC/MS 仪器载气由氦气转换为氢气的用户指南)，*安捷伦科技公司用户指南*，出版号 5994-2312EN，**2020**
2. Korytár, P. et al. Practical Fast Gas Chromatography: Methods, Instrumentation and Applications. *TRAC* **2002**, 21(9-10), 558-572. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00811-7
3. Henry, A. S. 使用氢气载气和 Agilent Hydro 惰性离子源通过气质联用系统分析半挥发性有机化合物，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4890ZHCN，**2022**
4. Henry, A. S. 使用氢气载气和 Hydro 惰性离子源通过气相色谱/三重四极杆质谱 (GC/MS/MS) 分析半挥发性有机化合物，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4891ZHCN，**2022**
5. Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. 使用氢气载气和 Hydro 惰性离子源通过顶空 GC/MSD 分析饮用水中的挥发性有机化合物，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4963ZHCN，**2022**
6. Quimby, B. D.; Haddad, S.; Andrianova, A. A. 使用配备氢气载气和 Agilent Hydro 惰性离子源的 GC/MS 进行 PAHs 分析，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-5711ZHCN，**2023**
7. Haddad, S.; Quimby, B. D.; Andrianova, A. A. 用氢气载气对 PAHs 进行 GC/MS/MS 分析：在挑战性的土壤基质中使用 Agilent Hydro 惰性离子源，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-5776ZHCN，**2023**
8. Westland, J.; Zhao, L. 婴儿配方奶粉中多环芳烃的萃取与分析：使用 Agilent Captiva EMR-Lipid 小柱和以氢气为载气的 GC/MS，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-5560ZHCN，**2022**
9. Godina, L. 使用配备氢气载气和 Agilent Hydro 惰性离子源的 GC/MS 对香精与香料进行分析，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-6015ZHCN，**2023**
10. Miles, L. 等. 使用氢气载气和 Agilent Hydro 惰性离子源进行 EPA TO-15 分析，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-5359ZHCN，**2022**

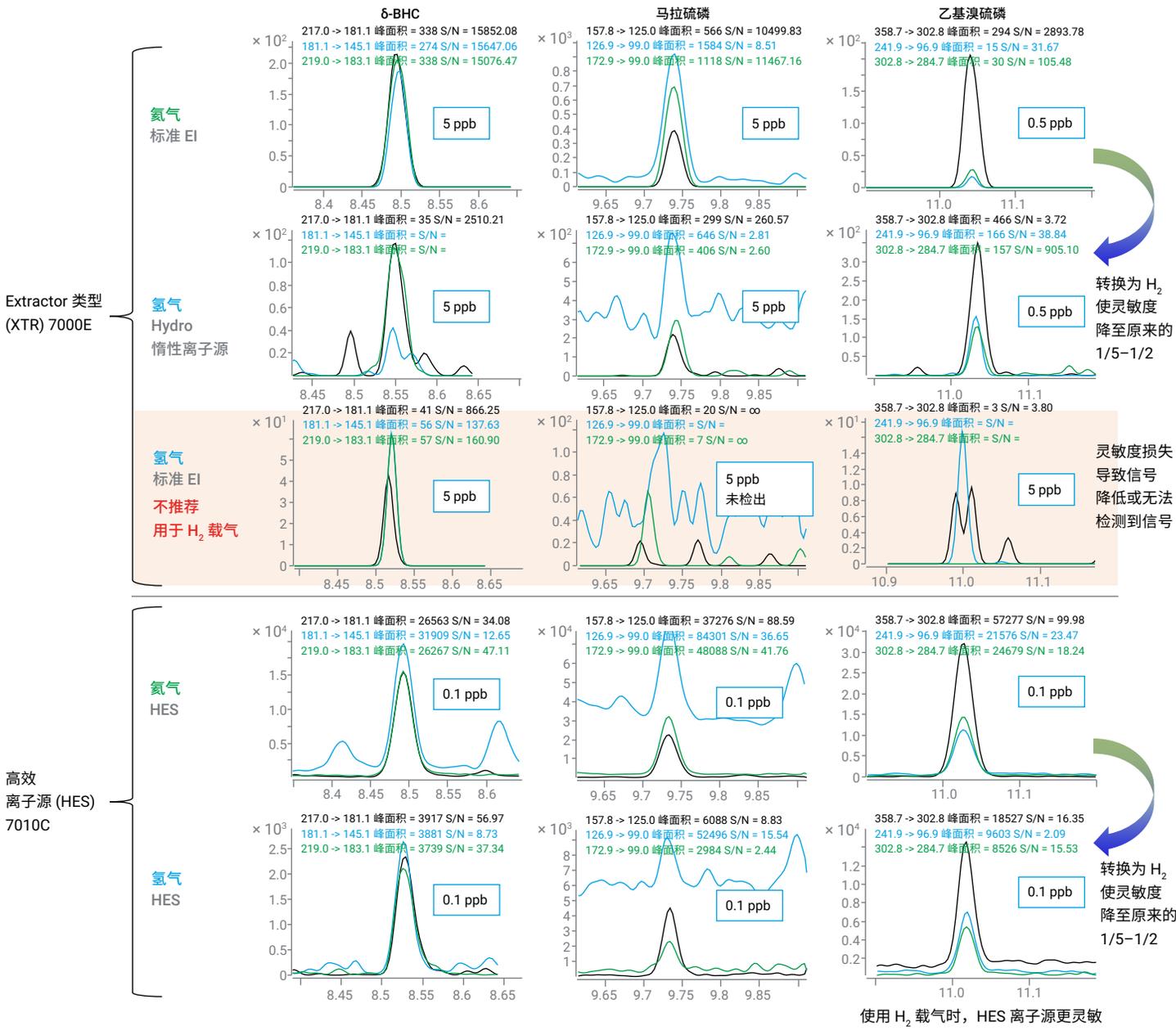
11. Andrianova, A. A.; Zhao, L. 使用 GC/MS/MS 分析复杂食品基质中的 200 多种农药时实现超高性能的五个关键因素, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-4965ZHCN, **2022**
12. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. SANTE 11312/2021, **2021**
13. Blumberg, L. M. Method Translation in Gas Chromatography. *US Patent US6634211B1*. **2002**
14. Blumberg, L. M.; Klee, M. S. Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC. *Anal. Chem.* **1998**, *70(18)*, 3828–3839
15. 安捷伦气相色谱计算器和方法转换软件。可从以下网址免费下载: <https://www.agilent.com/en/support/gas-chromatography/gccalculators>
16. GC/MS/MS Pesticide Residue Analysis. A Reference Guide (GC/MS/MS 农药残留分析, 参考指南) *安捷伦科技公司*
17. Maštovská, K.; Lehotay, S. J.; Anastassiades, M. Combination of Analyte Protectants to Overcome Matrix Effects in Routine GC Analysis of Pesticide Residues in Food Matrixes. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 8129–8137
18. Westland, J. Advantages of Reversed Sandwich Injection for Pesticide Residue Analysis (反向夹层进样在农残分析中的优势), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-7973EN, **2017**
19. Andrianova, A.; Westland, J. Pesticide Analysis in Tomatoes by AOAC 2007.1 QuEChERS Methodology (使用 AOAC 2007.1 QuEChERS 方法分析番茄中的农药), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-4384EN, **2021**
20. Wells, G.; Prest, H.; Charles W. R. IV. Signal, Noise, and Detection Limits in Mass Spectrometry (质谱的信号、噪音和检出限), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5990-7651EN, 2011, 2021, **2023**
21. Official Journal of the European Communities; Commission Decision of 12 August **2002**; Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results
22. U.S. EPA - Title 40: Protection of Environment; Part 136 – Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Appendix B to Part 136 – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit – Revision 1.11
23. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Zhao, L. 10 分钟内对菠菜中的 203 种农药进行快速可靠的 GC/MS/MS 分析, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-4967ZHCN, **2022**
24. Zrostlikova, J.; et al. Performance of programmed temperature vaporizer, pulsed splitless and on-column injection techniques in analysis of pesticide residues in plant matrices. *J. Chromatogr. A* **2001**, *937*, 73–86
25. Eren, K. J. M.; Prest, H. F.; Amirav, A. Nitrogen and Hydrogen as Carrier and Make-up Gases for GC-MS with Cold EI. *J. Mass Spectrom.* **2022** May; *57(5)*, e4830
26. 配备 Hydro 惰性离子源的 Agilent Inert Plus GC/MS 系统: 将 H₂ 载气应用于实际 GC/MS 分析, 技术概述, 出版号 5994-4889ZHCN, **2022**
27. Burrows, R. Calibration – What Changed, Why, and What's Next? *Eurofins*. <https://cdn.fs.pathlms.com/0vluZeSqRuQV01qn4pZ?cache=true&dl=true> Accessed on May 19th, **2023**
28. Hoisington, J. More Than You Ever Wanted to Know About Calibrations, Part 4 – Calibration Acceptance. *Restek ChromaBLOGraphy*, February 2, **2023**. <https://www.restek.com/en/chromablography/chromablography/more-than-you-ever-wanted-to-know-about-calibrations-part-4-calibration-acceptance/>
29. Kornas, P.; Chadha, M., Quantitation of 764 Pesticide Residues in Tomato by LC/MS according to SANTE 11312/2021 Guidelines (根据 SANTE 11312/2021 指南使用 LC/MS 测定番茄中 764 种农药残留), *安捷伦科技公司应用简报*, 5994-5847EN, **2023**
30. Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Zhao, L. 动态 MRM/扫描模式: 提高利用三重四极杆 GC/MS (GC/TQ) 对复杂食品进行高灵敏度定量分析的可信度, *安捷伦科技公司应用简报*, 5994-4966ZHCN, **2022**

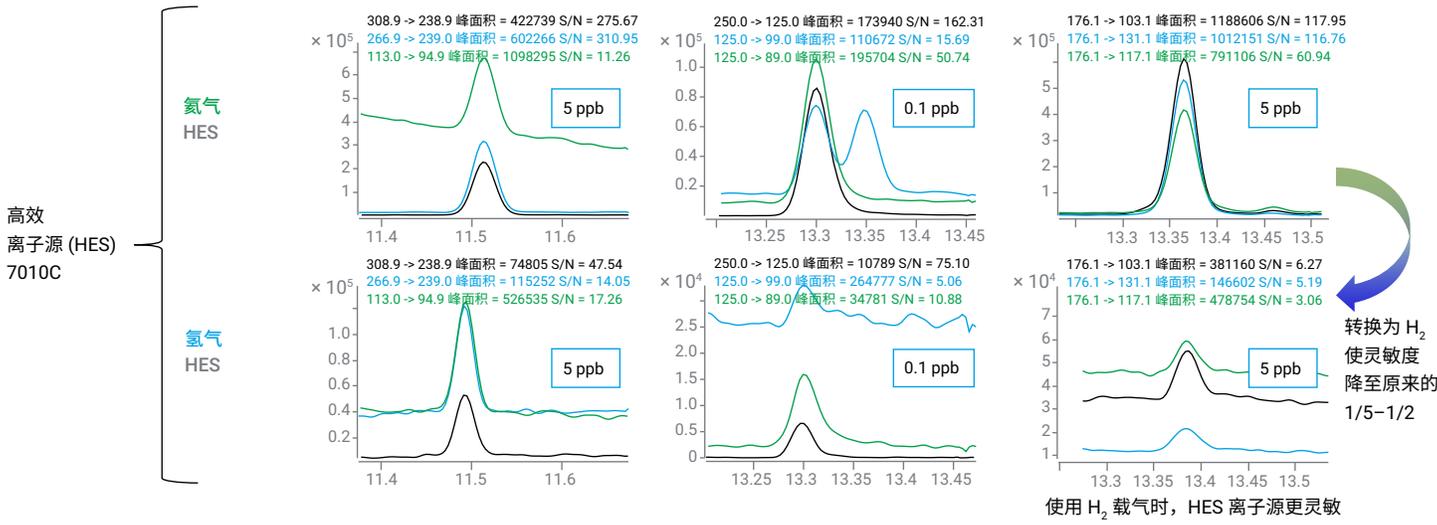
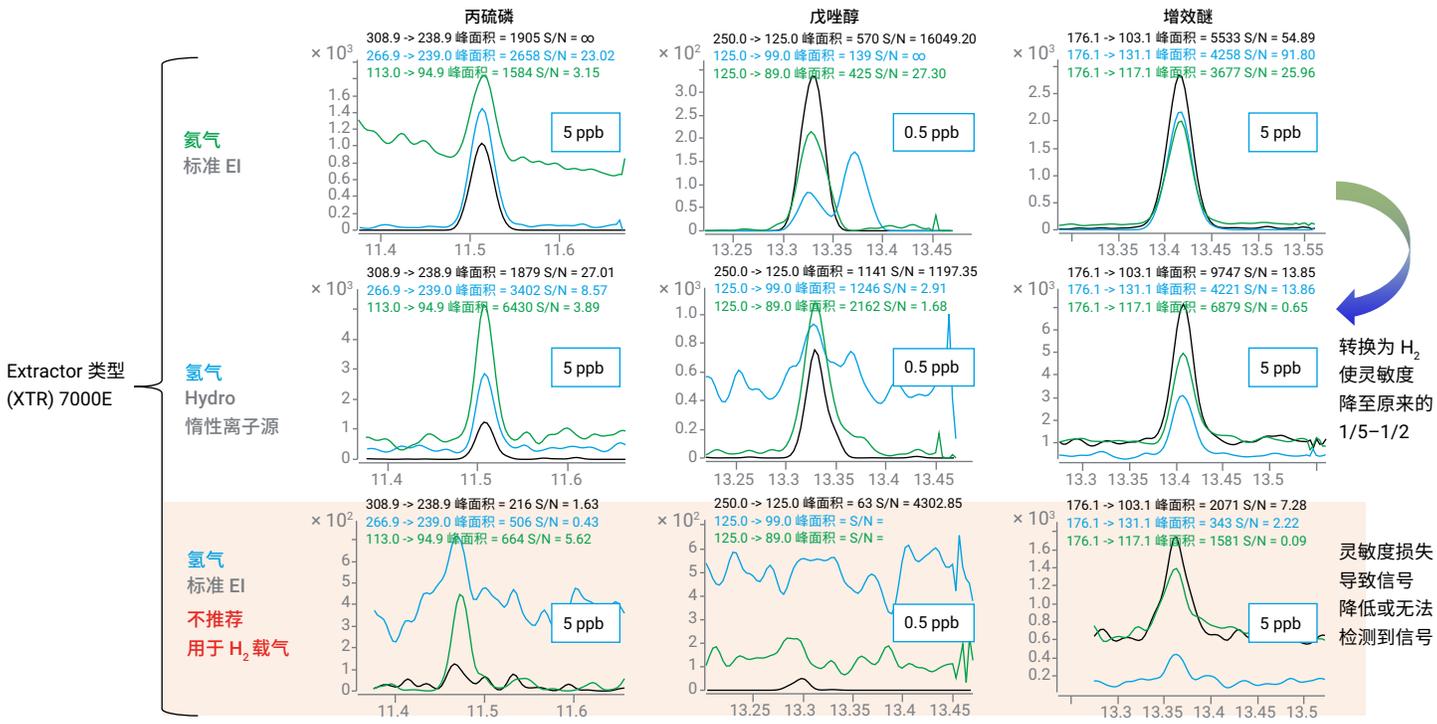
附录

附录图 1. 使用 Agilent 7000E 和 Agilent 7010C GC/TQ 并以氦气和氢气为载气，在优化的进样条件（2 μ L，溶剂放空，分析物保护剂）下获得的菠菜 QuEChERS 提取物中易与氢气发生反应的农药的 MRM 色谱图。使用通过相同方法制备的样品进行比较。黑色曲线对应于 MRM 定量离子对。MRM 定性离子对为蓝色和绿色。下页续









附表 1. 使用配备 Hydro 惰性离子源的 Agilent 7000E GC/TQ 以氢气为载气获得的菠菜中 203 种农药的校准性能

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差
二丙烯草胺	4.992	138.0 → 96.0	1	5000	二次拟合	0.9997	10.6
2,6-二氯苯甲腈	5.320	171.0 → 100.0	0.1	5000	二次拟合	0.9992	17.1
联苯	5.481	154.1 → 153.1	0.1	5000	二次拟合	0.9992	12.8
E-速灭磷	5.671	127.0 → 109.0	1	1000	线性	0.9971	19.7
3,4-二氯苯胺	5.781	160.9 → 99.0	0.1	5000	二次拟合	0.9995	19.3
克草猛	5.842	128.0 → 57.1	5	5000	二次拟合	0.9985	6.2
土菌灵	5.871	211.1 → 183.0	5	5000	二次拟合	0.9994	19.2
N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺	6.073	120.0 → 77.0	10	1000	二次拟合	0.9978	10.9
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	6.076	79.0 → 77.0	10	5000	二次拟合	0.9957	17.9
虫螨畏	6.096	124.9 → 47.1	1	5000	线性	0.9997	13.1
地茂散	6.179	191.0 → 113.0	0.1	1000	二次拟合	0.9991	7.6
2-苯基苯酚	6.299	169.1 → 115.1	0.1	1000	二次拟合	0.9984	18.0
五氯苯	6.378	249.9 → 215.0	0.1	5000	二次拟合	0.9988	16.8
四氯硝基苯	6.915	214.9 → 179.0	0.5	5000	线性	0.9994	12.8
毒草胺	6.925	120.0 → 77.1	5	5000	二次拟合	0.9995	14.6
二苯胺	6.991	169.0 → 168.2	0.1	1000	二次拟合	0.9992	6.1
环草敌	7.067	154.1 → 72.1	0.5	1000	二次拟合	0.9989	19.8
2,3,5,6-四氯苯胺	7.096	230.9 → 159.9	0.5	5000	二次拟合	0.9939	16.7
氯苯胺灵	7.142	127.0 → 65.1	0.5	1000	二次拟合	0.9987	17.3
氟乐灵	7.261	264.0 → 160.1	0.5	5000	二次拟合	0.9990	17.1
乙丁烯氟灵	7.293	275.9 → 202.1	1	1000	线性	0.9940	16.3
乙丁氟灵	7.295	292.0 → 264.0	0.5	5000	二次拟合	0.9984	17.1
治螟磷	7.394	237.8 → 145.9	0.5	5000	线性	0.9996	15.3
甲拌磷	7.396	121.0 → 47.0	1	5000	线性	0.9997	16.8
燕麦敌 I	7.499	234.1 → 150.0	0.5	1000	二次拟合	0.9993	14.2
α-BHC (六氯苯)	7.662	216.9 → 181.0	1	5000	二次拟合	0.9997	12.4
六氯苯	7.789	283.8 → 248.8	0.1	1000	二次拟合	0.9989	14.3
氯硝胺	7.836	124.1 → 73.0	5	5000	二次拟合	0.9978	11.7
五氯苯甲醚	7.844	264.8 → 236.8	0.1	5000	二次拟合	0.9985	15.8
莠去津	7.943	214.9 → 58.1	1	5000	二次拟合	0.9995	10.0
异恶草松	8.010	125.0 → 89.0	0.5	1000	二次拟合	0.9994	15.5
β-BHC	8.099	218.9 → 183.1	0.5	1000	二次拟合	0.9995	17.4
环丙氟灵	8.123	318.1 → 199.1	5	5000	二次拟合	0.9972	15.7
γ-BHC (林丹, γ-HCH)	8.169	218.9 → 183.1	1	1000	二次拟合	0.9997	13.1
特丁磷	8.172	230.9 → 129.0	1	1000	二次拟合	0.9999	11.2
特丁津	8.173	172.9 → 138.1	1	5000	二次拟合	0.9993	12.9
戊炔草胺	8.218	173.0 → 109.0	0.1	1000	二次拟合	0.9997	16.0
五氯硝基苯	8.240	248.8 → 213.8	1	5000	二次拟合	0.9987	13.6
地虫磷	8.267	246.1 → 137.0	1	1000	二次拟合	0.9995	10.0
五氯苯甲腈	8.285	274.9 → 239.9	0.5	5000	二次拟合	0.9977	13.1
二嗪农	8.298	137.1 → 84.0	1	1000	二次拟合	0.9995	11.0
噁霉胺	8.320	198.0 → 118.1	0.5	1000	二次拟合	0.9994	10.0
氟消草	8.337	264.0 → 160.0	10	1000	二次拟合	0.9929	17.9
七氟菊酯	8.428	177.1 → 87.0	0.5	1000	二次拟合	0.9997	15.3
乙拌磷	8.440	88.0 → 60.0	0.5	1000	线性	0.9990	13.0

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差	
氯唑磷	8.545	256.9 → 162.0	5	5000	线性	0.9997	5.6	
6-BHC	8.571	217.0 → 181.1	5	1000	二次拟合	0.9963	16.2	
野麦畏	8.576	142.9 → 83.0	0.5	5000	二次拟合	0.9966	14.6	
特草定	8.579	160.0 → 76.0	50	1000	二次拟合	0.9985	14.6	
百菌清	8.628	265.9 → 230.9	N/A					
硫丹乙酯	8.865	240.9 → 205.9	0.1	5000	二次拟合	0.9932	16.2	
乙草胺	9.023	222.9 → 132.2	5	5000	线性	0.9994	7.4	
二甲草胺	9.023	196.9 → 148.2	1	5000	二次拟合	0.9997	11.7	
敌稗	9.026	161.0 → 99.0	0.1	5000	二次拟合	0.9963	15.9	
五氟苯胺	9.026	191.9 → 82.9	10	1000	二次拟合	0.9959	14.8	
四氟苯菊酯	9.131	163.1 → 143.1	0.1	5000	二次拟合	0.9971	13.6	
乙烯菌核利	9.145	187.0 → 124.0	0.5	5000	二次拟合	0.9980	13.8	
甲基对硫磷	9.163	262.9 → 109.0	5	5000	二次拟合	0.9999	11.2	
甲基立枯磷	9.163	267.0 → 93.0	1	5000	二次拟合	0.9991	12.7	
甲基毒死蜱	9.165	124.9 → 47.0	1	5000	二次拟合	0.9998	12.2	
甲草胺	9.281	188.1 → 160.1	5	5000	线性	0.9989	6.7	
七氯	9.342	271.7 → 236.9	0.1	1000	线性	0.9983	16.3	
甲霜灵	9.367	234.0 → 146.1	1	1000	线性	0.9990	10.7	
异丙草胺	9.368	162.0 → 120.1	5	5000	线性	0.9991	5.1	
皮蝇磷	9.402	125.0 → 47.1	1	5000	二次拟合	0.9987	12.8	
氨基乐灵	9.581	275.1 → 255.1	5	5000	二次拟合	0.9976	11.9	
甲基嘧啶磷	9.604	290.0 → 125.0	0.5	1000	二次拟合	0.9999	15.0	
杀螟硫磷	9.609	277.0 → 260.1	5	5000	二次拟合	0.9999	8.3	
利谷隆	9.680	187.1 → 124.1	5	500	二次拟合	0.9931	12.0	
马拉硫磷	9.763	157.8 → 125.0	5	5000	二次拟合	0.9999	16.0	
甲基五氟苯基硫醚	9.768	295.8 → 245.8	1	5000	二次拟合	0.9961	10.0	
抑菌灵	9.784	123.0 → 77.0	N/A					
异丙甲草胺	9.927	238.0 → 162.2	0.1	1000	线性	0.9979	16.8	
艾氏剂	9.940	254.9 → 220.0	1	1000	线性	0.9972	6.2	
倍硫磷	9.950	278.0 → 109.0	1	1000	线性	0.9980	9.5	
葱醌	9.958	208.0 → 152.2	0.5	1000	二次拟合	0.9987	14.1	
毒死蜱	9.975	196.9 → 169.0	5	5000	二次拟合	0.9987	8.7	
对硫磷	10.005	291.0 → 109.0	5	5000	线性	0.9997	7.6	
三唑酮	10.047	208.0 → 111.0	0.5	1000	二次拟合	0.9991	6.2	
4,4'-二氯二苯甲酮	10.065	139.0 → 111.0	0.5	1000	二次拟合	0.9986	9.2	
DCPA (敌草索, 二甲基敌草索)	10.076	298.9 → 221.0	1	1000	线性	0.9996	4.3	
除螨酯	10.232	141.0 → 77.1	0.5	1000	线性	0.9988	8.8	
MGK-264	10.254	164.2 → 67.1	10	1000	线性	0.9949	12.4	
溴硫磷	10.304	330.9 → 315.9	1	5000	二次拟合	0.9996	15.9	
乙基嘧啶磷	10.312	318.1 → 166.1	1	1000	二次拟合	0.9996	4.4	
草乃敌	10.334	239.0 → 167.1	1	1000	线性	0.9979	7.9	
异丙乐灵	10.363	280.1 → 238.1	5	1000	线性	0.9993	7.7	
异艾氏剂	10.461	193.0 → 157.0	0.1	1000	线性	0.9977	14.7	
噻菌环胺	10.464	225.2 → 224.3	1	1000	线性	0.9972	5.9	
二甲戊乐灵	10.546	251.8 → 161.1	5	5000	二次拟合	0.9997	8.2	
吡唑草胺	10.572	209.0 → 132.2	0.5	5000	二次拟合	0.9996	15.0	
氟虫腴	10.591	350.8 → 254.8	10	500	线性	0.9902	16.2	

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差	
戊菌唑	10.610	248.0 → 157.1	1	1000	线性	0.9967	7.9	
乙菌利	10.613	186.0 → 109.0	1	5000	二次拟合	0.9992	12.7	
外环氧七氯	10.633	352.8 → 262.9	1	1000	线性	0.9988	10.1	
对甲抑菌灵	10.662	238.0 → 137.0	N/A					
丙烯菊酯	10.670	91.0 → 65.0	N/A					
毒虫畏	10.719	266.9 → 159.0	0.5	5000	二次拟合	0.9997	14.5	
甲基溴苯烯磷	10.733	295.0 → 108.9	10	1000	二次拟合	0.9995	6.6	
嗉硫磷	10.768	146.0 → 118.0	5	1000	线性	0.9995	4.0	
克菌丹	10.772	149.0 → 70.0	N/A					
氟菌唑	10.774	91.0 → 65.0	N/A					
三唑醇	10.806	168.0 → 70.0	1	1000	线性	0.9991	9.1	
灭菌丹	10.891	261.8 → 130.1	N/A					
腐霉利	10.894	282.8 → 96.0	1	1000	线性	0.9988	13.7	
氯杀螨	10.941	125.0 → 89.0	1	1000	线性	0.9981	10.0	
杀虫畏	10.945	78.9 → 47.0	10	5000	二次拟合	0.9973	16.2	
乙基溴硫磷	11.051	358.7 → 302.8	1	1000	线性	0.9980	9.2	
反式氯丹	11.055	271.7 → 236.9	0.1	5000	二次拟合	0.9990	11.2	
o,p'-DDE	11.100	246.0 → 176.2	0.5	1000	二次拟合	0.9993	9.6	
多效唑	11.155	125.1 → 89.0	0.1	1000	线性	0.9983	14.2	
硫丹 I (α-异构体)	11.285	194.9 → 125.0	5	5000	二次拟合	0.9989	10.9	
顺式氯丹	11.287	372.8 → 265.9	1	5000	二次拟合	0.9992	8.6	
粉唑醇	11.386	123.1 → 75.1	0.1	5000	二次拟合	0.9997	12.0	
反式九氯	11.400	271.8 → 236.9	0.5	5000	二次拟合	0.9988	10.4	
杀螨酯	11.416	175.0 → 111.0	0.1	5000	二次拟合	0.9997	16.0	
苯线磷	11.457	154.0 → 139.0	5	5000	二次拟合	0.9991	16.3	
溴苯烯磷	11.459	266.9 → 159.1	1	1000	线性	0.9944	17.7	
氟酰胺	11.475	173.0 → 95.0	0.1	5000	二次拟合	0.9987	16.5	
碘硫磷	11.496	376.8 → 361.8	5	5000	二次拟合	0.9997	14.2	
丙硫磷	11.524	308.9 → 238.9	1	1000	线性	0.9996	11.8	
丙溴磷	11.603	338.8 → 268.7	5	1000	二次拟合	0.9947	15.7	
丙草胺	11.630	262.0 → 202.2	1	5000	二次拟合	0.9997	6.9	
p,p'-DDE	11.653	246.1 → 176.2	1	1000	二次拟合	0.9991	10.5	
恶草酮	11.685	174.9 → 112.0	0.5	1000	二次拟合	0.9996	11.7	
咯菌腈	11.704	248.0 → 127.1	0.5	5000	二次拟合	0.9982	18.8	
三环唑	11.750	189.0 → 161.1	5	500	二次拟合	0.9963	18.1	
狄氏剂	11.751	262.9 → 193.0	1	5000	二次拟合	0.9996	13.5	
乙氧氟草醚	11.773	252.0 → 146.0	1	5000	二次拟合	0.9957	18.6	
o,p'-DDD	11.825	235.0 → 165.1	0.1	1000	线性	0.9983	12.0	
腈菌唑	11.853	179.0 → 125.1	0.1	1000	线性	0.9991	11.1	
氟硅唑	11.886	233.0 → 165.1	0.5	500	二次拟合	0.9990	16.1	
乙啶酚磺酸酯	11.902	272.9 → 193.1	1	1000	线性	0.9992	8.0	
精吡氟禾草灵	12.035	281.9 → 91.0	0.1	1000	二次拟合	0.9985	7.9	
除草醚	12.060	202.0 → 139.1	1	5000	线性	0.9987	7.8	
乙滴涕	12.080	223.1 → 167.1	1	5000	二次拟合	0.9995	12.5	
溴虫腈	12.105	247.1 → 227.1	5	5000	二次拟合	0.9943	13.3	
异狄氏剂	12.150	262.8 → 193.0	1	5000	二次拟合	0.9997	10.7	
克氯苯	12.230	139.1 → 111.0	0.1	1000	线性	0.9987	9.6	

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差	
硫丹 II (β-异构体)	12.321	206.9 → 172.0	1	5000	二次拟合	0.9999	15.9	
p,p'-DDD	12.419	237.0 → 165.1	0.5	5000	二次拟合	0.9988	12.7	
乙硫磷	12.471	230.9 → 175.0	0.5	1000	线性	0.9974	15.1	
o,p'-DDT	12.473	237.0 → 165.2	1	5000	二次拟合	0.9998	14.5	
虫螨磷	12.520	324.8 → 268.9	0.5	5000	二次拟合	0.9996	15.5	
顺式九氯	12.529	408.8 → 299.8	1	5000	二次拟合	0.9996	11.1	
异狄氏剂醛	12.598	344.9 → 244.9	5	250	二次拟合	0.9961	19.3	
硫丙磷	12.685	140.0 → 125.1	0.5	5000	二次拟合	0.9997	10.7	
三唑磷	12.722	161.2 → 134.2	10	5000	二次拟合	0.9995	12.0	
三硫磷	12.872	153.0 → 96.9	5	5000	二次拟合	0.9995	7.2	
唑草酮	12.876	329.9 → 309.9	0.5	1000	线性	0.9981	16.2	
甲氧滴滴涕	12.881	238.0 → 195.1	0.5	5000	二次拟合	0.9995	20.0	
敌瘟磷	12.966	172.9 → 109.0	10	500	线性	0.9959	9.4	
氟草敏	13.039	145.0 → 75.0	1	1000	二次拟合	0.9964	12.1	
p,p'-DDT	13.074	235.0 → 165.2	5	5000	线性	0.9992	6.6	
硫丹硫酸酯	13.080	271.9 → 237.0	5	1000	二次拟合	0.9992	11.2	
环草定	13.092	153.1 → 136.1	0.5	500	线性	0.9903	14.3	
o,p'-甲氧滴滴涕	13.247	227.1 → 121.1	0.1	5000	二次拟合	0.9987	17.6	
环嗪酮	13.309	171.0 → 71.1	1	500	二次拟合	0.9970	10.0	
戊唑醇	13.352	250.0 → 125.0	0.5	1000	二次拟合	0.9986	9.6	
增效醚	13.424	176.1 → 103.1	0.5	1000	二次拟合	0.9989	12.2	
克螨特	13.425	135.0 → 77.1	10	5000	二次拟合	0.9986	17.4	
敌菌丹	13.428	150.0 → 79.0	N/A					
苄呋菊酯	13.448	171.0 → 128.0	5	1000	线性	0.9912	18.6	
磺乐灵	13.606	315.9 → 274.0	100	5000	二次拟合	0.9992	69.8	
异菌脲	13.772	313.8 → 55.9	N/A					
胺菊酯 I	13.860	164.0 → 107.1	5	1000	二次拟合	0.9992	12.3	
哒嗪硫磷	13.874	340.0 → 199.0	5	5000	二次拟合	0.9999	10.1	
异狄氏剂酮	13.928	147.0 → 111.0	5	5000	二次拟合	0.9970	23.7	
联苯菊酯	13.957	181.2 → 165.2	0.5	5000	二次拟合	0.9978	18.0	
亚胺硫磷	13.958	160.0 → 133.1	100	5000	二次拟合	0.9987	16.3	
溴螨酯	13.977	338.8 → 182.9	0.5	5000	二次拟合	0.9986	14.8	
EPN	13.981	169.0 → 141.1	10	5000	二次拟合	0.9997	10.9	
p,p'-甲氧滴滴涕	14.082	227.0 → 169.1	1	5000	二次拟合	0.9993	13.2	
甲氧菊酯	14.098	207.9 → 181.0	0.5	5000	二次拟合	0.9946	14.4	
吡螨胺	14.163	332.9 → 171.0	0.5	1000	二次拟合	0.9980	10.3	
谷硫磷	14.438	160.0 → 132.1	50	1000	线性	0.9968	6.1	
苯醚菊酯 I	14.438	122.9 → 81.1	5	1000	线性	0.9948	9.3	
四氯杀螨砒	14.481	158.9 → 111.0	0.5	5000	二次拟合	0.9988	14.3	
伏杀磷	14.641	182.0 → 111.0	5	5000	二次拟合	0.9991	19.7	
吡丙醚	14.675	136.1 → 78.1	0.5	1000	线性	0.9974	15.8	
溴苯磷	14.685	171.0 → 51.0	5	5000	二次拟合	0.9997	8.0	
λ-氟氰菊酯	14.734	181.1 → 152.1	10	500	线性	0.9844	12.9	
灭蚁灵	14.906	271.8 → 236.8	1	5000	二次拟合	0.9996	6.2	
氟丙菊酯	14.928	207.8 → 181.1	10	500	二次拟合	0.9938	13.9	
氯苯嘧啶醇	15.154	139.0 → 75.0	1	1000	二次拟合	0.9940	15.0	
吡菌磷	15.183	221.0 → 193.1	10	5000	二次拟合	0.9998	8.0	

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差	
乙基谷硫磷	15.273	132.0 → 77.1	50	5000	二次拟合	0.9994	12.2	
吡唑硫磷	15.311	194.0 → 138.0	50	1000	二次拟合	0.9973	17.3	
(1R)-顺式氯菊酯	15.663	183.1 → 168.1	5	1000	二次拟合	0.9961	13.0	
(1R)-反式氯菊酯	15.790	163.0 → 127.0	1	5000	二次拟合	0.9904	18.4	
哒螨灵	15.831	147.2 → 117.1	1	1000	二次拟合	0.9949	14.0	
氟啶唑	15.909	108.0 → 57.0	0.5	1000	二次拟合	0.9990	17.2	
蝇毒磷	15.934	225.9 → 163.1	10	500	线性	0.9858	18.3	
咪鲜胺	15.982	180.0 → 138.0	10	1000	二次拟合	0.9993	11.2	
氟氯氰菊酯 I	16.232	162.9 → 127.0	10	1000	二次拟合	0.9943	18.4	
氯氰菊酯 I	16.539	163.0 → 127.0	10	1000	二次拟合	0.9966	17.5	
灭螨醌	16.575	187.9 → 160.0	N/A					
氟氰戊菊酯 I	16.763	156.9 → 107.1	1	1000	二次拟合	0.9998	11.1	
醚菊酯	16.840	163.0 → 107.1	1	1000	二次拟合	0.9956	13.7	
氟啶草酮	17.241	328.9 → 328.1	1	1000	二次拟合	0.9999	16.2	
氰戊菊酯 I	17.470	167.0 → 125.1	5	1000	二次拟合	0.9998	16.0	
τ-氟胺氰菊酯 I	17.663	250.0 → 200.0	N/A					
溴氰菊酯	17.984	250.7 → 172.0	10	5000	二次拟合	1.0000	11.7	

附表 2. 使用 Agilent 7010C GC/TQ 以氢气为载气获得的菠菜中 203 种农药的校准性能

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差
二丙烯草胺	4.992	132.0 → 56.1	1	1000	二次拟合	0.9995	16.3
2,6-二氯苯甲腈	5.320	171.0 → 100.0	0.1	1000	二次拟合	0.9996	14.6
联苯	5.481	154.1 → 153.1	0.1	500	二次拟合	0.9991	19.1
E-速灭磷	5.671	127.0 → 109.0	0.1	500	二次拟合	0.9984	18.4
3,4-二氯苯胺	5.781	160.9 → 99.0	0.1	1000	二次拟合	0.9983	15.8
克草猛	5.842	128.0 → 57.1	1	1000	二次拟合	0.9999	10.4
土菌灵	5.871	211.1 → 183.0	0.5	500	二次拟合	0.9997	16.5
N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺	6.073	120.0 → 77.0	5	500	二次拟合	0.9987	8.3
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	6.076	151.1 → 80.0	1	1000	二次拟合	0.9996	6.6
虫螨畏	6.096	124.9 → 47.1	0.1	500	二次拟合	0.9990	19.8
地茂散	6.179	191.0 → 113.0	0.1	1000	线性	0.9995	11.7
2-苯基苯酚	6.299	169.1 → 115.1	1	1000	线性	0.9995	14.7
五氯苯	6.378	249.9 → 215.0	0.1	1000	二次拟合	0.9992	16.3
四氯硝基苯	6.915	214.9 → 179.0	0.1	1000	二次拟合	0.9997	14.4
毒草胺	6.925	176.1 → 57.1	0.1	500	二次拟合	0.9964	15.7
二苯胺	6.991	169.0 → 168.2	1	1000	二次拟合	0.9988	12.4
环草敌	7.067	154.1 → 72.1	0.1	500	二次拟合	0.9972	18.0
2,3,5,6-四氯苯胺	7.096	230.9 → 159.9	0.1	1000	二次拟合	0.9990	14.4
氯苯胺灵	7.142	127.0 → 65.1	0.1	1000	二次拟合	0.9990	16.7
氟乐灵	7.261	306.1 → 264.0	0.1	500	二次拟合	0.9994	17.0
乙丁烯氟灵	7.293	275.9 → 202.1	0.5	500	二次拟合	0.9994	16.8
乙丁氟灵	7.295	292.0 → 264.0	0.1	500	二次拟合	0.9995	17.0
治螟磷	7.394	237.8 → 145.9	0.1	500	二次拟合	0.9987	15.7
甲拌磷	7.396	121.0 → 47.0	0.5	500	二次拟合	0.9988	11.1
燕麦敌 I	7.499	234.1 → 150.0	0.1	500	二次拟合	0.9985	17.8

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差
α-BHC (六氯苯)	7.662	216.9 → 181.0	0.1	500	二次拟合	0.9997	18.8
六氯苯	7.789	283.8 → 248.8	0.1	1000	线性	0.9988	16.2
氯硝胺	7.836	124.1 → 73.0	0.1	500	二次拟合	0.9993	18.2
五氯苯甲醚	7.844	264.8 → 236.8	0.1	1000	线性	0.9988	16.9
莠去津	7.943	214.9 → 58.1	0.1	1000	二次拟合	0.9998	19.8
异恶草松	8.010	125.0 → 89.0	0.1	1000	二次拟合	0.9997	14.1
β-BHC	8.099	218.9 → 183.1	0.1	1000	二次拟合	0.9996	16.9
环丙氟灵	8.123	318.1 → 199.1	5	1000	二次拟合	0.9995	8.7
γ-BHC (林丹, γ-HCH)	8.169	218.9 → 183.1	1	500	二次拟合	0.9999	3.0
特丁磷	8.172	230.9 → 129.0	1	1000	二次拟合	0.9997	13.1
特丁津	8.173	228.9 → 173.1	0.1	1000	二次拟合	0.9998	9.1
戊炔草胺	8.218	173.0 → 109.0	1	1000	二次拟合	0.9996	17.2
五氯硝基苯	8.240	248.8 → 213.8	0.1	1000	二次拟合	0.9992	13.7
地虫磷	8.267	246.1 → 137.0	0.5	500	二次拟合	0.9994	19.8
五氯苯甲腈	8.285	274.9 → 239.9	0.1	1000	线性	0.9995	16.6
二嗪农	8.298	137.1 → 84.0	0.5	1000	二次拟合	0.9999	12.7
噻霉胺	8.320	198.0 → 118.1	0.1	1000	二次拟合	0.9997	18.6
氟消草	8.337	325.8 → 62.9	0.5	1000	二次拟合	0.9998	16.9
七氟菊酯	8.428	177.1 → 87.0	0.1	500	线性	0.9974	16.1
乙拌磷	8.440	88.0 → 60.0	0.5	1000	二次拟合	0.9996	7.4
氯唑磷	8.545	256.9 → 162.0	1	500	二次拟合	0.9981	13.9
δ-BHC	8.571	217.0 → 181.1	1	500	二次拟合	0.9992	8.2
野麦畏	8.576	268.0 → 184.1	0.5	500	线性	0.9993	13.2
特草定	8.579	160.0 → 76.0	50	1000	二次拟合	0.9935	13.0
百菌清	8.628	265.9 → 230.9	10	500	二次拟合	0.9955	17.4
硫丹乙酯	8.865	240.9 → 205.9	0.5	500	二次拟合	0.9975	18.5
乙草胺	9.023	222.9 → 132.2	0.1	1000	二次拟合	0.9986	15.4
二甲草胺	9.023	196.9 → 148.2	0.1	500	二次拟合	0.9981	18.1
敌稗	9.026	161.0 → 99.0	0.5	1000	线性	0.9991	6.1
五氯苯胺	9.026	191.9 → 82.9	5	1000	二次拟合	0.9965	11.6
四氟苯菊酯	9.131	163.1 → 143.1	5	1000	线性	0.9975	12.5
乙烯菌核利	9.145	187.0 → 124.0	0.5	250	二次拟合	0.9973	18.5
甲基对硫磷	9.163	125.0 → 47.0	0.5	1000	二次拟合	0.9984	18.3
甲基立枯磷	9.163	267.0 → 93.0	0.5	1000	线性	0.9983	17.1
甲基毒死蜱	9.165	124.9 → 47.0	0.5	1000	二次拟合	0.9983	16.8
甲草胺	9.281	188.1 → 160.1	5	1000	线性	0.9946	19.0
七氯	9.342	271.7 → 236.9	5	1000	线性	0.9981	8.2
甲霜灵	9.367	234.0 → 146.1	0.1	1000	二次拟合	0.9995	17.4
异丙草胺	9.368	162.0 → 120.1	1	1000	线性	0.9956	12.7
皮蝇磷	9.402	125.0 → 47.1	0.5	1000	二次拟合	0.9987	18.6
氨基乐灵	9.581	321.0 → 203.0	0.5	500	二次拟合	0.9997	15.5
甲基噻啉磷	9.604	290.0 → 125.0	0.5	1000	二次拟合	0.9996	19.4
杀螟硫磷	9.609	125.1 → 47.0	0.5	1000	二次拟合	0.9996	15.4
利谷隆	9.680	187.1 → 124.1	1	500	线性	0.9990	8.1
马拉硫磷	9.763	157.8 → 125.0	0.1	1000	二次拟合	0.9953	13.9
甲基五氯苯基硫醚	9.768	295.8 → 245.8	5	1000	二次拟合	0.9960	12.4
抑菌灵	9.784	123.0 → 77.0			N/A		

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差	
异丙甲草胺	9.927	238.0 → 162.2	0.1	1000	线性	0.9992	12.2	
艾氏剂	9.940	254.9 → 220.0	0.5	250	二次拟合	0.9917	17.9	
倍硫磷	9.950	278.0 → 109.0	0.1	1000	二次拟合	0.9999	3.6	
葱醌	9.958	208.0 → 152.2	0.1	1000	线性	0.9991	8.4	
毒死蜱	9.975	313.8 → 257.8	0.1	1000	线性	0.9998	4.3	
对硫磷	10.005	291.0 → 109.0	1	1000	二次拟合	0.9998	14.5	
三唑酮	10.047	208.0 → 111.0	1	1000	线性	0.9971	13.0	
4,4'-二氯二苯甲酮	10.065	139.0 → 111.0	1	1000	二次拟合	0.9994	9.2	
DCPA (敌草索, 二甲基敌草索)	10.076	298.9 → 221.0	0.1	1000	二次拟合	0.9988	19.9	
除螨酯	10.232	141.0 → 77.1	1	1000	二次拟合	0.9984	8.0	
MGK-264	10.254	164.2 → 67.1	10	1000	线性	0.9947	10.8	
溴硫磷	10.304	330.9 → 315.9	0.5	1000	二次拟合	0.9985	14.6	
乙基噻啉磷	10.312	318.1 → 166.1	1	1000	线性	0.9982	8.1	
草乃敌	10.334	239.0 → 167.1	5	1000	线性	0.9990	12.1	
异丙乐灵	10.363	280.1 → 238.1	1	1000	线性	0.9991	18.4	
异艾氏剂	10.461	193.0 → 157.0	0.5	500	二次拟合	0.9943	17.5	
噻菌环胺	10.464	225.2 → 224.3	0.1	1000	线性	0.9971	14.5	
二甲戊乐灵	10.546	251.8 → 161.1	0.1	100	二次拟合	0.9999	10.9	
吡唑草胺	10.572	209.0 → 132.2	5	1000	二次拟合	0.9982	9.8	
氟虫腓	10.591	350.8 → 254.8	10	1000	二次拟合	0.9932	18.3	
戊菌唑	10.610	248.0 → 157.1	5	1000	线性	0.9992	8.8	
乙菌利	10.613	186.0 → 109.0	0.5	1000	二次拟合	0.9994	19.1	
外环氧七氯	10.633	352.8 → 262.9	0.5	500	二次拟合	0.9942	19.0	
对甲抑菌灵	10.662	238.0 → 137.0	10	500	二次拟合	0.9988	18.1	
丙烯菊酯	10.670	91.0 → 65.0	N/A					
毒虫畏	10.719	266.9 → 159.0	5	1000	二次拟合	0.9983	12.5	
甲基溴苯烯磷	10.733	169.9 → 99.0	10	500	二次拟合	0.9998	3.8	
啶硫磷	10.768	146.0 → 118.0	5	1000	二次拟合	0.9998	6.8	
克菌丹	10.772	149.0 → 70.0	N/A					
氟菌唑	10.774	91.0 → 65.0	N/A					
三唑醇	10.806	128.0 → 100.0	0.5	500	二次拟合	0.9922	14.3	
灭菌丹	10.891	261.8 → 130.1	N/A					
腐霉利	10.894	282.8 → 96.0	1	500	二次拟合	0.9951	18.0	
氯杀螨	10.941	125.0 → 89.0	5	1000	二次拟合	0.9964	12.8	
杀虫畏	10.945	78.9 → 47.0	5	500	二次拟合	0.9948	13.8	
乙基溴硫磷	11.051	358.7 → 302.8	5	1000	线性	0.9951	14.4	
反式氯丹	11.055	271.7 → 236.9	5	1000	线性	0.9935	16.5	
o,p'-DDE	11.100	246.0 → 176.2	5	1000	二次拟合	0.9926	20.0	
多效唑	11.155	125.1 → 89.0	0.5	500	二次拟合	0.9959	19.7	
硫丹 I (α-异构体)	11.285	194.9 → 125.0	5	1000	线性	0.9932	18.1	
顺式氯丹	11.287	372.8 → 265.9	5	1000	二次拟合	0.9948	17.9	
粉唑醇	11.386	123.1 → 75.1	10	1000	二次拟合	0.9969	19.7	
反式九氯	11.400	406.8 → 299.8	10	1000	二次拟合	0.9988	18.5	
杀螨酯	11.416	175.0 → 111.0	0.1	10	二次拟合	0.9949	17.0	
苯线磷	11.457	154.0 → 139.0	N/A					
溴苯烯磷	11.459	266.9 → 159.1	1	1000	二次拟合	0.9979	10.9	
氟酰胺	11.475	173.0 → 95.0	0.5	1000	线性	0.9955	15.9	

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差	
碘硫磷	11.496	376.8 → 361.8	10	1000	二次拟合	0.9957	19.6	
丙硫磷	11.524	308.9 → 238.9	10	1000	二次拟合	0.9996	7.4	
丙溴磷	11.603	207.9 → 63.0	1	500	二次拟合	0.9979	12.7	
丙草胺	11.630	262.0 → 202.2	0.5	1000	二次拟合	0.9986	14.7	
<i>p,p'</i> -DDE	11.653	246.1 → 176.2	10	1000	线性	0.9922	19.9	
恶草酮	11.685	174.9 → 112.0	1	250	二次拟合	0.9902	15.9	
咯菌腈	11.704	248.0 → 127.1	0.5	1000	线性	0.9984	10.1	
三环唑	11.750	189.0 → 161.1	10	500	二次拟合	0.9988	15.1	
狄氏剂	11.751	277.0 → 241.0	5	1000	线性	0.9950	15.4	
乙氧氟草醚	11.773	252.0 → 146.0	5	250	线性	0.9956	15.6	
<i>o,p'</i> -DDD	11.825	235.0 → 165.1	5	500	线性	0.9974	17.7	
腈菌唑	11.853	179.0 → 125.1	0.5	1000	线性	0.9977	12.4	
氟硅唑	11.886	233.0 → 165.1	0.5	500	二次拟合	0.9974	16.7	
乙噁酚磺酸酯	11.902	272.9 → 193.1	0.1	500	二次拟合	0.9934	17.9	
精吡氟禾草灵	12.035	281.9 → 91.0	0.1	500	二次拟合	0.9966	17.3	
除草醚	12.060	202.0 → 139.1	0.5	500	线性	0.9940	17.6	
乙滴涕	12.080	223.1 → 167.1	5	1000	二次拟合	0.9947	15.4	
溴虫腈	12.105	247.1 → 227.1	0.5	1000	二次拟合	0.9976	15.0	
异狄氏剂	12.150	262.8 → 193.0	5	1000	二次拟合	0.9963	11.2	
克氯苯	12.230	139.1 → 111.0	5	1000	二次拟合	0.9964	11.3	
硫丹 II (β -异构体)	12.321	206.9 → 172.0	1	1000	二次拟合	0.9987	10.2	
<i>p,p'</i> -DDD	12.378	237.0 → 165.1	5	1000	二次拟合	0.9917	19.1	
乙硫磷	12.471	230.9 → 175.0	5	1000	线性	0.9971	12.2	
<i>o,p'</i> -DDT	12.473	237.0 → 165.2	0.1	1000	二次拟合	0.9990	14.1	
虫螨磷	12.520	324.8 → 268.9	5	1000	线性	0.9966	13.6	
顺式九氯	12.529	408.8 → 299.8	0.1	50	二次拟合	0.9968	15.7	
异狄氏剂醛	12.598	249.9 → 214.9	10	1000	二次拟合	0.9992	7.6	
硫丙磷	12.685	140.0 → 125.1	0.1	1000	线性	0.9974	16.0	
三唑磷	12.722	161.2 → 134.2	5	1000	二次拟合	0.9976	9.0	
三硫磷	12.872	342.0 → 157.0	0.1	1000	线性	0.9973	9.2	
唑草酮	12.876	329.9 → 309.9	0.1	1000	二次拟合	0.9987	16.9	
甲氧滴滴涕	12.881	238.0 → 195.1	5	1000	线性	0.9966	12.5	
敌瘟磷	12.966	172.9 → 109.0	5	500	二次拟合	0.9998	16.3	
氟草敏	13.039	145.0 → 75.0	5	1000	线性	0.9988	7.3	
<i>p,p'</i> -DDT	13.074	235.0 → 165.2	0.1	1000	二次拟合	0.9983	19.1	
硫丹硫酸酯	13.080	271.9 → 237.0	0.1	1000	二次拟合	0.9980	18.5	
环草定	13.092	153.1 → 136.1	5	500	二次拟合	0.9980	14.2	
<i>o,p'</i> -甲氧滴滴涕	13.247	227.1 → 121.1	0.5	1000	二次拟合	0.9989	15.6	
环嗪酮	13.309	171.0 → 71.1	0.5	1000	二次拟合	0.9996	11.0	
戊唑醇	13.352	250.0 → 125.0	1	1000	二次拟合	0.9997	3.1	
增效醚	13.424	176.1 → 103.1	5	1000	二次拟合	0.9957	14.3	
克螨特	13.425	135.0 → 107.1	5	1000	二次拟合	0.9991	9.2	
敌菌丹	13.428	150.0 → 79.0	N/A					
苄呋菊酯	13.448	171.0 → 128.0	5	1000	二次拟合	0.9993	6.5	
磺乐灵	13.606	315.9 → 274.0	100	1000	二次拟合	0.9962	11.8	
异菌脲	13.772	313.8 → 55.9	N/A					
胺菊酯 I	13.860	164.0 → 107.1	5	1000	二次拟合	0.9994	9.6	

名称	RT	离子对	低 CF 限值	高 CF 限值	CF	CF R ²	相对标准误差
哒嗪硫磷	13.874	340.0 → 199.0	5	1000	二次拟合	0.9968	7.6
异狄氏剂酮	13.928	316.9 → 280.9	5	1000	二次拟合	0.9994	9.3
联苯菊酯	13.957	181.2 → 165.2	5	1000	二次拟合	0.9978	8.9
亚胺硫磷	13.958	160.0 → 133.1	100	1000	二次拟合	0.9994	16.5
溴螨酯	13.977	338.8 → 182.9	0.1	1000	线性	0.9960	12.6
EPN	13.981	169.0 → 77.1	5	1000	二次拟合	0.9974	8.0
p,p'-甲氧滴滴涕	14.082	227.0 → 169.1	1	1000	二次拟合	0.9986	6.9
甲氰菊酯	14.098	207.9 → 181.0	5	1000	线性	0.9971	16.7
吡螨胺	14.163	332.9 → 171.0	1	500	线性	0.9986	14.5
谷硫磷	14.438	160.0 → 132.1	50	1000	二次拟合	0.9982	9.5
苯醚菊酯 I	14.438	122.9 → 81.1	50	1000	线性	0.9967	13.0
四氯杀螨砜	14.481	158.9 → 111.0	0.5	1000	二次拟合	0.9995	18.2
伏杀磷	14.641	182.0 → 111.0	1	1000	线性	0.9933	18.4
吡丙醚	14.675	136.1 → 78.1	5	1000	线性	0.9993	8.9
溴苯磷	14.685	171.0 → 51.0	5	1000	二次拟合	0.9977	14.4
λ-氯氟氰菊酯	14.734	208.1 → 181.1	10	1000	线性	0.9983	12.0
灭蚁灵	14.906	271.8 → 236.8	5	1000	线性	0.9974	9.8
氟丙菊酯	14.928	207.8 → 181.1	0.5	1000	线性	0.9971	9.6
氯苯嘧啶醇	15.154	139.0 → 75.0	0.5	1000	线性	0.9952	9.5
吡菌磷	15.183	221.0 → 193.1	5	1000	二次拟合	0.9968	19.0
乙基谷硫磷	15.273	132.0 → 77.1	10	1000	二次拟合	0.9959	12.1
吡啶硫磷	15.311	194.0 → 138.0	10	500	二次拟合	0.9988	12.0
(1R)-顺式氯菊酯	15.663	183.1 → 168.1	5	500	二次拟合	0.9974	8.8
(1R)-反式氯菊酯	15.790	163.0 → 127.0	1	1000	二次拟合	0.9994	12.9
哒螨灵	15.831	147.2 → 117.1	1	1000	二次拟合	0.9996	5.9
氟啶唑	15.909	108.0 → 57.0	0.5	1000	线性	0.9980	15.2
蝇毒磷	15.934	361.9 → 109.0	10	500	二次拟合	0.9961	14.1
咪鲜胺	15.982	310.0 → 69.8	1	1000	二次拟合	0.9975	13.0
氟氯氰菊酯 I	16.232	162.9 → 127.0	5	1000	线性	0.9938	14.8
氯氰菊酯 I	16.539	163.0 → 127.0	5	1000	线性	0.9959	12.6
灭螨醌	16.575	187.9 → 160.0	N/A				
氟氰戊菊酯 I	16.763	156.9 → 107.1	1	250	二次拟合	0.9962	18.1
醚菊酯	16.840	163.0 → 107.1	0.5	500	二次拟合	0.9992	19.4
氟啶草酮	17.241	328.0 → 258.9	5	1000	二次拟合	0.9987	18.9
氰戊菊酯 I	17.470	167.0 → 125.1	0.5	1000	线性	0.9961	15.3
τ-氟胺氰菊酯 I	17.663	181.0 → 152.0	50	1000	线性	0.9937	8.2
溴氰菊酯	18.141	250.7 → 172.0	10	1000	二次拟合	0.9904	18.6

www.agilent.com

DE85952466

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，2023
2023 年 7 月 19 日，中国出版
5994-6505ZHCN

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

