

追求卓越：使用 GC/MS/MS 定量分析 红茶中的 200 多种农药，实现稳定的 性能并大幅延长正常运行时间



作者

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

摘要

本应用简报介绍了使用配备第二代高效离子源 2.0 (HES 2.0) 的 **Agilent 7010D 三重四极杆质谱仪** (GC/TQ) 对红茶提取物中的 246 种农药进行灵敏且稳定的定量分析所得到的结果，该方法解决了复杂基质中残留农药分析所面临的挑战。通过优化样品前处理并使用包括离子源技术和柱中反吹在内的先进的 GC/MS 硬件，实现了出色的校准性能和低 ppb 级的灵敏度。该方法在农药加标浓度为 2 ppb 的红茶提取物的 800 次连续进样中表现出优异的可靠性和稳定性，获得了高精密度和低 RSDs，可确保延长仪器正常运行时间并大幅提高通量。所评估的化合物中，超过三分之一的化合物表现出低至 0.01 ppb 的定量限 (LOQs)，校准范围涵盖五个数量级，同时满足 SANTE 11312/2021 指南要求。

本应用简报重点介绍了早期维护反馈和仪器运行状况面板等智能 GC/TQ 功能，这些功能可确保高通量分析结果的可信度。更新的数据采集平台改善了用户体验，包括全新的保留时间锁定功能。

前言

茶是全球最常见的非酒精饮料之一。与许多食品一样，茶树栽培高度依赖于使用农药来防治害虫，这导致大众对农药残留的担忧加剧^[1]。

评估茶叶中的农药含量对于评价其安全性至关重要，并且是包括欧盟委员会和美国国家环境保护局在内的许多监管机构的要求^[2,3]。茶叶中农药检测的完整工作流程包括通过 QuEChERS 进行样品萃取，然后净化提取液，随后用液相色谱和气相色谱与三重四极杆质谱联用法 (LC/TQ 和 GC/TQ) 进行检测^[4]。工作流程性能应当能够确保足够出色的方法灵敏度、校准范围、农药萃取回收率和精密度。灵敏度要求是基于最大残留限量 (MRLs) 设定的，MRLs 是指正确施用农药的情况下，食品或饲料中法规允许的最高农药残留量。宽动态范围内的校准能力允许监测商品中具有不同 MRLs 的各种化合物，它们的 MRLs 范围可从 10 ppb 至 100 ppm。当某种农药没有规定 MRL 时，通常默认限量 10 ppb。根据基质加标样品的回收率表征萃取和净化效率，并以重复分析的相对标准偏差 (RSD) 来表示精密度。

本应用简报为准确、可靠地分析红茶中 246 种挥发性和半挥发性农药提供了一种完整的 GC/TQ 工作流程解决方案。前沿技术与优化方法的组合使该工作流程实现了出色的分析性能，其中包括：

- 使用 QuEChERS 萃取进行样品前处理，然后使用 Agilent Captiva EMR-GPD 小柱的 EMR 混合模式进行净化
- Agilent 8890 气相色谱硬件和备件
- 采用新型 HES 2.0 电子电离 (EI) 技术
- 内置 GC/TQ MS 智能功能和新软件功能，用于方法设置、维护和系统运行状况评估

所介绍的工作流程能够定量测定红茶中的 246 种农药残留，34% 的目标物的 LOQs 低至 0.01 ppb，74% 的化合物的 LOQs 等于或低于 0.1 ppb，且 96% 的化合物的 LOQs 低于 2 ppb。基质匹配校准在宽动态范围内表现出出色的准确度，对于复杂的红茶提取物，涵盖从 0.01 ppb 至 1000 ppb 的 5 个数量级。在 17 天连续分析中，对加标浓度为 2 ppb 的红茶提取物进行了 800 次进样分析，结果表明该方法保持了出色的测量准确度和良好的精密度 (176 种化合物的 RSDs < 20%)，证明了方法的稳定性。新型 HES 2.0 离子源配备创新的偶极射频 (RF) 透镜，可偏转载气离子，从而提高系统稳定性并尽可能延长正常运行时间，同时保持出色的分析灵敏度。

实验部分

GC/TQ 分析

使用 8890 GC 和 7010D GC/TQ 系统 (图 1A) 并优化配置，以实现理想的灵敏度，保持宽校准范围，并提供更稳定的方法性能。GC 配置了 Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS) 和 150 个瓶位的样品盘。该系统使用多模式进样口 (MMI)，并在程序升温不分流进样模式 (也称为冷不分流) 下运行。对进样参数进行了优化，以尽可能提高灵敏度，同时降低交叉污染。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 Agilent 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。

在动态 MRM (dMRM) 模式下采集数据，在该模式下可以进行大组分多分析物检测，并能通过自动测定的高效的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 246 种农药，共 749 个 MRM 离子对，MRM 最大并发数为 64。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 4.0 (P&EP 4.0)**^[5] 中的保留时间，

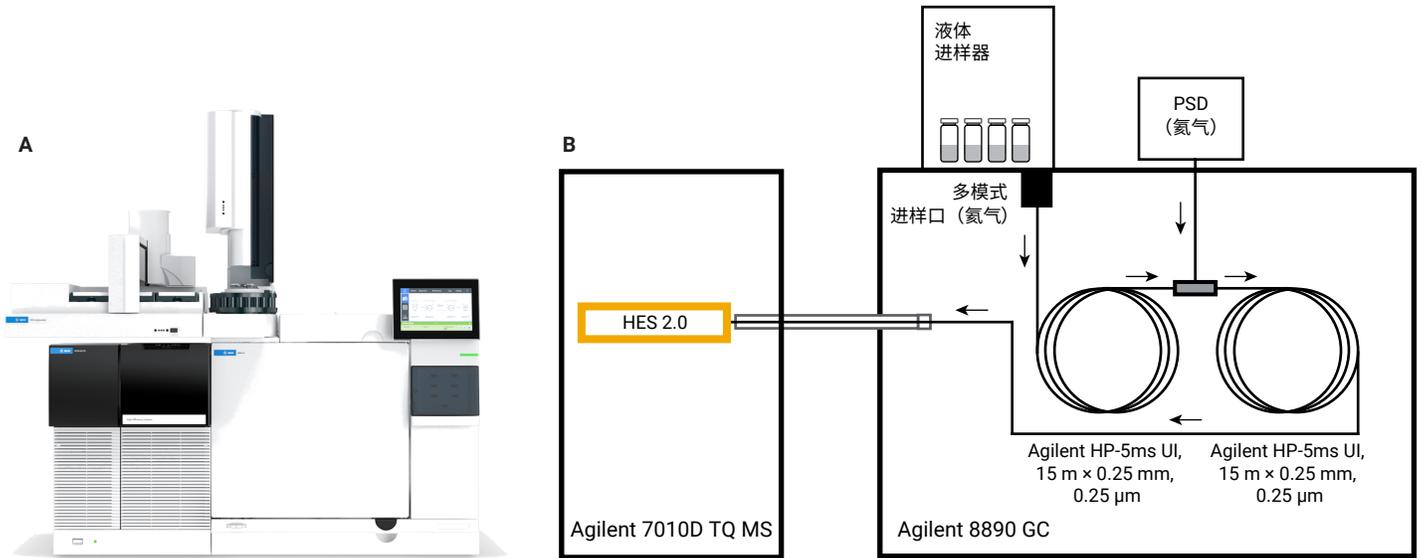


图 1. Agilent 8890 气相色谱系统与 Agilent 7010D GC/TQ 联用系统 (A) 以及系统配置 (B)

该数据库用于无缝创建 MS 方法。使用 P&EP 4.0 可以更快、更简便地设置靶向 dMRM 方法。在存在共洗脱基质组分的情况下，通过从 P&EP 4.0 数据库中每种化合物可用的多达九个离子对中选择理想的 MRM 离子对，实现了高方法选择性。

三种目标物不包含在 P&EP 4.0 数据库中（氟啶虫酰胺、环戊烯丙菊酯和噻草酮）。对于这些化合物，使用用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 开发 MRM 离子对，在“从全扫描开始”模式下操作。Optimizer 完全集成到用于 GC/MS 的 MassHunter 采集软件 13.0 中（图 2）。

采集方法为保留时间锁定法，与 P&EP 数据库中的保留时间一致，甲基毒死蜱洗脱时间为 9.143 min。集成在用于 GC/MS 的 MassHunter 采集软件 13.0 中的**保留时间锁定**功能具有更新的用户友好的直观界面（图 3）。它支持半自动或手动选择化合物，可以选择使用三个点或五个点进行保留时间锁定校准，并支持对校准曲线拟合结果进行直观的定量评估，同时提供工具以保持出色的保留时间精密度，即使是在色谱柱切割后也是如此。

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 QuEChERS 萃取后样品净化程序的效率。

在本研究中，使用 Agilent MassHunter Workstation 软件，包括用于 GC/MS 的 Agilent MassHunter 采集软件 13.0、MassHunter 定量分析软件 12.1 和 MassHunter 定性分析软件 12.0 软件包。

表 1. 用于农药分析的 Agilent 8890 气相色谱系统与 Agilent 7010D 气相色谱仪和质谱仪条件

参数	值
GC	Agilent 8890, 配备快速升温柱温箱、自动进样器和样品盘
进样口	MMI
模式	冷不分流
分流出口吹扫流量	60 mL/min, 3 min
隔垫吹扫流量	3 mL/min
隔垫吹扫模式	可切换
进样量	1.0 µL
进样类型	反式 2 层 (L2, L1)
L1 气隙	0.2 µL
L2 体积 (ISTD)	0.2 µL
L2 气隙	0.2 µL
载气节省	30 mL/min, 5 min 后开启
进样口温度	60 °C 保持 0.1 min; 然后以 600 °C/min 升至 280 °C, 保持 5 min; 然后以 600 °C/min 升至 325 °C
后运行进样口温度	310 °C
后运行总流量	25 mL/min
载气	氦气
进样口衬管	安捷伦超高惰性 2 mm 浅凹坑衬管 (部件号 5190-2297)
柱温箱	
柱温箱升温程序	60 °C 保持 1 min; 以 40 °C/min 升至 170 °C; 保持 0 min; 以 10 °C/min 升至 310 °C; 保持 2.25 min
总运行时间	20 min
后运行时间	1.5 min
平衡时间	0.5 min
色谱柱 1	
类型	Agilent HP-5ms UI, 15 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-431UI-KEY)
控制模式	恒流
流量	1.0 mL/min (然后锁定保留时间)
进样口连接	MMI
出口连接	PSD (PUU)
PSD 吹扫流量	5 mL/min
后运行流量 (反吹)	-7.873

参数	值
色谱柱 2	
类型	Agilent HP-5ms UI, 15 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 19091S-431UI-KEY)
控制模式	恒流
流量	1.2 mL/min (然后锁定保留时间)
进样口连接	PSD (PUU)
出口连接	MSD
后运行流量 (反吹)	8.202
MSD	
型号	Agilent 7010D
离子源	HES 2.0
真空泵	高性能涡轮泵
调谐文件	atunes.eihs2.jtune.xml
溶剂延迟	3.75 min
四极杆温度 (MS1 和 MS2)	150 °C
离子源温度	280 °C
模式	dMRM 或 Scan
He 淬灭气体	2.25 mL/min
N ₂ 碰撞气体	1.5 mL/min
MRM 统计结果	
MRM 总数 (dMRM 模式)	749
最短驻留时间	5.42 ms
最短循环时间	85.01 ms
最大 MRM 并发数	64
电子倍增器电压增益模式	10
扫描参数	
扫描类型	MS1 扫描
扫描范围	45-450 m/z
扫描时间 (ms)	220
步长	0.1 amu
阈值	0
电子倍增器电压增益模式	1

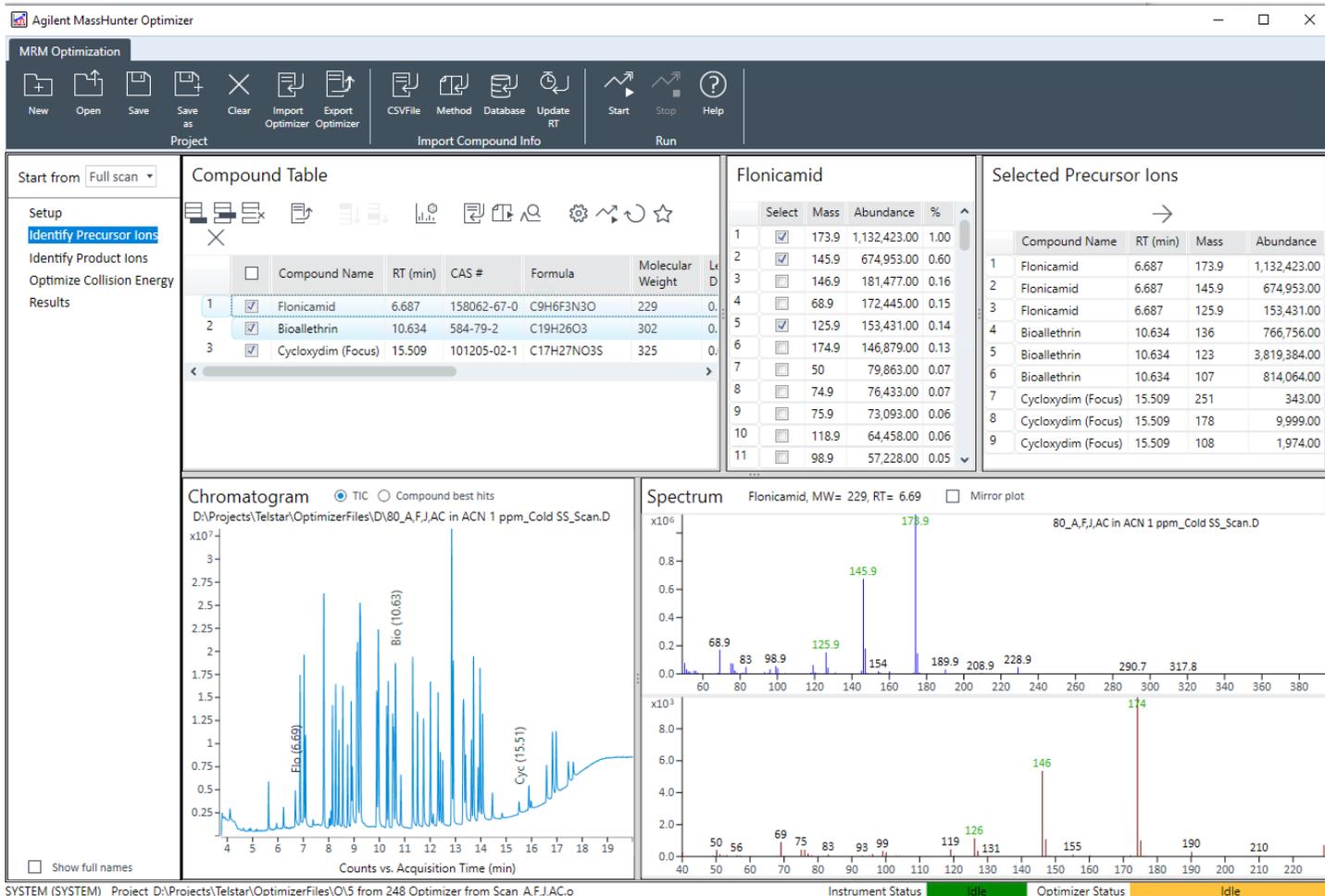


图 2. 用于 GC/TQ 的 Agilent MassHunter Optimizer 软件，用于 MRM 离子对的自动开发

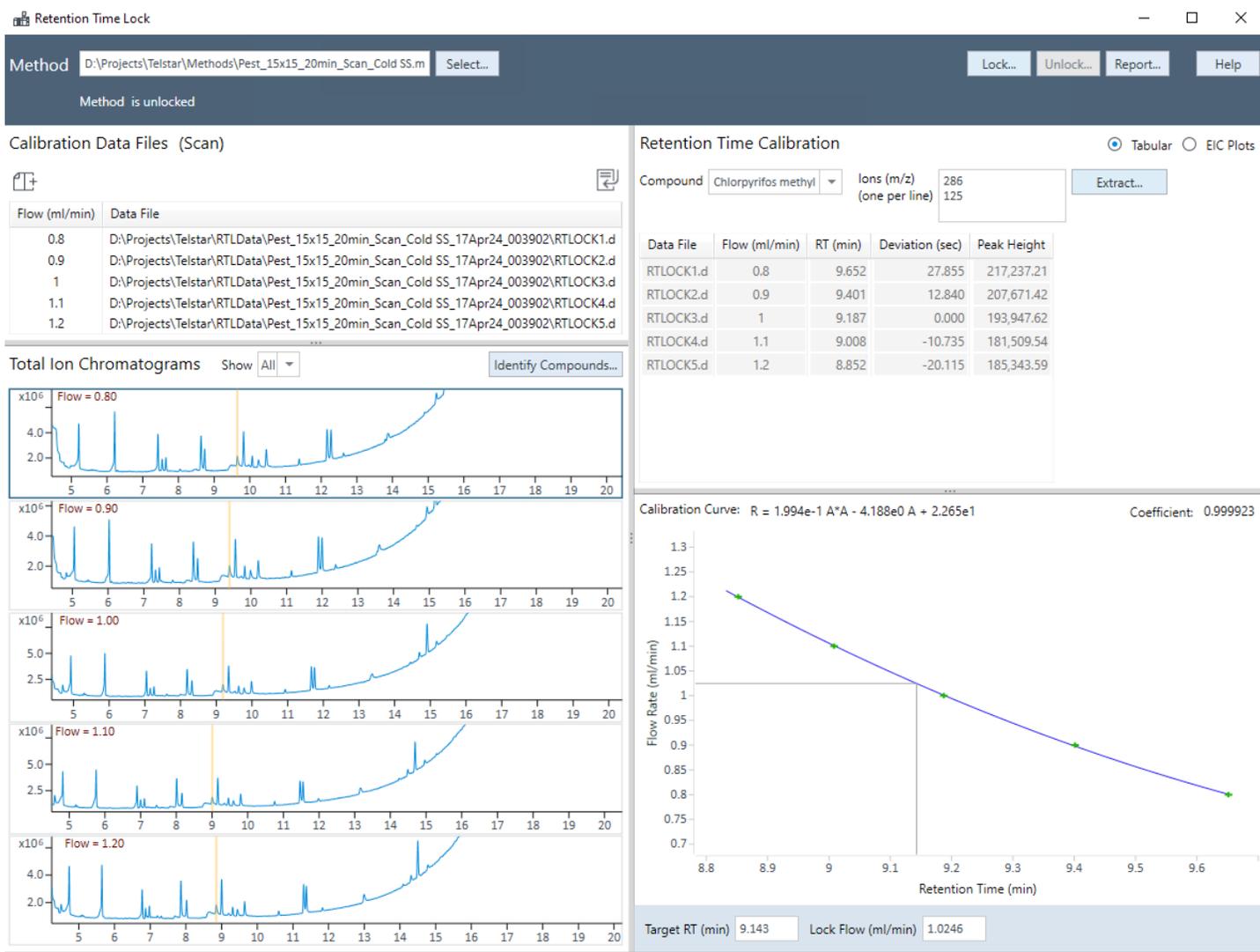


图 3. 用于 GC/MS 的 Agilent MassHunter 采集软件 13.0 中的全新安捷伦保留时间锁定软件

样品前处理

红茶粉购自当地商店。将红茶粉 (2 g) 用改进的 QuEChERS 萃取方法进行萃取，其中使用包含 2% 甲酸的乙腈 (ACN) 以及 EN 萃取盐。然后将茶粗提物与 2% 的酸性缓冲液混合。使用 6 mL Agilent Captiva EMR-GPD，通过 EMR 混合模式对样品混合物进行净化。在 GC/MS/MS 分析前，用无水 $MgSO_4$ 干燥样品洗脱液，以完全除去残留水分。样品前处理流程图见图 4，详细信息将在单独的应用简报中进行讨论。整个样品前处理流程的稀释倍数为 5。

农药标准品

使用安捷伦 GC 农药标准品 1 至 12 (部件号 PSM-100-A 至 PSM-100-L) 和安捷伦 GC/LC 农药标准品 1、2 和 3 (部件号 PSM-100-AA、PSM-100-AB、PSM-100-AC) 制备基质匹配校准标样。所用的 15 种标准品的组合得到 FDA、USDA 和全球其他监管机构通常监管的 246 种农药的组合。

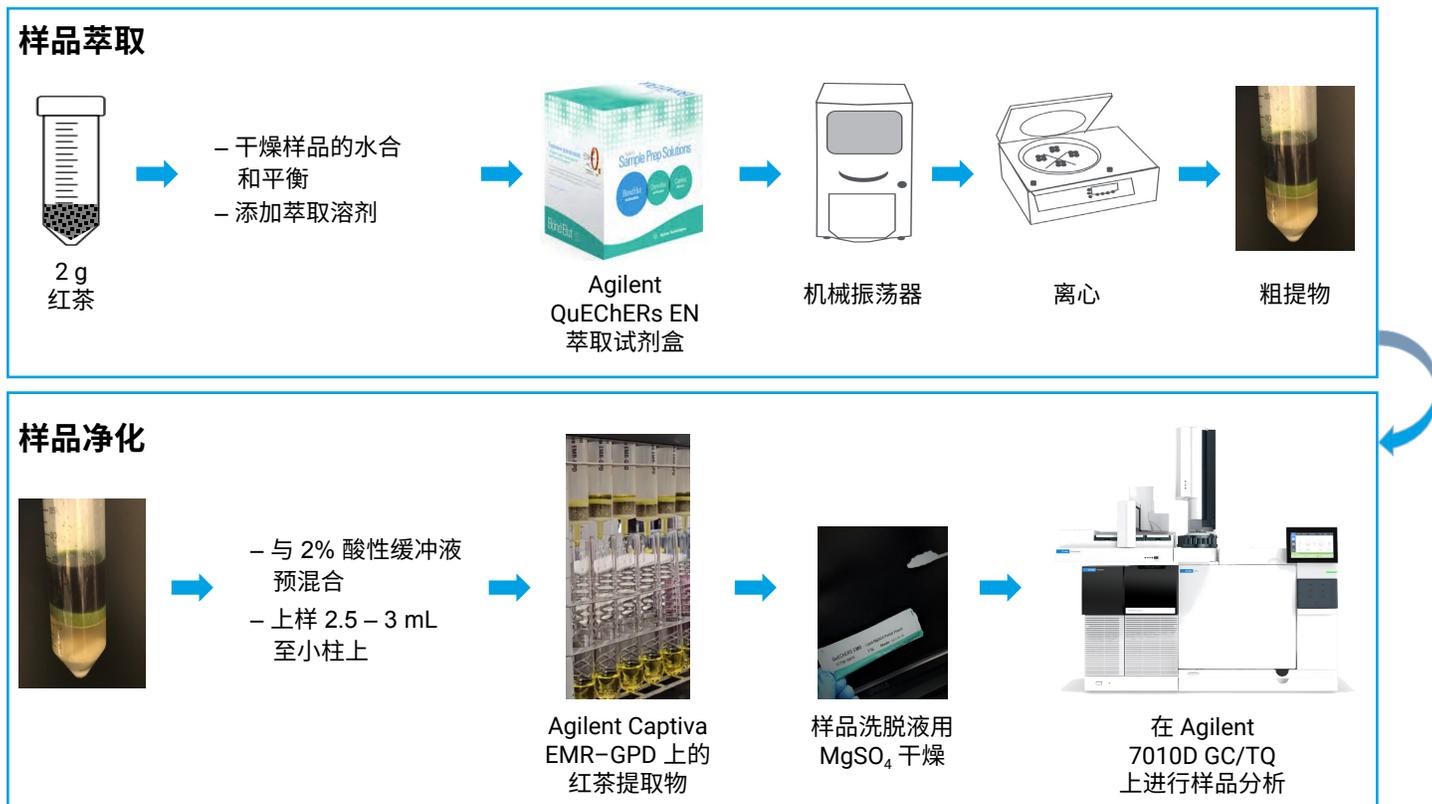


图 4. 用于红茶的 QuEChERS 样品前处理和净化方法

基质匹配校准

使用一系列基质匹配校准标样（范围从 0.01–1000 ppb，包括 0.01、0.05、0.1、0.5、1、2、5、10、50、100、200、500 和 1000 ppb）评价了校准性能。使用标准品对硫磷-d₁₀（Agilent QuEChERS 内标编号 6，部件号 PPS-610-1）作为目标农药定量分析的内标。利用 ALS 反向三明治进样模式吸取 0.2 μL 内标，使其与进样针当中的样品溶液混合后得到的最终浓度为 10 ppb。

使用线性校准曲线还是二次校准曲线取决于在哪种情况下，相对标准误差的值更低。加权因子 1/x 可在整个校准范围内保持准确度。使用包含校准标样浓度水平的标准曲线回算校准标样浓度，其偏差不能超过 ±20%。

以 ppb (w:v) 表示的浓度对应于进样样品中的农药浓度。样品前处理部分所述的 QuEChERS 样品前处理程序中的稀释倍数为 5。因此，在进样样品中测得的浓度为红茶样品中相应浓度的 1/5，以 μg/kg 表示。

在本研究中，不使用分析物保护剂。初步研究表明，在丰富且复杂的红茶基质中进行分析时，分析物保护剂对大部分化合物无增强响应的作用。值得注意的是，分析物保护剂通常会显著增强目标分析物的响应和稳定性，这在同行评审文献中进行了深入介绍^[6]。

回收率评估

通过开展回收率研究来评估样品前处理效率。以 10 ppb 和 50 ppb 两种不同浓度水平加标红茶基质代用品，每个浓度一式六份。对样品进行萃取和净化。假设回收率为 100%，由于稀释倍数为 5，因此预加标样品中的预期农药浓度为 2 ppb 和 10 ppb。用农药标准品对空白红茶提取物进行后加标，使最终浓度为 2 ppb 和 10 ppb。对预加标和后加标样品进行分析，并比较响应面积。回收率为预加标样品中农药峰面积与后加标样品中农药峰面积的比值。

结果与讨论

随着当代 GC/MS 技术的不断进步，对高样品通量、直观且用户友好的系统设置和配置以及简化的维护工作的期望也在不断提高。越来越严格的农药残留分析和食品安全法规推动了对更出色的分析性能的需求。

安捷伦应用简报 5994-4965ZHCN 中介绍了在农药残留分析中实现理想的 GC/TQ 性能的几种最佳实践^[7]。本研究为分析红茶中的 246 种农药提供了完整的工作流程，同时采取了之前介绍的最佳实践，并进行了进一步的方法和技术改进。创新的 HES 2.0 增强了 GC/TQ 的性能稳定性，复杂红茶提取物在 2 ppb 低浓度下连续 800 次进样所得到的准确结果证明了这一点。

本应用简报概述了能够实现出色的 GC/TQ 性能，同时在高通量环境中确保结果稳定可靠的技术和方法改进，并将其分为四类：样品前处理、GC 仪器和备件、MS 电子轰击电离技术进步以及仪器智能和软件功能。

有效的基质净化

样品前处理是实现成功的农药分析的关键组成部分。对通过 QuEChERS 萃取所制备的样品进行分析，特别是在分析未经充分净化的复杂的含色素样品（如红茶）时，会导致系统维护次数增加。样品未经充分净化而对系统部件造成的影响包括衬管更换、气相色谱柱切割以及进样口和 MS 离子源清洁，这会导致通量下降。此外，大量基质的存在会影响结果的准确度，这是农药分析中最经常遇到的问题。使用带 Carbon S 的 Captive EMR 小柱，在 EMR 混合模式下进行净化是一种简化的过程。结果表明，样品基质去除以及目标物的总体回收率和重现性均得到改善。如图 5 所示，与净化前的粗提物相比，净化后的红茶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。

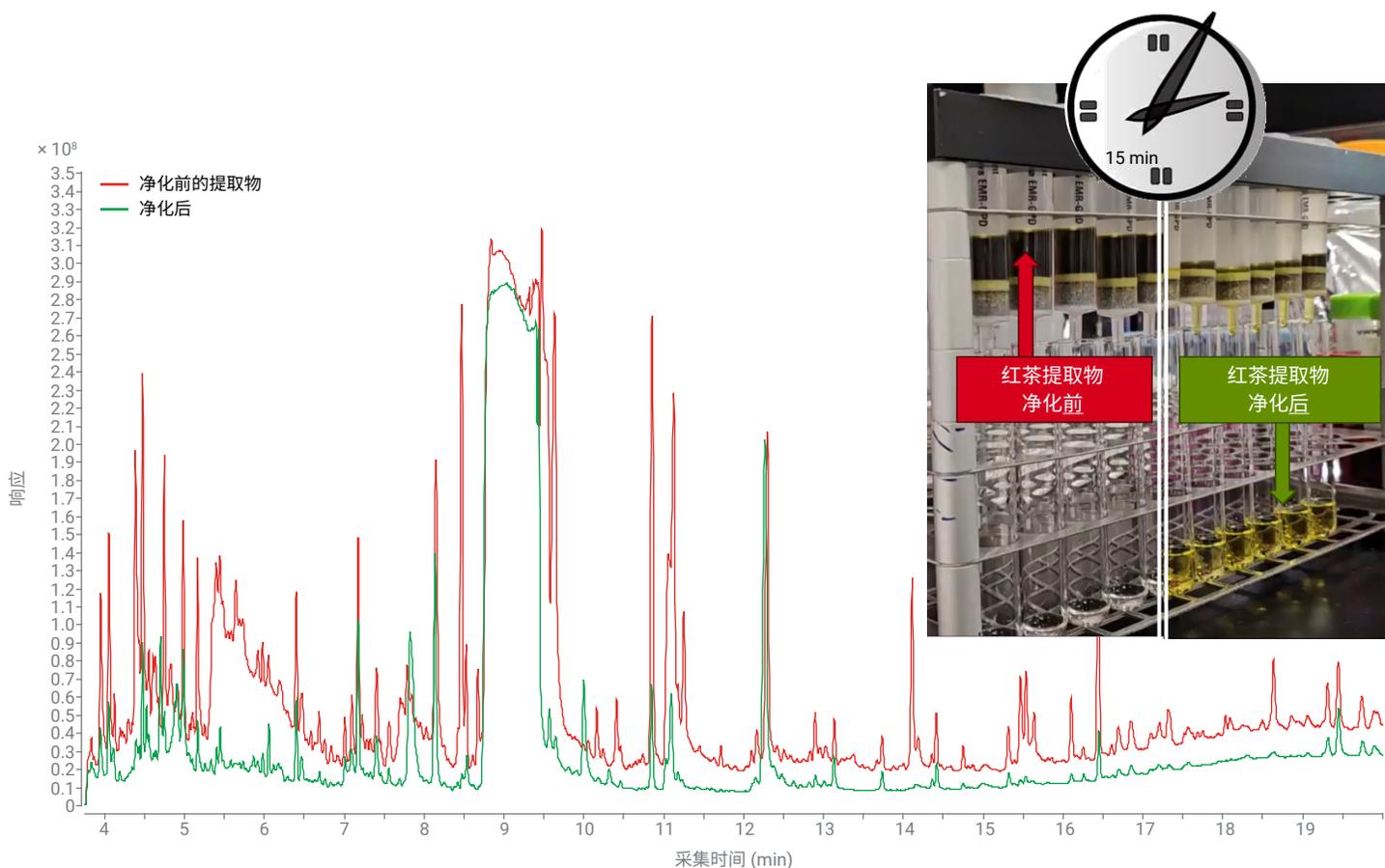


图 5. 红茶提取物的扫描 TIC。绿色曲线为使用 Agilent Captiva-EMR 净化的基质样品，红色曲线为未净化的基质样品

在全扫描数据采集模式下进行基质筛查（如图 5 所示）有助于评估离子源内的基质载量，如 5994-4965ZHCN 所述^[7]。为了保持出色性能，进入到每个离子源内的物质的量不超过离子源所能承受的限值。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，以评估 TIC 的响应强度，以便实现理想的 GC/TQ 性能。为了实现 HES 2.0 离子源的理想性能，建议将 EM 增益设置为 1 时，TIC 全扫描丰度响应低于 7×10^7 。如图 5 所示，红茶提取物是一种复杂的基质，包含丰富的基质组分。净化提取物是降低基质背景的关键，能够确保足够的源内负载，提高选择性和灵敏度，扩大动态范围，并降低系统维护频率，延长仪器的正常运行时间。

气相色谱仪器与备件

柱中反吹：Agilent 8890 气相色谱系统提供了简便易用的柱中反吹功能，可缩短分析时间并降低色谱柱维护频率，从而提高样品通量。

柱中反吹能够在更短的时间内使高沸点基质组分从色谱柱中流出，而不会使高沸点基质流入 MS 中。柱中反吹是在最后一种分析物流出色谱柱后使载气流反向，同时所有质谱数据全部被采集到的一种技术。在后运行模式下，柱温箱一直保持最终温度，与此同时，载气返向流过第一根色谱柱。高沸点化合物从柱头流出，然后被分流出口的捕集阱所捕获。载气的返向流动是由 PUU 实现的。在本研究中，PUU 是一个三通，连接两根相同的 15 m 长色谱柱。在分析过程中，来自 8890 PSD 的小

流量载气吹扫连接管路。在反吹过程中，来自 PSD 的补偿气流量大幅提高，将高沸点物质反向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 Agilent 8890 气相色谱系统中使用 PSD 进行反吹的更多详细信息，请参阅安捷伦应用简报 5994-0550ZHCN^[6]。

图 6 显示了反吹技术在缩短分析周期而不使红茶基质产生交叉污染方面的有效性。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。

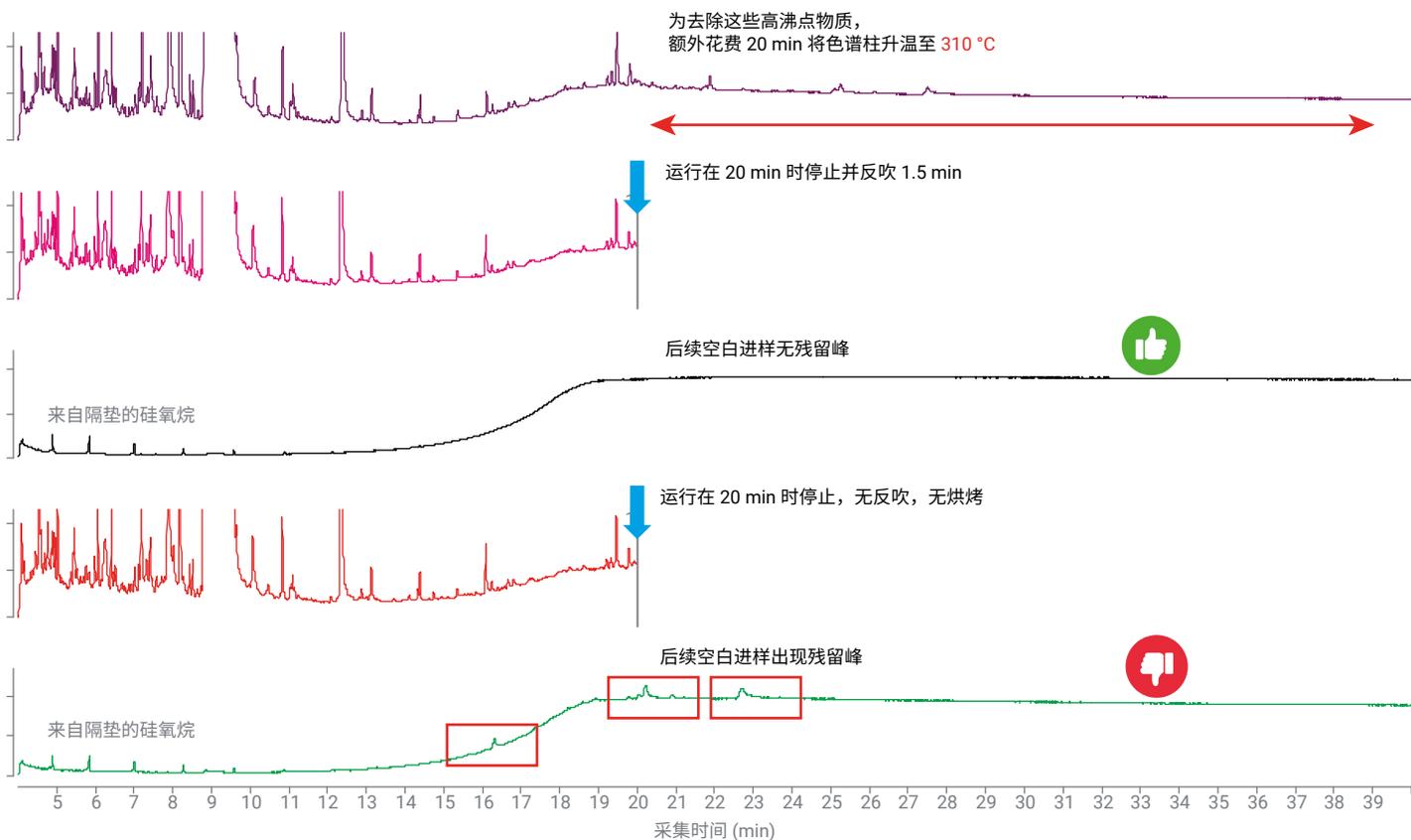


图 6. 红茶提取物的 TIC 扫描色谱图，然后在以下条件下分析仪器空白：色谱柱烘烤、采用反吹以及不采用反吹或烘烤

通过引入新工具来轻松连接微板流路控制技术 (CFT)，从而简化了反吹设置过程。这些工具包括镀金可塑金属密封垫圈（部件号 G2855-28501）以及用于将可塑金属密封垫圈安装到微板流路控制技术装置中的气相色谱柱安装预装配工具（部件号 G3440-80227），如图 7 所示。

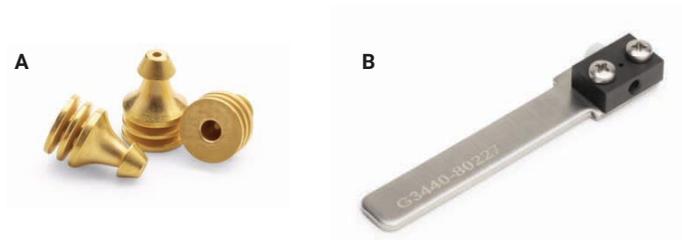


图 7. 可塑金属密封垫圈（部件号 G2855-28501）(A) 以及用于将可塑金属密封垫圈安装到微板流路控制技术装置中的气相色谱柱安装预装配工具（部件号 G3440-80227）(B)

此外，用于 GC/MS 的 MassHunter 采集软件 13.0 为反吹设置和审查提供了直观的指导。图 8 显示了用于 GC/MS 的 MassHunter 采集软件 13.0 中 GC 方法编辑器的反吹选项卡概览。

8890 GC Links
[Help & Information](#)
[Browser Interface](#)

- ▼ ALS
 - Back Injector
 - Tray / Other
- ▼ Inlets
 - SSL - Front
 - MMI - Back
- Columns
- Oven
- Detectors
- Aux Heaters
- Events
- Signals
- ▼ GC Performance
 - Blank Evaluation
 - Detector Evaluation
- ▼ Configuration
 - Miscellaneous
 - Columns
 - Modules
 - ALS
- ▼ Backflush
 - Summary**
 - Post Run - Back
 - Readiness
 - GC Calculators

Back Inlet Flowpath

Backflush Techniques

Post-Column Backflush

Post-Column Details

Backflush Start Time:	20.00 min
Postrun Duration:	1.50 min
Oven Temperature:	310 °C
Restrictor Temperature:	310 °C
Void Volumes Backflushed:	10.0

Inlet Pressure
2 psi

Column Flow
-9.690 mL/min

Aux Pressure
67.779 psi

Column Flow
10.104 mL/min

Detector Pressure
MSD

图 8. 用于 GC/MS 的 Agilent MassHunter 采集软件 13.0 中的反吹参数汇总

GC 进样优化：样品在 GC 进样口处有效挥发是 GC/MS 分析成功的关键。各种进样技术旨在确保热不稳定化合物和活性化合物不发生改变。在本研究中，对冷不分流和溶剂放空进样模式进行了评估。

如图 9 中左侧所示，使用溶剂放空模式分析红茶提取物导致后续分析出现非常严重的咖啡因残留。为了降低咖啡因残留，使用冷不分流进样模式（图 9，右侧）。将不分流吹扫时间增加至 3 min 可提高方法灵敏度，同时不会影响目标物的色谱峰形。

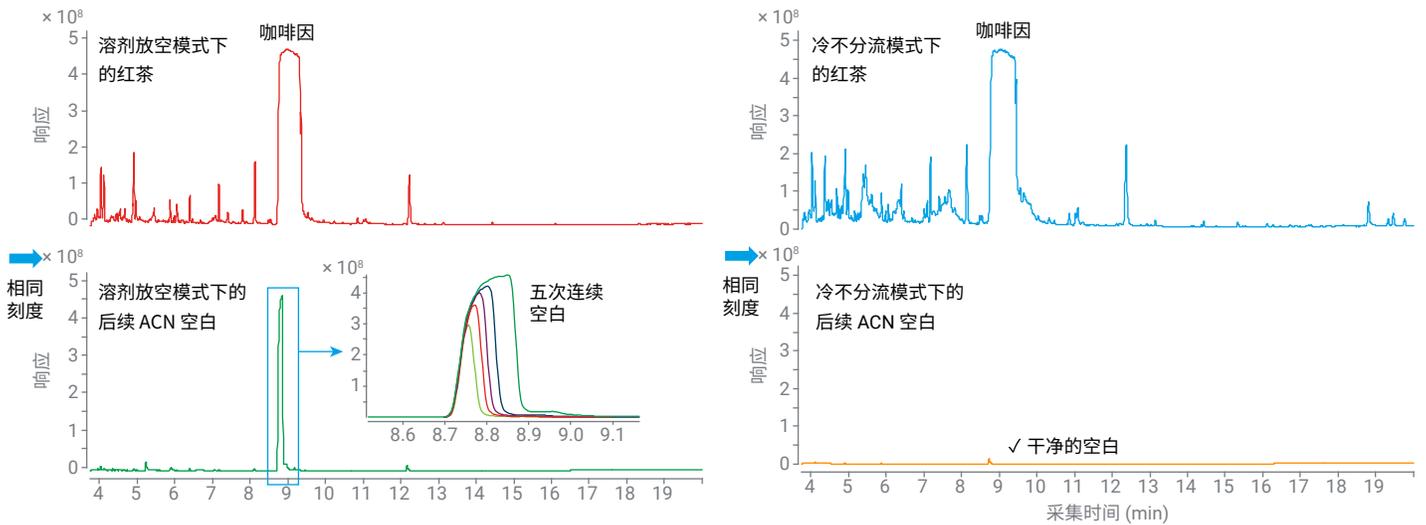


图 9. 用于分析红茶的进样优化：与溶剂放空模式（左侧）相比，冷不分流（右侧）降低了咖啡因残留

HES 2.0: 电子电离源 (EI) 技术

7010D 配备新型 HES 2.0 电子电离源, 在分析农药时可实现出色的超痕量检测灵敏度。新型 HES 2.0 离子源配备创新的偶极射频透镜, 可偏转载气离子, 从而提高系统稳定性, 同时实现出色的分析灵敏度。

图 10 显示了红茶提取物中 0.01 ppb 的选定农药的 MRM 色谱图。叠加色谱图显示了七次重复进样的重复性, 并使用响应 RSD% 作为衡量精密度的指标。附录 1 显示了所分析的全部农药的 LOQs。34% 的目标物 LOQs 低至 0.01 ppb, 74% 的化合物 LOQs 等于或低于 0.1 ppb, 96% 的目标物 LOQs 低于 2 ppb。化合物数量百分比及其相应的 LOQs 如图 11 所示。

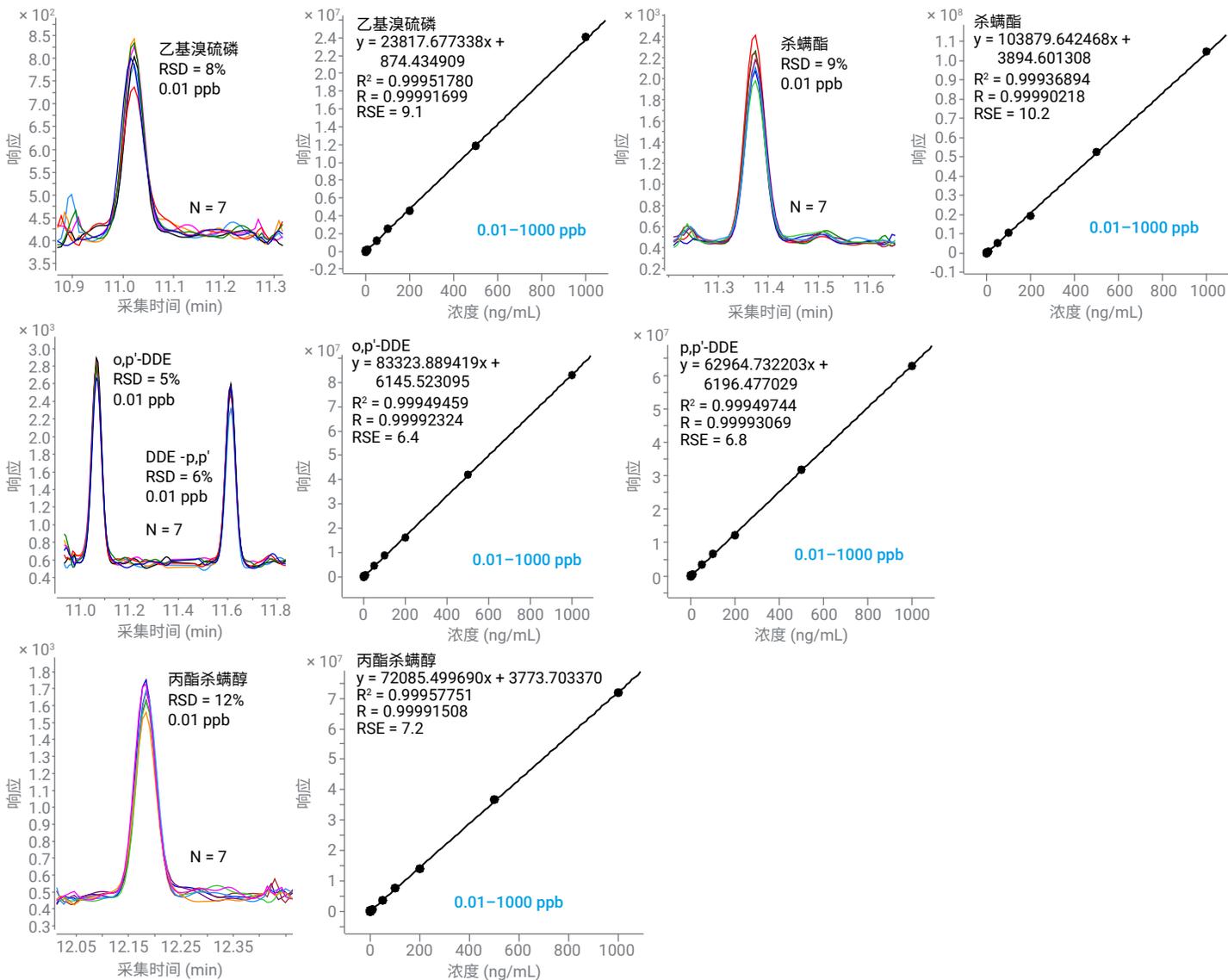


图 10. 红茶提取物中浓度为 LOQ (0.01 ppb) 的选定农药重复进样 7 次所得到的 MRM 色谱图及其校准曲线

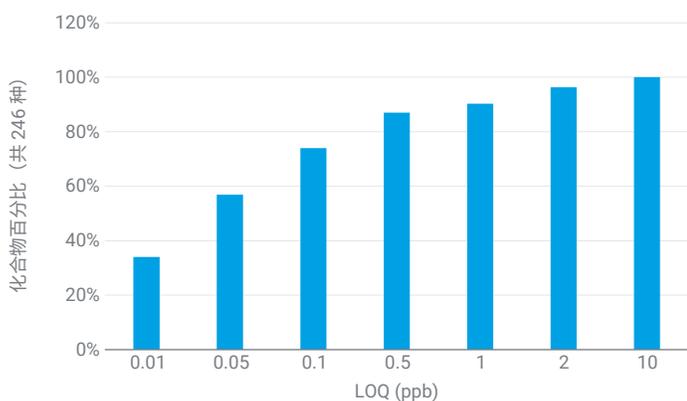


图 11. 红茶提取物中相应 LOQ 水平 (以 ppb 为单位) 的化合物百分比

图 10 还显示了红茶提取物的基质匹配校准性能, 其在 0.01–1000 ppb 的 5 个数量级范围内保持了出色的线性。检查所有校准曲线, 并在必要时舍弃个别校准点, 以满足 SANTE 11312/2021 指南要求^[2]。附录表 1 提供了有关所有化合物的校准范围和校准拟合质量的信息。所有目标物的相关系数 (R^2) 均高于 0.99。利用 RSE 作为证明校准曲线质量的附加标准。RSE 为校准曲线的评估提供了一种改进的标准, 因为它对所有曲线拟合类型的评估都是一致的^[9]。在本研究中, 所有化合物的校准曲线的 RSE 值均低于 20。

对于使用二次校准拟合的化合物, 可通过缩小校准范围以使用线性校准曲线拟合。例如, 乙氧氟草醚可在 0.01–1000 ppb 的 5 个数量级范围内使用二次校准拟合, 所得 $R^2 = 0.9995$ 且 $RSE = 14$ 。或者, 也可以在 0.01–500 ppb 的校准范围内应用线性校准拟合, 所得 $R^2 = 0.9960$ 且 $RSE = 26$ 。选择校准曲线拟合时, 主要以更低的 RSE 值为指导。

部分农药对分析提出了特别的挑战。如 EURL 分析观察报告^[10] 中所述, 由于克菌丹和灭菌丹不适用于 LC/TQ 分析, 并且在溶液中以及气相色谱进样口处均容易降解, 因此是非常具有分析挑战性的农药。图 12 表明, 在分别低至 2 ppb 和 0.5 ppb 的 LOQs 下, 可以非常准确地定量测定克菌丹和灭菌丹。新鲜稀释的标准品、酸化的样品提取物以及使用冷不分流进样的优化的进样条件是分析克菌丹和灭菌丹时获得出色的回收率和精密度的关键。溴氰菊酯是一种合成的拟除虫菊酯, 在色谱运行结束时流出, 并且也难以进行 GC/MS 分析^[11]。如图 12 所示, 使用所开发的方法能够可靠地定量分析低至 0.5 ppb 的溴氰菊酯。图 12 中显示的其他化合物包括有机氯农药、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂, 以及两种广泛使用的多用途拟除虫菊酯 (氯氰菊酯和氟氯氰菊酯), 它们在宽动态范围内以良好的精密度和出色的线性得到定量。

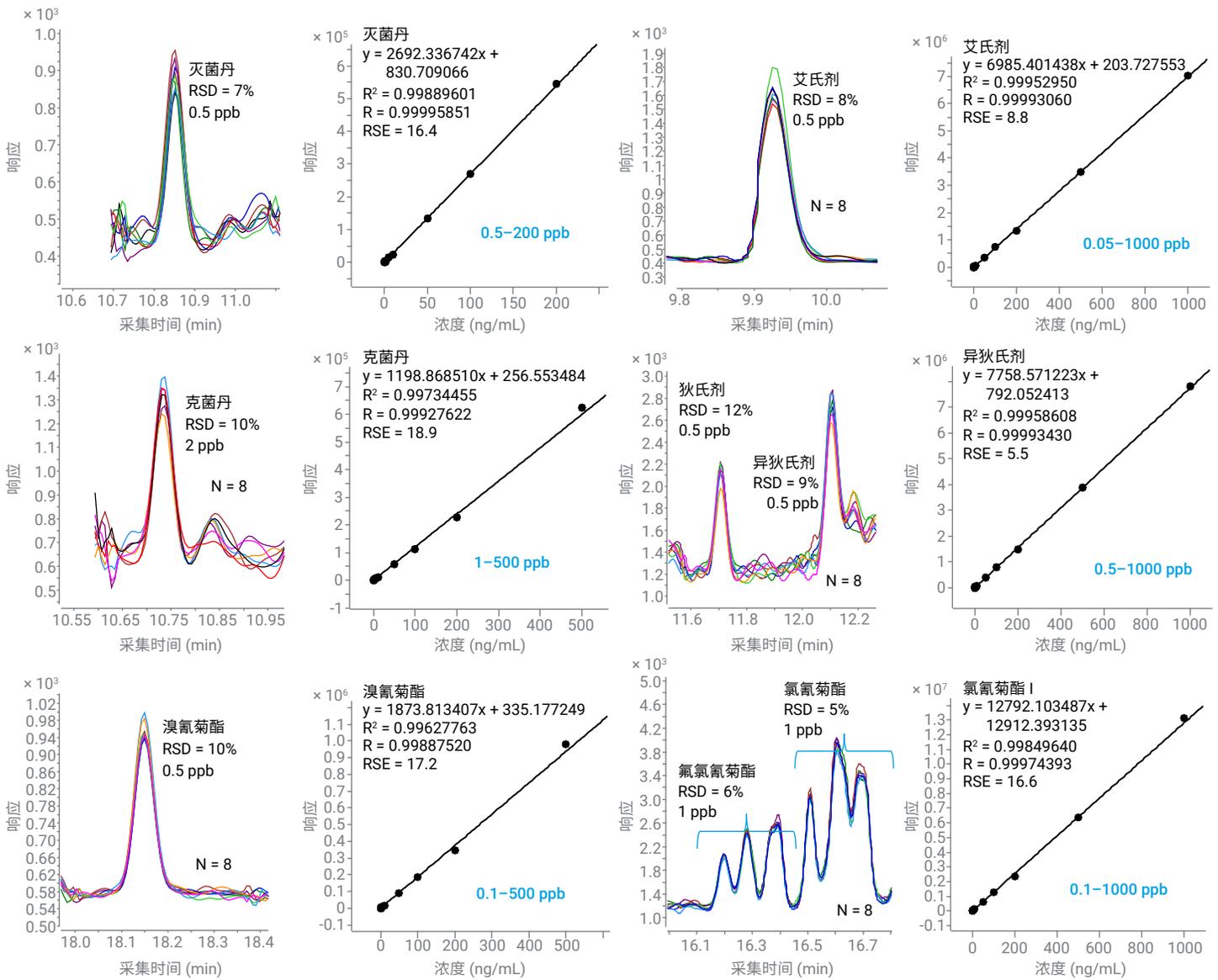


图 12. 选定的挑战性农药重复进样 8 次所得到的 MRM 色谱图。其中包括 LOQ 浓度水平的色谱图及校准曲线

回收率和精密度

为验证完整的工作流程解决方案并确保增强的基质净化对农药回收率没有不利影响，我们进行了一项旨在评估回收率和精密度的研究。选择两种干红茶浓度（10 ng/g 和 50 ng/g）进行研究，由于稀释倍数为 5，因此最终提取物中的浓度分别为 2 ppb 和 10 ppb。图 13 显示了红茶中 10 ng/g 和 50 ng/g 目标物的结果，证明大多数农药均获得了可接受的回收率，即使是常见的棘手农药（如具有平面结构和不稳定的农药）也是如此。

可靠地延长使用寿命并大幅提高通量

通过分析农药加标浓度为 2 ppb 的复杂红茶提取物，证明了分析的稳定性。对 800 次连续进样中分析物响应的峰面积进行了监测。通过内标 (ISTD) 对分析物响应进行归一化处理，在 400 小时连续运行的 800 次进样中响应始终保持一致，176 种化合物的 RSDs < 20%。图 14 显示了 60 种化合物相对于 ISTD 进行归一化后的平均响应结果。

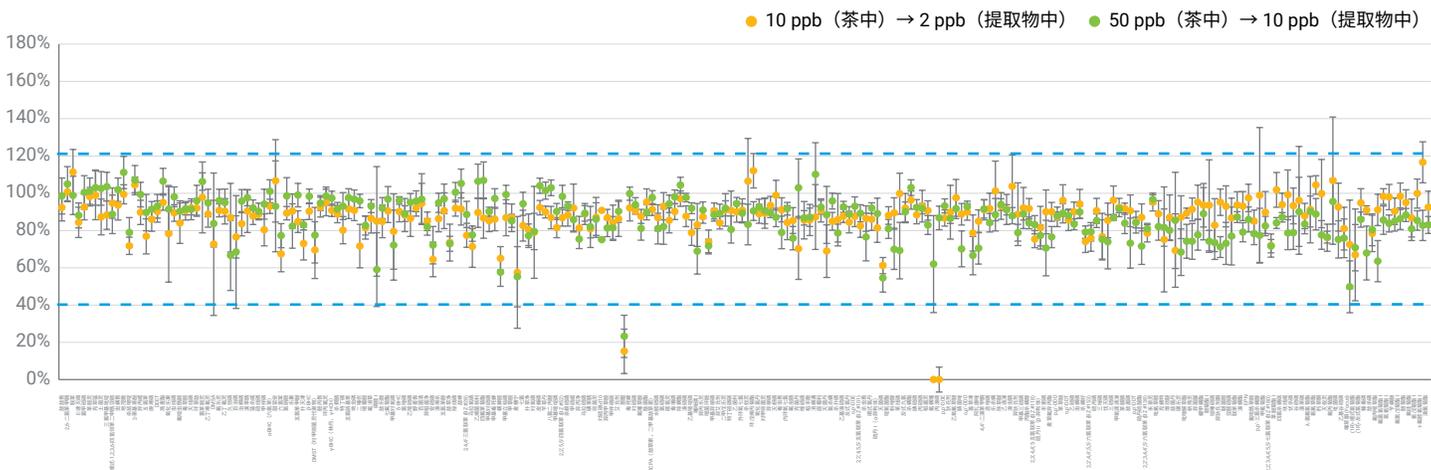


图 13. 红茶中浓度为 10 ppb 和 50 ppb 的所有 244 种农药的回收率

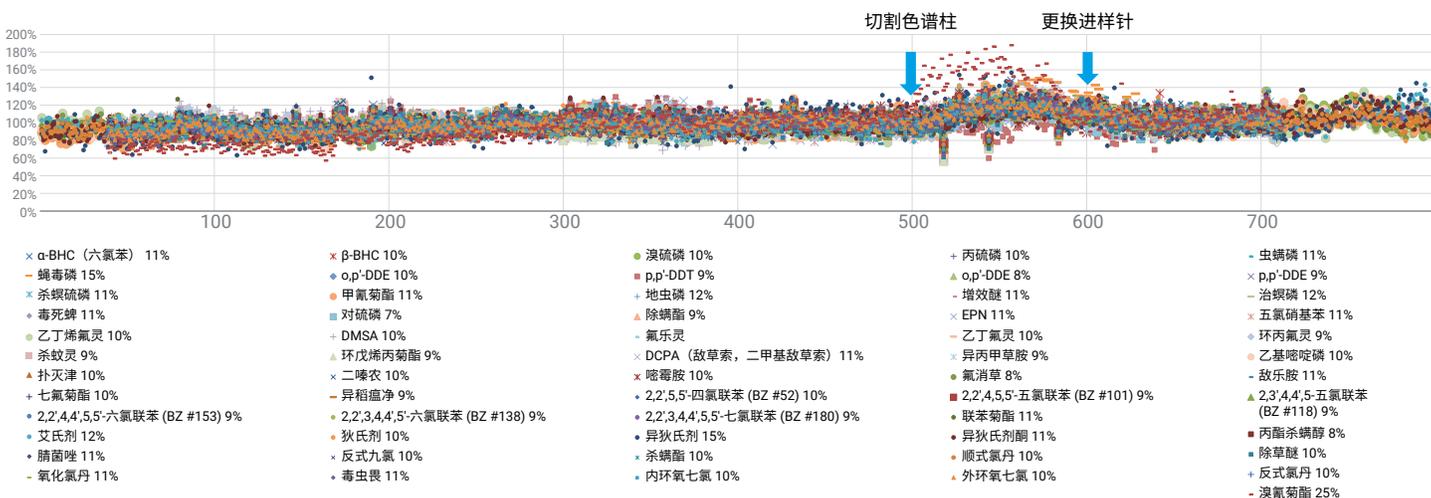


图 14. 使用 Agilent 8890 气相色谱系统和 7010D GC/TQ 系统，对农药加标浓度为 2 ppb 的红茶提取物连续进样 800 次，根据 ISTD 和平均响应进行归一化后的农药峰面积稳定性

该图显示，在持续 17 天的整个连续分析研究期间，分析物响应保持稳定，结果在 80%–120% 范围内。每种目标物响应的 RSDs 如图 14 中的图例所示，其中大多数低于 12%。在整个使用寿命研究过程中，基于峰面积的绝对响应同样保持一致。例如，早洗脱的 β -BHC、中间洗脱的除螨酯和晚洗脱的蝇毒磷在 800 次进样中峰面积 RSDs 分别为 9%、10% 和 16%。

在稳定性测试期间执行的维护程序是每 100 次进样后更换隔垫和衬管。借助柱中反吹配置并使用程序升温 MMI 进样口，进样口衬管和隔垫更换可以在 4 min 内完成，提高了工作流程的效率。

进样 500 次后，将气相色谱柱头切去 2 英寸。在分析复杂的红茶提取物时，使用反吹能够显著增加进样次数，降低色谱柱头的维护频率。与气相色谱进样口维护类似，色谱柱切割能够在更短的时间内 (5–10 min) 高效完成，并且由于采用柱中配置与程序升温 MMI，无需冷却和放空 MS。

如图 14 所示，在使用寿命研究总共 1000 次进样中，进样 600 次后更换自动进样器进样针。决定更换进样针是由于目标物和 ISTD 响应的变化较大，导致测量精密度下降。按照 7693A ALS 用户手册的指导进行进样针更换^[12]。更换进样针后，测量精密度得以恢复。因此，如图 14 所示，500 次与 600 次进样之间的响应变化较大。这种现象对于溴氰菊酯尤其明显，这可能导致难以在低浓度下获得良好的精密度。清洗进样针头支座是在分析具有挑战性的样品时需要考虑的额外的自动进样器维护程序，以尽可能减小交叉污染并确保精密度。

值得注意的是，在整个研究期间无需进行 GC 进样口或 MS 离子源清洁，而整个研究包括 1000 次进样（包括校准评估以及精密度和回收率研究）。

本研究中所示的优异的方法稳定性得益于：

- 遵循本应用简报和另一份应用简报^[7]中所述的成功实现农药分析的关键实践
- 有效的样品前处理和净化
- 使用 8890 和 7010D GC/TQ 系统中先进的 GC 和 MS 技术

GC/TQ 智能和新软件功能

通过使用用于 GC/MS 的 MassHunter 采集软件 13.0 中的早期维护反馈功能，在使用寿命研究期间持续监测 GC/TQ 系统的运行和状态。图 15A 显示了 MS 运行状况的屏幕截图，包括最后一次调谐时的电子倍增器 (EM) 电压、灯丝的使用时间、泵维护计划以及距上一次离子源清洁的时间。通过该面板可以日常追踪基本维护程序，并提醒用户按时执行维护。除面板视图以外，7010D GC/TQ 系统中内置的智能功能还可以绘制调谐相关参数随时间的变化，以追踪 EI 离子源的运行状况和性能。EM 电压图如图 15B 所示。日常调谐检查程序可通过关键词内置到序列列表中，有助于指导何时需要更新 EM 增益曲线。此程序可以调整 EM 电压以保持稳定的响应，同时不改变调谐参数和离子比，保持 MS 调谐和方法校准的有效性。

A

Instrument Control

Run Status: Idle

Instrument Status: Ready

Sample Name: 2ppb_247 in tea

Data File: 00-600_long_2ppb_247 in tea-2.D

0.00

Post-Run Time: 1.50

Early Maintenance

Maintenance Actions | Early Maintenance Feedback Counters | Maintenance Log

Front Inlet | Back Inlet | Front Detector | Back Injector | Column 1 | Column 2 | Mass Spec | Instrument

Mass Spec

EMV at last tune	1288.2	volts	<div style="width: 60%;"></div>	+
Filament 1 change	2 : 6	(Weeks : Days)	<div style="width: 10%;"></div>	+
Filament 2 change	2 : 6	(Weeks : Days)	<div style="width: 10%;"></div>	+
Pump maintenance	2 : 6	(Weeks : Days)	<div style="width: 10%;"></div>	+
Time since source cleaned	2 : 6	(Weeks : Days)	<div style="width: 10%;"></div>	+

[Add User Defined Counter](#) | [Hide selected counters on this page](#) | [Show all hidden counters](#) | [Print](#) | [Options](#)

B

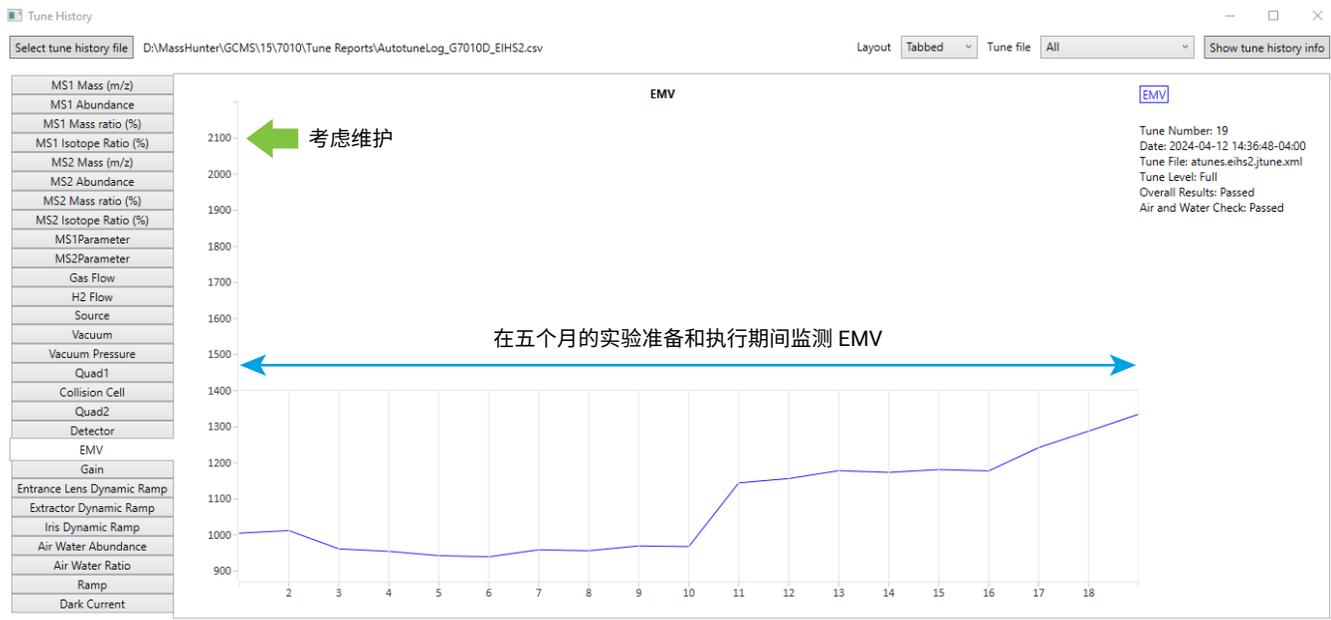


图 15. 用于 GC/MS 的 Agilent MassHunter 采集软件 13.0 中用于 GC/TQ 的早期维护面板 (A) 和调谐历史记录中的 EM 电压图 (B)

结论

本应用简报介绍了一种使用新型 7010D GC/TQ 分析红茶中农药的工作流程解决方案，该解决方案能够对 246 种痕量水平的农药残留进行定量，其中 34% 的目标物 LOQs 低至 0.01 ppb，74% 的目标物 LOQs 等于或低于 0.1 ppb，96% 的目标物 LOQs 低于 2 ppb。基质匹配校准能够在宽动态范围内获得出色的准确度，对于复杂的红茶提取物，涵盖从 0.01 ppb 至 1000 ppb 的 5 个数量级。在 17 天连续分析中，对加标浓度为 2 ppb 的红茶提取物进行了 800 次进样分析，结果表明该方法保持了出色的测量准确度和良好的精密度（176 种化合物的 RSDs < 20%），证明了方法的稳定性。稳定的工作流程的关键组成部分包括高效的样品前处理和净化、Agilent 8890 气相色谱硬件、功能和气相色谱备件、采用 HES 2.0 的新型 EI 离子源技术以及内置的 GC/TQ 智能和新软件功能。

参考文献

1. Mehri, A.; Taleb, R.; Elaridi, J.; Hassan, H. F. Analytical Methods Used to Determine Pesticide Residues in Tea: A Systematic Review. *Appl. Food Res.* **2022**, *2(1)*, 100131
2. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. SANTE 11312/2021, **2021**
3. Tolerances and Exemptions for Pesticide Chemical Residues in Food. Title 40 U.S. Code of Federal Regulations, US EPA
4. Lozano, A.; Rajska, L.; Belmonte-Valles N.; Uclés, A.; Uclés, S.; Mezcuca, M.; Fernández-Alba, A. Pesticide Analysis in Teas and Chamomile by Liquid Chromatography and Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry Using a Modified QuEChERS Method: Validation and Pilot Survey in Real Samples. *J. Chrom. A* **2012**, *1268*, 109–122
5. The Agilent MassHunter Pesticide and Environmental Pollutants MRM Database (P&EP 4.0). G9250AA. <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gc-ms-application-solutions/pesticides-environmental-pollutants-4-0-mrm-database>
6. 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
7. 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五个关键因素，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 5994-4965ZHCN，**2022**
8. 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**
9. Burrows, R. Parr, R. Evaluating the Goodness of Instrument Calibration for Chromatography Procedures. *LCGC Supplements Special Issues* **2020** 11-01-20, *38(11)*, 35–38
10. EURL-SRM – Analytical Observation Report. Quantification of Residues of Folpet and Captan in QuEChERS Extracts Version 3.1 (last update: 06.04.17)
11. Kim, L.; Baek, S.; Son, K.; Kim, E.; Noh, H. H.; Kim, D.; Oh, M.; Moon, B.; Ro, J.-H. Optimization of a Simplified and Effective Analytical Method of Pesticide Residues in Mealworms (*Tenebrio molitor* Larvae) Combined with GC–MS/MS and LC–MS/MS. *Mol.* **2020**, *25(15)*, 3518
12. Agilent 7693A Automatic Liquid Sampler. Installation, Operation and Maintenance (Agilent 7693A 液体自动进样器。安装、操作和维护)，*安捷伦科技公司*，**2023**

附录表 1. 使用配备安捷伦高效离子源 (HES) 2.0 的 Agilent 7010D GC/TQ 获得的红茶中 246 种农药的校准性能

名称	RT	离子对	校准范围 (ppb)			CF	CF R ²	相对标准误差
				-				
甲胺磷	4.520	141.0 → 64.0	0.1	-	1000	线性	0.9994	7.5
敌敌畏	4.643	184.9 → 93.0	0.05	-	1000	线性	0.9988	11.2
2,6-二氯苯甲腈	5.210	171.0 → 100.0	0.01	-	1000	线性	0.9990	10.4
联苯	5.390	154.1 → 153.1	0.5	-	1000	二次拟合	0.9991	11.8
E-速灭磷	5.578	127.0 → 94.9	0.5	-	1000	线性	0.9994	7.9
高灭磷	5.679	136.0 → 94.0	5	-	1000	二次拟合	0.9990	8.1
氯甲硫磷	5.687	153.9 → 121.1	0.5	-	1000	线性	0.9979	5.0
苯胺灵	5.740	178.9 → 137.1	1	-	1000	线性	0.9986	9.6
克草猛	5.774	128.0 → 57.1	0.5	-	1000	线性	0.9983	6.6
土菌灵	5.798	213.1 → 185.0	0.1	-	500	线性	0.9986	10.7
三氯甲基吡啶	5.804	194.0 → 158.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9994	8.7
顺式-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺	5.956	151.1 → 80.0	0.1	-	1000	线性	0.9994	6.1
虫螨畏	6.027	207.9 → 180.1	0.05	-	1000	二次拟合	0.9996	11.4
地茂散	6.110	191.0 → 113.0	0.01	-	1000	线性	0.9995	8.2
杀鼠啉啶	6.212	170.9 → 142.1	0.1	-	1000	线性	0.9994	10.4
2-苯基苯酚	6.213	169.1 → 115.1	0.5	-	1000	线性	0.9995	5.6
异丙威	6.295	136.0 → 121.1	0.5	-	1000	线性	0.9994	9.3
五氯苯	6.311	251.9 → 217.0	0.01	-	1000	线性	0.9984	11.4
庚烯磷	6.585	124.0 → 89.0	0.01	-	500	线性	0.9990	12.5
DEET	6.600	191.0 → 190.0	0.5	-	1000	线性	0.9981	11.5
燕麦酯	6.696	165.0 → 102.0	0.01	-	1000	线性	0.9989	14.0
氧化乐果	6.773	110.0 → 47.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9997	8.8
虫线磷	6.781	143.0 → 79.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9998	9.5
氟啶虫酰胺	6.859	173.9 → 68.9	0.01	-	1000	线性	0.9994	11.5
毒草胺	6.865	176.1 → 57.1	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	8.5
灭线磷	6.996	157.9 → 97.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9997	8.2
环草敌	7.017	154.1 → 83.1	0.05	-	1000	线性	0.9991	16.2
氯苯胺灵	7.080	171.0 → 127.1	0.05	-	500	线性	0.9993	13.7
乙丁烯氟灵	7.109	275.9 → 202.1	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	11.4
DMSA	7.169	200.0 → 108.0	2	-	1000	二次拟合	0.9963	17.5
氟乐灵	7.217	306.1 → 264.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	11.8
乙丁氟灵	7.251	292.0 → 264.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9996	12.0
久效磷	7.258	192.0 → 127.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9998	7.4
百治磷	7.264	193.0 → 127.1	0.5	-	1000	二次拟合	0.9998	10.1
治螟磷	7.349	321.8 → 201.9	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	10.4
溴苯腈	7.395	276.8 → 88.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	7.1
猛杀威	7.399	135.1 → 115.1	2	-	1000	线性	0.9967	16.1
硫线磷	7.405	158.8 → 97.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9997	13.1
甲拌磷	7.475	121.0 → 47.0	0.5	-	1000	线性	0.9983	11.1
α-BHC (六氯苯)	7.609	218.9 → 183.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9998	9.9
甜菜安	7.690	181.0 → 122.0	2	-	1000	线性	0.9985	11.8
六氯苯	7.741	283.8 → 213.9	0.01	-	1000	二次拟合	0.9996	10.7
氯硝胺	7.771	160.1 → 124.1	0.01	-	1000	线性	0.9996	6.7
乐果	7.781	87.0 → 46.0	0.01	-	1000	线性	0.9997	11.8
五氯苯甲醚	7.797	279.9 → 236.8	0.05	-	1000	线性	0.9993	8.0

名称	RT	离子对	校准范围 (ppb)			CF	CF R ²	相对标准误差
			0.01	-	1000			
扑灭津	7.933	229.1 → 58.1	0.01	-	1000	线性	0.9988	13.5
β-BHC	8.010	218.9 → 183.1	0.01	-	1000	线性	0.9994	12.2
DMST (对甲抑菌灵代谢物)	8.032	214.0 → 106.0	2	-	1000	二次拟合	0.9954	17.7
胺丙畏	8.079	138.0 → 64.0	0.1	-	1000	线性	0.9988	6.9
环丙氟灵	8.087	318.1 → 199.1	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	12.7
γ-BHC (林丹, γ-HCH)	8.119	216.9 → 181.0	0.01	-	1000	线性	0.9981	15.6
杀螟腈	8.135	242.9 → 109.0	0.05	-	1000	线性	0.9993	12.8
特丁磷	8.137	230.9 → 129.0	0.1	-	1000	线性	0.9994	12.5
五氯硝基苯	8.195	141.9 → 106.9	0.01	-	1000	二次拟合	0.9996	9.4
地虫磷	8.223	246.1 → 109.0	0.01	-	500	线性	0.9981	11.9
二嗪农	8.264	137.1 → 84.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	17.0
啉霉胺	8.269	198.0 → 118.1	0.01	-	500	线性	0.9990	12.6
氟消草	8.299	325.8 → 62.9	0.05	-	500	二次拟合	0.9995	13.5
磷胺 I	8.339	127.0 → 95.0	0.5	-	500	线性	0.9981	17.4
敌乐胺	8.382	260.7 → 241.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	11.6
七氟菊酯	8.400	177.1 → 127.1	0.01	-	1000	线性	0.9986	16.0
甲基对氧磷	8.411	229.9 → 106.1	0.05	-	500	线性	0.9947	18.3
δ-BHC	8.489	219.0 → 183.1	0.5	-	1000	二次拟合	0.9998	16.5
氯唑磷	8.504	256.9 → 162.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9997	13.8
乙噻硫磷	8.523	292.0 → 153.1	0.01	-	500	线性	0.9985	16.7
野麦畏	8.540	268.0 → 184.1	0.05	-	1000	线性	0.9995	10.8
百菌清	8.568	265.9 → 168.0	0.1	-	500	二次拟合	0.9971	10.7
异稻瘟净	8.673	203.9 → 91.0	0.01	-	1000	线性	0.9986	13.9
安硫磷	8.763	124.9 → 47.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9997	16.0
溴烯杀	8.764	271.8 → 236.9	0.1	-	1000	线性	0.9996	8.6
五氯苯胺	8.897	158.0 → 123.0	0.5	-	1000	线性	0.9986	14.7
敌草净	8.916	213.0 → 58.1	0.05	-	1000	线性	0.9972	11.7
除线磷	8.961	279.0 → 223.0	0.01	-	500	线性	0.9975	11.4
敌裨	8.980	161.0 → 99.0	0.01	-	1000	线性	0.9983	16.8
2,4,4'-三氯联苯 (BZ #28)	9.030	256.0 → 186.0	0.05	-	1000	线性	0.9981	11.7
马拉氧磷	9.103	126.9 → 99.0	2	-	1000	二次拟合	0.9989	15.0
乙烯菌核利	9.128	187.0 → 124.0	0.05	-	1000	线性	0.9962	15.8
四氟苯菊酯	9.129	163.1 → 143.1	0.1	-	1000	线性	0.9972	14.3
甲基对硫磷	9.151	262.9 → 109.0	0.5	-	500	二次拟合	0.9991	18.2
甲基毒死蜱	9.151	288.0 → 93.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9995	12.0
螞蟥胺	9.213	218.0 → 144.1	2	-	1000	线性	0.9986	12.3
甲基立枯磷	9.242	267.0 → 93.0	0.5	-	1000	线性	0.9987	12.8
甲草胺	9.280	237.0 → 160.1	1	-	1000	线性	0.9969	12.2
麦穗宁	9.306	184.0 → 156.2	5	-	500	线性	0.9921	19.5
七氯	9.330	271.7 → 236.9	0.1	-	200	线性	0.9990	15.4
扑草净	9.339	241.0 → 58.2	5	-	200	二次拟合	0.9967	19.4
对氧磷	9.383	148.9 → 119.0	50	-	1000	二次拟合	0.9982	11.3
皮蝇磷	9.411	286.9 → 272.0	1	-	1000	线性	0.9989	11.7
苜草丹	9.424	251.0 → 128.2	0.1	-	1000	二次拟合	0.9995	14.9
八氯二丙醚	9.431	129.9 → 94.9	0.5	-	1000	二次拟合	0.9996	10.0
甲基噻啉磷	9.610	290.0 → 125.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9996	9.3

名称	RT	离子对	校准范围 (ppb)			CF	CF R ²	相对标准误差
2,2',5,5'-四氯联苯 (BZ #52)	9.617	289.9 → 219.9	0.01	-	1000	线性	0.9997	11.9
杀螟硫磷	9.622	125.1 → 47.0	0.01	-	1000	线性	0.9994	11.3
甲硫威	9.628	168.0 → 109.1	2	-	1000	二次拟合	0.9998	11.3
异丙净	9.748	255.1 → 222.1	0.01	-	500	线性	0.9982	13.5
马拉硫磷	9.759	172.9 → 99.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9997	12.1
碘苯腈	9.780	370.8 → 117.0	0.05	-	1000	线性	0.9982	12.2
抑菌灵	9.785	167.0 → 97.0	1	-	500	二次拟合	0.9991	13.8
异丙甲草胺	9.913	238.0 → 162.2	0.01	-	1000	线性	0.9993	12.5
甲拌磷砷	9.914	199.0 → 97.0	0.1	-	500	线性	0.9975	11.7
艾氏剂	9.932	254.9 → 220.0	0.05	-	1000	线性	0.9995	8.8
葱醌	9.941	208.0 → 152.2	0.05	-	1000	线性	0.9990	19.1
毒死蜱	9.968	313.8 → 257.8	0.05	-	1000	线性	0.9994	11.7
对硫磷	9.983	291.0 → 109.0	0.01	-	1000	线性	0.9985	15.2
氟噻草胺	10.004	151.0 → 95.0	0.5	-	1000	线性	0.9994	11.9
酞菌酯	10.057	254.0 → 212.0	0.5	-	500	线性	0.9967	16.3
DCPA (敌草索, 二甲基敌草索)	10.068	298.9 → 221.0	0.01	-	1000	线性	0.9993	14.1
水胺硫磷	10.114	136.0 → 69.0	0.5	-	1000	线性	0.9985	13.1
氯硫磷	10.156	125.1 → 47.1	0.05	-	1000	二次拟合	0.9995	14.7
啶氧灵	10.186	274.7 → 240.0	0.1	-	1000	线性	0.9992	11.2
毒壤磷	10.199	296.8 → 268.9	0.01	-	1000	线性	0.9987	14.5
除螨酯	10.210	141.0 → 77.1	0.01	-	1000	线性	0.9996	6.7
溴硫磷	10.294	330.9 → 315.9	0.01	-	1000	线性	0.9986	15.8
乙基嘧啶磷	10.294	318.1 → 166.1	0.05	-	1000	线性	0.9977	14.8
噻唑磷 I	10.299	195.0 → 103.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	12.1
异丙乐灵	10.350	280.1 → 238.1	0.01	-	500	线性	0.9975	16.4
啶菌环胺	10.413	225.2 → 224.3	0.05	-	1000	线性	0.9990	14.4
甲基异柳磷	10.420	199.0 → 121.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9995	9.9
异艾氏剂	10.442	193.0 → 123.0	0.05	-	1000	线性	0.9985	10.9
二甲戊乐灵	10.522	251.8 → 162.2	0.05	-	1000	二次拟合	0.9995	11.5
特丁硫磷砷	10.573	264.0 → 199.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9996	8.7
乙菌利	10.586	186.0 → 109.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9995	8.6
外环氧七氯	10.616	354.8 → 264.9	0.01	-	1000	线性	0.9993	15.3
杀蚊灵	10.622	123.0 → 93.0	2	-	1000	线性	0.9975	15.2
环戊烯丙菊酯	10.629	123.0 → 81.0	2	-	1000	线性	0.9924	12.2
氧化氯丹	10.629	114.9 → 51.1	0.5	-	1000	线性	0.9996	3.8
对甲抑菌灵	10.639	238.0 → 137.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9996	14.6
异柳磷	10.674	212.9 → 121.1	0.01	-	1000	二次拟合	0.9994	10.7
灭蚜磷	10.675	130.9 → 86.0	0.5	-	1000	二次拟合	0.9992	13.0
毒虫畏	10.679	266.9 → 159.0	0.01	-	200	线性	0.9986	11.0
内环氧七氯	10.683	135.0 → 99.0	0.5	-	1000	线性	0.9993	6.6
氟虫腈	10.698	366.8 → 212.8	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	8.8
克菌丹	10.738	149.0 → 70.0	1	-	500	线性	0.9973	18.9
啶硫磷	10.738	298.0 → 156.0	0.01	-	500	二次拟合	0.9992	17.6
稻丰散	10.741	274.0 → 125.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9988	8.1
消螨通	10.743	211.0 → 163.0	0.5	-	1000	二次拟合	0.9999	9.0

名称	RT	离子对	校准范围 (ppb)			CF	CF R ²	相对标准误差
			0.01	-	1000			
腐霉利	10.850	282.8 → 96.0	0.01	-	1000	线性	0.9996	8.3
灭菌丹	10.851	259.8 → 130.1	0.5	-	200	线性	0.9989	16.4
氯杀螨	10.904	125.0 → 89.0	0.01	-	1000	线性	0.9993	8.2
杀扑磷	11.007	125.0 → 47.0	0.5	-	1000	线性	0.9993	16.2
乙基溴硫磷	11.022	358.7 → 302.8	0.01	-	1000	线性	0.9995	9.1
反式氯丹	11.024	271.7 → 236.9	0.05	-	1000	线性	0.9995	8.4
o,p'-DDE	11.073	246.0 → 176.2	0.01	-	1000	线性	0.9995	6.4
2,2',4,5,5'-五氯联苯 (BZ #101)	11.111	325.9 → 255.9	0.01	-	1000	线性	0.9995	7.7
杀虫畏	11.166	329.0 → 108.9	0.01	-	1000	线性	0.9972	16.9
顺式氯丹	11.288	372.8 → 265.9	0.01	-	1000	线性	0.9994	15.4
硫丹 I (α-异构体)	11.290	194.9 → 160.0	0.1	-	1000	线性	0.9993	14.8
灭菌磷	11.299	242.9 → 148.1	0.05	-	500	线性	0.9977	14.8
啶氧菌酯	11.307	145.0 → 102.1	0.05	-	1000	线性	0.9994	14.1
粉唑醇	11.335	123.1 → 75.1	0.05	-	1000	线性	0.9995	11.9
苯线磷	11.360	303.0 → 154.0	0.1	-	500	线性	0.9959	17.1
反式九氯	11.369	406.8 → 299.8	0.05	-	1000	线性	0.9993	11.9
杀螨酯	11.374	175.0 → 111.0	0.01	-	1000	线性	0.9994	10.2
碘硫磷	11.466	376.8 → 361.8	0.05	-	1000	二次拟合	0.9998	12.4
丙硫磷	11.488	308.9 → 238.9	0.05	-	500	线性	0.9975	16.8
稻瘟灵	11.498	162.1 → 85.0	0.01	-	1000	线性	0.9986	13.4
氟螨啉	11.538	186.0 → 69.0	2	-	500	二次拟合	0.9974	10.5
丙溴磷	11.544	207.9 → 63.0	0.1	-	200	线性	0.9984	12.4
p,p'-DDE	11.613	246.1 → 176.2	0.01	-	1000	线性	0.9995	6.8
狄氏剂	11.713	262.9 → 193.0	0.5	-	1000	线性	0.9990	13.8
乙氧氟草醚	11.721	252.0 → 146.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9995	14.0
腈菌唑	11.750	179.0 → 125.1	0.01	-	1000	二次拟合	0.9995	12.6
o,p'-DDD	11.783	235.0 → 165.1	0.01	-	1000	线性	0.9993	12.7
盖草津	11.788	256.0 → 212.1	0.01	-	1000	二次拟合	0.9996	12.6
阿扎康唑	11.865	217.0 → 173.1	0.01	-	1000	线性	0.9994	11.4
4,4'-二溴苯甲酮	11.913	340.0 → 183.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9997	7.6
恶唑磷	11.941	313.0 → 177.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9993	14.9
乐杀螨	12.003	100.0 → 82.0	5	-	1000	二次拟合	0.9988	18.9
除草醚	12.011	282.9 → 253.0	0.01	-	500	线性	0.9963	14.5
乙滴涕	12.041	223.1 → 193.1	0.05	-	500	线性	0.9976	14.7
溴虫腈	12.051	328.0 → 247.0	0.5	-	1000	线性	0.9983	14.8
异狄氏剂	12.108	262.8 → 193.0	0.5	-	1000	线性	0.9996	5.5
甲基三硫磷	12.167	125.0 → 47.0	0.1	-	1000	线性	0.9986	19.2
丙酯杀螨醇	12.187	139.0 → 75.0	0.01	-	1000	线性	0.9996	7.2
2,3',4,4',5-五氯联苯 (BZ #118)	12.222	325.9 → 255.9	0.01	-	1000	线性	0.9996	7.6
硫丹 II (β-异构体)	12.274	206.9 → 172.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9989	13.0
丰索磷	12.284	293.0 → 97.0	0.01	-	1000	线性	0.9978	14.8
麦草氟异丙酯	12.305	276.0 → 105.1	0.05	-	1000	线性	0.9991	10.4
p,p'-DDD	12.369	237.0 → 165.1	0.01	-	1000	线性	0.9993	13.7
苯草醚	12.397	264.1 → 194.2	0.1	-	1000	二次拟合	0.9995	10.3
o,p'-DDT	12.430	235.0 → 199.1	0.01	-	1000	线性	0.9974	19.4

名称	RT	离子对	校准范围 (ppb)			CF	CF R ²	相对标准误差
乙硫磷	12.431	231.0 → 129.0	0.01	-	1000	线性	0.9962	19.9
虫螨磷	12.484	268.9 → 205.1	0.05	-	1000	线性	0.9983	13.9
杀螨好	12.572	321.7 → 252.0	0.01	-	1000	线性	0.9987	11.5
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 (BZ #153)	12.610	359.9 → 289.9	0.01	-	1000	线性	0.9992	10.9
硫丙磷	12.650	322.0 → 156.0	0.01	-	500	线性	0.9975	12.5
三唑磷	12.662	161.2 → 134.2	1	-	500	二次拟合	0.9995	15.0
伐灭磷	12.810	218.0 → 109.0	2	-	1000	线性	0.9982	14.6
三硫磷	12.826	342.0 → 157.0	0.05	-	500	线性	0.9974	14.5
甲氧滴滴涕	12.837	308.0 → 238.0	0.01	-	1000	线性	0.9984	13.5
苯腈磷	12.906	169.0 → 77.1	0.1	-	1000	线性	0.9988	10.7
敌瘟磷	12.940	309.9 → 172.9	0.5	-	1000	二次拟合	0.9998	13.3
p,p'-DDT	13.027	235.0 → 165.2	0.01	-	1000	线性	0.9976	19.9
硫丹硫酸酯	13.032	271.9 → 237.0	0.5	-	1000	二次拟合	0.9997	18.2
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 (BZ #138)	13.118	359.9 → 289.9	0.01	-	1000	线性	0.9996	6.5
禾草灵	13.284	339.9 → 252.9	0.01	-	500	线性	0.9973	13.1
吡氟草胺	13.310	266.0 → 246.1	0.01	-	1000	线性	0.9971	18.7
克螨特	13.327	231.0 → 135.0	0.5	-	1000	线性	0.9993	13.7
增效醚	13.380	176.1 → 103.1	0.1	-	1000	二次拟合	0.9995	9.0
敌菌丹	13.440	310.8 → 78.8	10	-	1000	二次拟合	0.9987	19.3
磺乐灵	13.551	315.9 → 274.0	0.1	-	500	二次拟合	0.9993	13.9
吡唑解草酯	13.608	253.0 → 189.0	0.01	-	500	二次拟合	0.9989	15.8
新燕灵	13.699	292.0 → 105.0	0.1	-	1000	线性	0.9991	11.8
异菌脲	13.721	313.8 → 55.9	0.1	-	500	线性	0.9984	12.4
螺甲螨酯	13.722	272.0 → 254.2	0.1	-	500	二次拟合	0.9994	15.7
胺菊酯 I	13.814	164.0 → 77.1	5	-	1000	二次拟合	0.9990	17.1
哒嗪硫磷	13.822	340.0 → 199.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9996	12.9
异狄氏剂酮	13.876	316.9 → 101.0	0.01	-	500	二次拟合	0.9993	13.6
醚菌胺	13.880	205.0 → 58.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9996	8.4
亚胺硫磷	13.917	160.0 → 77.1	2	-	1000	二次拟合	0.9993	10.6
联苯菊酯	13.922	181.2 → 165.2	0.1	-	500	二次拟合	0.9990	13.8
溴螨酯	13.928	338.8 → 182.9	0.05	-	1000	二次拟合	0.9993	10.7
EPN	13.935	169.0 → 77.1	0.05	-	1000	二次拟合	0.9991	13.3
氟吡酰草胺	13.958	376.0 → 238.1	0.01	-	200	线性	0.9978	17.1
联苯腈酯	13.975	168.1 → 61.9	10	-	1000	二次拟合	0.9990	6.6
p,p'-三氯杀螨醇	13.976	183.9 → 141.2	1	-	1000	线性	0.9972	18.8
甲氰菊酯	14.056	265.0 → 89.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9996	13.5
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 (BZ #180)	14.299	393.8 → 323.8	0.01	-	1000	线性	0.9992	12.2
苯醚菊酯 I	14.399	122.9 → 81.1	0.1	-	1000	线性	0.9987	11.5
四氯杀螨砒	14.424	158.9 → 111.0	0.01	-	1000	线性	0.9992	7.4
吡线威	14.437	163.1 → 135.1	2	-	1000	线性	0.9992	6.1
伏杀磷	14.590	182.0 → 75.0	0.05	-	500	线性	0.9958	19.2
谷硫磷	14.626	160.0 → 77.0	2	-	1000	二次拟合	0.9993	11.4
溴苯磷	14.638	171.0 → 51.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9995	12.4
λ-氯氟氰菊酯	14.698	181.1 → 152.1	5	-	1000	二次拟合	0.9979	12.9
氰氟草酯	14.703	357.1 → 229.1	0.01	-	500	线性	0.9958	16.1

名称	RT	离子对	校准范围 (ppb)			CF	CF R ²	相对标准误差
			0.05	-	1000			
肟草酮	14.830	137.0 → 57.0	0.05	-	1000	线性	0.9990	7.9
灭蚁灵	14.865	271.8 → 236.8	0.01	-	1000	线性	0.9994	13.5
氟丙菊酯	15.045	247.0 → 68.0	1	-	1000	二次拟合	0.9996	12.8
吡菌磷	15.144	221.0 → 149.0	0.01	-	1000	二次拟合	0.9994	14.1
乙基谷硫磷	15.228	160.0 → 77.1	0.5	-	1000	二次拟合	0.9997	12.4
噻草酮 (Focus)	15.500	178.0 → 80.9	0.1	-	1000	二次拟合	0.9997	8.0
(1R)-顺式氯菊酯	15.622	163.0 → 91.0	2	-	1000	二次拟合	0.9978	18.4
(1R)-反式氯菊酯	15.744	163.0 → 127.0	0.01	-	1000	线性	0.9990	12.0
蝇毒磷	15.880	361.9 → 109.0	0.05	-	500	线性	0.9972	16.0
敌杀磷	15.963	271.0 → 96.9	0.1	-	500	线性	0.9969	19.8
氟丙啉草酯	15.988	331.0 → 180.0	0.01	-	500	线性	0.9973	14.4
氟氯菊酯 I	16.202	163.0 → 127.0	0.5	-	1000	线性	0.9980	15.8
氯菊酯 I	16.510	163.0 → 127.0	0.1	-	1000	线性	0.9985	16.6
苜蓿醚	16.565	262.9 → 169.0	0.05	-	1000	二次拟合	0.9994	11.9
氟氰戊菊酯 I	16.725	156.9 → 107.1	0.01	-	1000	线性	0.9992	13.7
醚菊酯	16.798	163.0 → 107.1	0.1	-	1000	线性	0.9989	14.3
氟硅菊酯	16.944	286.0 → 207.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9995	9.7
氰戊菊酯 I	17.428	167.0 → 125.1	0.05	-	1000	线性	0.9988	12.6
τ-氟胺氰菊酯 I	17.601	250.0 → 200.0	0.1	-	1000	二次拟合	0.9996	15.2
溴氰菊酯	18.152	252.9 → 174.0	0.1	-	500	线性	0.9963	17.2

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

DE28615044

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, 2024
2024 年 5 月 16 日, 中国出版
5994-7436ZH-CN