

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



作者

Anastasia A. Andrianova 和
Limian Zhao
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报介绍了在分析菠菜、核桃、辣椒粉等复杂基质中的 200 多种农药时，如何提高分析方法性能的五个关键要素。样品在使用 Agilent QuEChERS 萃取后，使用新型 Agilent Captiva EMR 通过式净化流程，可以得到更干净的基质背景。净化和萃取减少了基质对目标分析物的干扰，延长了仪器的免维护运行时间。在超过四个数量级的宽动态范围内考察了校准性能。结果表明，Agilent 8890/7000E 三重四极杆气质联用系统在 0.1–5000 ppb 浓度范围内具有出色的线性。Agilent 8890/7010C 三重四极杆气质联用系统具有超高的灵敏度，在低浓度下能获得更高的信噪比。

前言

全球化的农业产业在食品生产过程中会涉及一千多种不同的农药。生产者需要使用农药才能满足人们希望食品价格日趋合理的需求。这一日益增长的需求增加了农药的使用，助长了不良的农作方式，加大了食品供应和环境的风险。大众对食品中痕量化学污染物的关注推动了对更快速、可靠的化学残留物鉴定与定量方法的迫切需求。Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C 三重四极杆气质联用系统 (GC/TQ) 能够满足上述需求。

美国国家环境保护局 (EPA) 将容量范围作为考察食品安全的一部分^[1]。容量范围对应最大残留限量 (MRL)，即食品经处理后表面或内部允许的农药最高残留水平。对于不同的农药和食品，MRL 的差别可能会非常大。例如，对于菠菜中受监管的 68 种农药，咯菌腈的 MRL 低至 10 ppb，而啶酰菌胺高至 60000 ppb^[2]。这一浓度范围限值增加了分析难度，因为既需要高灵敏度，又需要能在较宽的动态范围内实现校准。

本应用简报中讨论了成功分析农药的五个关键要素：

- 1 有效的样品萃取和基质净化，以尽量降低基质背景和干扰，同时保持农药的高回收率。同样，也需要稳定的分析方法，既能实现所需的检测性能要求，同时可以延长免维护运行时间

- 2 在全扫描数据采集模式下评估基质，确保达到理想性能，尤其使用高效离子源 (HES) 时
- 3 柱中反吹，以延长系统的免维护运行时间。该技术可以大大降低切割色谱柱和清洁离子源的频率，同时可以缩短分析时间
- 4 无泄漏 GC/TQ 系统可延长 GC 色谱柱寿命，有助于实现免维护、一致且可靠的 MS 性能
- 5 使用程序升温式安捷伦多模式进样口 (MMI) 和 2 mm 浅凹坑衬管 (无玻璃毛)，确保即使是热稳定性非常差的化合物也能高效挥发

本应用简报介绍了对三种复杂基质中 200 多种农药的分析，包括高叶绿素含量的新鲜基质菠菜样品，复杂的干性基质辣椒粉样品和油性干性基质核桃样品。方法实现了宽动态范围和高分析灵敏度，能够在 MRL 水平下准确定量这些基质中的农药。

对于 7000E GC/TQ，基质匹配校准曲线在 0.1–5000 ppb 动态范围内 $R^2 > 0.99$ ，而 7010C GC/TQ 在 0.1–1000 ppb 动态范围内 $R^2 > 0.99$ 。配备 HES 的 7010C GC/TQ 具有出色的灵敏度，即便在低浓度下也能获得高信噪比，能够准确定量浓度低于 0.1 ppb 的分析物。但由于相关食品中受监管农药的 MRL 并未要求在 0.1 ppb 以下进行定量，因此本研究不作此要求。

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，可在较宽的校准范围内获得最佳性能。该校准范围包括了所分析食品中各种受监管农药的 MRLs。GC 配置了 Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS) 和 150 个瓶位的样品盘。系统使用多模式进样口 (MMI)，并在程序升温不分流进样模式下运行。在两根相同的 15 m 气相色谱柱之间安装了安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU)，其与 8890 气路反吹模块 (PSD) (图 1B) 共同实现了柱中反吹功能。表 1 列出了仪器操作参数。

数据采集在动态 MRM (dMRM) 模式下进行，在该模式下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 MRM 离子对，MRM 最大并发数为 52 (图 2)。此外，dMRM 使分析人员能够轻松地添加和删除额外的分析物。采集方法为保留时间锁定法，以匹配 Agilent MassHunter 农药与环境污染物 MRM 数据库 (P&EP 4) 中的保留时间，该数据库用于无缝创建 MS 方法。使用 P&EP 4 可以更快、更简便地设置靶向 dMRM 方法。采集方法为保留时间锁定，与 P&EP 数据库中的保留时间一致。

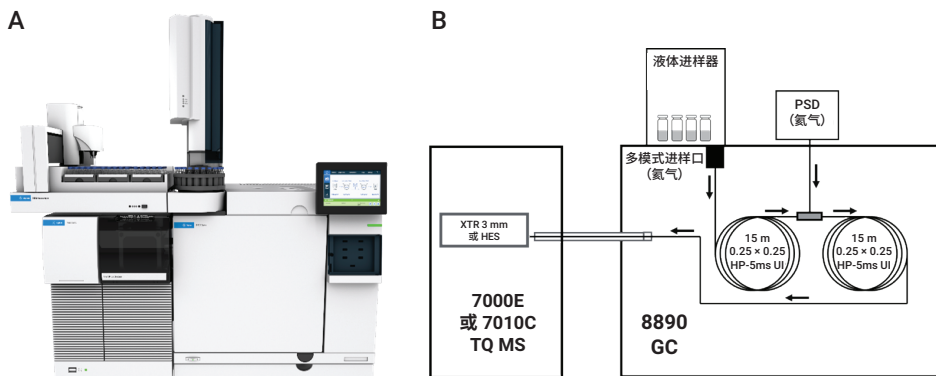


图 1. Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C GC/TQ 系统 (A) 和系统配置 (B)

表 1. 用于农药分析的 Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C 气相色谱仪和质谱仪条件

气相色谱仪		色谱柱 1		MSD	
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 (部件号 19091S-431UI-KEY)	型号	Agilent 7000E 或 7010C
进样口	多模式进样口 (MMI)	柱长	15 m	离子源	配备 3 mm 透镜的惰性 Extractor 离子源或 HES
模式	不分流	直径	0.25 mm	真空泵	高性能涡轮泵
分流出口吹扫流速	60 mL/min, 0.75 min 时开始	膜厚度	0.25 μ m	调谐文件	Atunes.eiex.jtune.xml 或 Atunes.eihs.jtune.xml
隔垫吹扫流速	3 mL/min	控制模式	恒流	溶剂延迟	3 min
隔垫吹扫模式	可切换	流速	1.016 mL/min	四极杆温度 (MS1 和 MS2)	150 $^{\circ}$ C
进样量	1.0 μ L	进样口连接	多模式进样口 (MMI)	离子源温度	280 $^{\circ}$ C
进样类型	标样	出口连接	PSD (PUU)	模式	dMRM 或 Scan
L1 气隙	0.2 μ L	PSD 吹扫流速	5 mL/min	He 淬灭气体	2.25 mL/min
载气节省	3 min 后 30 mL/min 时开启	后运行流速 (反吹)	-7.873	N ₂ 碰撞气体	1.5 mL/min
进样口温度	60 $^{\circ}$ C 保持 0.1 min, 然后以 600 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 280 $^{\circ}$ C	色谱柱 2		MRM 统计结果	
后运行进样口温度	310 $^{\circ}$ C	类型	Agilent HP-5ms UI (部件号 19091S-431UI-KEY)	MRM 总数 (dMRM 模式)	614
后运行总流速	25 mL/min	柱长	15 m	最短驻留时间	6.85 ms
载气	氮气	直径	0.25 mm	最短循环时间	69.8 ms
进样口衬管	安捷伦超高惰性 2 mm 浅凹坑衬管 (部件号 5190-2297)	膜厚度	0.25 μ m	最大 MRM 并发数	52
柱温箱		控制模式	恒流	电子倍增器电压增益模式	10
初始柱温箱温度	60 $^{\circ}$ C	流速	1.216 mL/min	扫描参数	
初始柱温箱温度保持时间	1 min	进样口连接	PSD (PUU)	扫描类型	MS1 扫描
升温速率 1	40 $^{\circ}$ C/min	出口连接	MSD	扫描范围	45–450 m/z
最终温度 1	170 $^{\circ}$ C	后运行流速 (反吹)	8.202	扫描时间 (ms)	220
最终温度保持时间 1	0 min			步长	0.1 amu
升温速率 2	10 $^{\circ}$ C /min			阈值	0
最终温度 2	310 $^{\circ}$ C			电子倍增器电压增益模式	1
最终温度保持时间 2	2.25 min				
总运行时间	20 min				
后运行时间	1.5 min				
平衡时间	0.25 min				

采用全扫描数据采集模式对基质提取物进行初步筛查。该筛查用于评估离子源内的负载，监测样品净化的效率。

本工作使用了 Agilent MassHunter 工作站修订版 10.1 和 10.2，包括用于 GC/MS 系统的 MassHunter 采集软件 10.2、MassHunter 定量分析软件 10.1 和 MassHunter 定量分析 10 软件包。

使用一系列基质匹配校准标样（范围从 0.1–5000 ppb，包括 0.1、0.5、1、5、10、50、100、250、500、1000 和 5000 ppb）评估了校准性能。使用标准品 α -BHC- d_6 （最终浓度为 20 ppb）作为目标农药定量分析的内标。对所有校准曲线进行线性或二次回归拟合，加权因子为 $1/x$ 。

样品前处理

样品前处理工作流程图如图 3 所示。样品前处理主要包括两个步骤：通过传统的 QuEChERS 萃取样品，然后进行 Captiva EMR 通过式净化。针对各种基质的不同复杂程度，使用不同的 Captiva EMR 产品。Captiva EMR-HCF 过滤柱用于高叶绿素含量的新鲜菠菜样品。Captiva EMR-LPD 用于色素含量低但属于油性干性基质的核桃样品。Captiva EMR-GPD 用于非常复杂的干性基质辣椒粉样品。新的样品前处理工作流程展示了一种更简便的程序，改善了样品基质去除效果和目标物定量分析的数据质量。

如图 3 所示，首先通过传统的 QuEChERS EN 萃取试剂盒（部件号 5892-5650）萃取样品。对于新鲜菠菜，使用 10 g 均质化菠菜样品进行萃取。对于核桃，使用 5 g 核桃粉，向其中加入适量水并涡旋 10 分钟。对于辣椒，使用 2 g 辣椒粉，向其中加入适量水并涡旋 10 分钟。然后加入 10 mL ACN（含 1% 乙酸）进行萃取，然后进行 QuEChERS EN 萃取。萃取完成后，将 3 mL 粗提物或与 10% 水的混合物转移到 Captiva EMR 过滤柱中进行通过式净化。使用了以下过滤柱：Captiva 增强型基质去除-高浓度叶绿素新

鲜基质，包含 NH_2 （Captiva EMR-HCF1，部件号 5610-2088），用于菠菜样品；Captiva 增强型基质去除-低浓度色素干性基质（Captiva EMR-LPD，部件号 5610-2092），用于核桃样品；Captiva 增强型基质去除-通常色素干性基质（Captiva EMR-GPD，部件号 5610-2091），用于辣椒粉样品。收集样品洗脱液并用无水 $MgSO_4$ （部件号 5982-0102）进一步干燥，以备 GC/TQ 分析。使用正压 48 孔处理装置（PPM-48，部件号 5191-4101）进行 Captiva EMR 通过式净化处理。



图 2. 614 个 MRM 离子对的分布，在分析过程中监测多达 52 个并发 MRMs，可实现更高效的驻留时间分布

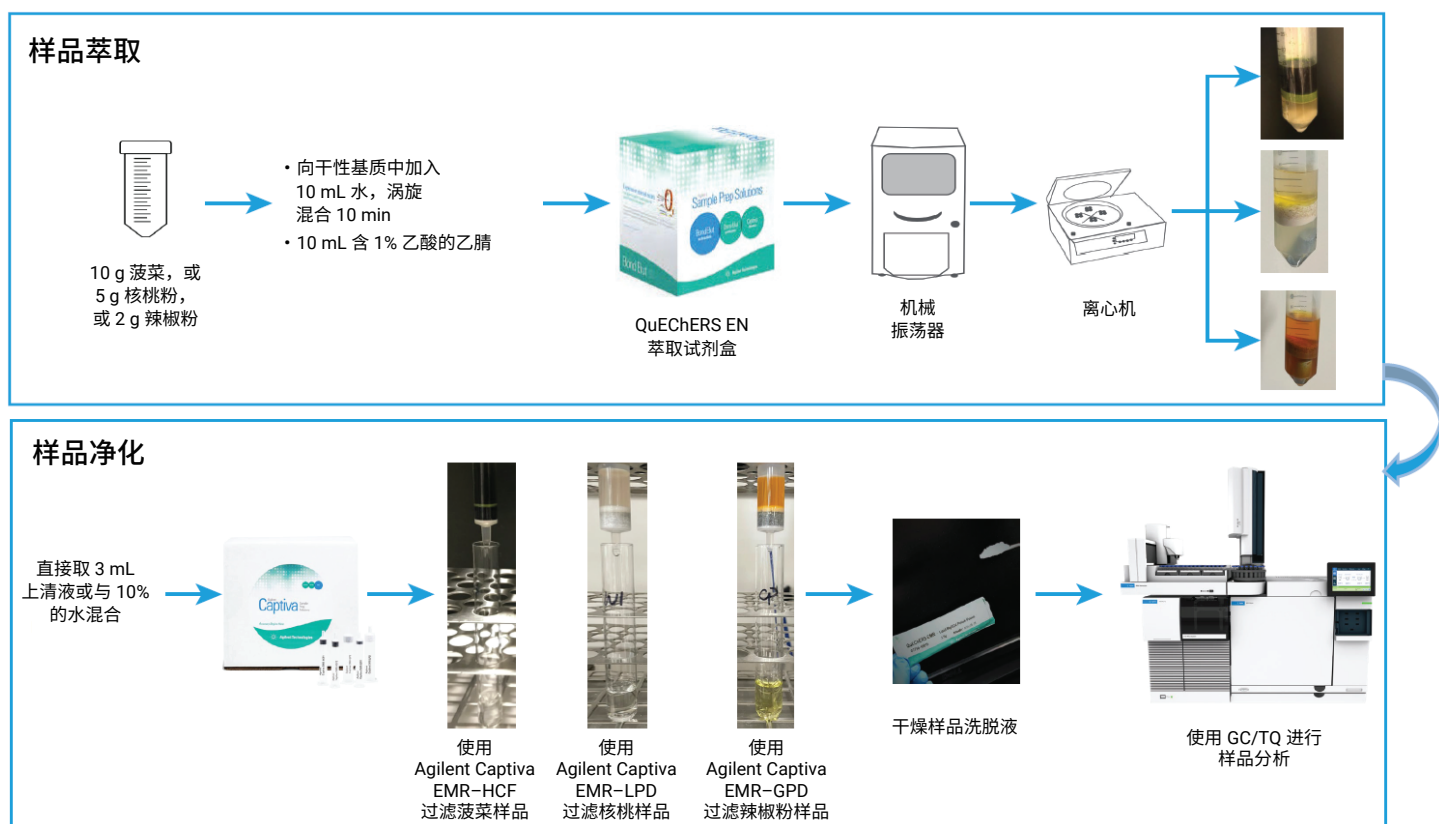


图 3. 样品前处理流程图，包括传统的 QuEChERS 萃取，然后进行 Captiva EMR 通过式净化

结果与讨论

支持高通量工作流程的可靠农药分析必须具有更长的免维护运行时间，并尽可能缩短停机时间。同时工作流程必须满足所需的灵敏度要求，可以在亚 ppb 级进行分析。此外，由于所分析的样品中待检测化合物的 MRL 通常分布在较宽的范围内，因此分析方法必须在较宽的动态范围内具有出色的校准性能。本应用简报介绍了五个关键策略，可以实现低至 0.1 ppb 的定量限 (LOQ)，同时在全高达 5000 ppb (针对 7000E) 和 1000 ppb (针对 7010C) 的范围内保持校准性能。此外，使用这些策略能够大大减少仪器停机时间，只需在每进样约 100 次后更换一次衬管和隔垫即可。

本应用简报中介绍的研究，以及在其他文章中介绍的 700 次连续进样的系统稳定性研究^[3] 总共进样了 1000 多次复杂基质提取物，包括菠菜、核桃和辣椒粉。在此期间，无需进行 TQ MS 调谐、离子源清洁或切割 GC 色谱柱。

样品前处理

高效的样品萃取和基质净化是成功实现农药分析的关键。分析 QuEChERS 粗提取物，尤其是复杂的高色素和油性基质的粗提取物，会显著增加更换衬管、清洁进样口、切割 GC 色谱柱和清洁 MS 离子源的需求。这些维护程序会降低分析的通量。

在 QuEChERS 萃取后进行有效的基质净化可减少离子源内的基质负载以及对目标分析物的干扰，同时提高目标农药分析的信噪比、准确性和重现性。在本研究中，在传统的 QuEChERS 萃取之后采用了 Captiva EMR 通过式净化。新的样品净化方案流程非常简单，并且改善了样品基质去除效果，提高了目标分析物的总回收率和重现性。如图 4 所示，与净化前的粗提取物相比，净化后的菠菜、核桃和辣椒粉提取物在全扫描数据采集模式下的背景 TIC 信号丰度明显降低。

全扫描数据采集模式下的基质筛查

在全扫描数据采集模式下执行样品筛查有助于评估离子源内的基质负载。为保持理想性能，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 TIC 并保持理想的 GC/TQ 性能。在 EM 增益设置为 1 的情况下进行分析时，建议全扫描模式下的 TIC 丰度响应不超过 7×10^7 。在所分析的三种基质中，辣椒粉的基质背景最高，在净化程序后基质背景明显降低。这表明在评估灵敏度和动态范围时，辣椒粉基质中洗脱时间在 11 至 12.5 分钟之间的农药预计分析性能会受到影响。例如，硫丹 I 在 11.273 分钟时洗脱，7000E 和 7010C 在分析辣椒粉基质时只能从 5 ppb 开始定量，而菠菜和核桃基质中与硫丹 I 共洗脱的基质水平显著降低，得到的 LOQ 为 0.1 ppb。应用简报 5994-3859ZHCN 中介绍了全扫描数据采集模式下使用 Agilent GC/TQ 系统的最佳实践^[4]。

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 LOQ，尤其对于配备 HES 的 7010C GC/TQ 系统。

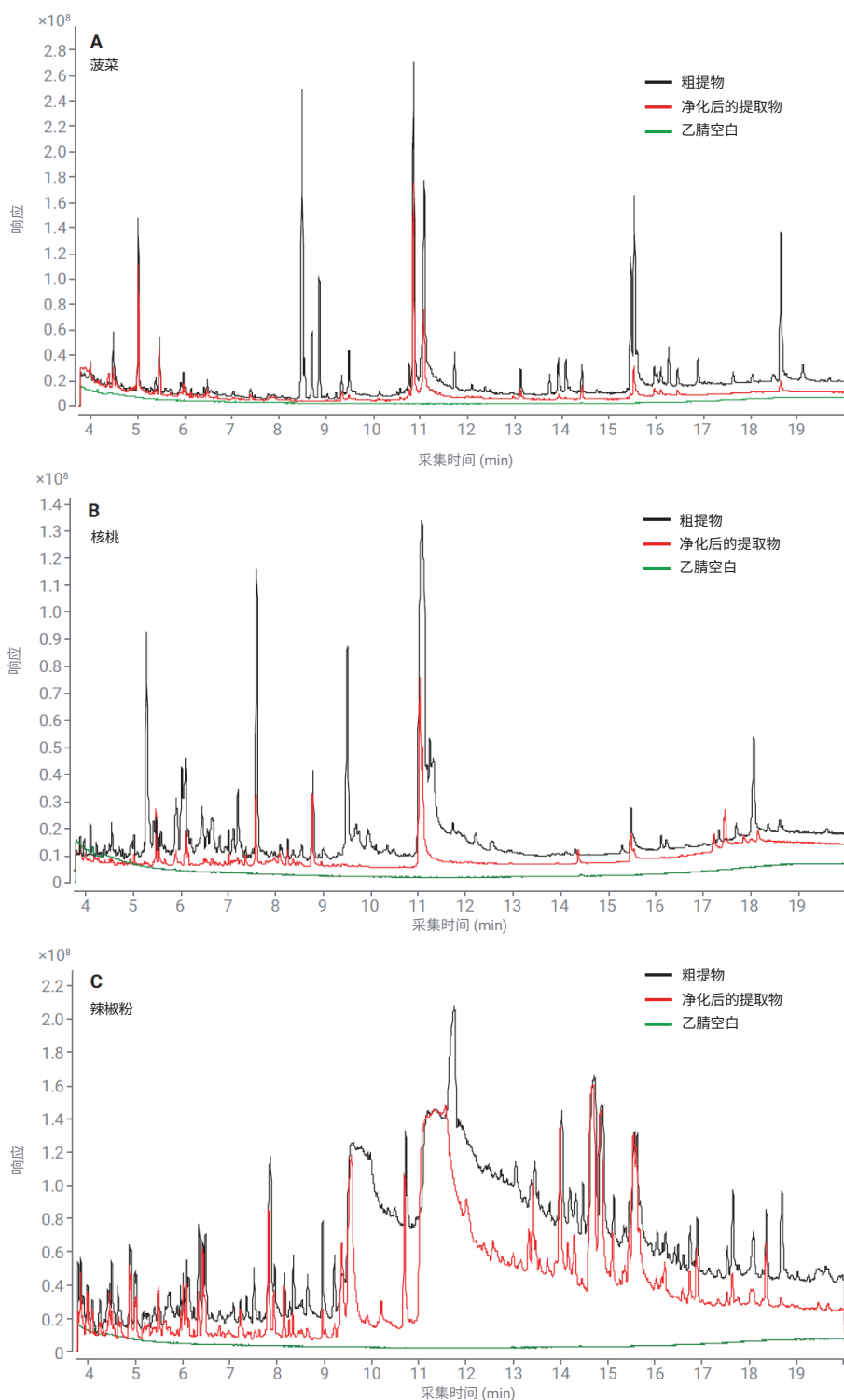


图 4. 菠菜 (A)、核桃 (B) 和辣椒粉 (C) 提取物的扫描 TIC。红色曲线代表使用 Captiva EMR 净化的基质样品，黑色曲线代表未净化的基质样品。绿色曲线代表乙腈溶剂空白

柱中反吹

分析人员使用柱中反吹配置后，可以将分析时间限制为最后一个洗脱的目标化合物的保留时间。对于复杂基质，特别是核桃等油性基质，富含高沸点组分，保留时间较长。其保留时间通常会超出目标农药的保留时间。为了避免在后续运行中出现鬼峰，常见的做法是，在最后一目标分析物从色谱柱中洗脱后，对色谱柱进行长时间高温烘烤。然而，这种方法有几个缺点，比如高沸点化合物和 GC 色谱柱固定相会沉积到 EI 离子源中，GC 色谱柱柱头污染，色谱柱寿命缩短以及长时间高温烘烤导致分析周期延长。

柱中反吹可将高沸点基质组分从柱中吹出，避免了高温烘烤带来的上述缺点。柱中反吹是在最后一分析物流出色谱柱后使载气流反向的一种技术。采集 MS 数据后，柱温箱在后运行模式下保持在最终温度下，流经第一根色谱柱的载气流反向。这种反向气流可以将数据采集结束后仍留在色谱柱中的所有高沸点物质带出色谱柱。高沸点物质从色谱柱柱头进入分流出口捕集阱（图 5A）。气流反向功能由安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 提供。在本例中，PUU 为插在两根相同的 15 m 色谱柱之间的三通。

在分析过程中，利用来自 8890 气路反吹模块 (PSD) 的少量载气补偿气流吹扫连接管路。在反吹过程中，来自 PSD 的补偿气流速大幅提高，将高沸点物质向后吹扫出第一根色谱柱，同时在第二根色谱柱中保持正向气流。针对本应用的系统配置，

反吹时间为 1.5 分钟。有关在 8890 GC 系统中使用 PSD 进行反吹的更多详细信息，请参阅应用简报 5994-0550ZHNC^[5]。

图 5B 所示色谱图说明了反吹技术可有效缩短分析周期、减少样品残留。分析周期缩短了 50%，并且色谱柱无需在高温下进行长时间烘烤。使用反吹时，过量的柱流失和重组分残留不会进入 MSD，有效减少了离子源污染。

此外，柱中反吹配置与 MMI 进样口结合使用可大幅节省时间。无需冷却 MS 传输线和离子源即可执行维护程序，例如更换衬管和隔垫以及切割色谱柱。取下隔垫后，PSD 提供的载气反向流经色谱柱 1。PSD 还可以防止空气进入 GC 色谱柱和 MS。MMI 快速冷却功能可节省更多时间。因此可在几分钟内完成最常见的更换衬管和隔垫的维护程序。

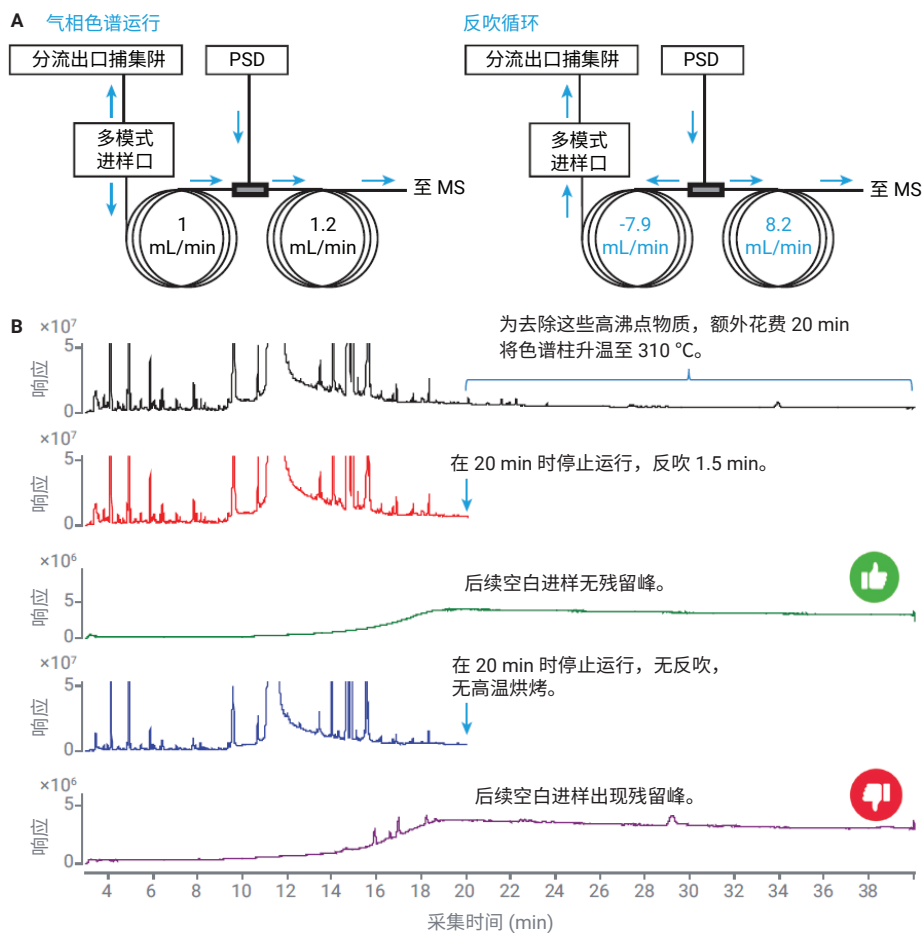


图 5. GC 运行和反吹循环期间的柱中反吹配置和气流 (A); TIC 扫描色谱图，先分析辣椒粉提取物，然后分析仪器空白，分析条件分别为进行色谱柱高温烘烤、进行反吹，以及不进行反吹或高温烘烤 (B)

无泄漏 GC/TQ 系统

保持 GC/MS 系统无泄漏对于仪器的长期性能至关重要。意外泄漏会缩短 GC 色谱柱的使用寿命，并导致 EI 离子源氧化，降低 EI 离子源性能。使用工具可进行牢固连接，从而实现轻松、可重复的安装，例如用于 GC 的带锁定环的手拧式色谱柱螺帽（图 6A 和 6B，部件号分别为 G3440-81011 和 G3440-81013），以及 CFT 镀金可塑金属密封垫圈（图 6C，部件号 G2855-28501）。

带锁定环的手拧式色谱柱螺母采用创新的弹簧推压推杆设计。推杆会连续挤压短石墨/聚酰亚胺密封垫圈，即使在柱温箱数百次温度循环后，也可确保无泄漏密封。新增的锁定环使色谱柱可以轻松安装到 GC 进样口和 MS 传输线中，降低了引入误差的可能性。锁定环可以将色谱柱锁定在适当的位置，确保准确、可重复的色谱柱安装。我们通过视频演示了使用带锁定环的手拧式色谱柱螺母可以轻松安装色谱柱^[6,7]。当不需要执行 MS 离子源维护时，结合使用带锁定环的螺帽和色谱柱安装工具（部件号 G1099-20030），无需打开侧门即可将色谱柱安装到 MS 中。

镀金可塑金属密封垫圈为惰性，能够实现十分可靠的密封。它可以防止在 CFT (PUU) 连接处发生微小泄漏，并维持 GC/TQ 的高灵敏度。



图 6. 用于进样口 (A) 和 MS 传输线连接 (B) 的带锁定环的手拧式色谱柱螺帽，以及镀金可塑金属密封垫圈 (C)

为确认系统无泄漏，通常会评估空气/水检查结果或自动调谐报告，确定 MS 检测到的泄漏量。但是，使用这种方法无法识别泄漏源。此外，它可能无法识别微小泄漏，如用户连接处可能存在的泄漏。

7000E 和 7010C GC/TQ 以及 MassHunter 数据采集软件 10.2 及更高版本具有新型检漏功能。该功能可以识别泄漏源并监测泄漏规模。该工具可监测多达 10 种用户指定的离子（图 7A），包括来自泄漏测试气体（如空气除尘器）的离子（ m/z 69 和 83，图 7B）。该工具会绘制相应的色谱图，包括 EICs 和 TIC（图 7C）。

通过程序升温多模式进样口 (MMI) 优化进样

样品在 GC 进样口处有效挥发是 GC/MS 分析成功的关键。部分农药（如敌菌丹、克菌丹、三氯杀螨醇、灭菌丹和溴氟菊酯）具有热不稳定性，在进样过程中很可能发生热降解。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。此外，通过对进样口进行程序升温可在后运行期间将进样口加热至 310 °C，同时进行反吹。这种加热使系统能够烘烤出可能残留在进样口中的任何基质残留物。

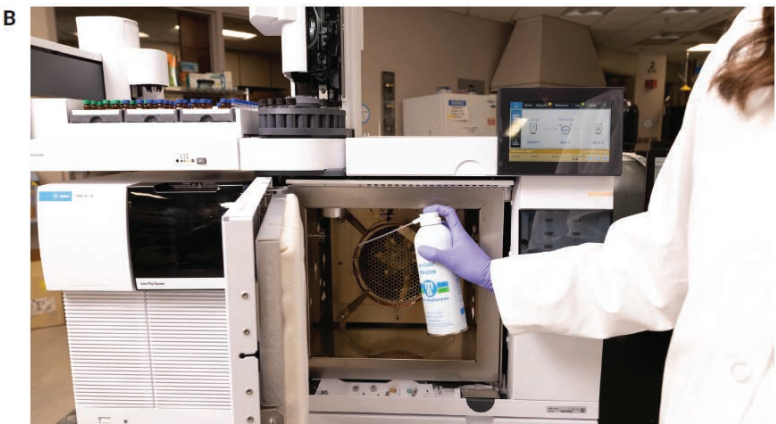
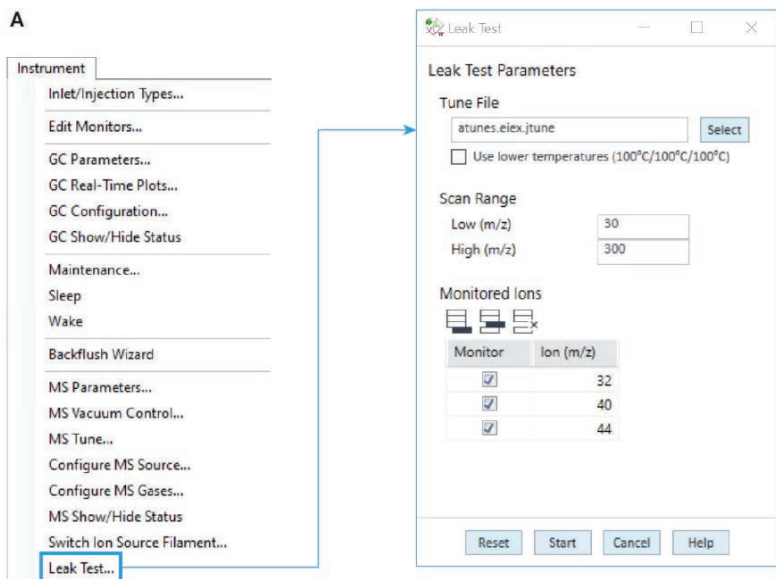


图 7. 新型检漏工具，能够监测用户指定的离子，识别泄漏源和泄漏量

结合使用程序升温进样与超惰性 2 mm 浅凹坑衬管, 即使对于复杂核桃基质中难以检测的农药 (如溴氰菊酯) 也具有高灵敏度。图 8A 显示了溴氰菊酯 (一种农药, 规定了其在核桃中的 MRL) 在 0.5 ppb 浓度下在 7000E 和 7010C GC/TQ 上的响

应。7010C GC/TQ 配备了 HES, 具有更高的灵敏度, 可实现更高的信噪比 (S/N)。

五氯硝基苯是各种食品中经常需要分析的一种农药 (通常采用 GC/MS), 因为在许多蔬菜和水果 (作物组 8 果蔬组)、花生和大豆种子中都规定了其 MRL, 范围

从 20 ppb 到 1 ppm 不等^[8]。使用 LC/MS 难以分析五氯硝基苯, 因此首选 GC/MS 技术进行分析。图 8B 显示了使用 7000E 和 7010C 分析核桃提取物中五氯硝基苯的选择性 MRM 离子对的色谱图。

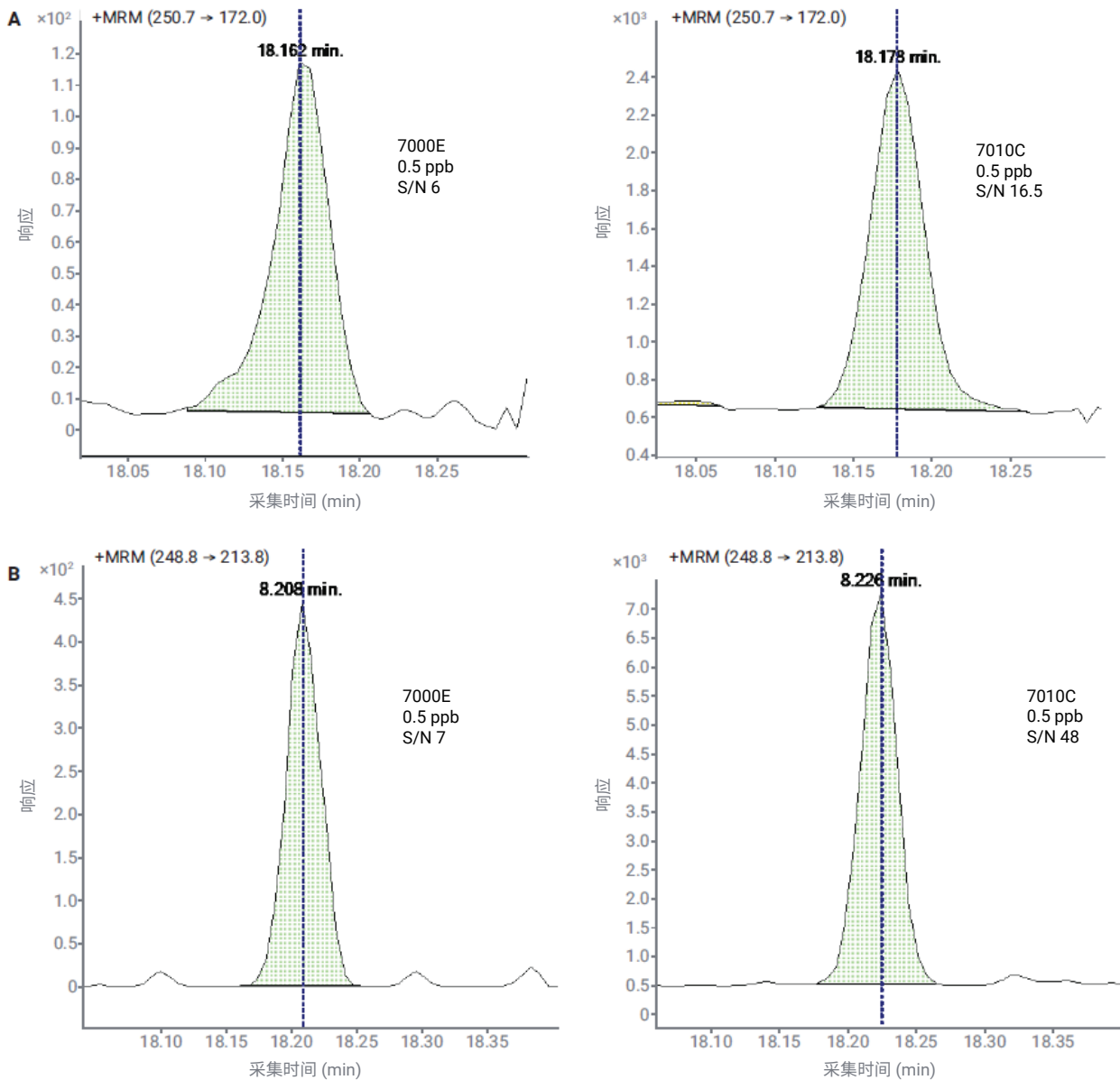


图 8. 使用 7000E 和 7010C GC/TQ 分析核桃提取物中 0.5 ppb 溴氰菊酯 (A) 和五氯硝基苯 (B) 的 MRM 色谱图

7000E 和 7010C GC/TQ 在宽动态范围内的校准性能

食品多残留分析的最大难点是，各个农药的 MRL 跨度很宽，可能不得不重新进样。实现更宽的动态校准范围可以大大减少样品稀释和重复分析需求。

联苯菊酯在菠菜、核桃和辣椒粉中的 MRL 分别为 200、50 和 500 ppb。图 9 显示了 7000E 的线性校准曲线范围，在菠菜中为 0.1–1000 ppb ($R^2 = 0.996$)，核桃中为 0.1–5000 ppb ($R^2 = 0.991$)，辣椒粉中为 0.1–5000 ppb ($R^2 = 0.995$)，涵盖了规定的 MRL 值。

不仅是不同商品中农药的 MRL 差异显著，同一商品中各种受监管农药的 MRL 也存在显著差异。例如菠菜中的受监管农药吡丙醚和咯菌腈，其 MRL 分别为 3000 ppb 和 10 ppb。图 10A 表明，对于菠菜提取物中的吡丙醚和咯菌腈，7000E GC/TQ 在 0.1–5000 ppb 范围内均能保持线性校准性能，即使在低浓度下也具有出色的准确性（见咯菌腈放大后的校准图）。

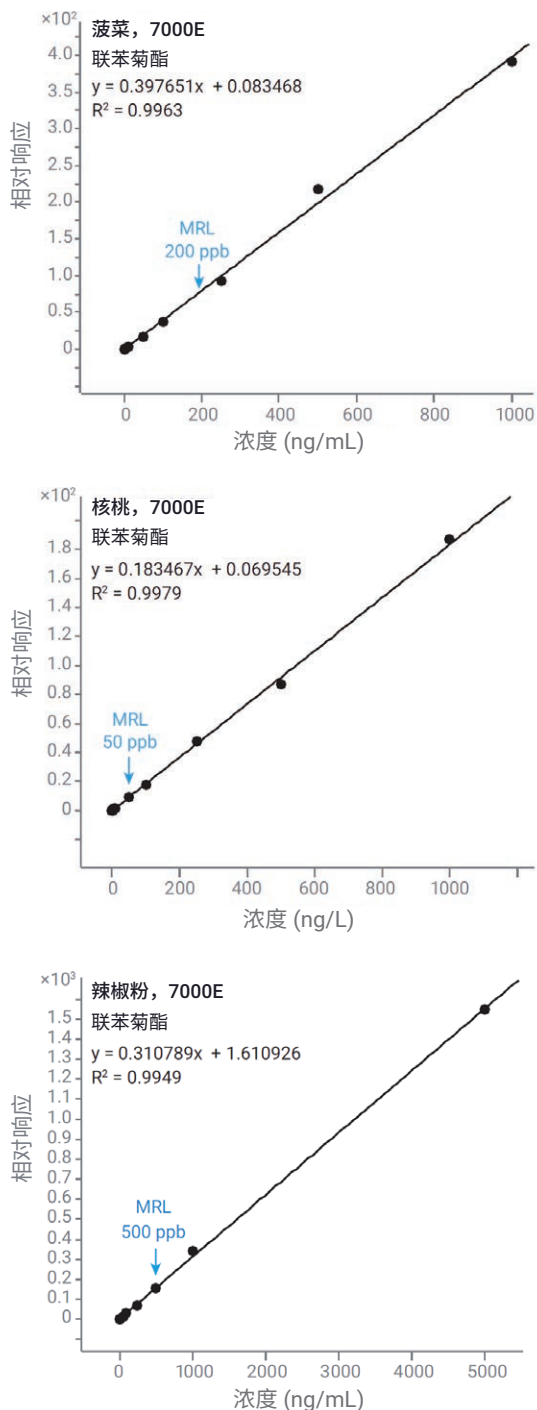


图 9. 使用 7000E GC/TQ 分析菠菜、核桃和辣椒粉提取物中联苯菊酯得到的基质匹配校准曲线

如图 10B 所示，对于上述两种农药，7010C GC/TQ 也能够 在较宽的范围内 (0.1–1000 ppb) 实现线性校准曲线。然而，7010C 的动态范围需要稀释样品的

额外进样，以便在 3000 ppb 的 MRL 下准确定量吡丙醚。虽然 7010C 对吡丙醚和咯菌腈的校准范围上限低于 7000E，但在低浓度下 7010C 灵敏度更高，如图

10C 所示。这对于分析商品中 MRL 较低的农药至关重要。

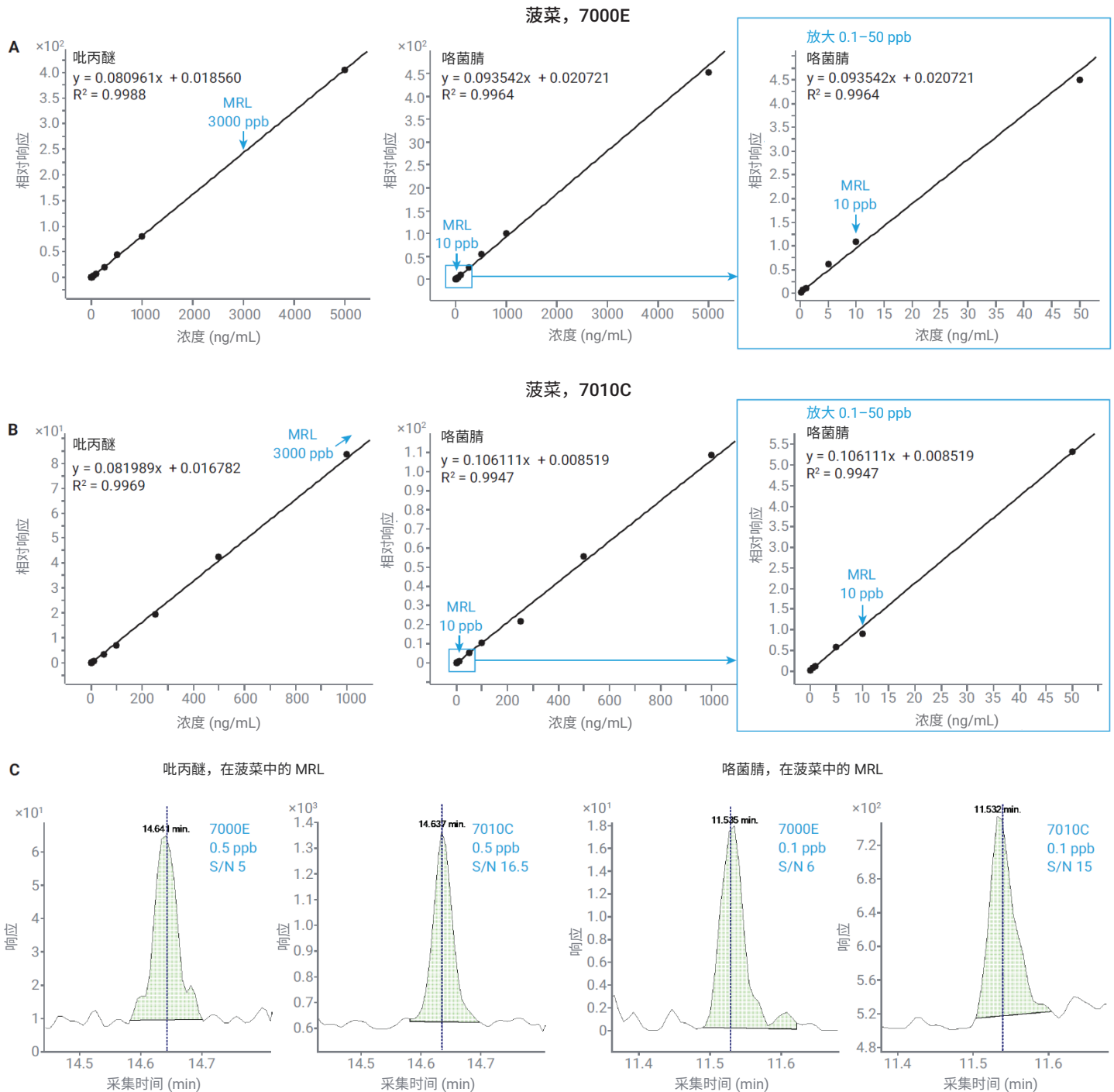


图 10. 菠菜 QuEChERS 提取物中吡丙醚和咯菌腈的基质匹配校准曲线: (A) 7000E GC/TQ 和 (B) 7010C GC/TQ; 使用 7000E 和 7010C GC/TQ 分析菠菜 QuEChERS 提取物中 0.5 ppb 和 0.1 ppb 吡丙醚和咯菌腈的 MRM 色谱图 (C)

或者，在使用 7010C GC/TQ 进行分析之前，可以进一步稀释 MRL 高于 1000 ppb 的样品。HES 可实现出色的灵敏度，即使对于稀释的样品也能保持低 LOQ，实现准确定量。此外，进样稀释样品可延长免维护运行时间，降低 GC 进样口衬管的更换频率，实现更多次进样。

图 11 中汇总了使用 7000E 和 7010C GC/TQ 系统分析菠菜、核桃和辣椒粉提取物中 203 种农药时的校准性能。图片显示了校准相关系数 $R^2 > 0.99$ 的化合物数量，以及校准拟合（线性或二次）和校准范围。

与预期一致，考虑到建议的 HES 载样量为每种分析物不超过 1 ng，与 7000E 相比，7010C 的校准上限较低（7000E 为 5000 ppb，7010C 为 1000 ppb）。然而，使用 7010C 实现的校准范围高达四个数量级，并且对大多数分析的化合物可实现线性拟合。配备 HES 的 7010C GC/TQ 具有出色的灵敏度，即便在低浓度下也能获得高信噪比，能够准确定量浓度低于 0.1 ppb 的分析物。但由于相关食品中受监管农药的 MRL 并未要求在 0.1 ppb 以下进行定量，因此本研究不作此要求。或者，在使用 7010C GC/TQ 进行分析之前，可以进一步稀释 MRL 高于 1000 ppb 的样品。即使对于稀释样品，HES 也能在 LOQ 水平下保持高灵敏度。

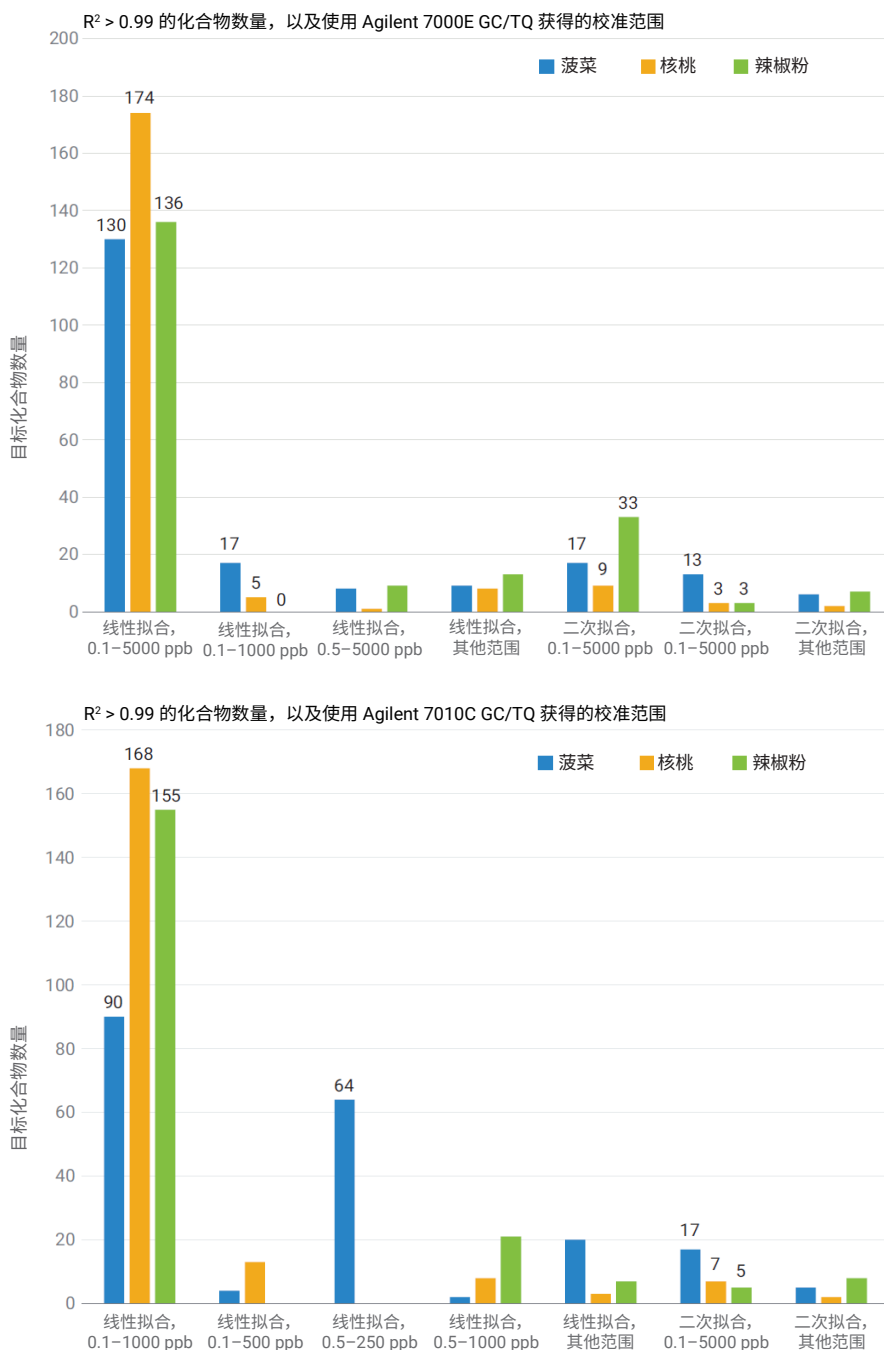


图 11. 使用 7000E 和 7010C GC/TQ 分析菠菜、核桃以及辣椒粉中 203 种农药的校准性能。该图显示了化合物的数量及其校准范围

结论

本应用简报介绍了样品前处理以及使用 Agilent 8890/7000E 和 8890/7010C 三重四极杆 GC/MS 系统分析复杂食品基质（包括菠菜、核桃和辣椒粉）中的 203 种农药时的五种推荐做法。这些做法包括：

- 在传统的 Agilent QuEChERS 萃取后，使用改进的新型 Agilent Captiva EMR 通过式净化来简化和改进样品前处理
- 在全扫描数据采集模式下评估离子源内的基质负载
- 柱中反吹
- 带锁定环的手拧式色谱柱螺帽和 CFT 镀金可塑金属密封垫圈可实现无泄漏 GC/三重四极杆系统
- 使用带有 2 mm 浅凹坑衬管（无玻璃毛）的程序升温多模式进样口

所得方法在高达四个数量级的宽动态范围内实现了出色的校准性能。对于大多数化合物，7000E 和 7010C 的校准范围分别达到 0.1–5000 ppb 和 0.1–1000 ppb。7010C 具有出色的灵敏度，在低浓度下可获得高信噪比。7000E 和 7010C 兼具宽动态范围和高灵敏度，是在 MRL 水平下分析各种产品中农药的理想工具，包括那些复杂的高色素和油性基质产品。

参考文献

1. Setting Tolerances for Pesticide Residues in Foods, US EPA <https://www.epa.gov/pesticide-tolerances/setting-tolerances-pesticide-residues-foods>. 2022 年 4 月 28 日访问
2. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity), US EPA. December 12, 2012. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/tolerances-commodity.pdf> Accessed on April 28th, 2022
3. Andrianova, A.; Quimby, B.; 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
4. Andrianova, A.; Quimby, B. 半挥发性有机化合物的全扫描定量分析：评估 Agilent 7000D GC/TQ 在全扫描数据采集模式下的 SVOCs 分析性能，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-3859ZHCN, 2021
5. Fitz, B. 在 Agilent 8890 气相色谱系统上使用 PSD 进行反吹，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5994-0550ZHCN, 2018
6. 手拧式色谱柱螺帽安装 — 进样口和检测器，<https://www.agilent.com/en/video/stcn-inlet-detector> 2022 年 5 月 2 日访问
7. 手拧式色谱柱螺帽安装 — 质谱接口，<https://www.agilent.com/en/video/stcn-mass-spec> 2022 年 5 月 2 日访问
8. 40 CFR § 180.291 - Pentachloronitrobenzene; Tolerance for Residues. <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.291> 2022 年 5 月 2 日访问

附录 1

本工作中分析的化合物以及观察到的保留时间。

名称	保留时间 (min)	名称	保留时间 (min)	名称	保留时间 (min)
二丙烯草胺	4.893	啉霉胺	8.282	DCPA (敌草索, 二甲基敌草索)	10.062
2,6-二氯苯甲腈	5.244	二嗪农	8.291	除螨酯	10.201
联苯	5.423	氟消草	8.326	草乃敌	10.288
E-速灭磷	5.597	乙拌磷	8.427	溴硫磷	10.297
3,4-二氯苯胺	5.708	七氟菊酯	8.431	乙基噻啉磷	10.304
克草猛	5.803	特草定	8.432	异丙乐灵	10.358
土菌灵	5.833	δ-BHC	8.504	啉菌环胺	10.407
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	5.966	氯唑磷	8.527	MGK-264	10.443
N-(2,4-二甲苯基)甲酰胺	5.973	野麦畏	8.569	异艾氏剂	10.455
虫螨畏	6.055	百菌清	8.584	吡啉草胺	10.532
地茂散	6.136	硫丹乙酯	8.857	二甲戊乐灵	10.535
2-苯基苯酚	6.246	五氯苯胺	8.913	戊菌唑	10.562
五氯苯	6.343	敌稗	8.942	乙菌利	10.584
毒草胺	6.888	二甲草胺	8.996	外环氧七氯	10.621
四氯硝基苯	6.889	乙草胺	9.093	对甲抑菌灵	10.646
二苯胺	6.959	乙烯菌核利	9.115	丙烯菊酯	10.648
环草敌	7.043	四氯苯菊酯	9.129	氟虫腈	10.662
2,3,5,6-四氯苯胺	7.059	甲基对硫磷	9.145	毒虫畏	10.676
氯苯胺灵	7.102	甲基毒死蜱	9.146	甲基溴苯烯磷	10.683
乙丁烯氟灵	7.139	甲基立枯磷	9.233	克菌丹	10.732
氟乐灵	7.245	甲草胺	9.263	三唑醇	10.746
乙丁氟灵	7.279	异丙草胺	9.333	啉硫磷	10.747
治螟磷	7.376	七氯	9.336	氟菌唑	10.77
燕麦敌 I	7.481	甲霜灵	9.337	灭菌丹	10.847
甲拌磷	7.498	皮蝇磷	9.396	腐霉利	10.858
α-BHC (六氯苯)	7.636	氨基乐灵	9.556	氯杀螨	10.918
六氯苯	7.768	杀螟硫磷	9.596	乙基溴硫磷	11.041
氯硝胺	7.798	甲基噻啉磷	9.598	反式氯丹	11.043
五氯苯甲醚	7.823	利谷隆	9.668	o,p'-DDE	11.09
莠去津	7.885	马拉硫磷	9.743	多效唑	11.106
异恶草松	7.982	甲基五氯苯基硫醚	9.758	杀虫畏	11.169
β-BHC	8.025	抑菌灵	9.764	硫丹 I (α-异构体)	11.273
环丙氟灵	8.117	异丙甲草胺	9.902	顺式氯丹	11.305
特丁津	8.119	葱醌	9.916	粉唑醇	11.322
γ-BHC (林丹, γ-HCH)	8.146	倍硫磷	9.928	苯线磷	11.355
特丁磷	8.159	艾氏剂	9.942	杀螨酯	11.382
戊炔草胺	8.175	毒死蜱	9.964	反式九氯	11.392
五氯硝基苯	8.219	对硫磷	9.98	溴苯烯磷	11.4
地虫磷	8.251	三唑酮	10.011	氟酰胺	11.402
五氯苯甲腈	8.259	4,4'-二氯二苯甲酮	10.033	碘硫磷	11.479

名称	保留时间 (min)	名称	保留时间 (min)	名称	保留时间 (min)
丙硫磷	11.514	三硫磷	12.849	苯醚菊酯 I	14.334
咯菌腈	11.556	唑草酮	12.851	四氯杀螨砜	14.445
丙溴磷	11.56	甲氧滴滴涕	12.865	伏杀磷	14.61
丙草胺	11.592	敌瘟磷	12.949	谷硫磷	14.64
p,p'-DDE	11.637	氟草敏	12.964	吡丙醚	14.662
三环唑	11.645	环草定	12.976	溴苯磷	14.666
恶草酮	11.659	硫丹硫酸酯	13.04	λ-氯氟氰菊酯	14.731
狄氏剂	11.73	p,p'-DDT	13.054	灭蚊灵	14.898
乙氧氟草醚	11.737	环嗪酮	13.23	氟丙菊酯	15.076
腈菌唑	11.747	o,p'-甲氧滴滴涕	13.241	氯苯啶啉醇	15.121
o,p'-DDD	11.799	戊唑醇	13.294	吡菌磷	15.168
氟硅唑	11.8	克螨特	13.352	乙基谷硫磷	15.252
乙啶酚磺酸酯	11.831	增效醚	13.404	吡唑硫磷	15.303
精吡氟禾草灵	12.007	苜味菊酯	13.44	(1R)-顺式氯菊酯	15.656
除草醚	12.023	敌菌丹	13.466	(1R)-反式氯菊酯	15.772
乙滴滴	12.063	磺乐灵	13.563	哒螨灵	15.807
溴虫腈	12.064	异菌脲	13.726	氟啶唑	15.895
异狄氏剂	12.127	胺菊酯 I	13.836	蝇毒磷	15.902
克氯苯	12.194	哒嗪硫磷	13.838	咪鲜胺	15.958
硫丹 II (β-异构体)	12.291	异狄氏剂酮	13.898	氟氯菊酯 I	16.207
p,p'-DDD	12.383	亚胺硫磷	13.931	氯菊酯 I	16.421
乙硫磷	12.453	溴螨酯	13.952	氟氯戊菊酯 I	16.75
o,p'-DDT	12.457	EPN	13.955	醚菊酯	16.829
虫螨磷	12.503	联苯菊酯	13.956	氟啶草酮	17.034
顺式九氯	12.508	p,p'-甲氧滴滴涕	14.062	氰戊菊酯 I	17.459
异狄氏剂醛	12.618	甲氰菊酯	14.077	τ-氟胺菊酯 I	17.646
硫丙磷	12.669	吡螨胺	14.142	溴菊酯	18.177
三唑磷	12.674				

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

DE10556921

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, 2022
2022 年 9 月 13 日, 中国出版
5994-4965ZHCN

