



安捷伦粮油检测 实验室建设解决方案

The Measure of Confidence



粮油检测项目介绍

随着粮油安全的受关注程度不断提高，粮油安全检测的难度也在日益加大。最直接的挑战是待检测化合物的数目已达到上千种，且随着新法规的不断颁布，检测限量也在逐渐降低，与此同时样品基质却越加复杂，这给分析工作者带来了极大的挑战。更为困难的是，当遭遇突发事件时，分析人员有时需对完全未知的化合物进行最终确证分析，这样的终极挑战给分析工作提出了更高经验和知识要求。

本文集恰好是为了满足分析工作这一需求而编著，围绕完全未知物的确证、多目标化合物的同时定量和定性以及金属的形态分析等热点，详细的介绍了 Q/TOF, LC/TripleQ, GC/TripleQ 以及 ICP/MS 等仪器的相关应用方法。



目 录

安捷伦粮油检测实验室建设解决方案	1
安捷伦食品分析解决方案 (5991-0900CHCN).....	36
LC/TOF MS 分子特征数据库检索方法进行食品中 600 种农药的自动筛选 (5989-5496CHCN).....	43
用安捷伦 LC/MS Q-TOF 和安捷伦 Mass Profiler Professional 软件建立红酒类型的预测模型 (5990-8203CHCN).....	53
采用液相色谱 / 三重串联四极杆质谱技术进行食品中 100 种农药的多残留分析 (5989-5469CHCN).....	55
用 LC/MS/MS 测定食品中 44 种农药的含量 (5989-5459CHCN).....	61
使用 LC/MS/MS 测定食品中的黄曲霉素 (5989-7615CHCN).....	72
快速高分离度 LC/MS/MS 定量测定麦片中的水溶性 B 族维生素 (5989-7084CHCN).....	79
液质联用方法用于烟曲霉毒素的分析 (5968-2124CHCN).....	90
采用安捷伦 Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒及 LC/MS/MS 分析炸薯条中的丙烯酰胺 (5990-5940CHCN).....	94
电喷雾和大气压化学电离源液相色谱 — 质谱用于天然食品色素的分析 (5968-2979CHCN).....	99
高效液相色谱分析农业杀菌剂配方中的活性化合物 (5988-6686CHCN).....	108
高效液相色谱分离黄曲霉素 (5989-3634CHCN).....	111
高效液相色谱分析阿月浑子果中的黄曲霉素 (5966-0632CHCN).....	113
使用安捷伦 1260 Infinity 液相色谱和柱后光化学衍生方法同时测定四种黄曲霉毒素 (5991-1565CHCN).....	116
快速筛查和分析非酒精饮料中的成分 (5989-5178CHCN).....	124
安捷伦三重串联四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留 (5990-3578CHCN).....	130
采用三重串联四极杆 GC/MS 的联用和反吹技术快速筛选和确认婴儿奶粉及大豆产品中的三聚氰胺及其类似物 (5990-4071CHCN).....	143

用气相色谱 / 质谱 / 质谱联用技术对海洋生物中杀虫剂等复杂样品进行分析 (5989-9727CHCN).....	153
安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 对最有挑战性的应用实现最有力的定性和定量分析 (5990-8194CHCN).....	157
使用安捷伦 GC/Q-TOF 分析咖啡中的挥发性硫化物 (5990-9076CHCN).....	173
使用安捷伦 GC/Q-TOF MS 和 Mass Profiler Professional 软件表征橄榄油 (5991-0106CHCN).....	175
使用具有解卷积报告软件和新农药数据库的 GC/MS 筛选 926 种农药和内分泌干扰物 (5989-5076CHCN).....	185
气相色谱 / 质谱法分析食品中的丙烯酰胺 (5968-2979CHCN).....	202
Agilent 6820 GC/NPD 分析氨基甲酸酯类农药残留 (5989-1333CHCN).....	215
应用 Bond Elut QuEChERS 提取试剂盒和 Agilent J W HP - 5ms 超高惰性 GC 色谱柱 分析大米中的农药残留 (5990-8108CHCN).....	219
Low-Level Analysis of Arsenic Species in Apple Juice by LC-ICP-MS (5990-2049EN).....	227
应用一种新的毛细管 HPLC-ICP-MS 接口进行富硒酵母中含硒蛋白的鉴定 (5991-0882CHCN).....	228
Speciation of zinc in microliter volumes of plant sap by capillary HPLC-ICP-MS (5991-2415EN).....	233
应用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行食品中汞形态分析的优势 (5991-0066CHCN).....	237
液相色谱 — 电感耦合等离子体质谱法联用测定白酒中的无机砷	242
4100 微波等离子体原子发射光谱仪对食品中主量、微量和痕量元素的经济型分析 (5990-8685CHCN).....	246
采用 Agilent 4100 MP-AES 对葡萄酒中金属元素进行精确、低成本的检测	251
GFAAS 测定大米中的重金属镉的方法	254
安捷伦土壤污染大米重金属检测整体解决方案	258



安捷伦公司介绍

安捷伦科技是全球领先的测试测量公司，为感知、测量和了解物理和生物世界提供关键的技术和技术。我们创新的解决方案帮助化学分析、生命科学、通讯和电子测量领域中的客户事先技术进步，提高生产率，进而改进人们的生活和工作方式。

安捷伦科技公司是化学分析、生命科学、电子和通信领域的技术领导者。目前公司拥有 18700 名员工，业务遍及全球为 100 多个国家，为客户提供卓越服务。

严苛的食品安全标准和法规 带来前所未有的压力

食品生产全球化、无孔不入的病原体以及人口老龄化致使每年产生的食品源性疾病数以亿计。



2006 年，**大肠杆菌对菠菜的污染**使加州农民的损失超过 7000 万美元。（美联社）



2008 年，**牛奶中的三聚氰胺事件**。（CNN）



2008 年爆发了**西红柿沙门氏菌污染**，对美国农民造成的损失超过 1 亿美元。（《Farm Press》）



2010 年，墨西哥湾钻井平台爆炸及后续的原油泄漏对**海产品**造成的污染，在未来多年内都将是巨大的威胁。（《时代》）

和您一样，安捷伦也在这场捍卫全球食品供应的战斗中坚守在第一线

作为全球食品行业领先的测量公司，安捷伦具有独一无二的优势，能够以多种化学及生物技术帮助您应对*当前和将来*的挑战。这些技术包括：

- 强大的 GC/MS 和 LC/MS 设备，能够满足现有应用和新兴应用
- LC/Q-TOF 系统能够鉴定、表征和定量分析低分子量的化合物和生物分子，支持您的发现研究工作
- GC 和 LC 系统满足您实验室独特的分析需求和工作强度
- 完备的分子光谱设备和耗材产品线，用于各种定性和定量分析
- 质谱检测让可靠的生物分析工具，如 PCR/RFLP 品种鉴别和 MassCode PCR 技术成为现实
- 高性能自动进样器和集成系统能更快地处理更多样品
- SPE 产品能够萃取并浓缩复杂基质中的样品
- 高速、高分离度 LC/MS 色谱柱，如 Poroshell 120 和 ZORBAX 超高压快速高分离度色谱柱能够满足您完成复杂分析的苛刻要求
- 升级和应用现有技术，用于分析农药、兽药、毒枝菌素、二噁英、痕量金属、过敏原和其他种类等

此外，安捷伦还不断地在全球范围内与食品工业的领跑者们合作，包括商业性实验室、政府机构和高等院校，以此解决各类问题并发掘出全新的应用领域。



详情：我们完整的食品安全产品组合以及新应用

GC 应用

脂肪酸甲酯 (FAME)、杀虫剂、多氯化联苯 (PCB)

4

GC/MS 三重串联四极杆和 GC/MS 应用

三聚氰胺、农药

6

LC 应用

脂类、染料、油类

12

LC/MS 和 HPLC/QQQ 应用

农药、黄曲霉素、毒枝菌素、兽药

14

原子光谱 (AA、ICP-OES、ICP-MS) 应用

重金属、微量元素、肥料

18

分子光谱

(NMR、荧光、FTIR、紫外-可见光谱) 应用
补充剂掺假、光敏样品、乙醇、酶

22

生物学应用

鱼类、水稻、肉类、小麦品种鉴定；
MassCode PCR 技术

26

样品制备和色谱柱

QuEChERS、SPE、色谱柱和消耗品

28

有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



气相色谱

为专业的分析应用提供最有力的支持

40 多年以来，安捷伦始终本着一个核心目标设计气相色谱系统，那就是让客户的结果更加可靠。我们始终不懈地为所有实验室提供先进的分离能力、强大的生产效率以及实时自动监测的智能仪器，包括：

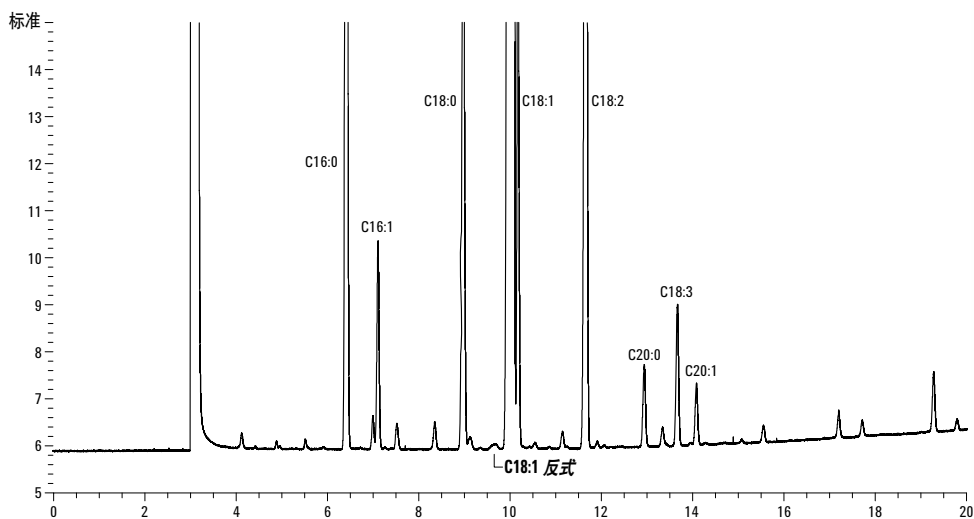
- **业内认可的气相色谱可靠性：**集成的电子元器件和先进的机械设计可提供卓越的可靠性
- **优异的保留时间重现性：**全电子气路和精准柱温控制使得压力和流速设置方便快捷，第 5 代 EPC 和数字电路可保证分析结果精确稳定
- **方法设置十分简单：**友好的软件界面可简化人员操作难度并最大限度地降低培训成本
- **更高的分析效率：**快速的柱温箱升降温，可让您在更短时间内完成更多操作，并尽可能降低每个样品的分析成本

• 先进的支持技术：

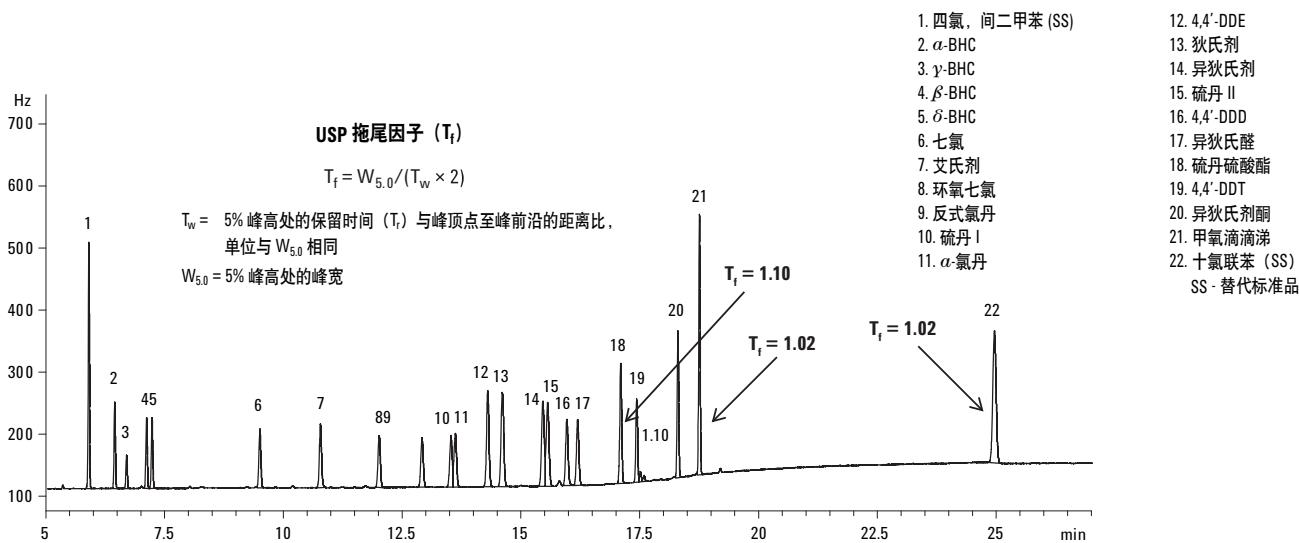
- 微板流路控制和反吹技术可以灵活控制气体流速，获得优秀的分离性能并缩短分析周期
- 安捷伦低热容（LTM）技术可以快速加热和冷却毛细管柱，以大幅提高气相色谱分析效率
- 新型多模式进样口具有多种操作模式：分流/不分流模式、程序升温和大体积进样
- 快捷、精确的自动进样器除了具有卓越的稳定性和优异的进样重复性之外还具有强大的样品制备能力



安捷伦 7890A 气相色谱仪是业内领先的气相色谱，具有优异的分离能力和强大的生产效率



在分离难度最苛刻的脂肪酸甲酯顺反异构体的分离中，HP-88 色谱柱发挥了重要的作用。在橄榄油的 QC 分析中也经常采用此色谱柱。



杀虫剂是一类用于防控有害农业害虫和疾病的农业化学品。本实验采用安捷伦 J&W HP-1ms 超高惰性毛细管色谱柱对痕量氯化杀虫剂进行分析。由于色谱柱具有良好的惰性，痕量化合物得到了对称的峰形和极高的信噪比。线性： R^2 值为 0.998，比传统气相分析色谱柱都要高。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



GC/MS/MS 和 GC/MS

满足复杂样品和苛刻检测对高灵敏度和高选择性的要求

不管您的气相应用目标是定量目标化合物还是发现未知物，使用专门设计的 GC/MS/MS 系统是达到低检测限和快速检测的最好方法。

安捷伦三重串联四极杆气/质联用系统采用全新设计（而非改造自 LC/MS 系统），包括专有的固体惰性离子源、可靠的石英四极杆、创新的碰撞池设计以及三重离轴检测器。安捷伦将以上技术集于一体，为您提供：

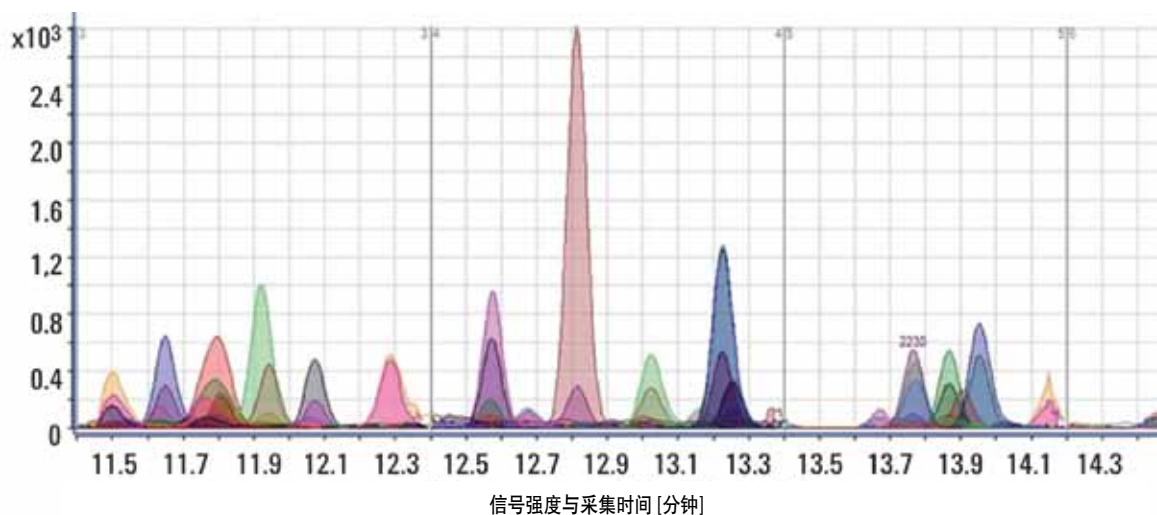
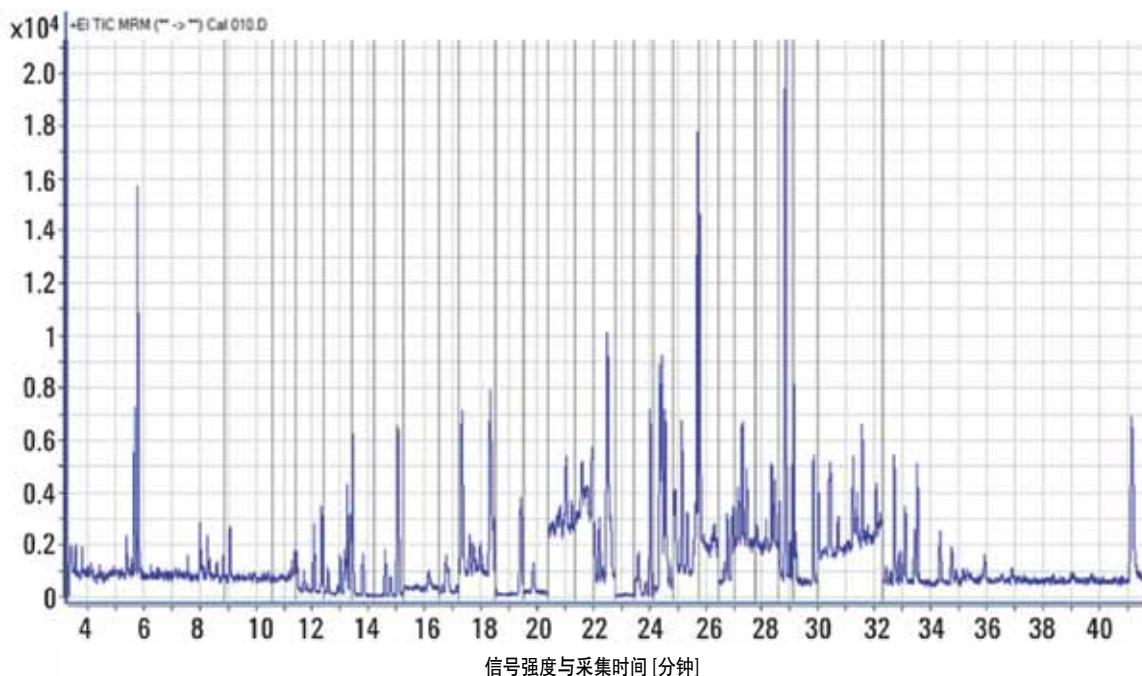
- **卓越的可靠性：**高温镀金石英四极杆可确保高沸点组分不会沉积在四极杆上
- **质谱准确性：**不会出现可导致冷凝和信号损失的“冷点”
- **完美的 GC/MS 集成**可保证样品在传输过程当中的可靠性
- 专为三重串联四极杆气/质联用系统设计的数据分析、审查和报告工具，让您对结果信心十足
- **分析更快速：**高达每秒 500 个 MRM 离子对的采集速度，可与最快的色谱前端性能相匹配，且不会影响数据质量



即便分析复杂样品，安捷伦 7000A 系列三重串联四极杆气/质联用系统，也能达到业内领先的可靠性和飞克级灵敏度



安捷伦 240 离子阱 GC/MS 系统可采集完整质谱信息，因此您可以更准确地鉴定相关化合物



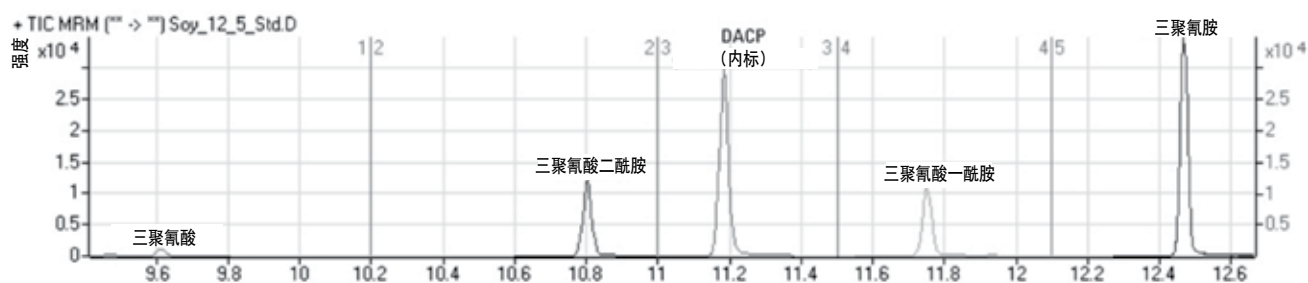
三重串联四极杆质谱仪可大幅降低或消除在 SIM 模式中可能存在的由于基质干扰所造成的定性和定量的不准确性。

本例是用多反应离子监测 (MRM) 模式, 测定蔬菜提取物中 360 种农药的总离子流图 (上图)。(灰白线标记每一个 MRM 分析段。) 增强重叠图 (下图) 显示了该分析选定部分中所有化合物的 MRM 分析段。如您所见, MRM 模式可定量介于 11.5 至 14.3 分钟之间的许多共流出分析物。



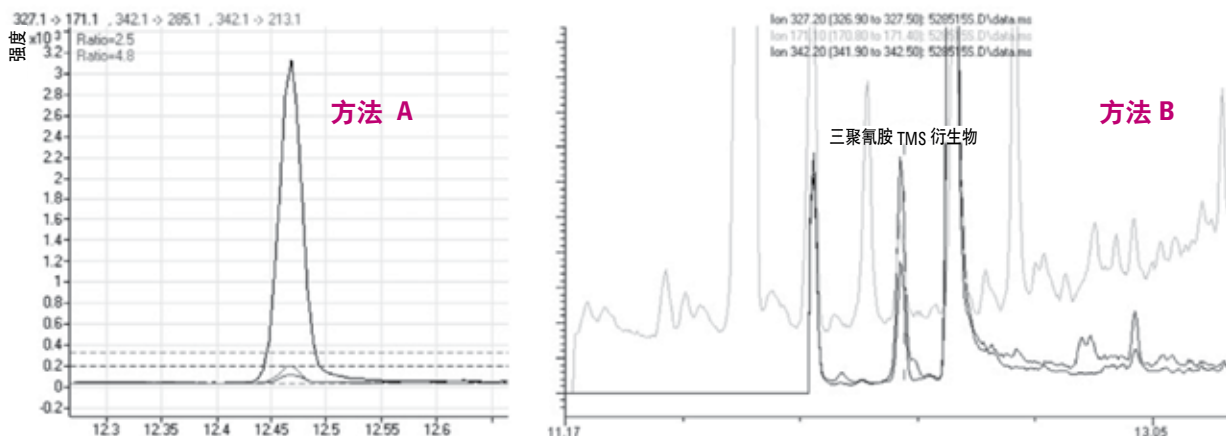
有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息, 请访问:
www.agilent.com.cn/chem/food:cn

一次进样分析三聚氰胺及其所有类似物



通过 SRM 分析得到的重建总离子流图 (RTICC)，显示出三聚氰胺及其类似物的分离。

安捷伦三重串联四极杆气/质联用系统带来优异的灵敏度和选择性



使用三重串联四极杆 GC/MS 法 (a) 检测豆奶中 0.25 ppm 三聚氰胺与使用 GC/MS SIM 法 (b) 检测豆奶中 2.5 ppm 三聚氰胺的比较。

使用三重串联四极杆 GC/MS 法的定量离子对为 m/z 327.1→171.1，定性离子对为 m/z 342.1→295.1 (定量离子对峰面积的 2.5%)

和 m/z 342.1→217.1 (定量离子对峰面积的 4.8%)。图 (a) 还显示了不确定区间。GC/MS 法中使用的 SIM 离子为 m/z 342.2、327.2 以及 171.1 (b)。

为应对使用三聚氰胺进行食品掺假的威胁，很多国家针对三聚氰胺确立了严格的最大允许限值。例如，美国 FDA 规定婴幼儿配方奶粉中最大残留限量 (MRL) 为 1.0 ppm，其他产品中为 2.5 ppm。

只需约 15 分钟，安捷伦三重串联四极杆气/质联用系统便可完成三聚氰胺及其类似物的筛查、定量及确认，同时显示出 0.25 ppm 浓度时仪器的灵敏度以及最高浓度到 2.5 ppm 的线性范围。定量精确度大于 97%。

值得信赖的市售最佳 GC/MSD 系统，用于可靠、一致、超值的常规分析

安捷伦 5975 系列 GC/MSD 系统可减少维护时间，让您有更多时间进行分析。为了确保痕量分析的准确性，5975 GC/MSD 使用了如下关键技术：

- **先进功能：**固体惰性离子源、石英四极杆分析器，以及高信噪比三重离子轴检测器大幅提高了质谱分辨率、谱图完整性和检测限
- **更高通量：**综合自动化、更快的分离以及更短的检测周期使您可以在更短时间内处理更多样品
- **最长的正常运作时间：**先进的制造工艺和系统智能功能确保更简便的维修、前瞻性支持、改进的自我维护以及强大的远程诊断



解卷积报告软件 (DRS) 可快速定性和定量复杂基质样品中的化合物

对如今工作繁重的实验室来说，数据审查和处理是最大的瓶颈。事实上，即使是经验丰富的分析员也可能要花上一个多小时来查看和确认一个数据文件并从复杂基质背景中鉴定目标化合物。

DRS 让您更快、更精确地发现更多化合物和杂质

有了保留时间锁定，该自动报告软件包定量并筛查化合物的速度超乎想象。它将以下三种不同的化合物鉴定程序强强联合：

1. **MSD ChemStation** —— 基于锁定保留时间和四个确认离子定性和定量目标化合物。
2. **AMDIS 32** —— 基于解卷积质谱图鉴定目标，并利用保留时间锁定确认目标物。
3. **NIST 08** —— 使用 AMDIS 的解卷积质谱图和包含 220000 张质谱图的谱库确认目标物。

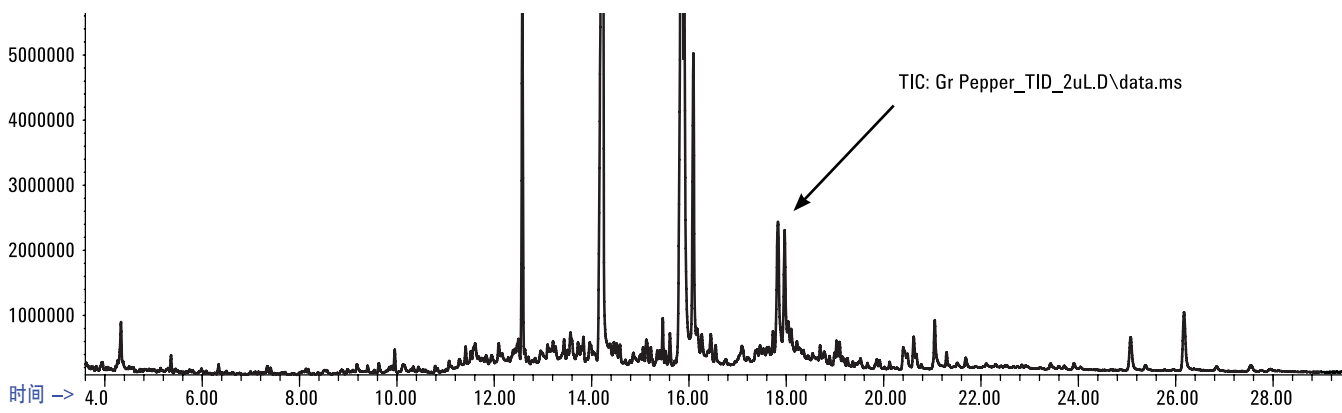
此外，DRS 将这些软件包得到的结果压缩为一份易读的报告。该方法分析每种样品仅需 2 至 3 分钟，并且比常规的 GC/MS 法更可靠。



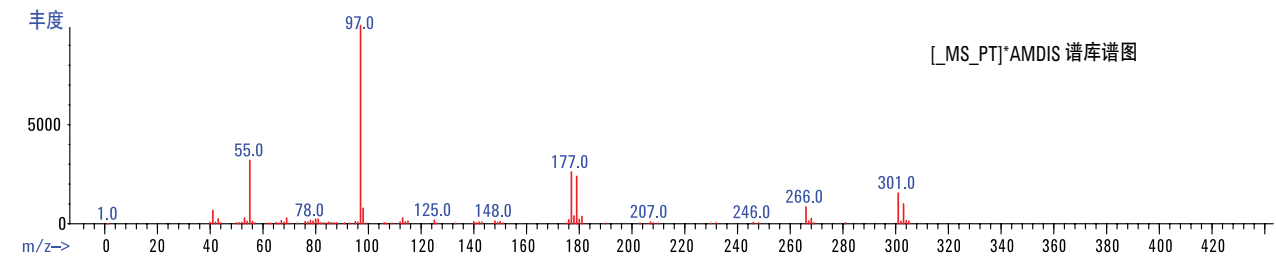
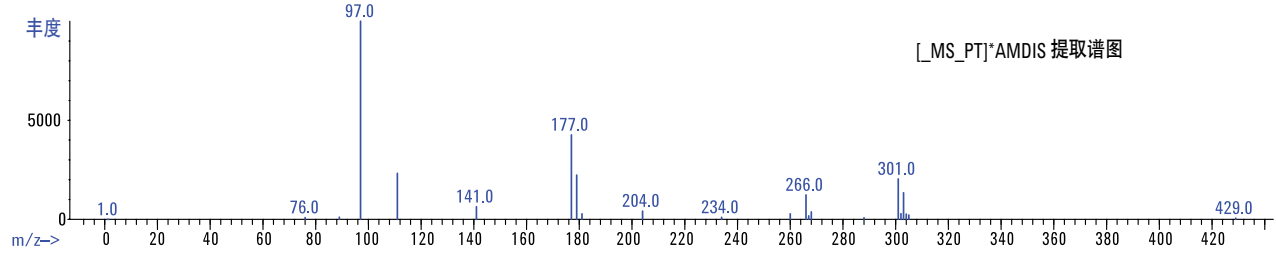
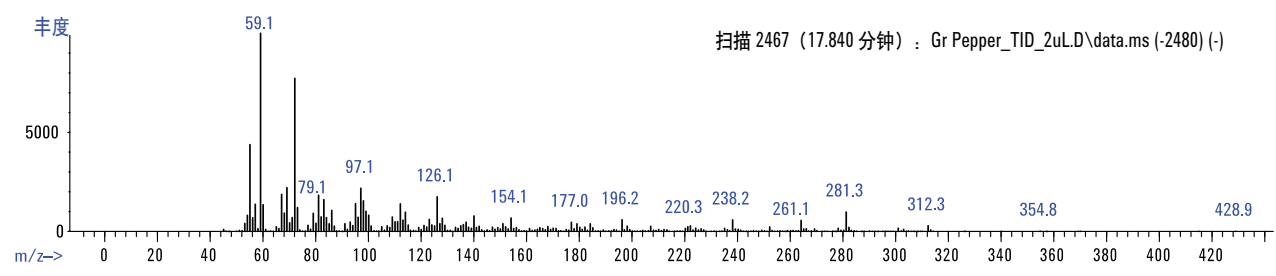
安捷伦 5975C 系列 GC/MSD 系统融合了创新的软硬件功能，将进样到最终报告的整体性能进行了优化，并且使检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 达到前所未有的低水平



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



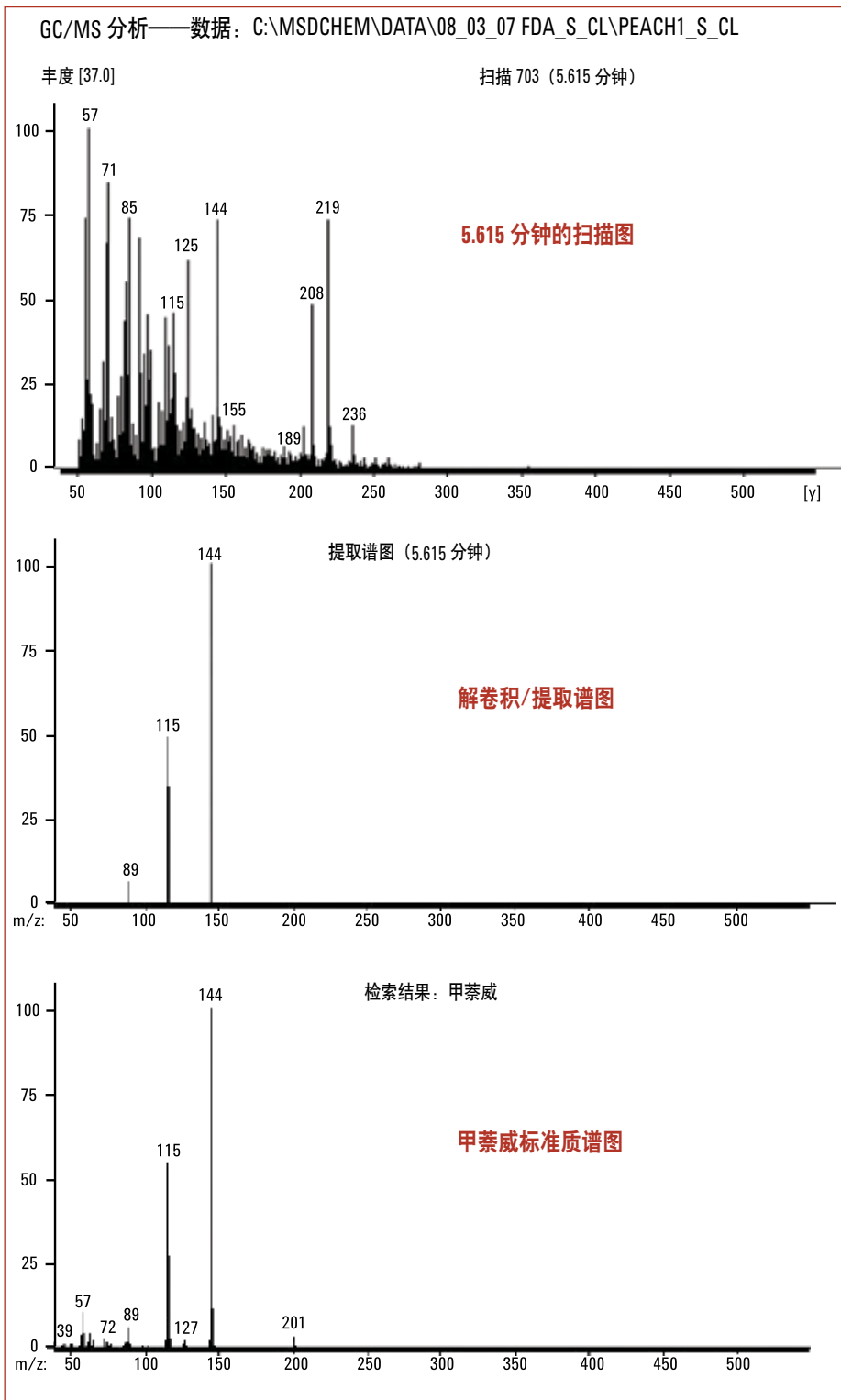
对青椒提取物当中添加的 229 种 100 ppb 的农药进行检测得到的 GC/MS 总离子流图 (扫描模式)，箭头指示农药环酰菌胺的流出位置，该农药信号被较大的未分离峰所掩盖。



青椒提取物添加了 229 种农药，其中约 148 种可通过 GC/MS 进行分析。第一张图显示了该提取物的总离子流图。

第二组图显示了 17.840 分钟的未解卷积谱图 (上) 和解卷积谱图 (中)，解卷积谱图与环酰菌胺谱图库匹配良好 (下)。





使用 AMDIS 分析桃子中的甲萘威。上图 TIC (扫描图) 是唯一不使用解卷积就可用于谱库检索的谱图, 但很明显收效甚微。将该图与中图 (解卷积谱图) 和下图 (目标化合物的标准谱图) 进行对比。

请记住, 解卷积可降低对色谱分离度的要求。因此, 配有解卷积报告软件的安捷伦系统可缩短色谱运行时间, 从而提高生产率。

使用 AMDIS 得到的桃子中甲萘威的原始谱图 (包括干扰)、解卷积谱图 (干净图谱) 以及标准谱图。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息, 请访问:
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



液相色谱

完美执行化学和生物学应用

采用 LC 技术分析诸如毒枝菌素、海洋毒素以及过敏原等物质时，精确的保留时间和准确定量至关重要。安捷伦 LC 系统可对实际食品样品生成可靠数据，无需考虑诸如压力、流速、色谱柱尺寸以及粒径等变量。

不管您是需要用于常规分析的“耐用性” LC 系统，还是精密的高分离度 LC/MS 仪，安捷伦 LC 系统均可提供最大分离度和灵敏度，同时助您提高每次分析的分离能力。还可确保简便的系统间方法转换，无需再重新开发和验证。

Agilent 1290 Infinity LC: 无限强大

现在，您不用再受限于色谱柱尺寸、颗粒类型、流动相和固定相、流速或压力的选择。Agilent 1290 Infinity LC 为所有安捷伦或非安捷伦 UHPLC 或 HPLC 系统提供了系统间方法转换平台。二元

泵、主动阻尼以及 Infinity 二极管阵列检测器等高性能技术也会让您信心倍增。

Agilent 1260 Infinity LC: 无限信心

不仅如此——LC 系统不仅可以满足您对色谱性能的要求，而且不会超出您的预算。Agilent 1260 Infinity LC 为分析型 HPLC 建立了新标准，具有 600 bar 的系统耐压、80 Hz 的高速检测器和高达 10 倍以上的灵敏度提升。它还与 HPLC 和 RRLC 完全兼容。

Agilent 1220 Infinity LC: 无限超值

具有 600 bar 系统耐压和 80 Hz 检测器速度的 Agilent 1220 Infinity LC 以 HPLC 的价格为您提供 RRLC 的性能。其集成设计既稳定耐用又易于使用，该系统与 HPLC 和 RRLC 完全兼容。



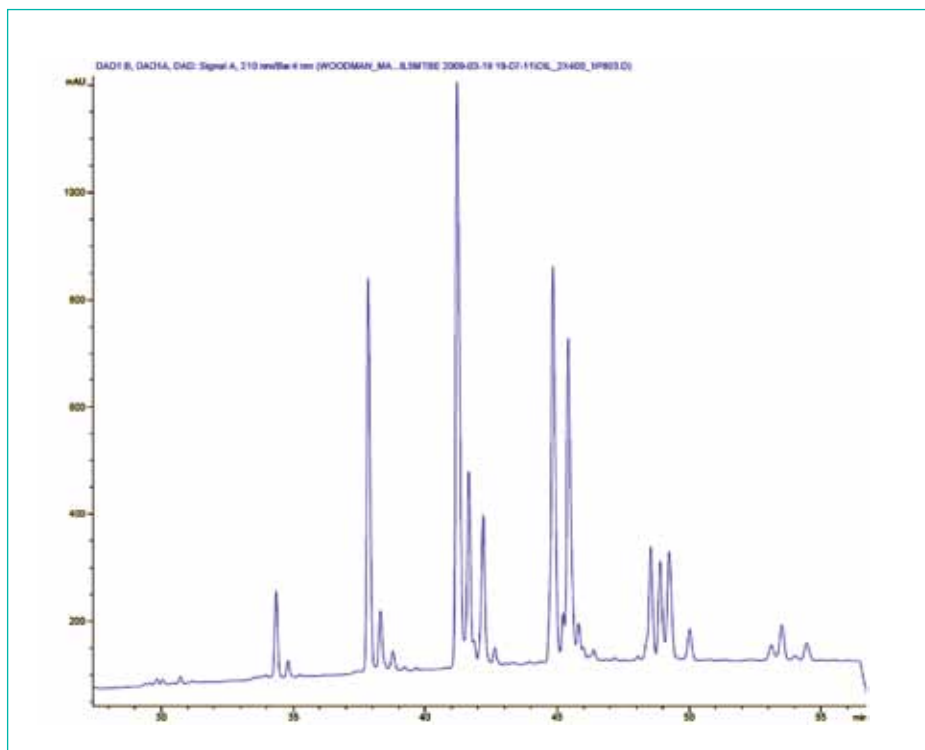
Agilent 1220
Infinity LC

Agilent 1260
Infinity LC

Agilent 1290
Infinity LC

使用 Agilent 1290 Infinity LC 和 ZORBAX RRHT 以及 RRHD 1.8 μm 色谱柱高分离度分析复合脂质（甘油三酯）。

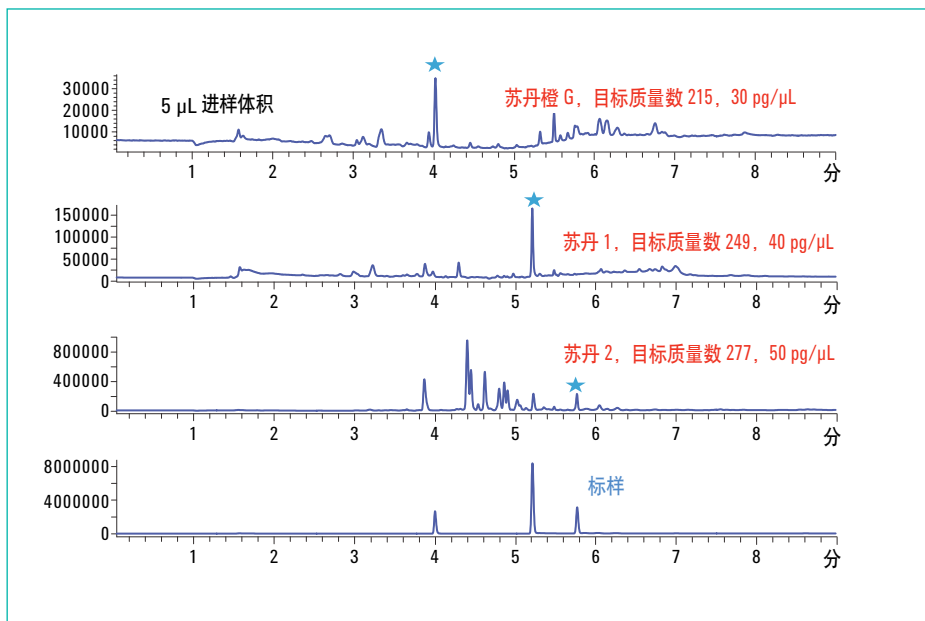
低流速和高分离度也使该分离易于连接高分辨率 TOF 和 QTOF 质谱，用于可靠的谱峰鉴定和成分数据。



使用 1290 Infinity LC 分析大豆甘油三酯。样品：大豆油，10 mg/mL，30 μg 柱上进样。条件：0.29 mL/min，42 分钟内 10% 至 40% MTBE 与 ACN，保持到 55 分钟，运行 60 分钟，210 nm UV。ZORBAX RRHD StableBond C18，2.1 mm \times 400 mm (2 根 150 mm 和 1 根 100 mm 色谱柱串联)，1.8 μm ，20 $^{\circ}\text{C}$ 。工作压力 730 bar。

苏丹染料为偶氮染料，根据 IARC（国际癌症研究署）发现归类为第 3 组潜在致癌化合物。

我们看看如何使用安捷伦 6140 单四极杆液/质联用系统的选择离子检测（SIM）模式进行高灵敏度的苏丹红化合物分析。目标质量数为 215、249 和 277，通过进样 5 μL 标准样品评估检测条件。分析过程中最大压力约 825 bar。



使用安捷伦 6140 型单四极杆液质联用仪的选择离子扫描（SIM）模式对标样和样品提取物的色谱重叠图。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



LC/MS

信心百倍地进行发现、定量以及目标化合物分析

从最高性能的液相色谱技术到质谱图准确性和精确度，再到*无需借助质谱库*便能鉴定组分化学式的飞行时间质谱 (TOF) 系统，安捷伦液质联用平台专注于帮助您解决棘手的定性和定量挑战。

我们强大的数据分析工具和 workflows 生产率提高包括：

- **喷射流离子聚焦技术**通过改善电喷雾雾滴的空间聚焦，将 LC/MS 和 LC/MS/MS 的灵敏度提高五倍。
- **在更宽的质量范围**，将离子化效率和离子传输效率最大化，使得各种样品的检测限和定量限达到更低。
- **自动的方法开发和优化**：MassHunter 优化器软件可自动为每种化合物找到最佳转换方法并确定最适合的碎裂电压和碰撞能量。

安捷伦 6100 系列单四极杆液质联用系统：

久经考验的日常性能和可靠性

不管是进行常规 QC 还是研究水平的应用，安捷伦 6100 系列单四极杆液质联用系统将速度、灵敏度、选择性以及质谱信息内容融入这一体积紧凑的台式仪器，并无缝集成了安捷伦 ChemStation LC 控制。

Agilent 6400 系列三重串联四极杆液质联用系统：

更胜一筹的灵敏度，无可匹敌的准确结果

6400 系列三重串联四极杆液质联用系统可为痕量分析提供亚飞克级灵敏度，并具有创新型动态多反应监测采集模式，无需手动设置时间间隔便可定量多达 4000 种化合物。

Agilent 6200 系列精确质量飞行时间质谱仪：

为您的发现带来超高分辨率

安捷伦的 6200 系列精确质量飞行时间 (TOF) LC/MS 系统融合了超快 UHPLC 分离所需的速度以及从棘手样品中采集重要数据所需的 MS 和 MS/MS 性能。**亚 ppm 质量精度**等特征降低了假阳性率，同时具有从干扰物中分离出多达 **20000** 种不同所需化合物的分离能力。

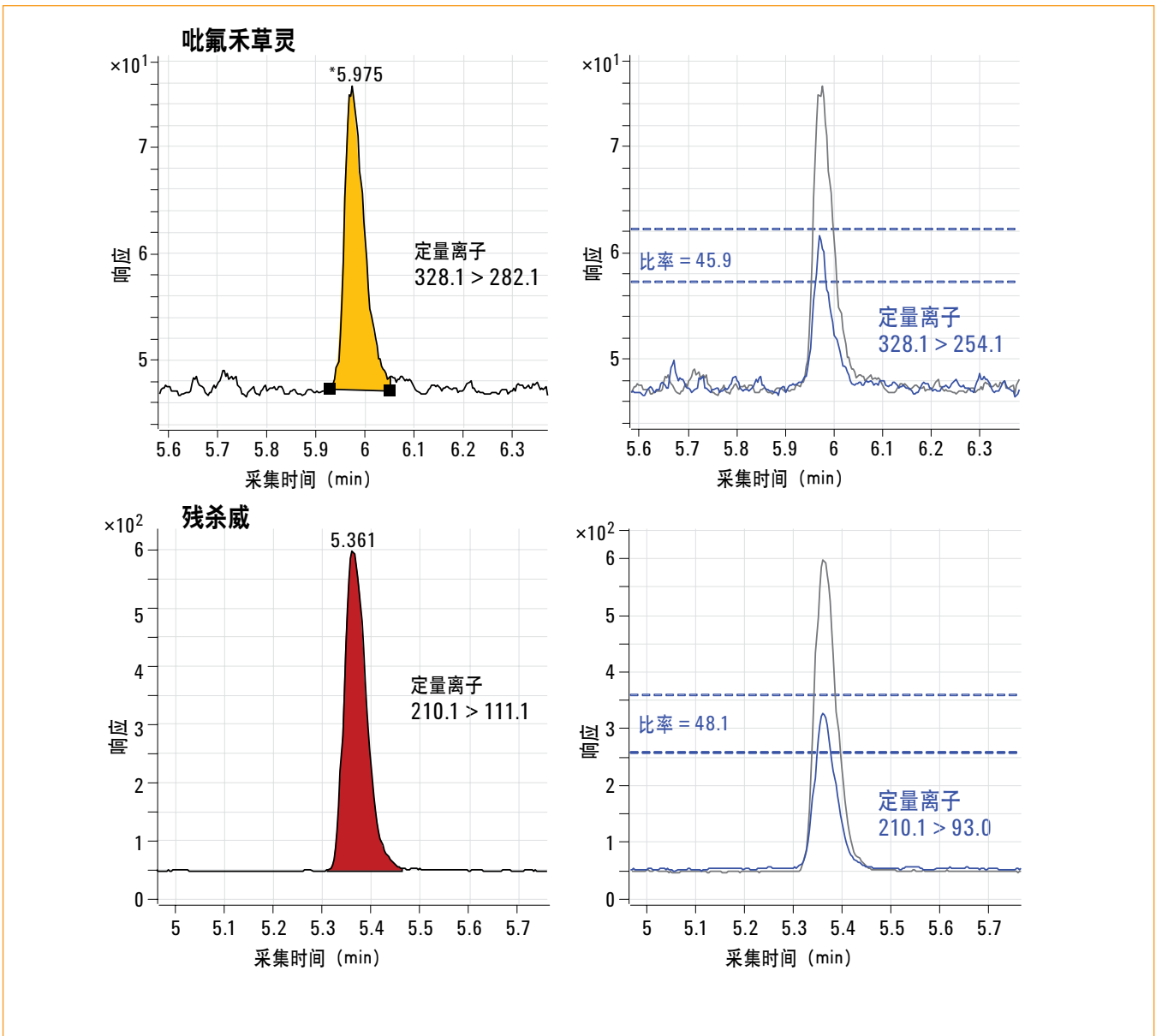
Agilent 6500 系列精确质量飞行时间质谱仪：

明确的结构和目标鉴定

拥有亚 ppm 质量精度和超高分辨率的安捷伦 6500 系列精确质量飞行时间质谱系统可以降低不确定度和假阳性率，改善数据库搜索结果，以及生成未知物的分子式。多达 **40000** 种化合物的高分辨能力可以可靠地检测感兴趣的质谱峰，同时谱图中高达五个数量级的动态范围可在高丰度化合物存在时揭示低丰度化合物。



以下色谱图显示与新一代三重串联四极杆质谱仪联用的超高效液相色谱系统如何便于分析复杂基质中的痕量组分。



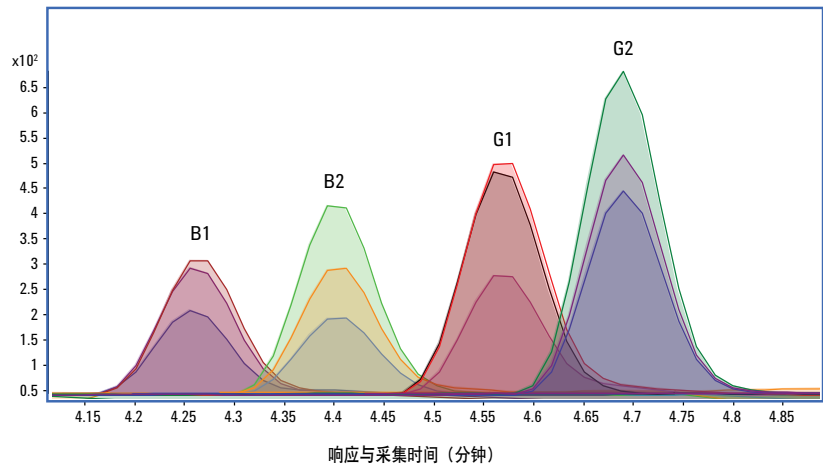
本例显示加标幼儿食品样品中吡氟禾草灵和残杀威的定量与定性离子的响应值。从图中可明显看出，该分离具有出众的选择性和灵敏度，同时定量和定性离子的相对响应值位于阳性鉴定限值要求内。



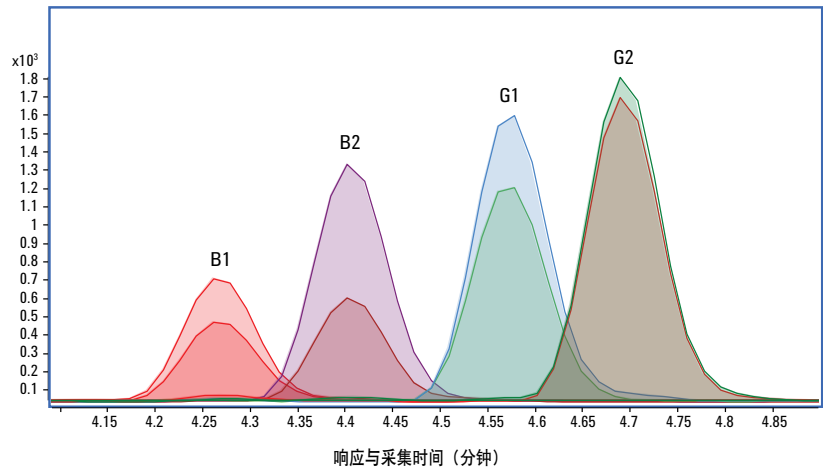
有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn

满足当今新兴应用的定量和确认要求

黄曲霉毒素
EIC 重叠图
定量离子与 2 个定性离子
(1 ppb)



同位素标记的黄曲霉毒素
EIC 重叠图
定量离子与定性离子
(2.5 ppb)



黄曲霉毒素是致癌的霉菌毒素，是黄曲霉和寄生曲菌产生的代谢产物。存在于谷物、坚果和调味品等食品中。

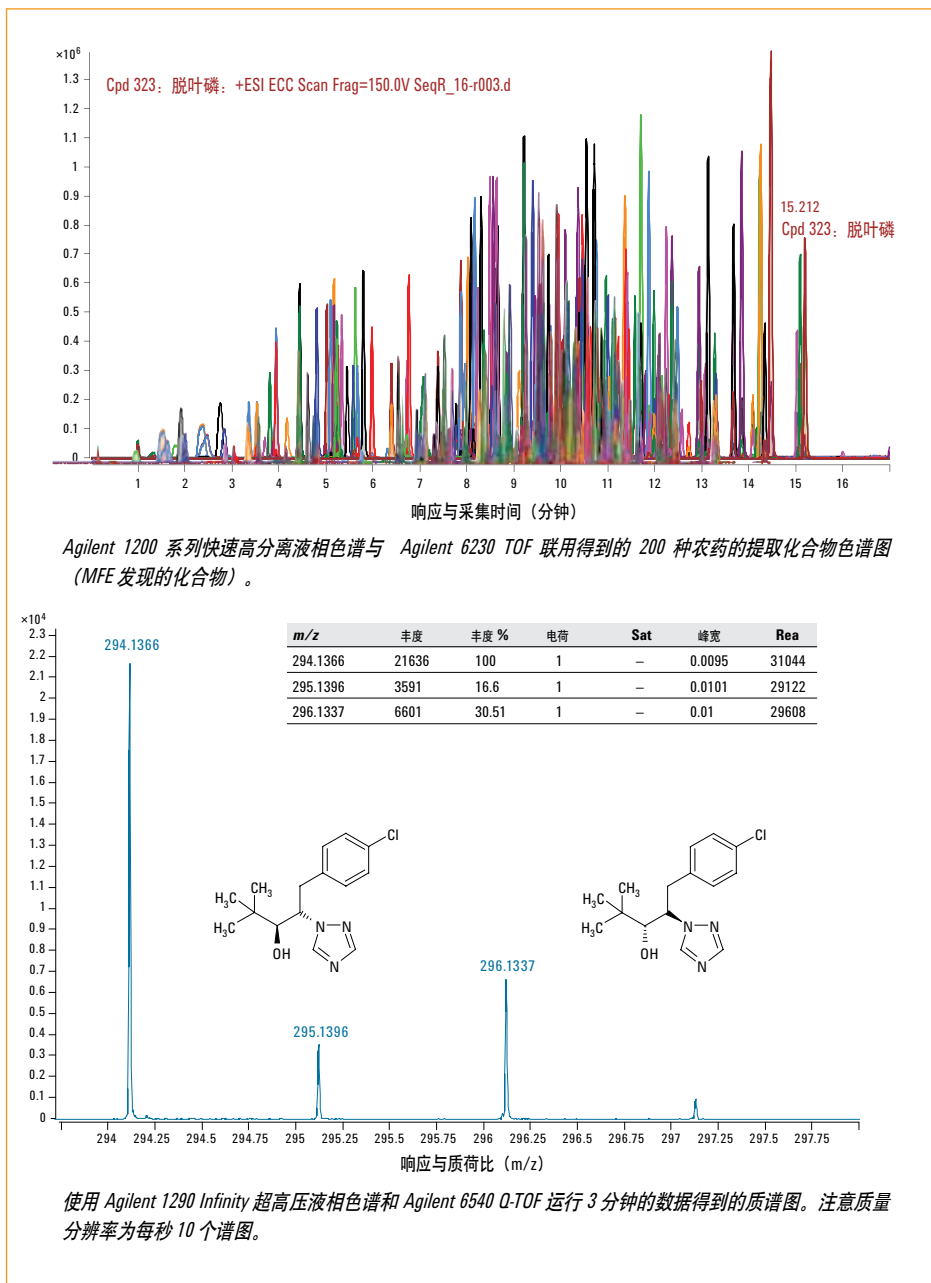
传统的黄曲霉毒素分析技术确信度不足；相反，安捷伦 6400 系列三重串联四极杆液质联用系统通过使用多种离子可同步进行定量和确认。

本方法中，上图代表浓度为 1 ppb 的黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 提取物，下图显示浓度为 2.5 ppb 的同位素标记的内标物。显示了所有化合物的确认离子。注意所有检测限都小于 140 ng/g —— 小于 530 fg (柱上)。

Q-TOF 可用于筛查和确认食品中未知的化合物。这里例举了使用 Agilent 1200 系列快速高分离液相色谱与 Agilent 6500 系列 Q-TOF 或 6200 系列 TOF 联用分析添加多种农药的草莓提取物。

上图：“通过分子特征寻找化合物”提取算法和数据库搜索检测到的 200 多种农药标样生成的 EIC。该灵敏配置符合多残留分析严格要求。

下图：以每秒采集 10 个谱图的速率搜集到的高质量质谱数据。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



原子光谱 (AA, ICP-OES, ICP-MS)

业内领先的技术，与您的工作流程和分析需求完美契合

某些金属对人体来说不可或缺，但另一些则具有剧毒。基于这个原因，以及为了确认食品来源和可靠性，几乎在食品生产的每一环节都需要监测痕量金属。

传统上，分析食品中的金属需要采用多种技术，以便涵盖各种元素、浓度和食品类型。该方法既缓慢又昂贵。

相反，原子光谱可以在大量样品中快速筛查所有有毒金属。接着可以使用安捷伦支持的品种形态鉴定技术，如 LC-ICP-MS 或 GC-ICP-MS，对发现含有触发水平金属元素的样品的重要化学形态（或种类）进行分析。

更胜一筹的组合

对具有 60 多年原子光谱创新技术的瓦里安的收购，为安捷伦现有的 ICP-MS 产品加入了 AA 和 ICP-OES 仪器。现有产品包括：

- 原子吸收光谱 (AA)，具有出众的火焰、石墨炉以及氢化物发生器，完全符合实验室的分析需求
- 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 具有径向或轴向等离子体观测方式，全谱范围的波长测量，采用一种观测方式，提供了最宽的扩展动态范围，并且减少了干扰
- 电感耦合等离子体-质谱 (ICP-MS)，具有良好的基体耐受性 9 个数量级的动态线性范围以及能够可靠地去除任何样品中的干扰的氦模式碰撞/反应池

现在您无需四处搜索便可找到最精确、最耐用、最可靠的原子光谱仪



Agilent 7700 系列 ICP-MS 为高基质样品提供无与伦比的精确性，并通过其革命性的第 3 代池设计 (ORS³) 重新定义了氦碰撞模式池消干扰的能力。

以氦模式运行的 7700 几乎可以覆盖所有元素，并且具有较大的动态范围，可在食品和相关样品类型的痕量元素分析中提供最高的精确性和生产率。



Agilent 700 系列 ICP-OES 具有最优良的性能、最快的分析速度和最高的灵活性。

轴向观测 720/730 可为痕量元素分析提供最高的灵敏度。安捷伦独特的多重检量线 (MultiCal) 扩展了分析的线性范围，可同步准确定量主量元素，能快速方便地测定食品和农业样品中主、次及痕量元素。



Agilent 240FS/280FS AA 配上 GTA 120 石墨炉，用于测定极低检测限量 (低 ppb 或 ppt) 的元素。该系统尤其适用于仅需分析少量元素或样品量极少的情况。

使用快速序列 AA 分析 NIST 8435 奶粉的结果

	证书值	快速序列 AA	精密度 %	常规 AA
Ca %	0.922 +/- 0.049	0.914	0.8	0.916
Mg/Kg	814 +/- 76	820	0.7	812
K %	1.363 +/- 0.047	1.364	1.0	1.351
Na %	0.356 +/- 0.040	0.366	0.8	0.372
	n = 10 个样品			

准确测定牛奶样品中的主量元素和有毒元素是公众健康的需要。本实验使用快速序列 AA 测定经三氯乙酸溶液预处理的 NIST 8435 全脂奶粉样品。结果与证书值相吻合，与常规 AA 相比可节约 30% 的时间。

使用 ICP-OES 分析肥料样品的结果

样品标签 单位	As 188.980 mg/kg	预期值 mg/kg	Ca 370.602 %	预期值 %	Cd 214.439 mg/kg	预期值 mg/kg	Cr 267.716 mg/kg	预期值
Sludge B	141	141	0.0233	0.0242	0.64	NA	110	111
Magruder 4B	2.05	1.75	2.71	2.48	12.31	NA	125.2	132.6
Magruder 6B	5.75	5.66	4.93	5.94	1.51	NA	50.88	51.08
样品标签 单位	Cu 327.395 %	预期值 %	Fe 261.382 %	预期值 %	K ₂ O 404.721 %	预期值 % K ₂ O	Mg 279.078 %	预期值 %
Sludge B	0.0407	0.0398	0.012	0.014	NA	NA	12.6	12.2
Magruder 4B	0.0461	0.0307	0.350	0.400	11.02	10.54	1.62	1.64
Magruder 6B	1.010	0.976	0.500	0.500	21.37	20.54	0.53	0.62
样品标签 单位	Mn 294.921 %	预期值 %	Na 589.592 %	预期值 %	P 214.914 % P ₂ O ₅	预期值 % P ₂ O ₅		
Sludge B	0.51	0.48	0.94	0.94	0.51	0.50		
Magruder 4B	0.036	0.039	0.31	0.29	8.1	9.1		
Magruder 6B	0.014	0.015	0.57	0.58	9.1	9.9		
样品标签 单位	Pb 220.353 mg/kg	预期值 mg/kg	Se 196.026 mg/kg	预期值 mg/kg	Zn 213.857 %	预期值 %		
Sludge B	6.8	5.7	NA	NA	0.0244	0.0249		
Magruder 4B	1.16	2.18	0.43	0.44	0.043	0.048		
Magruder 6B	1.88	2.15	0.13	0.12	0.003	0.003		

肥料能够提供氮 (N)、磷 (P₂O₅) 和钾 (K₂O) 等必需养料，在保持农作物产量方面发挥着重要作用。

这张表格总结了肥料的分析结果，其中肥料样品通过微波消解/萃取制备，并通过全谱直读 ICP-OES 评估主要养分、次级养分以及微量元素。微波和 ICP-OES 技术相结合，使样品的制备和分析更加快速和简便，仅需使用一个分析系统即可测定所有关注的元素。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn

使用 ICP-MS 测定中药 (TCM) 中的有毒元素

样品名称 元素		葛根汤	止咳散	桂附地黄丸	黄连上清丸	金喉散结丸	脑得生丸	舒肝丸
Be	测定值	0.020	0.009	0.032	0.034	0.060	0.037	0.013
	RSD%	5.2	2.6	1.0	5.1	2.0	1.4	5.2
Cr	测定值	0.34	0.46	1.40	1.58	4.89	1.74	4.76
	RSD%	2.0	2.0	1.9	2.6	2.3	2.5	0.8
Mn	测定值	34.77	17.80	54.78 3	0.37	87.23	23.96	124.4
	RSD%	0.7	2.4	1.1	2.20	1.21	2.62	3.10
Ni	测定值	1.09	1.17	1.24	1.64	3.09	1.50	3.15
	RSD%	0.6	0.9	1.4	0.8	2.2	1.8	1.8
Cu	测定值	1.49	1.68	4.08	8.85	15.23	3.56	5.38
	RSD%	0.6	0.6	0.6	2.5	2.3	2.38	0.46
Zn	测定值	5.66	4.82	21.27	18.57	37.07	15.33	22.59
	RSD%	0.6	1.1	2.4	1.3	1.5	1.7	1.7
As	测定值	N.D.	0.26	0.46	0.79	0.89	0.56	29.14
	RSD%	1.6	1.4	3.9	3.5	5.7	3.3	1.5
Ag	测定值	0.0009	0.0008	0.005	0.007	0.079	0.006	0.007
	RSD%	5.3	6.3	2.1	5.8	3.5	5.6	4.3
Cd	测定值	0.022	0.042	0.10	0.11	0.15	0.077	0.082
	RSD%	5.5	1.5	1.2	2.7	1.9	3.6	2.0
Ba	测定值	5.86	8.94	15.32	44.76	167.8	136.7	12.98
	RSD%	1.1	1.7	1.4	2.1	2.8	0.3	0.9
Hg	测定值	0.003	0.002	0.85	0.088	0.027	0.076	5.05
	RSD%	6.8	5.8	3.3	5.5	5.0	3.5	0.6
Tl	测定值	0.008	0.027	0.025	0.020	0.033	0.036	0.014
	RSD%	1.3	2.4	2.7	3.6	3.2	1.1	4.1
Pb	测定值	0.15	0.16	0.93	1.54	2.14	0.68	1.69
	RSD%	0.7	1.1	2.6	2.1	1.7	1.5	1.3

中药分析结果 ($n=8$)，单位： $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

过去，只能通过一系列耗时且成本高昂的光谱方法，比如原子荧光光谱 (AFS) 和原子发射光谱 (AES) 来分析草药。

如今，ICP-MS 因其几乎覆盖所有元素范围，具有检测限低以及动态范围极宽（九个数量级，从 1 pg/mL 至 $1000\text{ }\mu\text{g/mL}$ ），已迅速成为元素测定的首选技术。

本实验使用 Agilent ICP-MS 测定了七种中药 (TCM) 混合物中的十三种有毒元素，样品均通过微波消解制备。该研究显示某些中药制剂含有远远超过法定限值的有毒元素。例如，舒肝丸中汞 (0.2 ppm) 和砷 (2.0 ppm) 均超过 2010 版中国药典规定的限值。然而需要说明的是，实验中样品完全消解并不能准确表示药物在患者体内的情况。

满足您日益增长的需求，更快分析大量食品样品

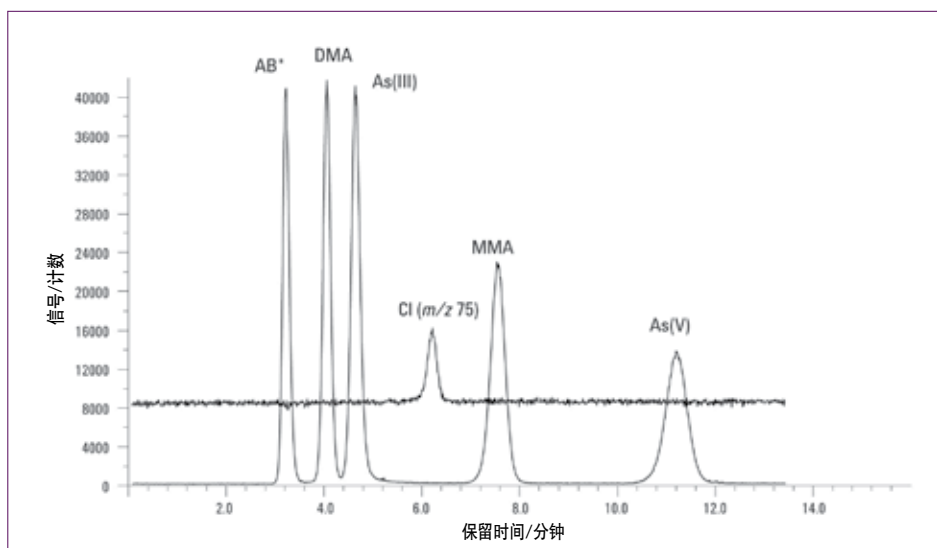
引入电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）后，食品中元素含量的测定取得了巨大的飞跃。ICP-MS 可提供痕量水平的快速多元素分析，打破了慢速单元素技术，如石墨炉原子吸收光谱（GFAAS）造成的瓶颈。

Agilent 7700 系列 ICP-MS 拥有无可比拟的基体耐受性、9 个数量级的动态范围以及可靠去除干扰的氦碰撞模式，不论是哪种样品基质，都能准确测定食品中的所有限定元素。

7700 还能很方便地与安捷伦 LC 和 GC 系统联用高效地进行物种形态鉴定，包括监测食品中的砷、锡和汞的有毒形态。

使用 LC-ICP-MS 鉴定砷形态

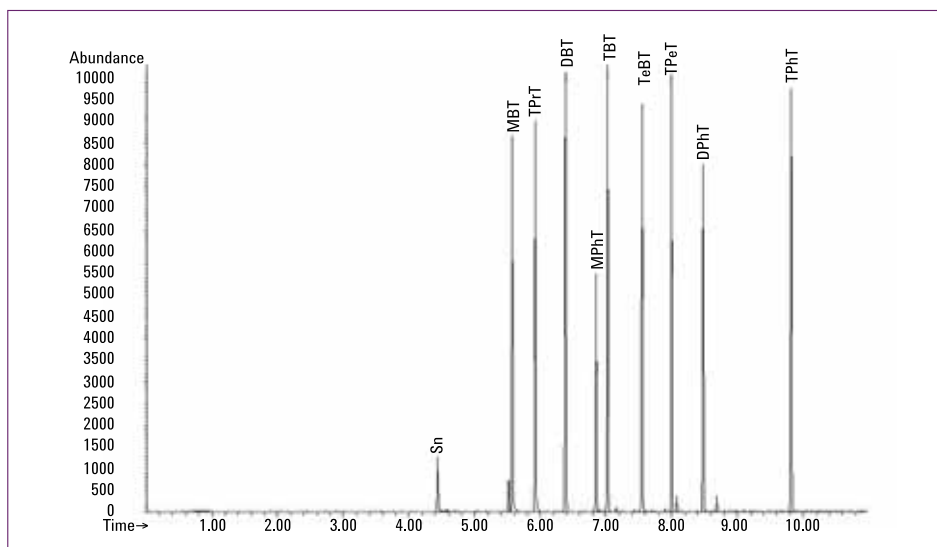
在此分离中，使用 HPLC-ICP-MS 从较小危害的有机组分中分离有毒无机形式的砷（As(III) 和 As(V)）。12 分钟内完成人类尿液中 5 个组分的分离。该方法是分析未稀释尿液的较好方法，单种砷形态的检测限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 或更低。



使用 GC-ICP-MS 鉴定锡形态

该图为有机锡混标的分离色谱图，其中各种化合物的浓度为 20 ng/mL (ppb)。流出顺序为 Sn、MBT、TPtT、DBT、MPhT、TBT、TeBT、TPeT、DPHT、TPhT。

GC-ICP-MS 测定砷和汞化合物可获益于特异性同位素稀释法（SS-IDMS），其不确定度比外部校准更低，并且在提取或衍生过程中不会造成化合物损失。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



分子光谱学

鉴别、确证、解决、探索!

收购瓦里安以后，安捷伦的实力在深度、广度和专业知识上又有了提升，包括下面这些鉴别和确定复杂基质中目标和未知分子的新构想：

- **核磁共振光谱 (NMR)**：通过揭示原子在空间的排列方式，将筛选和表征提高到新的水平
- **紫外荧光**：用紫外光激发特定的电子，使它们发射更低能量的光，来对分子的荧光性质进行分析
- **傅里叶变换红外光谱**：基于官能团对红外辐射的吸收频率来对其进行鉴别，是结构解析和化合物鉴定的必备工具
- **紫外可见光谱**：提供直接、非破坏性的测量手段，能进行定量分析和光谱数据采集

核磁共振：完整的光谱分析和解释

Agilent 400-MR DD2 紧凑小巧，是进行快速、可靠的 NMR 分析的不二之选。它的特点：

- **DirectDrive 电路架构**能够精确地捕捉射频和梯度活动，并提供全面的脉冲编程控制。操作方便的按钮可以实现具有众多选择性激发事件（如 Hadamard NMR）的苛刻数据采集序列，节省耗时间在优化方法上的时间，以留出更多的时间分析实验输出
- **DirectDigital 接收系统**可带来具有重现性的平稳基线，且无需庞大的采集后算法即可减少伪影，令正交检波成为过时技术。这种独特的接收系统还可以在最大程度地减少样品制备的同时，确保对复杂基质中的低含量组分进行可靠的检测和定量分析
- **易于使用的软件**简化了化合物的检测、确认和定量，包括混合物的分析

此外，Agilent 400-MR DD2 在较长的不间断正常运行过程中还能提供出色的低温性能。

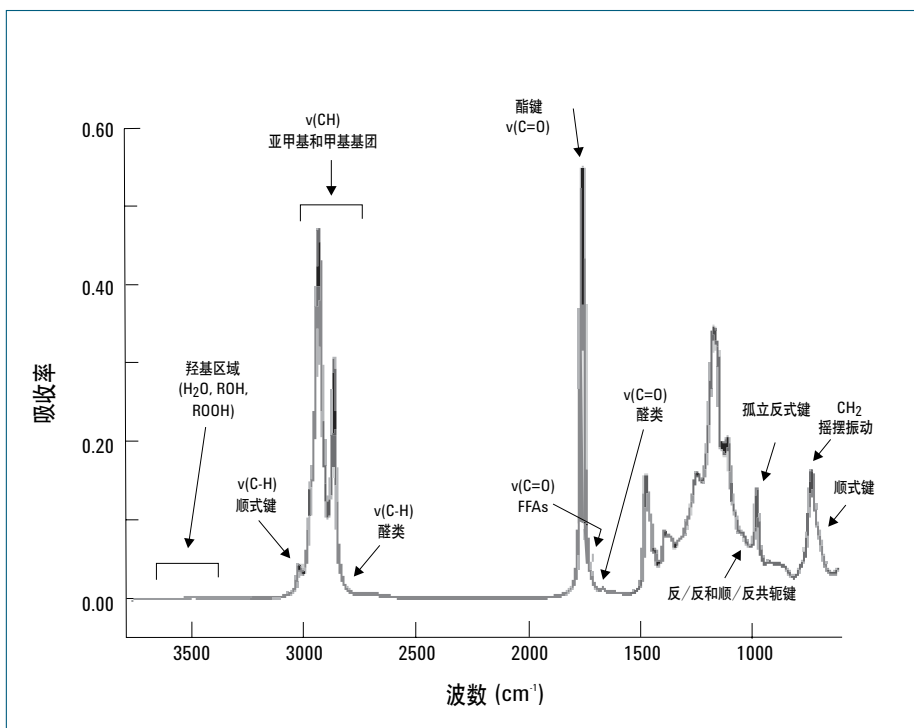


Agilent 400-MR DD2 紧凑小巧，是进行快速、可靠的 NMR 分析的不二之选。

傅里叶变换红外光谱： 在实际条件下提供卓越的分析性能

由于瓦里安的加入，最快、性能最强的红外（IR）系统由安捷伦提供。您还可以利用强大灵活的软件，将红外仪器转变为专用分析仪，实现数据采集和分析自动化。因此您可以比以往更快、更清晰地鉴别更多的化合物。

红外光谱在全球食品、动物饲料、宠物食品和营养品产业中，是重要的鉴别和定量方法。Agilent 高性能多功能 Cary 600 系列光谱仪和显微镜的应用涉及食品/饮料、调味品、食品包装、食源性病原体、食用油检测、食品污染物/掺假成分、发酵控制、维生素、食品添加剂和营养补充品。



食用油的振动光谱

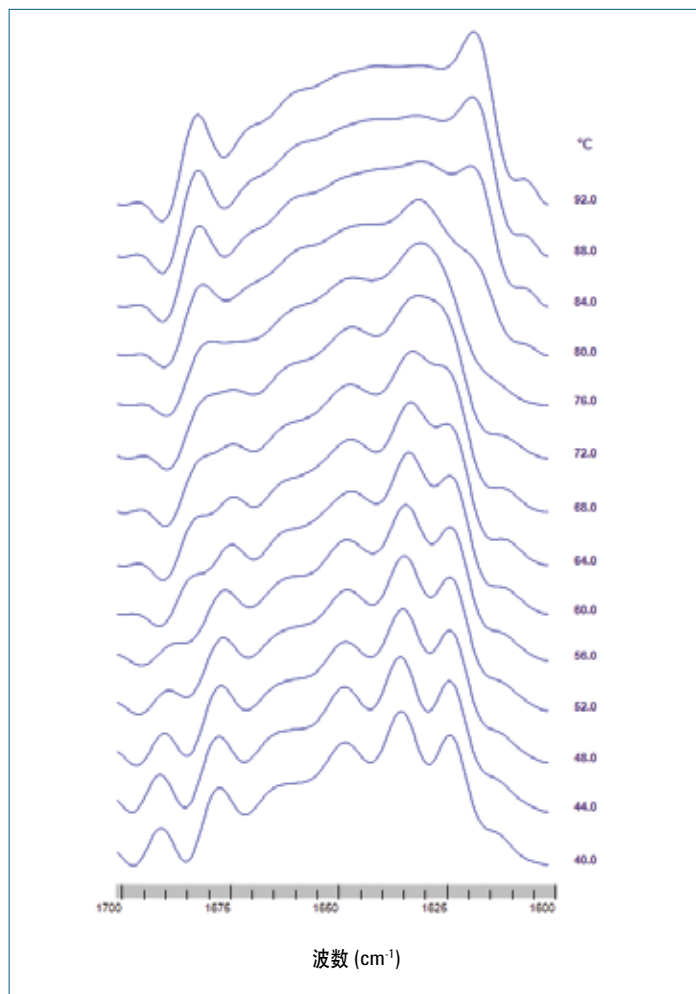
傅里叶变换红外光谱是一种 QC/QA 应用的理想工具，如采用 AOAC 方法对反式脂肪含量进行测定以对食品掺假物进行分类和鉴别。它在清真食品相关的应用中，以及对于食品和饮料加工中乳状液的分析也非常有效。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn

β -乳球蛋白 (β -lg) 是牛奶中最丰富的球形蛋白，并且是牛奶乳清部分的主要成分。

本例中，在 pH 为 8.6 的含重氢磷酸盐缓冲液中对 β -lg A (5% w/v) 的热学性能进行了实时的研究，使用直观的动力学软件监测了其二级结构的变化。图为从 40°C 加热到 92°C 期间解卷积的红外光谱的叠积图。此信息为研究蛋白质结构和功能之间的关系提供了有用的模型。



荧光光谱： 突破测量的极限

Cary Eclipse 荧光分光光度计采用了 Cary 紫外-可见光谱仪的世界一流技术。凭借其独特的闪烁式氙灯，Cary Eclipse 是唯一不受室内光线影响的荧光分光光度计。不再有样品大小限制——采集数据时，无需关闭样品舱。

有专门针对食品应用的配件可供选择，包括帕尔帖控温多池支架、偏振器、光纤液体、固体取样探头和能读取 96 和 384 孔板的微型多孔板阅读器。



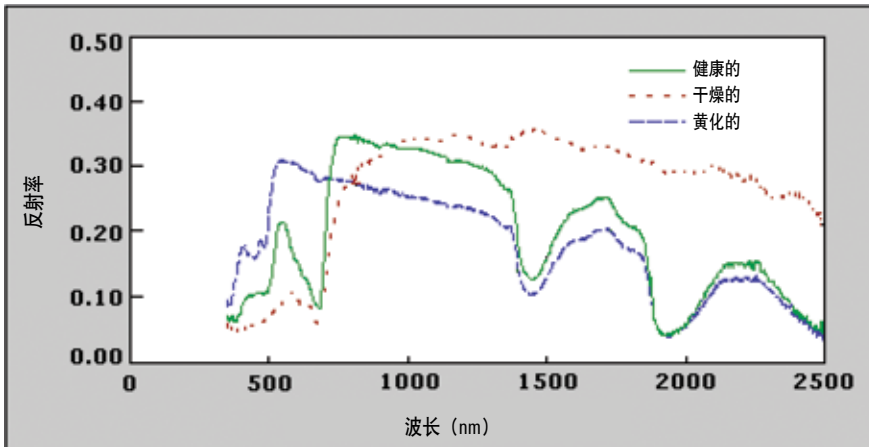
紫外可见光谱： 研究和参考的黄金标准

安捷伦的 Cary 紫外-可见和紫外-可见-近红外系列分光光度计提供无与伦比的测光准确度和线性、优越的光学稳定性和最高的光谱分辨率。

无论是 QA/QC 和远程光纤测量、方法开发，还是基础和应用研究，安捷伦都能为食品化学的需求提供合适的紫外-可见系统。还有多种附件可供选择，如帕尔帖控温池支架、自动进样器、光纤探头和积分球等。

酒中鞣酸类的测定对进行正确的发酵是很关键的。Cary 60 紫外-可见分光光度计，具有独特的光纤和闪烁式氙灯，光纤探头可被拿到样品前，从而减少了样品的制备且不会降低数据的质量。

此外，Cary Wine Analyzer 软件甚至可以让非技术型用户也能够在几秒钟内分析酒的样品，并能进行色密度和色度、二氧化硫、柠檬酸，以及葡萄糖/果糖等十六个国际公认的测试。



从高光谱数据估算出的表面反射率可以用来评估农作物生长情况的空间变异和大面积农田中的作物量。健康和黄化的小麦叶片的光谱比较显示了色素含量对光反射和透射的显著影响。可以看出，由于叶绿素合成受到抑制，黄化叶片的红色可见光反射率有相当程度的降低。黄化叶片的光谱在蓝色可见光区域的响应仍然表现出了明显的下降，这是因为叶类胡萝卜素色素即使在无光的情况下也能合成。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



生物食品检验

利用最新的方法来鉴别物种、确认病原体和检测过敏原

电泳和 PCR 是最常用的两种生物食品检测技术。常用的电泳分析采用 acid-PAGE（聚丙烯酰胺凝胶电泳）方法；然而，制备、运行和扫描凝胶并解释带型对操作员的技术要求非常高。此外，这种常规方法可能需要长达两天的时间，这对于许多必须在几小时或几分钟内作出决定的食品应用来说速度太慢。在病原微生物测试

中，基于核酸的检测（包括 PCR）作为传统细菌培养技术的快速替代方法正得到越来越多的应用。实时定量 PCR（qPCR）能够进行实时动态的测量，较之常规 PCR 具有显著的优势，包括反应速度、灵敏度和特异性。它还无需打开反应管即可进行 PCR 后分析，因此避免了交叉污染。



安捷伦 2100 生物分析仪和 qPCR 产品使您可以利用这些快速、经济、基于核酸的方法建立食品真伪的辨别基准。您也可以使用 2100 生物分析仪生成后续定量估算。

多重病原体检测

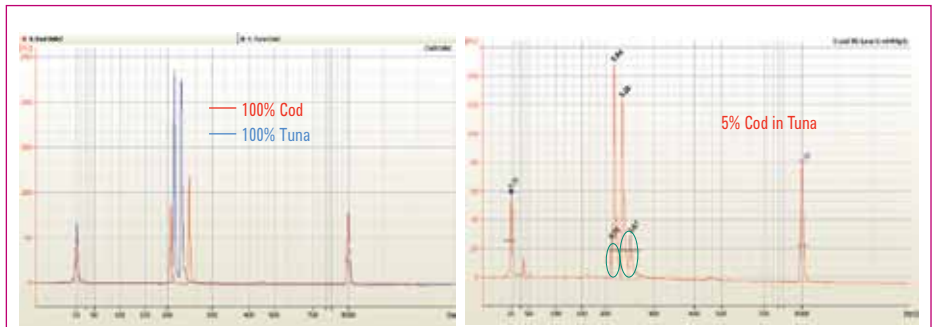
Mass Codes/qPCR 技术的新进展使您能够单独打开个别基因并用适当的标记（引物）与之反应。这使您可以在化学层次上访问和操作 DNA 并能基于精确的质量测定鉴别未知的病原体。

种属鉴定

加热和冷却蛋白质会导致其折叠和展开，使您能强制进行特定的反应或搜索个别的 DNA 序列。例如，您可以结合基因数据（来自 qPCR）和 2100 生物分析仪的分离能力来准确地鉴定鱼的种类。

常见的以蛋白质为基础的海产食品品种鉴别方法（如等电聚焦）对分析员的技术要求高；无法轻易地区分过于相近的物种；并且不适合加工过的食品。与此相反，DNA 方法如 PCR-RFLP 为高度加工或混合的样品提供了更为客观、具体、可靠的结果。

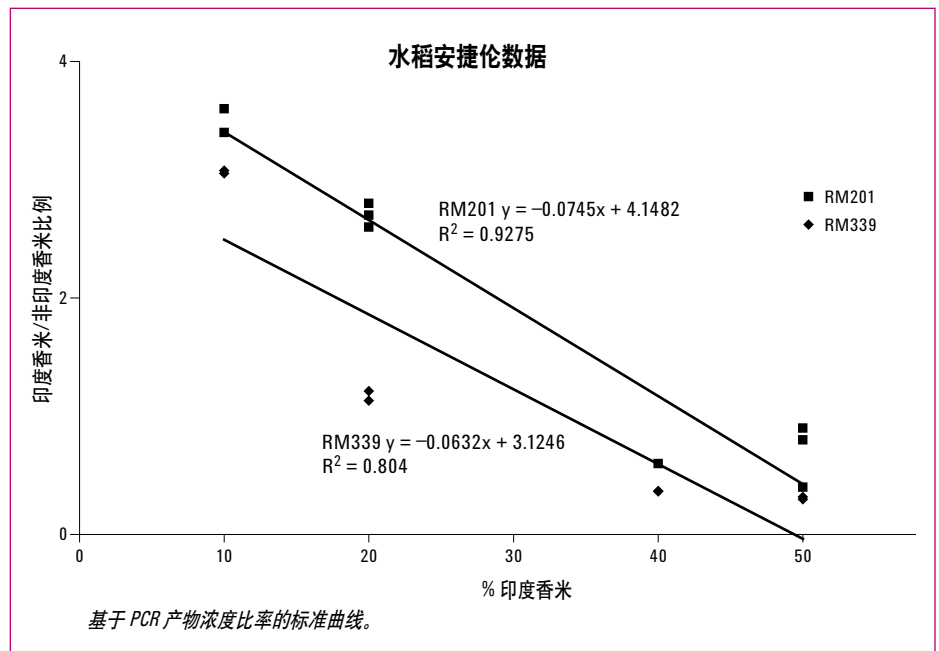
此处，鳕鱼 DNA 提取物与金枪鱼 DNA 按 1:20 的比例混合，混合物经 PCR 扩增，由 DdeI 消化。鳕鱼峰以绿色圈出，并可以通过 RFLP 匹配器采用混合算法来鉴别。



占少数的鱼种属可以由 DNA 外加剂检测。

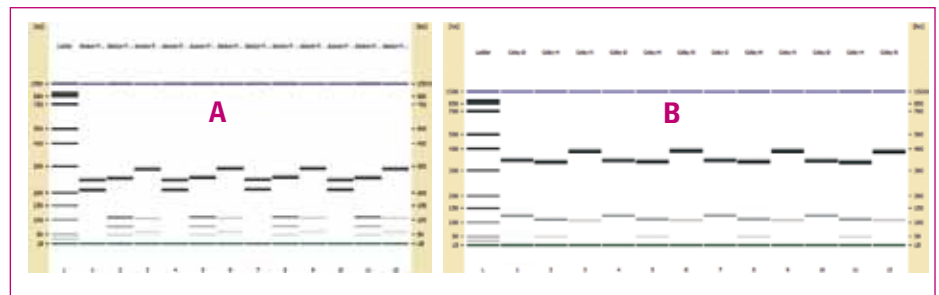
正确地对水稻进行标记对确保质量和法规遵从是非常关键的。2003 年，英国食品标准局进行了一项针对印度香米产品的监察运动，采用了由 PCR 技术扩增八个水稻微卫星序列的 DNA 种类测试方法。调查发现 74% 的抽样产品中含有超过 7% 的非印度香米品种。

鉴于品种核查的明确需要，开发了一种使用三套引物来区分批准和未经批准的水稻品种的生物分析法。如下图所示，该法还可以使用参考外加剂来估计非印度香米的含量。



基于 PCR 产物浓度比率的标准曲线。

安捷伦 2100 生化分析仪和 RFLP 解码软件的结合可生成具有高度重现性的数据。这个图表明了用 intralab 方法分析阿拉斯加鳕鱼 (A) 和绿青鳕 (B) 的重现性。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



样品前处理

可靠地萃取并浓缩复杂基质中的样品

安捷伦 QuEChERS 试剂盒使样品制备更容易、更可靠

使用预包装的安捷伦 QuEChERS 试剂盒，便可轻松得到 QuEChERS 样品制备带来的时间效益。

- 提取试剂盒带有一个无水盐包，内装预称重的盐，允许您在样品中加入有机溶剂后再添加盐，避免发生放热反应导致分析物回收率的损失
- 分散试剂盒带有装于 2 mL 或 15 mL 离心管的吸附剂和盐，符合现有 AOAC 和 EN 方法指定的等分量
- 陶瓷匀浆器打破盐结块，有利于保证样品萃取的一致性，并在提取和分散中提高产品回收率

安捷伦 SPE 产品能够从一开始就保证测量的准确性和重现性

通过利用液相色谱的原理，安捷伦 SPE 产品能够选择性地从复杂基质如食品和生物样本中去除干扰物和/或分析物。

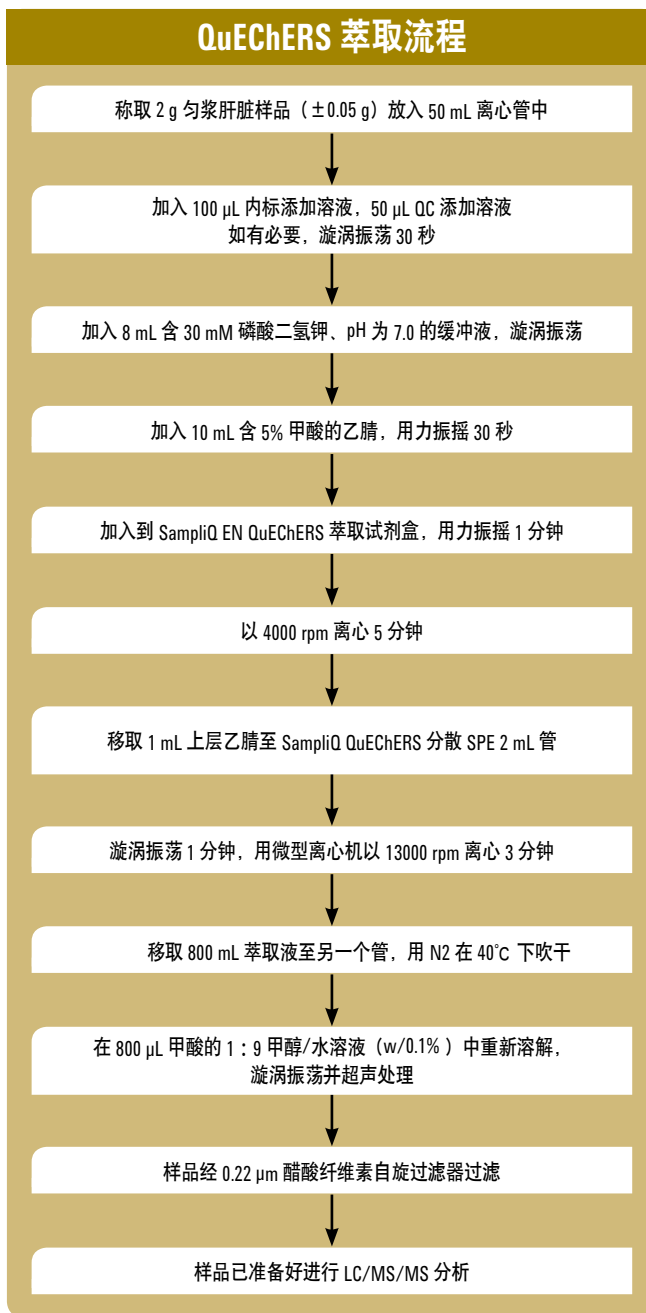
它们的特点：

- 独特、专有的三级 QC 过程确认正确的粒子大小，同时提供卓越的流通和性能
- 三官能团键合化学可提供比单体键合方法更高的稳定性
- 硅胶、非硅胶和聚合物相形式多样，从柱筒到 96 孔板，选择广泛
- 门类齐全的多支管和配件



安捷伦 QuEChERS 程序测定牛肝中 11 种喹诺酮类抗生素。采用安捷伦 EN 萃取试剂盒和含 5% 甲酸的乙腈进行萃取。采用安捷伦分散 SPE 试剂盒 (25 mg C18 和 150 mg MgSO₄) 来完成净化。萃取后的样品采用 LC/MS/MS 分析。

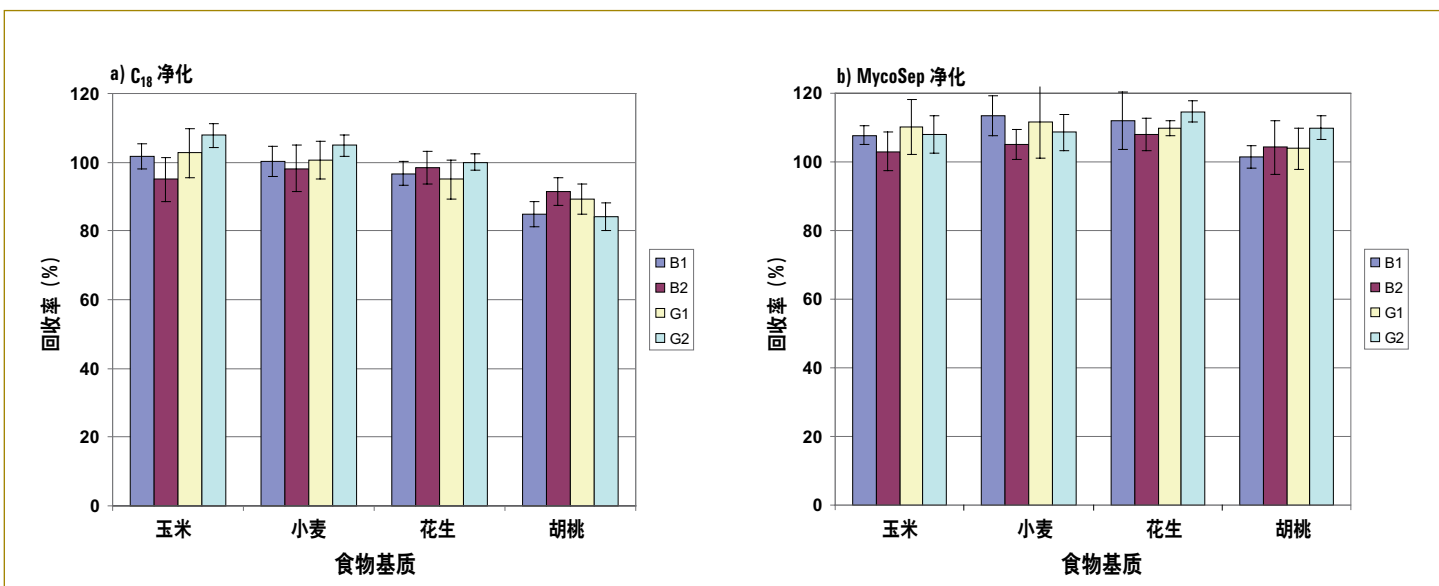
定量限 (LOQ) 为 5.0 ng/g, 标准曲线在 5.0 到 400 ng/g 范围内呈线性。11 个化合物中有 10 个的前添加回收率在 90% 到 110% 之间 (吡哌酸为 65%), 相对标准偏差在 2% 到 13.4% 之间。



用于抗生素分析的安捷伦 QuEChERS 程序流程图



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息, 请访问:
www.agilent.com.cn/chem/food:cn



采用 a) C₁₈ 或 b) MycoSep 净化后食物基质中黄曲霉素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 的回收率。

这里，我们将 QuEChERS 方法超出产品延伸到谷物和坚果，以分析并确认黄曲霉素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂。四种样品基质检测限全部 <0.15 µg/kg，且定量限 <0.5 µg/kg。

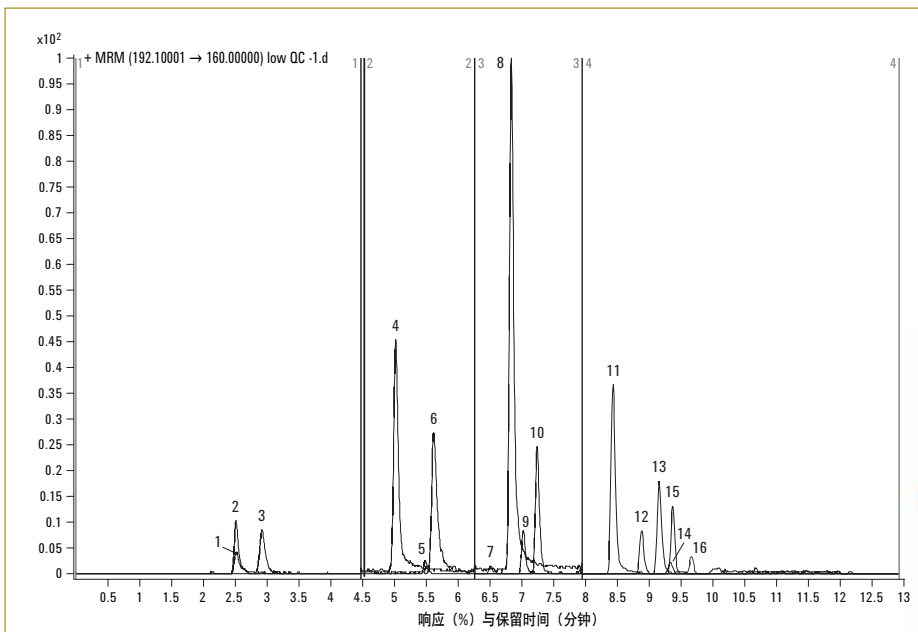
毒素	回收率 [%] ± RSD [%], 3 个水平, n = 3						
	小麦	玉米	硬质小麦	燕麦	面包	牛奶什锦早餐	婴儿食品
DON	90 ± 5.2	93 ± 2.8	98 ± 3.8	96 ± 5.1	87 ± 1.7	87 ± 3.7	88 ± 12
NIV	67 ± 5.9	74 ± 2.5	67 ± 6.3	73 ± 10	65 ± 5.7	71 ± 13	66 ± 10
3ADON	89 ± 9.3	88 ± 7.6	97 ± 6.6	93 ± 11	100 ± 5.5	101 ± 7.1	91 ± 9.4
15ADON	92 ± 13	87 ± 15	89 ± 11	89 ± 11	96 ± 9.5	98 ± 8.3	96 ± 6.6
FUS	91 ± 10	94 ± 4.2	91 ± 7.8	91 ± 7.8	98 ± 8.5	97 ± 6.4	6 ± 4.3
T-2	87 ± 7.6	88 ± 8.8	84 ± 2.2	84 ± 2.2	83 ± 8.2	75 ± 11	70 ± 7.3
HT-2	82 ± 7.3	91 ± 3.3	85 ± 5.0	85 ± 5.0	79 ± 3.3	70 ± 7.7	74 ± 0
NEO	91 ± 2.6	78 ± 11	68 ± 18	68 ± 18	80 ± 2.0	104 ± 10	71 ± 6.3
DAS	82 ± 8.3	89 ± 3.6	85 ± 5.2	85 ± 5.2	75 ± 3.7	82 ± 6.8	68 ± 4.6
MAS	86 ± 13	85 ± 12	93 ± 4.2	93 ± 4.2	86 ± 11	88 ± 16	91 ± 14
T-2 三醇	69 ± 9.1	66 ± 1.2	83 ± 2.8	83 ± 2.8	76 ± 9.3	82 ± 3.3	71 ± 7.9
T-2 四醇	69 ± 12	75 ± 6.8	73 ± 10	73 ± 10	65 ± 11	67 ± 17	70 ± 16
ZEA	110 ± 5.9	113 ± 5.0	108 ± 4.8	108 ± 4.8	111 ± 6.0	102 ± 2.7	116 ± 6.7

采用 DONPrep® IAC、MycoSep® 227 和 Bond Elut Mycotoxin® 柱分析六种自然污染样品中单端孢霉烯族毒素的含量 (n=3)。数据由 Klötzel 等报道。

镰刀菌属是产生毒素的真菌，通常发现于生长在美国、欧洲和亚洲的温带地区的谷物中。

本表显示了从加标的小麦、玉米、硬质小麦、燕麦、面包、牛奶什锦早餐和婴儿食物样品中，通过 Bond Elut Mycotoxin 柱净化处理得到的 12 种单端孢霉烯族毒素和 ZEA 的平均回收率和相对标准偏差。

可以看出，与在木炭-矾土柱上进行萃取的方法相比，回收率（特别是极性的毒素 DON、NIV、3ADON 和 T-2 四醇的回收率）的提升高达 31%。



10 ng/g 加标的苹果提取物的色谱图。

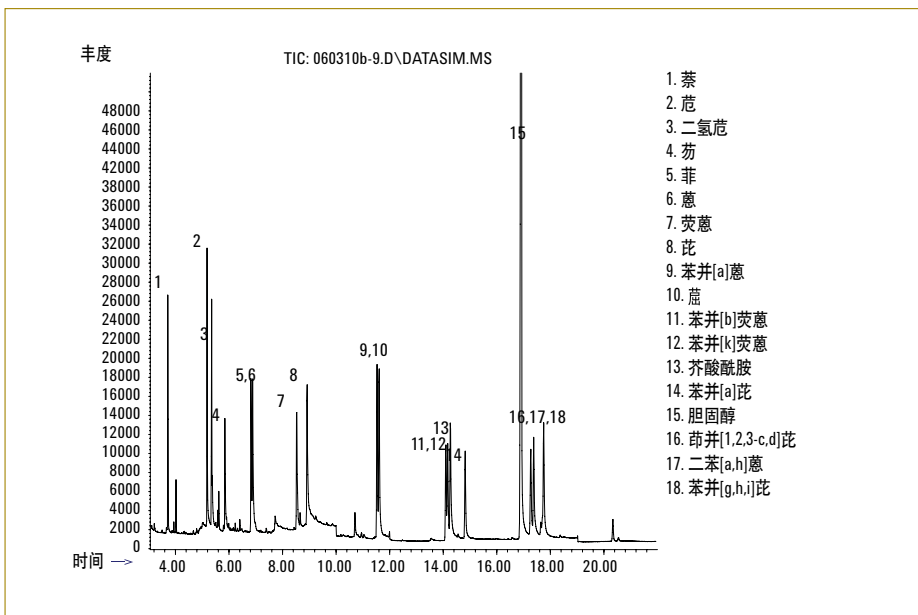
峰识别:

- | | |
|----------|-----------|
| 1. 甲胺磷 | 10. 西维因 |
| 2. 乙酰甲胺磷 | 11. 丙线磷 |
| 3. 吡蚜酮 | 12. 戊菌唑 |
| 4. 多菌灵 | 13. 啉菌环胺 |
| 5. 吡虫啉 | 14. 抑菌灵 |
| 6. 噻菌灵 | 15. 醚菌酯 |
| 7. 敌敌畏 | 16. 对甲抑菌灵 |
| 8. 残杀威 | |
| 9. 甲基托布津 | |



这里，用于一般水果和蔬菜的安捷伦 AOAC 缓冲提取试剂盒和安捷伦 AOAC 分散固相萃取试剂盒提供了一种简单、快速而有效的方式来净化苹果中的典型农药。

基于掺有基质的标准样品，对于多类别、多残留农药的测定都有可接受的回收率和重现性。苹果杂质和基质的影响甚微，并没有干扰目标化合物的定量。此外，农药定量限显著低于欧洲和北美规定的最大残留限量的要求。

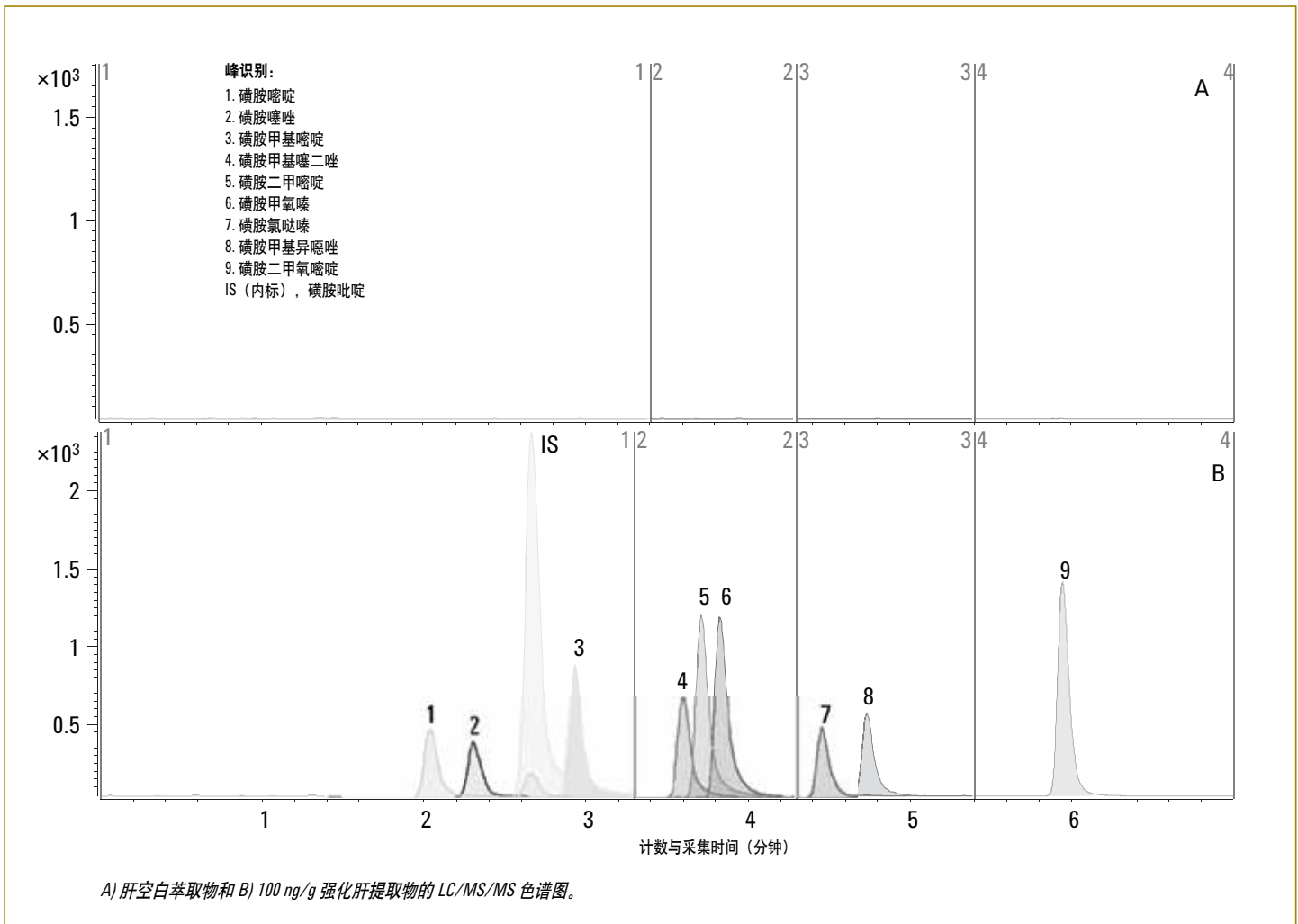


墨西哥湾石油危机突显了对受到石油碳氢化合物污染的环境基质进行快速、可靠的分析的需要。QuEChERS 结合 GC/MS 或带反吹的 GC/MS/MS 可以简化样品制备并缩短周期。

这里，采用 QuEChERS DB-5 ms 20 m x 0.18 mm (0.18 μm) GC/MS 的选择离子模式从龙利鱼中萃取出了 50 ppb EPA 多环芳烃。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息，请访问：
www.agilent.com.cn/chem/food:cn

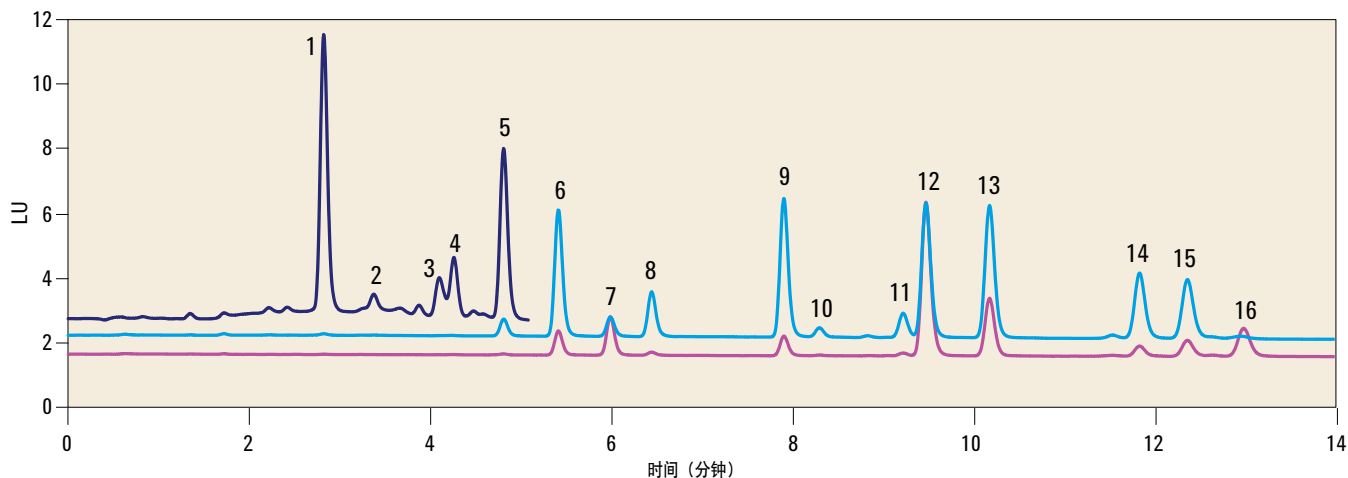


使用 Agilent QuEChERS 试剂盒以 LC/MS/MS 方法测定牛肝脏中的磺胺类抗生素。

基于掺有基质的标准样品，多残留的磺胺类药物测定的回收率和重现性是可以接受的。此外，肝中杂质和基质影响甚微，不干扰目标化合物的定量。请注意，喹诺酮类药物的定量限显著低于其在动物食品产品中规定的最高残留限量（20–100 ng/g）。



加标的鱼提取物



加标鱼样品的重叠 HPLC-FLD 色谱图包含: 1. 萘, 2. 芘*, 3. 二氢芘, 4. 芴, 5. 菲, 6. 蒽, 7. 荧蒽, 8. 比, 9. 1,2-苯并蒽, 10. 蒾, 11. 苯并[e]比, 12. 苯并[e]芘, 13. 苯并[k]荧蒽, 14. 二苯并[a,h]蒽, 15. 苯并[g,h,i]比, 16. 茚并[1,2,3-cd]比。此样品加标水平为 1 级。该色谱蓝色部分使用了以下激发/发射波长: 260 nm/352 nm; 红色部分 260 nm/420 nm; 浅蓝色部分: 260 nm/440 nm。对于芘, 紫外检测采用的是 230 nm。

PAH	加标水平 (ng/g) (n = 6)					
	1		2		3	
	%回收率	%RSD	%回收率	%RSD	%回收率	%RSD
萘	94.7	1.4	97.9	1.1	93.8	1.4
芘*	87.8	1.7	96.3	1.2	85.6	0.8
二氢芘	92.1	1.5	93.0	1.8	96.7	0.8
芴	98.1	1.5	89.9	1.0	97.2	0.9
菲	90.6	0.9	93.8	0.8	83.1	1.7
蒽	96.7	1.0	87.6	0.8	92.1	0.6
荧蒽	83.4	1.3	93.9	1.5	95.9	1.2
比	93.5	1.8	86.1	1.3	95.0	1.4
1,2-苯并蒽	94.5	1.3	89.6	1.6	94.9	1.0
蒾	101.0	1.4	97.8	1.7	87.2	1.6
苯并[e]比	88.8	1.5	85.2	1.9	95.0	1.4
苯并[e]芘	95.5	0.7	92.7	0.7	89.2	0.9
苯并[k]荧蒽	93.5	0.8	94.6	0.9	98.9	0.8
二苯并[a,h]蒽	88.2	0.9	97.3	1.1	97.1	0.6
苯并[g,h,i]比	98.4	0.8	95.5	1.6	98.2	0.7
茚并[1,2,3-cd]比	91.5	1.5	97.9	0.9	94.3	0.7

* 230 nm 下的紫外检测

鱼样品中十六个多环芳烃的回收率和相对标准偏差 (n = 6)

本例演示了采用安捷伦 QuEChERS AOAC 试剂盒和 HPLC-FLD 对鱼中多环芳烃的分析。

回收率和重现性 (RSD) 通过三个不同浓度水平的加标样品评估, 每个浓度水平重复进行了六次 (n=6) 样品的分析。

从上表可以看出, 这十六种多环芳烃均达到了非常好的回收率和优良的 RSD 值。



有关安捷伦食品安全技术和应用的详细信息, 请访问:
www.agilent.com.cn/chem/food:cn

保持您方法的安全性，让工作流程运转顺利，并将污染降到最低

食品安全检测的风险已达到了前所未有的高度，让色谱柱和消耗品一类的“小物件”对您的工作效率和成果造成危害是不可接受的。正是出于这个原因，安捷伦将其制造的色谱柱和消耗品设计得较竞争产品更耐久，同时又确保仪器在其整个寿命期都能保持对复杂食品应用至关重要的巅峰性能。

液相色谱柱

从研究……到先进方法的开发……到常规质量保证……Agilent ZORBAX HPLC 色谱柱经过针对高通量分析的专门优化，并以满足苛刻的食品应用所需的灵敏度、准确度和可靠性为其特色。

例如，我们的新型 Poroshell 120 色谱柱能带来可与亚 2 微米色谱柱相媲美的速度和分辨率。然而，由于使用了标准的 2 μm 滤头，它们可以免于被复杂的食品样品堵塞。

气相色谱柱

Agilent J&W GC 色谱柱经过专业的设计和制造，为对良性和复杂的样品类型的分析带来卓越、可重现的性能。Agilent J&W GC 色谱柱有着最低的流失水平、最好的惰性和最严格的柱到柱间的重现性，其表现超越了市场上的任何其他色谱柱。



部件和消耗品

作为世界领先的测量公司，安捷伦具有独一无二的优势，能够向您提供品种最为丰富的部件和消耗品。这些部件和消耗品都是由我们经验丰富的仪器设计团队设计或选择、按我们苛刻的规格制造并在严格的条件下进行过测试的。

请记住，所有安捷伦的色谱柱和消耗品均可享受由互联网、电话或服务人员亲身提供的无与伦比的技术支持，以及自发货之日起 90 天的质量保证。

	高级不粘隔垫 等离子涂层可消除化学流失和污染，可以保持您的气相色谱系统的清洁并减少维护的需要
	Vespel/石墨密封垫 按 GC/MS 应用的理想硬度制造，以防止脱落造成的污染
	质谱认证的分流和不分流衬垫 由 FID 和 MSD 测试以确保惰性、纯度和一致性；去活化采用安捷伦专有液体灭活工艺
	可再生气体净化系统 通过提高进入柱的气体的质量来防止流失并保持柱性能
	PEEK 或不锈钢 LC 管 消除死体积，同时确保您的连接是惰性、严密、无泄漏的
	安捷伦认证的样品瓶 完美配合您的自动进样器夹持和注射装置，杜绝了破损和泄漏，消除了产生不必要的停机时间、昂贵的维修和样品损失的可能性
	安捷伦 ICP-MS 截取锥 从我们专有的 ICP 炬管到截取锥，安捷伦 ICP-MS 零部件和消耗品都经过了严格的测试，以确保您始终获得最佳的仪器性能

安捷伦以独具特色的优势为后盾， 用无与伦比的专业知识、培训和服务支持您的食品检测工作

• 安捷伦优势服务与支持

无论您需要支持单个仪器还是多实验室，多厂商仪器的操作，安捷伦都可以帮助您迅速解决问题、提高您的正常运行时间并优化您的资源——从安装和升级到操作和维修。

• 安捷伦的超值承诺——10 年保值

安捷伦的超值承诺保证您的仪器从购买之日起至少使用 10 年，或者您要升级到新一代仪器时我们将认可您原有仪器的剩余价值。

• 安捷伦的服务承诺

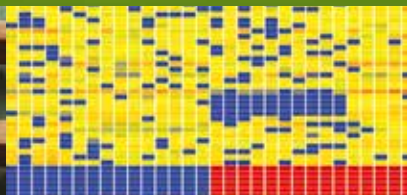
如果您的仪器在安捷伦服务合同范围之内需要服务，我们保证高质量服务甚至为您更换仪器。其他任何一家公司都不能提供这种承诺，使您的实验室高效运行。



安捷伦食品分析解决方案

评估食品品质和原产地

The Measure of Confidence



实现可靠、高通量的食品品质和真伪检测

检测食品中是否存在已知农药、掺假物和其他非天然化合物是食品安全科学家一项习以为常的工作，但某些食品的品质和真实性是使用相同的标准方法所不能检测的。

安捷伦科技公司提供了一套强大的仪器和分析软件，可分析食物样品中天然存在的化合物，从而帮助您轻松攻克这些难题。将食品分析结果与预先确定的模型和高品质的标准品进行比较后，便可确保所用食品的组分和原产地与描述相符。如今，您可以通过在食品检测中对不该出现的掺假物进行检测、鉴定和分类，确保食品的品质和真伪。



确保组分真实可靠

有时为了节约成本，生产商会对食品进行掺配、稀释或使用低品质或低成本的原料进行替代。尽管这些差别十分细微，但是安捷伦集成化的软件和硬件仍能快速地检测出食品是否被改换或冒充。

对于具有地方或宗教特色的食品，如葡萄酒、大米或清真产品，可通过食品分析鉴别并确认原产地。如今您不必再担心因生产商作假而高价购得低品质食品。

简化食品的开发

食品研究人员致力于通过基因改造和杂交育种来改善产品的特性。使用安捷伦的食品分析方法，您可以快速分析出基因改造的效果，从而更高效地提高产品品质。

还可作进一步的分析，鉴别出与所需特性（味道或品质）相关的化合物，再找出与这些化合物相关的生物通路以进行后续的特性优化。只需简单地点击鼠标，便可通过安捷伦通路构建软件获得大量有用的信息。

及早发现食品的降解

储存和运输过程的环境条件可导致食品过早地降解而影响其品质。您可以通过食品分析技术检测食品原材料中决定质量的相关化合物，以避免口感受到影响。现在，您有能力确信您的成品能达到很高的标准。



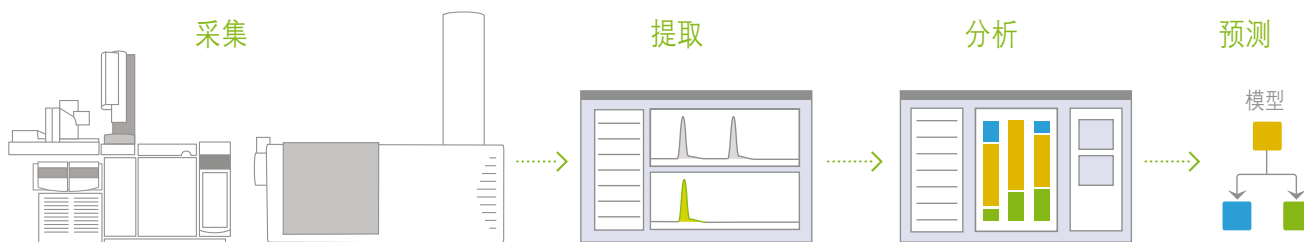
优化食品分析工作流程



安捷伦已开发出一套从采集到报告实现全自动操作的软件工作流程，您只需简单的两个步骤即可完成食品的分析。

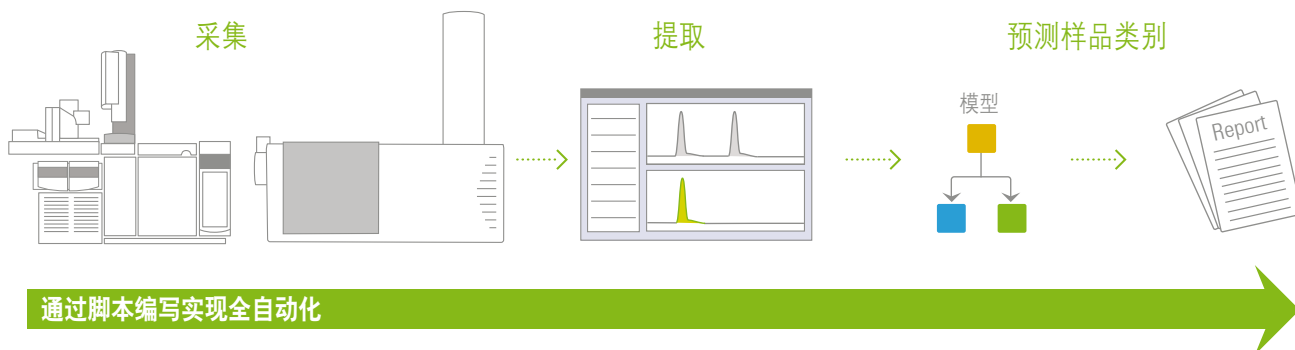
步骤 1. 开发一个预测模型

只需对一系列已知来源或品质的样品进行测试，然后使用这些检测结果建立一个预测模型。您使用的样品应当可代表所要分析的产品和相关的比较要点，如来源于不同地区的食品。



步骤 2. 针对预测模型运行样品

使用您的预测模型作为比较的基准点，以自动化、高通量的方式重复处理和分析未知样品。



安捷伦软件工作流程从采集到报告实现全自动化操作。

安捷伦食品指纹识别解决方案

安捷伦提供一套完整的硬件和软件产品，非常适用于广泛的食物分析应用。

有效的鉴定

全新的安捷伦 GC/Q-TOF 具有精确质量 MS 和 MS/MS 分析能力，可有效鉴定难分析的化合物。您也可以选择经济实惠的安捷伦 GC/MSD 系统，它是快速高效的高通量食品成分分析的理想选择。



Agilent 7200 系列 GC/Q-TOF

快速的分析

安捷伦 ICP-MS 分析仪是高效元素分析的最新标准。它们可提供快速的痕量多元素分析，具有无与伦比的基体耐受性和干扰消除能力。



Agilent 7700 ICP-MS

准确的结果

高性能的安捷伦 LC/Q-TOF 和高性价比的 LC/TOF 非常适用于食品分析工作流程，可提供高灵敏度、宽动态范围和精确质量分析能力。这些设计精良的仪器系列能满足食品安全研究人员的各种需求。

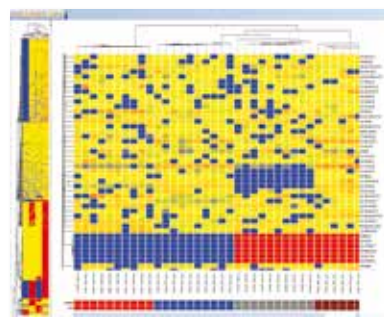


Agilent 6500 系列 Q-TOF LC/MS

自动化工作流程

安捷伦提供一套从采集到报告实现自动化操作的软件工具，保证食品指纹识别工作流程快速、简单、有效。

- 化学工作站
- MassHunter 定量分析
- Mass Profiler Professional (MPP) 软件
- 数据库和谱库



Agilent Mass Profiler Professional 软件

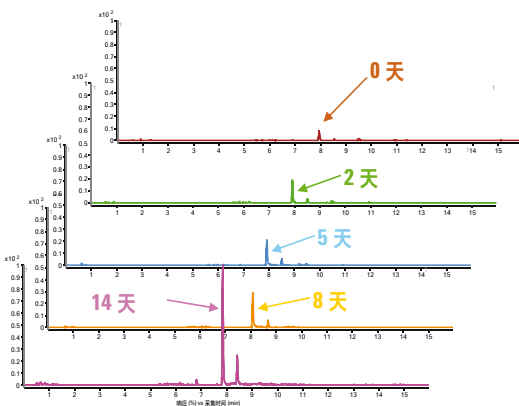
广泛的食物分析应用



品质：使用 LC/MS 分析啤酒

啤酒的复杂特性取决于成分、生产因素和生产后的储存环境。通过分析 4 种不同的市售啤酒，可识别出其中随着时间的推移而使啤酒产生独特性质的关键化合物。

基于分析结果的提取离子色谱图 (EIC) 显示了目标化合物的强度随时间的变化。存储 14 天后的啤酒中该化合物的强度是新鲜啤酒的 10 倍。



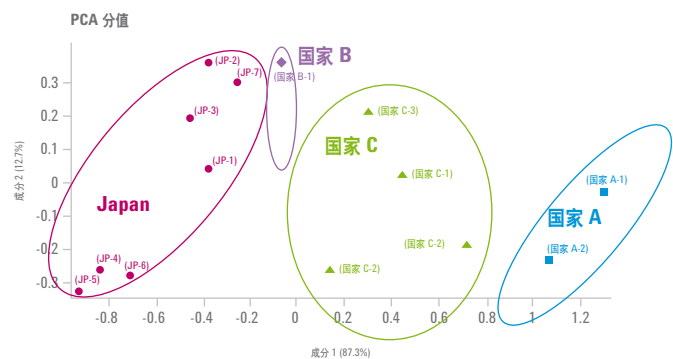
存储 0-14 天的啤酒的 EIC 比较。该结果曾作为海报在 ASMS 2008 上展出。



真伪：使用 ICP-MS 检测大米的原产地

食品标签是食品行业一个受到严格监管的重要环节。日本自 2000 年以来，鉴别大米等食品的原产地已成为一项法规要求。

ICP-MS 可通过特征图谱识别从各地区特有土壤中吸收的金属，从而为这些法规提供支持。已知特定原产地的大米样品经分析后，使用 MPP 软件建立了一个预测模型。下图显示了大米样品的特征性分组，该分组是基于样品中 75 种不同特征的全部元素组成。



来自 4 个国家的具有不同元素组成的大米的分析

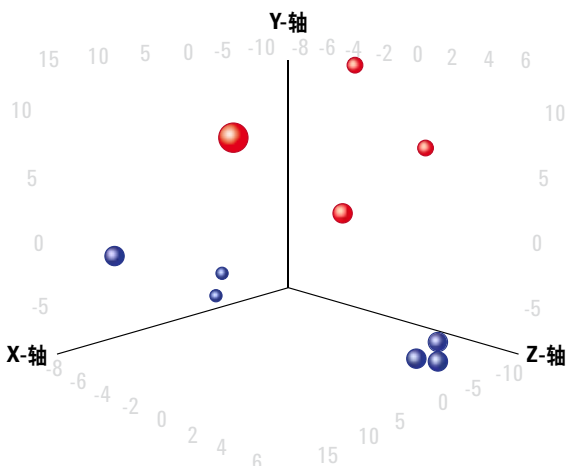


分级：使用 GC/MS 检测橄榄油

特级初榨橄榄油 (EVOO) 的需求在世界范围内快速增长，这源于其全面的养生价值和抗炎特性。国际橄榄油理事会和美国农业部已建立了 EVOO 的分级标准。然而，包括昂贵的主观性感官测试在内的这些测试并未能成功对 EVOO 正品进行分级。

而使用安捷伦 GC/MS 分析仪器和 MassHunter MPP 软件可执行客观、稳定和准确的合格/不合格测试。在下面的示例中，可轻松地将标记为红色的不合格橄榄油样品与标记为蓝色的橄榄油正品区分开来。

约 150 种化合物经 GC/MS 检测后，再使用 MassHunter MPP 软件即可识别出 EVOO 样品是合格（蓝色）或不合格（红色）。安捷伦出版物 5991-0106CHCN。



约 150 种化合物经 GC/MS 检测后，再使用 MassHunter MPP 软件即可识别出 EVOO 样品是合格（蓝色）或不合格（红色）。安捷伦出版物 5991-0106CHCN。

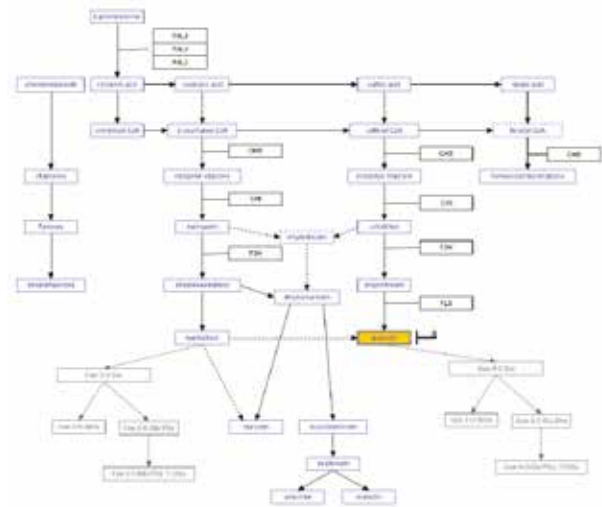


开发：使用 LC/MS 比较不同品种的大米

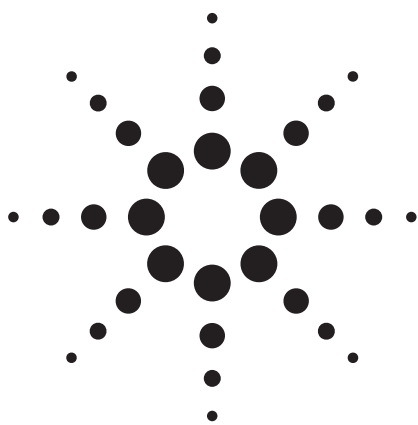
为更好地阐明食用和药用大米间存在的小分子差异，选择了来自印度南部喀拉拉邦的 6 个大米品种进行分析。测试的品种包括印度阿育吠陀医学中用于治疗各种炎症相关疾病的 Njavara 和 Chennellu 大米，以及供主食消费而耕种的 Jyothi、商业化 Matta 和 Chennellu 大米。

通过分析样品来确定小分子表达谱上显示的遗传差异。使用 MassHunter

MPP 进行的主成分分析 (PCA) 显示所有 6 个大米品种的小分子表达谱存在显著差异，从而反映出它们的遗传差异。将鉴定出的存在统计学差异且有助于 PCA 分离的代谢物利用安捷伦通路构建软件进行分析，从而检验其相关通路和更好地理解隐含的生物机制。



通路构建软件显示的黄酮类生物合成通路，其中采用橙色框突出显示的是检测到的差异代谢物。



LC/TOF MS 分子特征数据库检索方法进行 食品中 600 种农药的自动筛选 应用 (5989-5496CHCN)

食品安全

作者

E. Michael Thurman and Imma Ferrer
Pesticide Residue Research Group
University of Almería
04120 Almería,
Spain

Jerry A. Zweigenbaum
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

通过液相色谱/飞行时间质谱在正离子模式下全扫描精确质谱测定，建立了分子特征 (MF) 算法进行数据库检索的方法用于筛选食品提取物中 600 种农药及其降解产物。数据库检索将实际化合物检测和鉴定中得到的离子的精确质量数收集起来，并且将它们与数据库中化合物的单一同位素的准确质量数进行比较。筛选标准包括： ± 5 ppm 精确质量窗口； ± 0.2 分钟保留时间窗口；最小峰面积计数 1000（信噪比约为 10:1）。检出限和保留时间是由 600 种化合物中的 100 种来确定，其中 34% 的化合物的检出限小于 0.01 mg/kg，95% 的化合物的检出限小于 0.5 mg/kg。与需要几小时到几天的手工方法相比，分子特征算法的优势在于它可以在几分钟内灵敏快速地筛选几百种化合物。

引言

农药污染的食品有可能威胁消费者的健康。现在欧盟立法保护胎儿、婴儿、儿童这些敏感的人群，将婴儿食品中农药含量限定在 0.01 mg/kg [1]。最大残留限量 (MRLS) 应该设定在尽可能最低的水平，其目的是使投放在市场上的产品没有任何可检测到的残留物。然而，由于在水果和蔬菜的运输和储存中杀虫剂的使用，还有保护农作物时农药的使用，这个目标常常难以达到。

婴儿食品中农药含量的分析方法包括 GC/MS 和 LC/MS 法。在传统方法中，GC/MS 一直用于检测挥发性农药，尤其是含氯的杀虫剂和除草剂；而 LC/MS 一直用于检测极性较大的杀虫剂、除草剂和杀菌剂。GC/MS 方法依赖于全扫描和选择离子检测模式。最近，对 GC/MS 采用反向检索方法，使其在几分钟内检索庞大的 NIST 农药谱库成为可能，并且使 GC/MS 方法很容易地进行农药筛分。

遗憾的是，有两个原因使类似的反向检索的方法还不能用于 LC/MS。首先，单四极杆和三重串联四极杆的方法在全扫描模式下灵敏度较低，因此不能用于农药的筛选。第二，可以广泛采用的碰撞诱导解离裂解能量的标准化和保证重现性是困难的，不能得到通用的谱库。近来，LC/TOF MS 的使用表明，这种方法有足够的灵敏度和能力获得 < 1 ppm 精确质量的全扫描谱图并适用于数据库检索。

实验部分

蔬菜和水果的提取 (QuEChERS)

QuEChERS 是提取方法的首字母缩写，它代表着快速、简便、廉价、高效、耐用和安全。这种方法广泛地用于食品中农药的快速提取 [5,6]。

- 称取已预先混匀的样品 15 g 置于 40 ml 聚四氟乙烯离心管中，加入 15 ml 乙腈 (含 1% 乙酸)，加入 6 g 无水 $MgSO_4$ 和 2.5 g $NaAc \cdot 3H_2O$ (三水合乙酸钠)，涡漩混合器以最高速度或用手剧烈振摇 1 分钟，以 3700 rpm 离心 3 分钟
- 取 5 ml 上清液于 15 ml 试管中，加入 250 mg PSA 吸附剂和 750 mg $MgSO_4$ ，涡漩混合振摇 20 秒，然后在 3900 rpm 下离心 3 分钟。将 1.0 ml 上清液转移至 LC/MS 样品瓶中，然后将其蒸干，溶于 8/92% 的甲醇/水中用于 LC/MSD TOF 和离子阱分析
- 水果和蔬菜提取物的直接分析通过进样 50 μL 完成
- 未污染的样品以同样的量直接用 LC/MS TOF 分析

LC/MS TOF 方法

- 液相色谱泵：Agilent 1100 二元泵，采用标准的安捷伦 1100 自动进样器 (ALS)，进样体积为 50 μL
- 色谱柱：ZORBAX Eclipse® XDB 4.6 x 150 mm C-8, 5 μm (部件号 993967-906)
- 流动相：A = 0.1% 甲酸水溶液，B = 乙腈，以 10% B 等度洗脱 5 分钟后开始梯度洗脱，在 30 分钟内线性洗脱至 100% B，流速：0.6 ml/min
- 安捷伦 6210 LC/MS TOF 双喷雾电喷雾源
- ESI 正离子模式，Vcap: 4000 V
- 雾化器：40 psig，干燥气 9 L/min，干燥气温度 300 °C
- 碰撞电压 190 V，锥孔体电压 60 V，Oct DC1 电压 37.5 V，OCT RF 电压 250 V

- 参比质量：质量范围 (m/z) 121.0509 和 922.0098，分辨率：在 m/z 922.0098 下为 9500 ± 500 ， m/z 50-1000。参比喷雾器 2 以恒速运行

结果与讨论

分子特征数据库检索

使用 Excel 电子表格依据化合物分子式来计算化合物的理论单一同位素精确质量，并将其转为安捷伦 LC/TOF MS 系统的 TOF 软件使用的 csv (逗号分割数值, comma separated values) 格式，用于已知由正离子电喷雾离子化的 600 种农药的检索。csv 文件由被称为“公式数据库生成器” (Formula DB Generator) 的 Excel 电子表格工具创建在 TOF 软件中。

当样品测定完成后，LC/TOF MS 仪器自动检索 csv 文件，然后生成一个报告，列出在数据库找到的化合物。检索标准包括 ppm 级的质量限度 (5 ppm)、能得到的保留时间窗口 (0.2 分钟)、最小峰高计数，也称作化合物阈 (计数为 1000 或信噪比约为 10:1, 或 0.06 % 相对量)、加合物的形成和中性碎片丢失。

检索程序被称作分子特征提取器，是安捷伦 LC/TOF MS 仪器最近提供的软件 (2005 年 11 月)。分子特征提取器从 LC/MS TOF 数据文件中找出代表被测样品中实际存在的化合物的离子。噪音和其他无关的离子信号被排除。然后采用选定的标准在 csv 数据库中检索这些离子，将找到的来自全扫描谱图的离子进行列表后，逐一与数据库核对其准确度和保留时间。因为操作简单、检索迅速、分子特征提取方法更适用于大数据库。这样，对数据库中感兴趣的离子就不能象反向检索那样从样品文件中提取。这种处理过程对于以轮廓图模式采集的 LC/TOF MS 数据文件需要更多的时间。

从这点来看，需要人工核对正向筛选中的匹配保留时间和碎片离子 (如果存在) 实现确认。样品可以在较高的碰撞电压下再分析以检验碎片离子并采用可靠的标准分析方法进行确认。

检出限

测定了几种基质中检出限（检出限），包括添加标准样品的食品样品和 100 种化合物的溶剂提取物（表 1）。这些化合物包括了在美国和欧洲常用来处理水果和蔬菜作物的主要的农药种类。检出限建立在误差小于 3 ppm 的精确质量和 A+1 和 A+2 同位素信号的校正精确质量的外观基础之上。在不同水平制订农药的检出限，包括欧洲控制婴儿食品时的 0.01 mg/kg，和对不同含量水平食品限制在 0.05, 0.1 和 0.5 mg/kg，这都取决于农药和作物的种类。

33 种化合物的检出限等于或小于 0.01 ppm，60 种化合物 (60%) 的检出限等于或小于 0.05 ppm。0.05 mg/kg 的检出限对于监测食品中被禁物质或被控化合物也是一个临界值。食品中 95 % 的化合物，其检出限等于或小于 0.2 mg/kg。对于食物中的检出限为 0.5 mg/kg，只发现 6 种化合物是不灵敏的。不灵敏的化合物有猛杀威 (promecarb) 和涕天威 (aldicarb)。它们是两种氨基甲酸酯类农药，在电喷雾离子源中很容易裂解成碎片，使 MH^+ 丰度变低。同样，马拉硫磷氧化产物 (malathion oxon) 和乐果 (dimethoate) 是两种容易裂解成碎片的有机磷农药。所以，这些化合物采用丰度更大的碎片离子而不是 MH^+ 进行检测可以获得更高的灵敏度。例如，图 1 给出了乐果的质谱图。 MH^+

并不是谱图中的主要碎片离子，事实上其强度比 m/z 124.9819 的离子小 3~4 倍。

此外，必须考虑基质对检出限的两种影响。一为离子化抑制作用，二是来自质量数几乎相同的离子的干扰。

我们前期对食物中的一些农药进行的研究中已经发现了离子化抑制作用，食品包括胡椒，花椰菜，番茄，甜瓜，柑桔和柠檬，所以我们积累了那些基质是最难分析基质的经验。例如，图 2 给出无农药胡椒基质的色谱图，此为复杂的色谱图。经 MF 数据库检索从中鉴定出约 3000 种化合物，没有一个是农药。这些峰的信噪比是 10:1 或更高，而且存在极难从中搜寻离子的基质，尤其是在痕量水平。

向这些难分析基质的食品提取物中加入标准品，测定表 1 中所示化合物的检出限。图 3 给出了一个具体实例的打印报告。报告包括分子式、化合物名称、中性分子的准确分子量、以 mDa 和 ppm 为单位表示的误差、以分钟为单位表示的保留时间的误差和作用说明（明确地说明，如杀真菌剂）。化合物的 MH^+ 质谱图和同位素信号也表示出来，这对于分子式的快速核对和部分确认非常有用，尤其是大部分农药会显示来自卤素和硫原子的 A+2 特征离子。

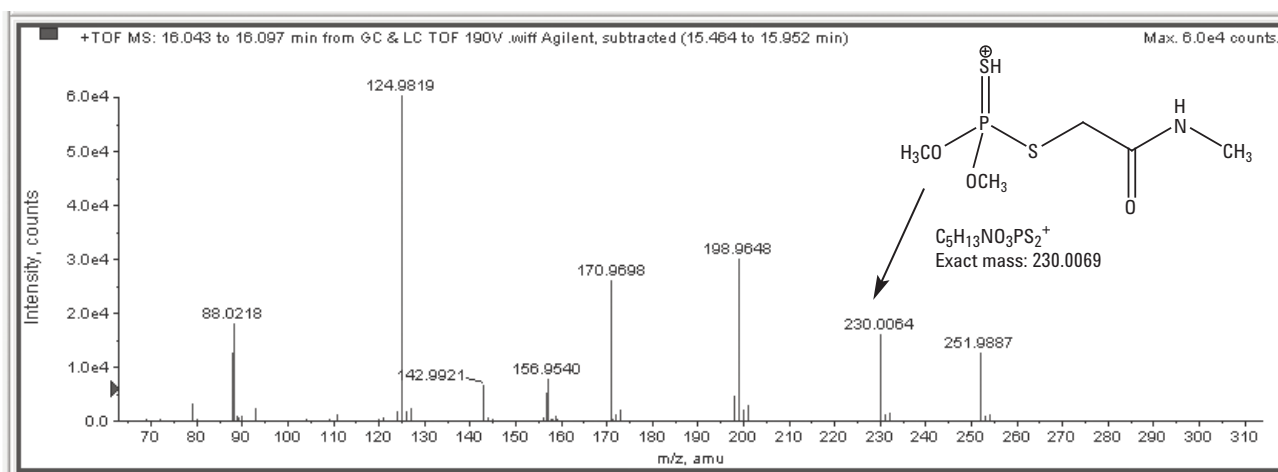


图 1. 乐果质谱图，表明低强度的 MH^+ 离子信号及使用特征碎片离子来降低某些低强度化合物检出限的重要性，本例为 m/z 124.9819 离子

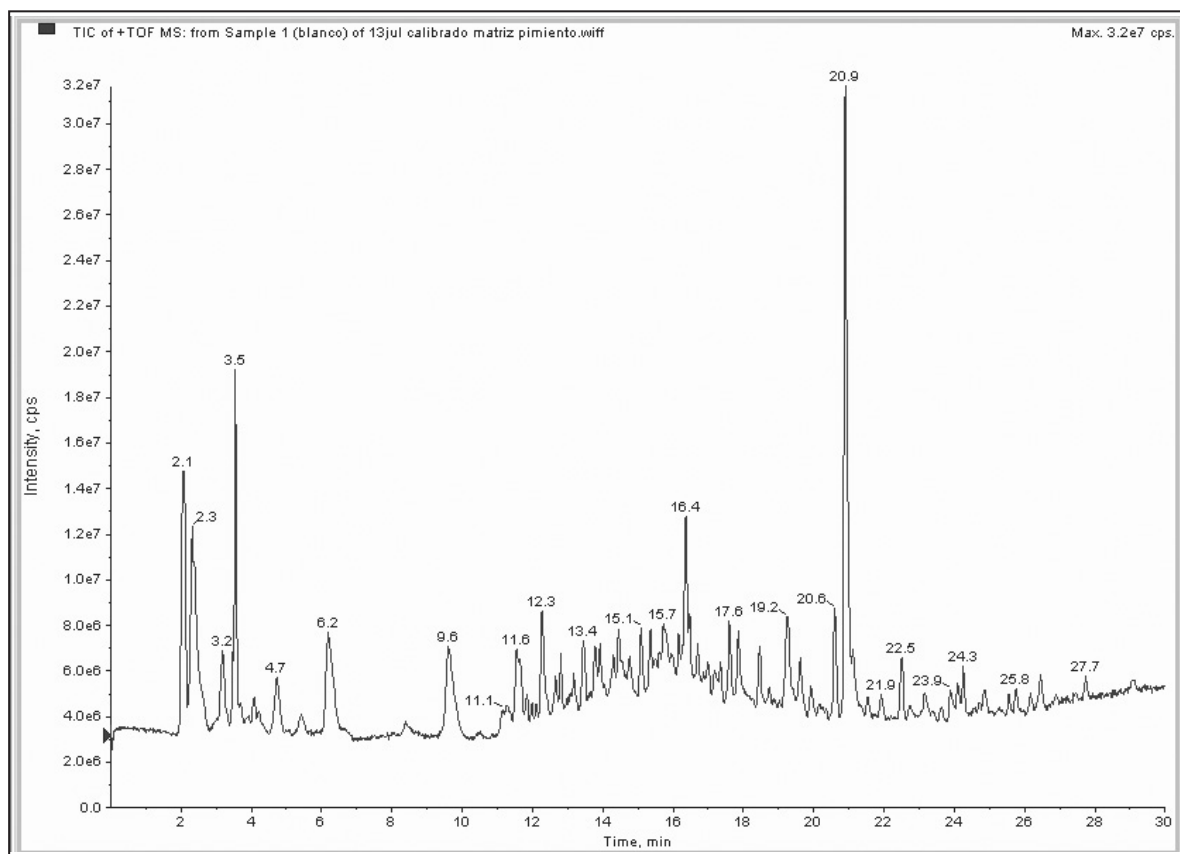


图 2. 空白胡椒样品表明了样品的复杂性，在信噪比大于或等于 10:1 下，样品中检测出约 3000 个准确质量数的色谱峰

A+2 离子和经验式确认

由于 MF 数据库检索是一个筛选程序，所以在质量准确度窗口为 5 ppm 时，其分子式的确认是不准确的。分子式（不是分子鉴定）可以用化合物的 A+2 同位素信号来确认。例如，数据库中 600 个化合物的 70% 含有硫、氯或溴，会给出 A+2 离子的同位素峰。同位素的准确质量及其强度分布可以作为经验式的直接证据。这样，就大大提高了精确分子量筛选数据的可靠性，当然这还不能满足分子鉴定标准的要求，后面将进行讨论。

例如，梨提取物中抑霉唑 (imazalil) 的同位素信号 (图 4)。MH⁺ 的质量数是 297.0564，换成同位素 ³⁷Cl 的质量数是 299.0533。质量数之差是 1.997 个质量单位。这是 ³⁷Cl 原子相对于被取代的 ³⁵Cl 之间的质量

缺失。而且，A+2 峰的强度约是 A 峰的 2/3，这与分子中含有两个氯原子相一致。这一点又被 301.0503 处的 A+4 峰进一步证实。于是，这些数据对于抑霉唑分子式的确认是相当充分的（然而这不是为了鉴定抑霉唑）。质量准确度超过 0.8 mDa 或 2.7 ppm 的误差。这就是一个通过数据库筛选来确认农药分子式的实例。数据库报告打印出同位素信号和精确分子量帮助进行数据库检索的手动筛选。

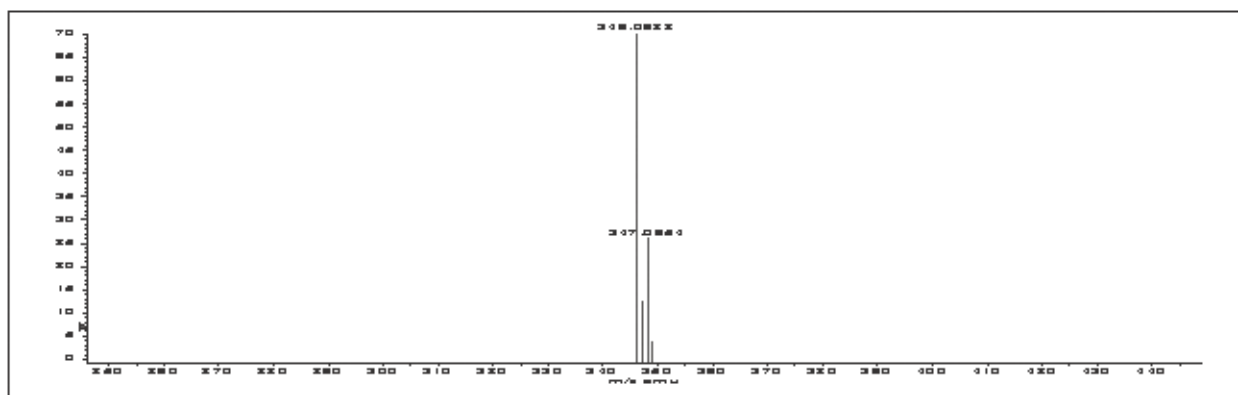
当分子式不含 A+2 原子（也就是仅含 C、H、N、O），用这种方法来确认分子式就不可能了。其原因是只有 A+1 峰存在，而且此峰是由分子中 ¹³C 信号主导产生，它不足以确认分子式。因此，对于这些农药（占数据库中约 30%）的确认需要更多的数据（具体来讲，保留时间或碎片离子）。

表 1. 食品中农药的检出限及其保留时间和准确质量数

化合物	保留时间	分子式	精确分子量	检出限 mg/kg
阿特拉津	21.1	C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl	215.0938	0.005
亚托敏	24.0	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.1168	0.005
苯霜灵	26.8	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	325.1678	0.005
噻嗪酮	27.2	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305.1562	0.005
氰草津	22.0	C ₉ H ₁₃ N ₆ Cl	240.0890	0.005
二嗪磷	27.6	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.1010	0.005
苯醚甲环唑	26.4	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	405.0647	0.005
苯醚甲环唑异构体	26.6	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	405.0647	0.005
枯莠隆	21.3	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₃	286.1317	0.005
烯酰吗啉	22.2	C ₂₁ H ₂₂ NO ₄ Cl	387.1237	0.005
苯线磷	23.9	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	303.1058	0.005
抑霉唑	18.0	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OCl ₂	296.0483	0.005
咪唑烟酸	20.0	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₃	261.1113	0.005
灭草嗪	20.0	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₃	311.1270	0.005
氨基三嗪	21.2	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	253.1361	0.005
氨基三嗪代谢物	17.0	C ₈ H ₁₅ N ₅ S	213.1048	0.005
异丙隆	21.3	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.1419	0.005
甲苯达唑	18.2	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₃	295.0957	0.005
异丙甲草胺	25.6	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl	283.1339	0.005
噻草酮	15.0	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.0888	0.005
烟嘧磺隆	17.0	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	410.1009	0.005
丙氯灵	23.0	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	375.0308	0.005
扑草通	16.6	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O	225.1590	0.005
扑草净	19.0	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.1361	0.005
扑灭津	23.0	C ₉ H ₁₆ N ₅ Cl	229.1094	0.005
丙环唑	25.9	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	341.0698	0.005
丙环唑异构体	26.1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	341.0698	0.005
西玛津	18.8	C ₇ H ₁₂ N ₅ Cl	201.0781	0.005
多杀菌素 A	20.9	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	731.4608	0.005
多杀菌素 D	21.9	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	745.4765	0.005
螺环菌胺	19.6	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	297.2668	0.005
螺环菌胺异构体	19.7	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	297.2668	0.005
特丁津	23.4	C ₉ H ₁₆ N ₅ Cl	229.1094	0.005
特丁净	20.4	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.1361	0.005
特富灵	25.9	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O	345.0856	0.005
啶虫脒	16.3	C ₁₀ H ₁₁ N ₄ Cl	222.0672	0.01
乙草胺	23.0	C ₁₄ H ₂₀ NO ₂ Cl	269.1183	0.01
甲草胺	23.0	C ₁₄ H ₂₀ ONO ₂ Cl	269.1183	0.01
杀虫磺	21.4	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄ S ₄	431.0353	0.01
糠菌唑	23.8	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ OCl ₂ Br	374.9541	0.01
甲萘威	21.3	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.0790	0.01
多菌灵	6.2	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191.0695	0.01
克百威	20.4	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.1052	0.01
杀螟丹	3.1	C ₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S ₂	237.0606	0.01
毒虫畏	26.5	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	357.9695	0.01
环唑醇	23.4	C ₁₅ H ₁₈ N ₃ OCl	291.1138	0.01
噻诺吗啉	2.9	C ₆ H ₁₀ N ₆	166.0967	0.01
去乙基阿特拉津	15.3	C ₆ H ₁₀ N ₅ Cl	187.0625	0.01
去异丙基阿特拉津	12.1	C ₅ H ₈ N ₅ Cl	173.0468	0.01
敌敌畏	20.0	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	219.9459	0.01
二甲吩草胺	24.0	C ₁₂ H ₁₈ NO ₂ SCl	275.0747	0.01
乐果	16.3	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	228.9996	0.01
敌草隆	21.0	C ₉ H ₁₀ N ₂ OCl ₂	232.0170	0.01

表 1. 食品中农药的检出限及其保留时间和准确质量数 (续)

化合物	保留时间	分子式	精确分子量	检出限 mg/kg
乙硫苯威	21.8	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	225.0823	0.01
非草隆	15.7	C ₉ H ₁₂ N ₂ O	164.0950	0.01
吡虫啉	15.7	C ₉ H ₁₀ N ₅ O ₂ Cl	255.0523	0.01
环草定	19.2	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂	234.1368	0.01
马拉硫磷 1	22.5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.0361	0.01
马拉硫磷 2	16.9	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.0361	0.01
甲霜灵	21.2	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279.1471	0.01
灭梭威	23.5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	225.0823	0.01
灭多威	12.1	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	162.0463	0.01
灭草隆	18.7	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O	198.0560	0.01
烯啶虫胺	11.9	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₄ O ₂	270.0884	0.01
恶霜灵	19.1	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	278.1267	0.01
丙溴磷	28.6	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	371.9351	0.01
猛杀威	24.0	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	205.1341	0.01
毒草胺	25.6	C ₁₁ H ₁₄ NOCl	211.0764	0.01
苜草丹	29.0	C ₁₄ H ₂₁ NOS	251.1344	0.01
噻菌灵	3.7	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	201.0361	0.01
噻虫啉	17.7	C ₁₀ H ₉ N ₄ SCl	252.0236	0.01
杀虫环	4.5	C ₅ H ₁₁ NS ₃	181.0054	0.01
涕灭威	18.5	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	190.0776	0.05
涕灭威亚砷	6.0	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	206.0725	0.05
恶虫威	20.6	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.0845	0.05
绿麦隆	20.4	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ OCl	212.0716	0.05
氟噻草胺	25.0	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ SF ₄	363.0665	0.05
羟基阿特拉津	11.5	C ₈ H ₁₅ N ₅ O	197.1277	0.05
虱螨脲	28.6	C ₁₇ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ F ₈	509.9784	0.05
苯噻草酮	14.0	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202.0855	0.05
杀扑磷	24.1	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	301.9619	0.05
甲硫威砷	17.4	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄ S	257.0722	0.05
禾草敌	24.8	C ₉ H ₁₇ NOS	187.1031	0.05
甲基对硫磷	27.3	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291.0330	0.05
敌稗	17.0	C ₉ H ₉ NOCl ₂	217.0061	0.05
三氯卡班	27.5	C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O	313.9780	0.05
涕灭威砷	11.4	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	222.0674	0.1
除草定	18.5	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₂ Br	260.0160	0.1
糠菌唑	23.8	C ₁₃ H ₁₂ N ₃ OCl ₂ Br	374.9541	0.1
丁草特	15.0	C ₁₁ H ₂₃ NOS	217.1500	0.1
除虫脲	25.0	C ₁₄ H ₉ N ₂ O ₂ ClF ₂	310.0321	0.1
氟虫脲	29.2	C ₂₁ H ₁₁ N ₂ O ₃ ClF ₆	488.0362	0.1
氟草烟	18.8	C ₇ H ₅ N ₂ O ₃ Cl ₂ F	253.9661	0.1
氟铃脲	27.2	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₃ Cl ₂ F ₆	459.9816	0.1
抑霉唑降解物	14.6	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ OCl ₂	256.0170	0.1
异菌脲	25.4	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃ Cl ₂	329.0334	0.1
二甲戊乐灵	25.0	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281.1376	0.1
伏虫隆	27.6	C ₁₄ H ₆ N ₂ O ₂ Cl ₂ F ₄	379.9742	0.1
克菌丹	24.4	C ₉ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S	298.9341	0.5
甲基陶斯松	28.2	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	320.8950	0.5
螺甲螨酯	23.0	C ₂₃ H ₃₀ O ₄	370.2144	0.5
杀虫单	3.2	C ₅ H ₁₃ NO ₆ S ₄	310.9626	0.5



Experiment#: 1 Compound#: 327 Mass : 345.08553

Mass Value = 345.08553							
#	Formula	Compound	Mass	Error (mDa)	* Error (ppm)	Ret. Time Error	Description
1	C15H15N3OCIF3	Triflumizol	345.08557	-0.04	-0.1	-0.02	

图 3. 分子特征数据库检索报告实例

水果和蔬菜的筛选

表 2 列出了 6 种水果和蔬菜及一种市售橄榄油样品经 MF 数据库检索 600 种农药得出的筛选结果。水果和蔬菜样品包括苹果、梨、番茄、土豆、胡椒和黄瓜均来自附近的菜店。经 MF 数据库检索从各样品色谱图中分别找出了 617 到 2681 个准确质量数峰。样品基质复杂程度最低的是番茄，找到 617 个峰；而苹果是最复杂的样品，找到 2681 个峰。MF 数据库检索的灵敏度设定为信噪比 10:1。当信噪比由 20:1 降至 10:1 时，检索得到的峰个数几乎增加了一倍。选择 10:1 是为了得到化合物较强的同位素信号，即最大仪器灵敏度下得到的 A+1 和 A+2 同位素信号。

MF 数据库检索的准确度窗口设为 5 ppm，以适应 LC/TOF MS 系统的质量准确度，LC/TOF MS 一般 < 3 ppm，经常在 1-2 ppm 或小于 0.3 mDa [3]。这些样品中，在 5 ppm 质量窗口下发现的农药数目在 8-41 之间变化。要包括在这种匹配中的唯一标准就是 MH⁺ 离子数据库值在 5 ppm 以内。以一个例子说明，胡椒样品有 2402 个峰，但只有 41 个峰满足 5 ppm 准确度窗口的要求（表 2）。

这 41 个峰中仅有三个分子式通过正确地同位素信号和保留时间（对于不含 A+2 同位素的化合物）匹配

得到确认，这不仅得到数据库自动匹配的检验，而且还经数据文件手动确认。得到确认的农药结果在不同基质中各不相同：土豆样品中没有检测到，橄榄油中有一种，胡椒和番茄中有三种，黄瓜和苹果中有五种。水果和蔬菜样品中最常见的化合物是抑霉唑，它是一种收后杀菌剂。其他化合物包括有机磷农药，如二嗪磷、亚胺硫磷和马拉硫磷以及马拉硫磷氧化产物。在番茄样品中发现了控制害虫生长的稻虱净，以及甲基硫菌灵和多菌灵，两者都是杀菌剂。

最初用于此工作的软件不能处理饱和峰和高浓度的化合物，如梨样品中的抑霉唑和番茄样品中的稻虱净均不能正确鉴定。最新的软件能够处理饱和峰并对这些化合物进行正确的鉴定。

所有被证实样品的准确度，其平均绝对值为 0.3 mDa 或 1.2 ppm，标准偏差分别为 0.25 mDa 或 1.0 ppm（表 2）。保留时间匹配的平均绝对值为 0.07 分钟，标准偏差为 0.09 分钟。这样，为数据库选择的窗口在满足质量准确度和保留时间准确度两个平均标准偏差值的基础上有足够的误差变化范围，以找到 99% 的化合物。

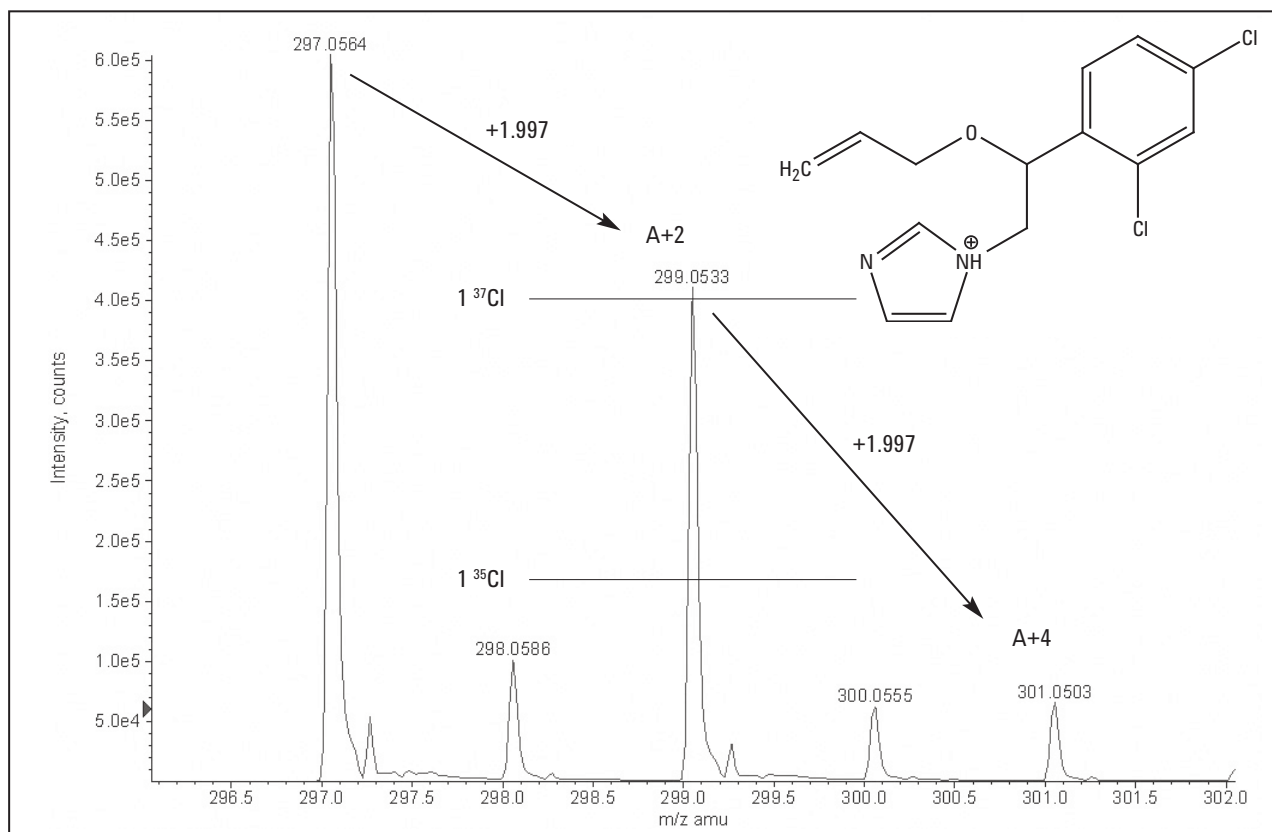


图 4. 梨提取物中 m/z 为 297 的离子的同位素峰和抑霉唑的结构

婴儿食物样品的筛选

在 100 种被检测的样品中，有 33 种符合婴儿食品的筛选限 0.01 mg/kg。由数据库检索发现的唯一化合物是梨、香蕉和柑桔浓汁中的痕量抑霉唑。而且，检查标签发现婴儿食品中还用了柠檬汁，这可能是抑霉唑的来源。然而，其浓度大约为 0.0005 mg/kg，远远低于婴儿食品安全限 0.01 mg/kg。抑霉唑很容易被筛选出来，因为它有两个氯原子的特征性 A+2 同位素信号。鉴定误差是 0.3 mDa 或 1 ppm。数据库中的其他化合物没有检测到。由于碎片离子信号低且可能抑霉唑的浓度太低 (0.0005 mg/kg)，不可能对此样品进行确认。然而，依据婴儿食品健康限量 0.01 mg/kg 进行样品筛选是安全的。对大约 10 种不同的婴儿食品样品进行了筛选，包括各种品牌的蔬菜和水果。幸运的是，除了上面提到的抑霉唑外，在 MF 数据库检索中没有发现农药的阳性检测结果。婴儿食品样品是最难筛选的样品，因为其需要很低的检出限。

MF 数据库检索的不足与优势

数据库检索的唯一缺点是由于基质中的相互干扰或由于一些农药浓度过高造成的质量准确度的降低。这个问题可以通过加入第二种离子（碎片离子）或钠或氨加合离子很容易得到解决，从而排除基质的干扰，增强可信度。

LC/TOF MS 的精确质量数测定与数据库检索的结合应用是一个将新潮的检测技术用于食品和水中的农药鉴定的强有力的实例。在 LC/TOF MS 中不需要将经典的碎片裂解谱库与碎片裂解方式进行比较，而是使用分子式和计算的精确质量，尤其是当其与一个或两个有精确质量的碎片离子相结合时，可以鉴定化合物，不必担心碎片离子的强度和可能由仪器之间和基质之间差异造成的不同。

例如，分子捕获软件与分子特征数据库联合使用，根据离子准确的保留时间（在 0.005 分钟内匹配）使

表 2. 使用 MF 数据库从食物样品中筛选出的农药

样品	筛选出的峰	匹配的农药 < 5 ppm	LC/TOF MS 确认的农药	误差 mDa	误差 ppm	保留时间误差 (min.)	假阳性结果 负	假阳性结果 正
苹果	2681	12	抑霉唑				0	0
			抑霉唑降解物	-1	-3.9	-0.08		
			异菌脲	0.22	0.7	-0.12		
			氟唑唑	0.05	0.1			
			苯醚甲环唑	-0.74	-1.8			
橄榄油	1678	10	特丁津 (脱异丙基莠去津)	0.06	0.2	0.09	0	0 1
			抑霉唑	0.3	1	0.07	0	
胡椒	2402	41	二嗪磷	0.11	0.3	0.12		
			稻虱净	1	3.3	0.1		
			稻虱净 (噻嗪酮)				0	1
番茄	617	8	多菌灵					
			甲基硫菌灵					
			噻苯咪唑	0.2	1	0.01	0	0
黄瓜	1619	17	马拉硫磷异构体 1	0.04	0.1	0.05		
			马拉硫磷异构体 2	0.22	0.7	-0.03		
			马拉硫磷氧化物	0.25	0.8	0.08		
			抑霉唑	-0.1	0.3	0.05		
			抑霉唑				0	0
梨	1209	14	多菌灵	-0.21	-1.1	0.05		
			抑霉唑降解物	0.51	2	0.03		
			亚胺硫磷	0.31	1	0.04		
			无				0	0
土豆	1150	11	无					
			平均值	0.30	1.20			
			标准偏差	0.25	1.00			

用 .mdh 文件将各组离子联系起来。因此，可能从基质的背景离子中找到并分辨出农药的碎片离子，如抑霉唑。因此，作者认为 LC/MS 数据库中存在的一个大问题即将通过采用准确质量数数据库的方法来解决，这种方法使用 MH^+ 和主要碎片离子的分子特征算法来进行食品中农药的筛选。

参考文献

1. PAN Europe position on the European Commission Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on maximum residue levels of pesticides in products of plant and animal origin COM(2003) 117 final, 2003/0052 (COD).
2. Phillip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, Comprehensive Pesticide Screening by GC/MSD using Deconvolution Reporting Software, Agilent Technologies, publication 5989-1157EN.
3. Imma Ferrer, E. M. Thurman, 2005, Measuring the mass of an electron by LC/TOF MS: A study of twin ions, *Analytical Chemistry*, 77, 3394-3400.
4. E. Michael Thurman, Imma Ferrer, 2005, Identification of unknown pesticides in food using both LC/MSD TOF and ion trap MS^n , Agilent Technologies, publication 5989-1924EN.

5. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, (2003) *Journal of AOAC International*, 86:412–431.
6. S.J. Lehotay, K. Ma π tovská, A.R. Lightfield, Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables, (2005) *Journal of AOAC International*, 88:615–629.
7. Imma Ferrer, Juan F. Garcia-Reyes, M. Mezcua, E. M. Thurman, A. R. Fernandez-Alba, 2005, Multiresidue pesticide analysis in fruits and vegetables by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatography A*, 1082, 81–90.

红酒分类的化学标志物 用安捷伦 LC/MS Q-TOF 和安捷伦 Mass Profiler Professional 软件建立红酒类型的预测模型

食品鉴别



用安捷伦 ToF 或 Q-TOF LC/MS 系统及 Mass Profiler Professional 软件发现了独特的标志物，无需对其进行鉴定即可用于红酒品种鉴别



红酒是一种在全世界范围内都有生产和消费的饮料，属于高价商品。对其进行分类和真伪鉴别非常重要。红酒的成分极为复杂，包括影响口味、颜色的化合物，以及决定饮品质量的其它特征化合物。一个重要的影响因素是所用葡萄的种类，本文旨在检测红酒中是否存在区分两种不同葡萄的特殊化合物。对从世界各地购得的 Pinot Noir、Merlot 和 Cabernet Sauvignon 三种红酒进行精确质量和高分辨率分析。使用安捷伦的 Mass Profiler Professional 软件，统计评价了一套含 26000 多种化合物的质谱数据。当找到了差异所在，就可以通过主成分分析，用红酒样品中的特殊化合物对红酒进行分类。基于上述信息，即可建立基于偏最小二乘判别分析的模型，用于对未知红酒进行分类。无需对不同种类葡萄中的标志性化合物进行鉴定，即可完成上述工作。

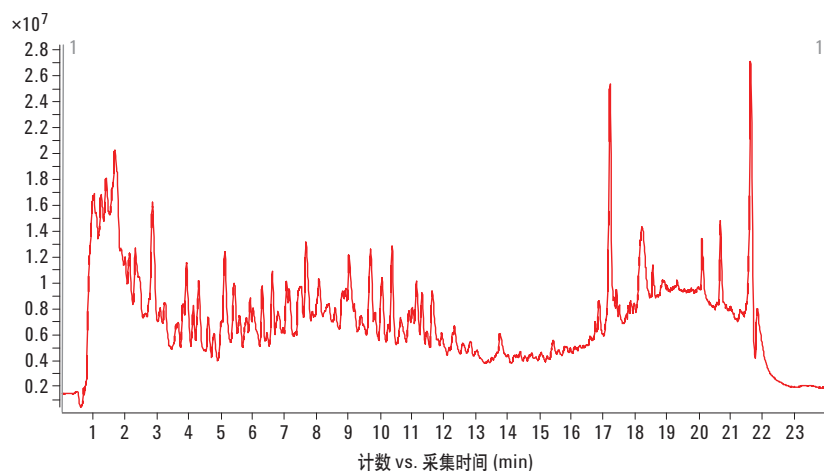
使用 Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS，可以对葡萄品种特异的离子进行 MS/MS 分析，通过优异的精确质量数测量对其进行鉴定。请注意，要鉴定数据库中没有的未知化合物，是一项非常困难的工作。但鉴定这类物质不是必需的，仍可以用未经鉴定化合物的 MS/MS 特征进行常规分类。本研究展示了安捷伦 LC/MS Q-TOF 与为 MS 数据处理专门设计的 Mass Profiler Professional 多元统计功能相结合的能力。

主要优势

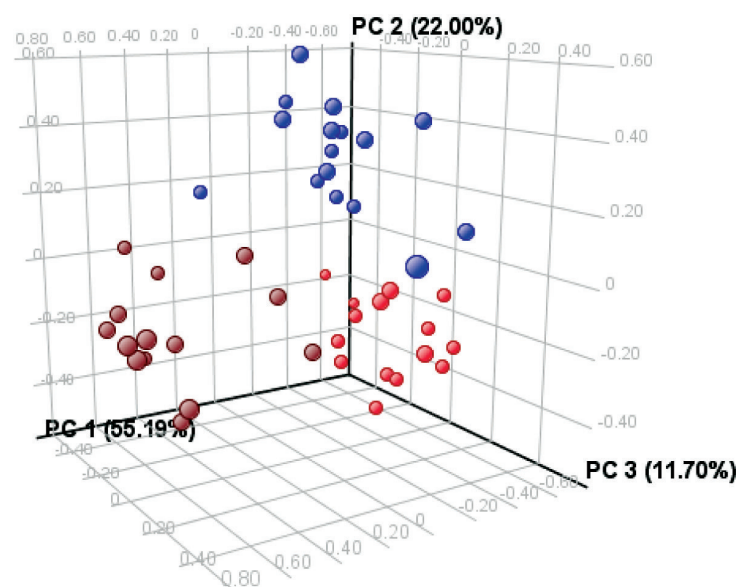
- Agilent 6500 系列 Q-TOF LC/MS 提供了鉴别红酒类型特殊化合物的分离所需要的灵敏度、质量精度和分辨率
- Mass Profiler Professional 提供了直接针对精确质谱数据的多元统计功能
- Mass Profiler Professional 为各种预测分析提供了强大模型
- 全面的工作流程向导引导实验人员通过对其数据的统计分析，获得有价值的相关性和可视化结果
- 用 Q-TOF MS/MS 可对标志化合物进行鉴定

本工作的报导见 L. Vaclavik, O. Lacina, J. Hajslova, J. Zweigenbaum, *Analytica Chimica Acta* 2011, 685, 45 (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF4-51GHWXP-1/2/e70f1f1928475f12c9341d8b67e05310>).

用安捷伦 LC/MS Q-TOF 和 Mass Profiler Professional 对红酒类型进行测定的预测模型



红酒样品直接进样的总离子流色谱图显示了数据的复杂性



对过滤结果的主成分分析显示，根据这些标志化合物可以区分 Pinot Noir、Merlot 和 Cabernet Sauvignon

如需了解更多，请访问：

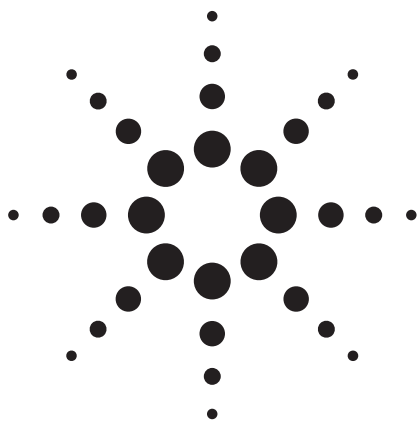
www.agilent.com/chem/cn

电子邮件：

info_agilent@agilent.com

查找您所在国家的客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus:cn



采用液相色谱/三重串联四极杆质谱技术进行 食品中 100 种农药的多残留分析 应用 (5989-5469CHCN)

食品安全

作者

Imma Ferrer and E. Michael Thurman
Pesticide Residue Research Group
University of Almeria
Almeria, Spain

Yanyan Fang, Paul Zavitsanos, and Jerry A. Zweigenbaum
Agilent Technologies, Inc.
USA

摘要

本文使用 Agilent G6410AA 三重串联四极杆质谱仪 (QQQ) 进行了证实 100 种农药在蔬菜和水果样品中是否存在的分析方法学研究。在包含两个时间段的一次色谱操作中，每种母体化合物监测一种转变。方法的灵敏度满足欧盟委员会食品监测计划提出的最大残留限量 (MRLs) 的要求。将本方法应用于不同种类的蔬菜和水果的分析，包括柑桔、西红柿和青椒，以考察方法的分析性能，结果表明基质没有干扰或影响很小。线性范围超过两个数量级 ($r > 0.99$)。本研究揭示了将 QQQ 应用于蔬菜和水果中农药多种残留物的日常定量分析的潜在价值。

引言

近年来，对商品中最大残留限量 (MRLs) 的规定越来越严格。为了满足对健康的要求，欧盟委员会 (EU) 对蔬菜中低含量的农药作出了新的指示。对于准备用作生产婴儿食品的水果和蔬菜，要求其所有农药的 MRL 为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，没有提出规定的化合物同样也要求达到 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的最低 MRLs。低的 MRLs 促进了更灵敏分析方法的开发以满足复杂样品分析的需要。从这种意义上讲，具有三重串联四极杆的液相色谱串联质谱 (LC-MS-MS) 采用多反应监测 (MRM) 模式已经成为目前应用最广泛的技术用于食品中农药的监测和定量，文献已有详尽的报道。另一方面，高解析能力的质谱技术，如飞行时间质谱 (TOF-MS) 近来也已用于筛选。然而，使用三重串联四极杆作为检测技术，方法学简单且具有检出限低和 MS/MS 功能，这些优势使该技术成为一种有价值的手段可以在指定的官方实验室用于常规监测计划。对于这些类型的管理机构，缺少能掌握更精密复杂技术，如 TOF-MS 的高技术人员，因此，易于使用有时是必须的。三重串联四极杆技术不是一种有待验证才能用于检测目的的新技术，用于常规分析的基础已经很好地建立起来。

本文研究首次考察了新的安捷伦三重串联四极杆质谱仪用于水果和蔬菜中农药的分析。选择此研究课题是由于这些化合物与其在食品中的大量使用具有相关性。QQQ 的检测灵敏度很容易满足检测食物中农药含量的法规要求。

实验内容

样品制备

农药分析标准品购自 Ehrenstorfer 博士 (德国, Ausburg)。各种农药的储备液 (约 1000 µg/ml), 根据每种化合物的溶解度分别采用纯乙腈或甲醇配制并在 -18 °C 下储存。取上述储备液, 通过用乙腈和水稀释配制标准工作液。

蔬菜样品从当地的市场获得, “空白” 蔬菜和水果提取物用于制备基质匹配的标准品用于方法学验证。在已报道的研究中, 已有用 QuEChERS 方法提取了蔬菜和一种水果 (青椒、西红柿和柑桔) 两种不同类型基质的报道 [1]。向蔬菜提取物中加入标准品并混合均匀制备成不同浓度的样品 (范围为 2 到 100 µg/kg) 并依次进行 LC/MS/MS 分析。

结果与讨论

LC/MS/MS 条件的优化

目前, 已经完成了每一种化合物最佳 MRM transition 的研究, 进行条件优化时将被测物分组进样 (每次进样约 10 种待测成分), 样品浓度约为 10 µg/mL。改变碰撞能量 (5, 10, 15, 20 和 25 V), 考察了碰撞能量的影响。选择在谱图中能给出主要碎片离子最佳灵敏度且依照通用规则保留 10% 母体化合物的能量为最佳能量。对于每一种目标化合物, 仅有一种碎片离子被选作最大丰度子离子。研究结果示于表 1。

LC/MS/MS 仪器操作

LC 条件

色谱柱:	Agilent ZORBAX Eclipse® XDB C-8, 4.6 mm x 150 mm, 5 µm, (部件号 993967-906).	
柱温:	25 °C	
流动相:	A = 0.1% 甲酸水溶液 B = 乙腈	
流速:	0.6 mL/min	
洗脱梯度:	时间	%B
	0 min	10% B
	5 min	10% B
	30 min	100% B
进样体积:	1-5 µL	

MS 条件

模式:	ESI 正离子模式, 采用 Agilent G6410AA 三重串联四极杆质谱仪	
喷雾压力:	40 psig	
干燥气流速:	9 L/min	
毛细管电压:	4000 V	
干燥气温度:	350 °C	
Q1 分辨率:	Unit	
Q2 分辨率:	Unit	
碰撞电压:	70 V	
碰撞能量:	5-25 V	
MRM:	每个化合物的 transition 条件如表 1 所示	
驻留时间:	15 msec	

方法中包括 MRM transition, 驻留时间为 15 msec, 并在一次色谱操作中分成两个不同的时间段进行记录 (每个时间段大约包括一半样品)。图 1 为所有被研究的化合物进样量为 100 pg 时色谱图。根据每种成分各自的质子化分子和子离子的 MRM transition, 将每一种目标成分的提取离子色谱图叠加在图中。

表 1. 每种被测物的分析条件和检出限 (LOD)

化合物名称	保留时间 (min)	质子化分子离子 [M+H] ⁺	子离子 (m/z)	碰撞能量	LOD (pg)
时间段 1					
噻诺吗嗪	2.7	167	125	20	10
杀虫单	2.7	312	232	10	90
杀螟丹	3	150	105	15	10
杀虫环	4.5	182	137	10	8
涕灭威亚砷	6.4	207	89	5	9
多菌灵	6.6	192	160	15	5
噻菌灵	7.9	202	175	25	10
涕灭威砷	10.8	223	148	5	50
烯啶虫胺	11	271	225	10	7
羟基阿特拉津	11.2	198	156	15	3
灭多威	11.5	163	88	5	4
去异丙基阿特拉津	11.9	174	132	15	18
咪唑烟酸	12.5	262	234	15	8
苯噻草酮	13.9	203	175	15	8
非草隆	14.5	165	72	15	2
去乙基阿特拉津	14.8	188	146	15	4
吡虫啉	14.8	256	209	10	7
乐果	15.4	230	199	5	7
啶虫脒	15.5	223	126	15	6
扑草通	15.7	226	184	20	4
氨基三嗪代谢物	16	214	158	15	0.8
甲硫威砷	16.4	258	122	5	6
烟嘧磺隆	16.9	411	182	15	6
噻虫啉	17	253	126	15	3
抑霉唑	17.2	297	159	15	7
甲苯达唑	17.2	296	264	20	2
涕灭威	17.5	213	89	10	10
灭草隆	17.8	312	284	20	15
恶霜灵	17.9	279	219	10	10
氟草烟	17.9	255	209	10	120
西玛津	18	202	132	15	5
灭草隆	18	199	72	10	2
环草定	18.4	235	153	10	20
氰草津	18.5	241	214	10	70
威灭威	18.5	166	109	5	2
螺环菌胺	18.6	298	144	15	10
敌敌畏	18.7	221	109	15	10
噻草酮	18.9	215	187	15	5
绿麦隆	19.4	213	72	15	3
扑草净	19.5	242	200	20	2
特丁净	19.5	242	186	15	1
克百威	19.6	222	165	10	2
恶虫威	19.7	224	167	5	2
时间段 2					
多杀菌素 A	20	732	142	5	12
甲奈威	20.1	202	145	5	2
氨基三嗪 1051	20.3	254	198	15	0.1
莠去津	20.3	216	174	15	0.3
甲霜灵	20.4	280	248	10	5
枯莠隆	20.4	287	123	15	5
异丙隆	20.4	207	72	15	1

表 1. 每种被测物的分析条件和检出限 (LOD) (续上)

化合物名称	保留时间 (min)	质子化分子离子 [M+H] ⁺	子离子 (m/z)	碰撞能量	LOD (pg)
杀虫磷	20.5	432	290	15	6
敌草隆	20.5	233	72	15	5
多杀菌素 D	20.7	746	558	5	100
乙硫苯威	20.7	226	107	5	5
达灭芬异构体 1	21.3	388	301	20	11
毒草胺	21.6	212	170	10	1
达灭芬异构体 2	21.7	388	301	20	8
丙氯灵	21.9	376	308	10	6
敌稗	22.2	218	162	15	10
环唑醇	22.5	292	70	10	6
灭梭威	22.6	226	169	5	15
特丁津	22.7	230	174	15	0.3
糠菌唑异构体 1	22.8	376	159	20	6
苯线磷	23	304	217	15	0.7
杀扑磷	23	303	145	5	5
亚托敏	23.2	404	372	10	0.4
亚胺硫磷	23.2	318	160	5	2
克菌丹	23.2	300	264	10	50
二甲吩草胺	23.3	276	244	10	1
猛杀威	23.3	208	151	10	5
糠菌唑异构体 2	23.7	376	159	20	6
禾草敌	23.7	188	126	10	5
除虫脲	24.1	311	158	10	9
异菌脲	24.6	330	245	10	8
丙环唑异构体 1	24.7	342	159	20	5
马拉硫磷	24.8	331	127	5	5
丙环唑异构体 2	24.9	342	159	20	5
异丙甲草胺	24.9	284	252	10	2
特富灵	24.9	346	278	10	7
甲草胺	25	270	238	10	8
乙草胺	25.1	270	224	10	8
氟噻草胺	25.2	364	194	5	5
苯醚甲环唑异构体 1	25.3	406	251	20	4
苯醚甲环唑异构体 2	25.4	406	251	20	4
毒虫畏	25.5	359	155	10	8
苯霜灵	25.8	326	294	5	5
甲基对硫磷	26.2	292	236	10	9
三氯卡班	26.4	315	162	15	8
氟铃脲	26.5	461	158	10	7
噻嗪酮	26.7	306	201	10	1
二嗪磷	26.8	305	169	15	1
伏虫隆	26.9	381	158	15	22
甲基毒死蜱	27.1	322	212	15	15
丙溴磷	27.6	373	303	10	7
虱螨脲	27.9	511	158	10	10
苄草丹	28	252	91	15	2
氟虫脲	28.5	489	158	10	6
丁草特	28.7	218	57	10	2
二甲戊乐灵	29.2	282	212	5	5
三氟草灵	29.7	336	236	15	30

线性和检出限

线性是通过分析 5 个不同浓度的标准溶液而获得，浓度范围相应于进样量 2-100 pg。例如，莠去津 (atrazine) 的标准曲线示于图 2。从图中可以看出，线性范围跨越很宽的浓度范围，相关系数为 0.998。其它被测成分也得到了相似的研究结果。

检出限通过测定浓度相应于信噪比为 3 的标准溶液来估计。实验结果也列于表 1。最低检出限由测定三嗪类 (triazines) 农药获得 (柱上为 100 fg 到 2 pg)，而氟草烟 (fluoroxypyr) 和多杀菌素 D (spinosad D) 的检出限最高 (大于 100 pg)。

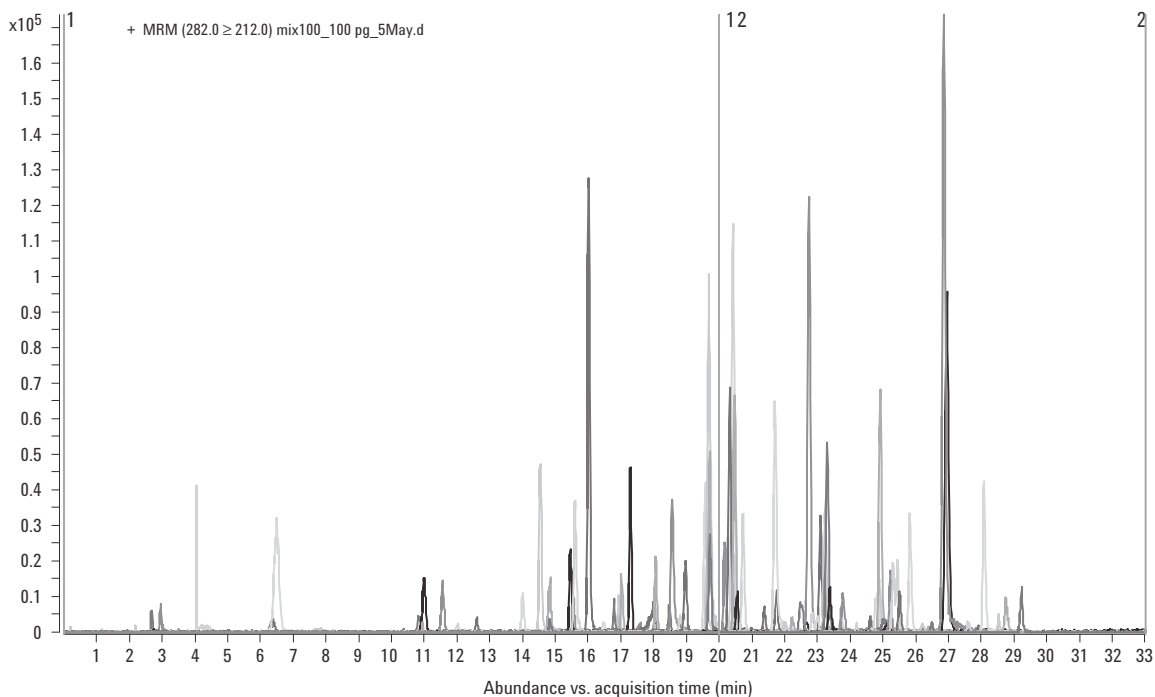


图 1. 100 种农药混合物的子离子色谱图 (浓度: 进样 100 pg)

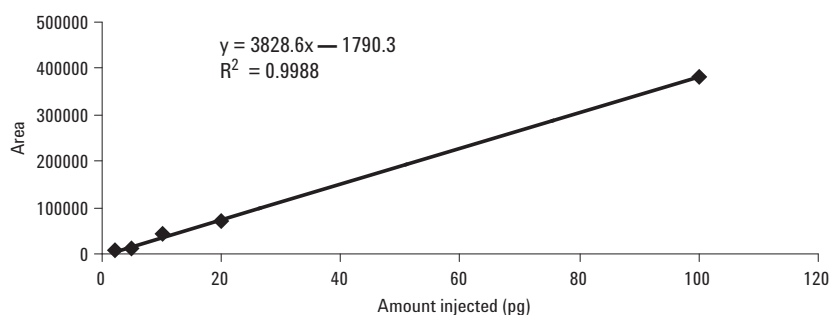


图 2. 莠去津的标准曲线，采用不加权和不过原点校正的线性拟合

蔬菜基质的应用

为了验证本法用于真实样品分析的适用性，分析了三种不同基质，即青椒、西红柿和柑桔，两种浓度水平（10 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）下的基质匹配标准品。在青椒基质中加入混合农药至 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （即进样 10 pg ）所进行的分析示于图 3。正如从乐果 (dimethoate) 和亚托敏 (azoxystrobin) 这两种农药的 MS/MS 提取子离子色谱图看到的那样，依据 MRM transition 的选择性可以很容易地从这些复杂基质中鉴定该类化合物，这样就可以满足欧盟指令强制实行的规定限量的要求。总之，本法获得的 LOD 能够满足现行欧盟条例强制执行的相关 MRLs 的要求。

参考文献

1. Imma Ferrer and E. Michael Thurman, "Determination of Fungicides in Fruits and Vegetables by Time-of-Flight and Ion Trap LC/MS" (2005) Agilent Technologies, publication 5989-2209EN www.agilent.com/chem.

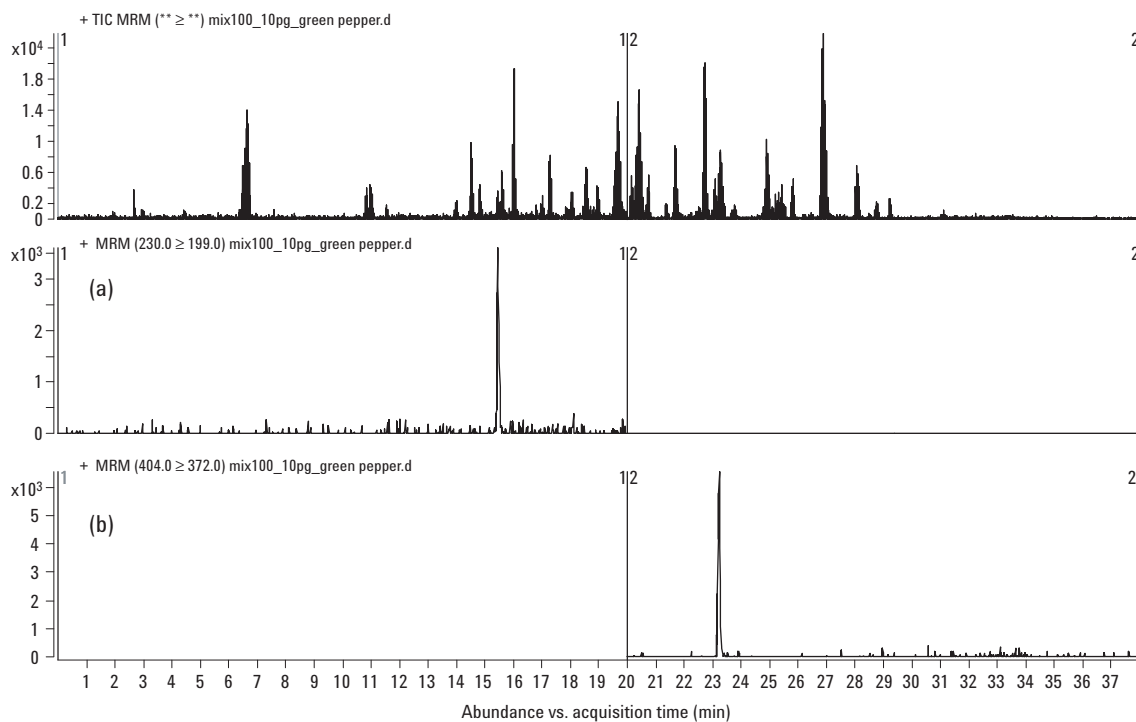
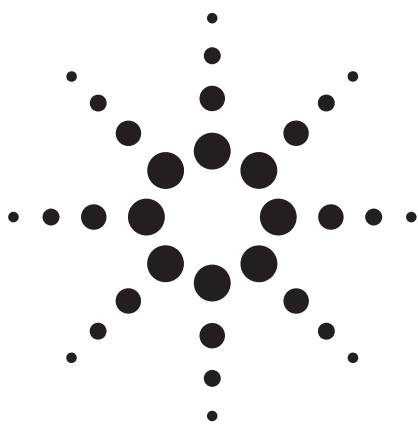


图 3. 加入农药浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的青椒基质样品的 MRM 色谱图。子离子色谱图分别为 (a) 乐果和 (b) 亚托敏



用 LC/MS/MS 测定食品中 44 种农药的含量应用 (5989-5459CHCN)

食品安全

作者

Masahiko Takino
Agilent Technologies, Inc.
Hachioji, Tokyo
Japan

Toshitsugu Tanaka
Kobe Institute of Health
Department of Food Chemistry
Chuo-ku, Kobe
Japan

摘要

本文采用 Agilent G6410AA 型三重串联四极杆质谱 (QQQ) 建立了十多种食物中的 44 种农药残留量的测定方法, 方法的灵敏度高、选择性好。食物样品以两种不同的方法进行预处理。再进行 LC/MS/MS 分析, 所有待测农药的检出限都低于 10 ng/mL。对这些待测农药, QQQ 系统的灵敏度能够很容易地达到日本食品卫生法规定的要求。

引言

农药在农业活动中应用广泛, 主要用于两个方面, 即生产和为方便运输进行的农产品处理。而被限制使用的农药是主要用于农业生产的农药。因此, 农药最大残留限量 (MRLs) 与食品的安全评价有着紧密的联系。

近年来建立的 MRLs 相关法规日趋严格。日本在 2006 年出台了肯定列表制度 (Positive list system), 对食品中 500 余种农药的 MRLs 作了规定。这一制度针对不同农药, 按不同食品规定了不同的 MRLs。通常, 根据商品和农药种类的不同, MRLs 在 0.01 到 3 $\mu\text{g/g}$ 不等。MRLs 的降低对仪器的灵敏度提出了更高的要求, 促使仪器不断发展以满足复杂样品的要求。迄今, 带有多反应监测模式 (MRM) QQQ 的高效液相色谱/串联质谱系统 (LC/MS/MS) 是食品中极性农药定量分析最常用的工具。MRM 模式能够对食品这样的复杂基质进行更精确的检测。本文在所用样品分析条件下分两次分析了 44 种农药 (见表 1 和表 2), 其灵敏度能够很轻易地达到肯定列表制度的相应要求。

实验部分

化学试剂

乙腈 (LC/MS 级纯) 购自 Wako Pure Chemical Ind. (日本)。甲苯, 丙酮, 正己烷, 甲酸, 氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯, 购自 Wako Pure Chemical Ind. (日本)。SPE 柱购自 Spelco Japan (日本)。各农药标准品购自 Hayashi Pure Chemical (日本)。

样品制备

提取

蔬菜和水果样品均来自本地市场。用食品加工机将 10-500 g 不等的样品切碎，获得完全混合的匀浆液。称量 20 g 的样品匀浆液倒入 200 mL 的 PTFE 离心管中，加入 50 mL 乙腈在 Polytoron 混合器中混匀。将乙腈提取物抽真空过滤，收集滤液。滤渣再以 20 mL 乙腈提取。重复上述操作后合并滤液，倒入 100 mL 容量瓶中，加入乙腈定容。取出 20 mL 提取物倒入 PTFE 离心管中，加入 10 g NaCl 和 20 mL 磷酸盐缓冲液 (pH 7.0)，振摇 5 分钟。盐析后得乙腈层，向其中加入 5 克无水硫酸钠。去除无水硫酸钠后，使用旋转蒸发仪在 40 °C 下将乙腈提取物蒸干。残渣以 2 mL 乙腈-甲苯 (3:1) 溶解。

纯化

第一组 - 将提取物上样到经 10 mL 乙腈-甲苯 (3:1) 平衡过的 GCB/氨丙基 SPE 柱 (500 ng/500 mg) 上。以 20 mL 的乙腈-甲苯 (3:1) 冲洗。收集洗脱液，以旋转蒸发仪蒸干溶剂。残渣以 4 mL 甲醇溶解。

第二组 - 将提取物上样到经甲醇、丙酮、正己烷各 10 mL 依次平衡过的硅胶 SPE 柱 (500 mg) 上。以 10 mL 的丙酮-三乙胺-正己烷 (20:0.5:80) 洗脱。弃去洗脱液。再以 20 mL 丙酮-甲醇 (1:1) 冲洗，收集洗脱液，旋转蒸发仪蒸干溶剂。残渣以 4 mL 甲醇溶解。

标准溶液配制

配制 1 µg/mL 的各农药标准品的甲醇溶液，以甲醇逐级稀释得 0.001-1 µg/mL 的标准混合液。

空白基质残渣中加入混合农药，浓度为 10 ng/g。

LC/MS/MS 仪器

LC/MS/MS 系统包括 Agilent 1100 系列的真空脱气机，二元泵，自动进样器，柱温箱和 Agilent G6410 型三重串联四极杆质谱，离子源是 ESI 源。本研究的目的是建立一种快速灵敏测定水果和蔬菜中农药残留量的分析方法。为了获得良好的色谱分辨率和灵敏度，需要首先优化流动相组成和选择合适的色谱柱。优化结果为：流动相采用水-乙腈-甲酸-甲酸铵体系，色谱柱采用 1.8 µm 粒径填料的 C18 柱。

LC 条件

仪器:	Agilent 1100 HPLC
色谱柱:	ZORBAX Extend C18, 100 mm x 2.1 mm, 1.8 µm (部件号 728700-902)
柱温:	40 °C
流动相:	A = 0.1% 甲酸 +5 mM 甲酸铵水溶液 B = 乙腈
洗脱梯度:	起始 10% B, at 30 min 80% B
流速:	0.2 mL/min
进样量:	5 µL

MS 条件设置

仪器:	Agilent 6410 QQQ (三重串联四极杆系统)
离子源:	ESI 正离子模式
干燥气流速:	10 L/min
雾化器:	50 psig
干燥气温度:	350 °C
V _{cap} :	4000 V
离子扫描范围:	m/z 100-550
碰撞电压:	100 V 可调
MRM 离子:	见表 1 和表 2
碰撞能量:	见表 1 和表 2

LC/MS/MS 方法

以 MRM 模式按时间程序进行定量分析。MRM transition 参数见表 1 和表 2。

表 1. 第一组中各农药的 MRM Transition 实验参数

序号	农药	保留时间 (min)	分子量	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 (V)
1	噻菌灵	5.018	201	202	175	20
2	噻虫嗪	6.16	291	292	211	5
3	可尼丁	7.83	249	250	169	10
4	氯草敏	8.19	221	222	104	10
5	吡虫啉	8.39	255	256	209	20
6	二甲嘧啶	8.8	209	210	171	20
7	氧化萎锈灵	11.02	267	268	175	10
8	噻虫啉	11.03	252	253	126	20
9	甲基吡恶磷	12.87	324	325	183	10
10	噻菌胺 E	13.21	254	255	124	20
11	噻菌胺 Z	13.7	254	255	132	20
12	苯敌草	17.77	317	318	136	20
13	谷硫磷	17.9	318	132	77	15
14	硅氟唑	18.5	293	294	70	15
15	异唑草酮	18.7	359	360	251	15
16	环酯草醚	18.7	318	319	139	20
17	十三吗啉	19.21	297	298	130	15
18	甲氧虫酰肼	20.06	312	313	149	20
19	环虫酰肼	20.57	394	175	141	20
20	苯氧威	20.63	301	302	88	15
21	萘丙胺	21.27	291	292	171	10
22	氟丙嘧草酯	21.55	491	492	331	20
23	氰唑磷菌胺	21.7	324	325	108	10
24	莎稗磷	22.5	367	368	199	10
25	吡啶特	23.5	438	439	173	15
26	吡草酮	24	430	431	105	20
27	环氟菌胺	24.3	412	413	241	20
28	茚虫威	24.37	527	528	150	15
29	氯甲酰草胺	24.78	372	373	299	5
30	Cloquincet-mexyl	24.8	335	336	238	15
31	吡啶威	25.7	365	383	195	15
32	乳氟禾草灵	26.3	478	479	344	15
33	三甲苯草酮	26.7	329	330	284	10

表 2. 第二组中各农药的 MRM Transition 实验参数

序号	农药	保留时间 (min)	分子量	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 (V)
1	唑啶磷草胺	9.96	325	326	129	20
2	噻苯隆	11.95	220	221	102	10
3	灭草啶	12.25	311	312	267	20
4	噻吩磷隆	12.89	387	388	167	10
5	双氟磷草胺	13.75	359	360	129	20
6	甲基氯吡啶	14.63	247	248	129	10
7	氯酯磷草胺	16.41	429	430	398	10
8	双氯磷草胺	16.83	405	406	161	20
9	氟磷胺草醚	18.27	438	456	344	10
10	氟胺磷隆	19.29	492	493	264	15
11	氟吡甲禾灵	19.67	361	362	316	15

结果与讨论

MRM transition 条件的优化

对含 1 $\mu\text{g/mL}$ 的两个农药的混合物标准溶液依次进行全扫描模式和子离子扫描模式的检测, 获得各个农药的最佳 MRM transition 参数。两种模式的总离子流图 (TIC) 见图 1 和图 2。在全扫描模式的质谱图中, 除了 azinphos-methyl, 呋线威和氟磺胺草醚的基峰离子是 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 之外, 其余农药的基峰离子都是 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。选择这些基峰离子作为母离子进行 MRM 模式监测。采用多重采集 (multiple acquisition) 和时间程序模式, 可以得到不同农药的个体子离子 MS/MS 图谱。从表 1 和表 2 中可以看出, 第一组的 33 种农药和第二组的 11 种农药分别以 10 个和 7 个时间段进行 MRM 模式监测。

图 3 是最小 MRL 浓度水平 (10 ng/mL) 的农药标准混合液的 TIC 谱图。图中所有的农药都显示了卓越的信噪比 (S/N)。以 MRM 模式分析 1 ng/mL 各农药溶液 (结果见表 3), 按照信噪比 $\text{S/N}=3$ 确定各农药的检出限 (LOD)。同时, 分析 0.001-1 ng/mL 的各农药标准溶液, 绘制定量标准曲线, 评价其线性。表 3 数据显示, 所有农药的线性相关系数 r^2 都大于 0.998。

为了考察基质对方法的影响, 本文选取柑桔、苹果、马铃薯和卷心菜为基质。向各自的提取物中分别加入 10 ng/mL 的农药标准品后进行分析。图 4 和图 5 是柑桔提取物的 MRM 图谱, 其他提取物的分析结果见图 6。通过与农药标准混合液的图谱比较, 可以看出, 基质的成分对农药的检测没有干扰。这表明, MRM 模式具有很高的选择性。

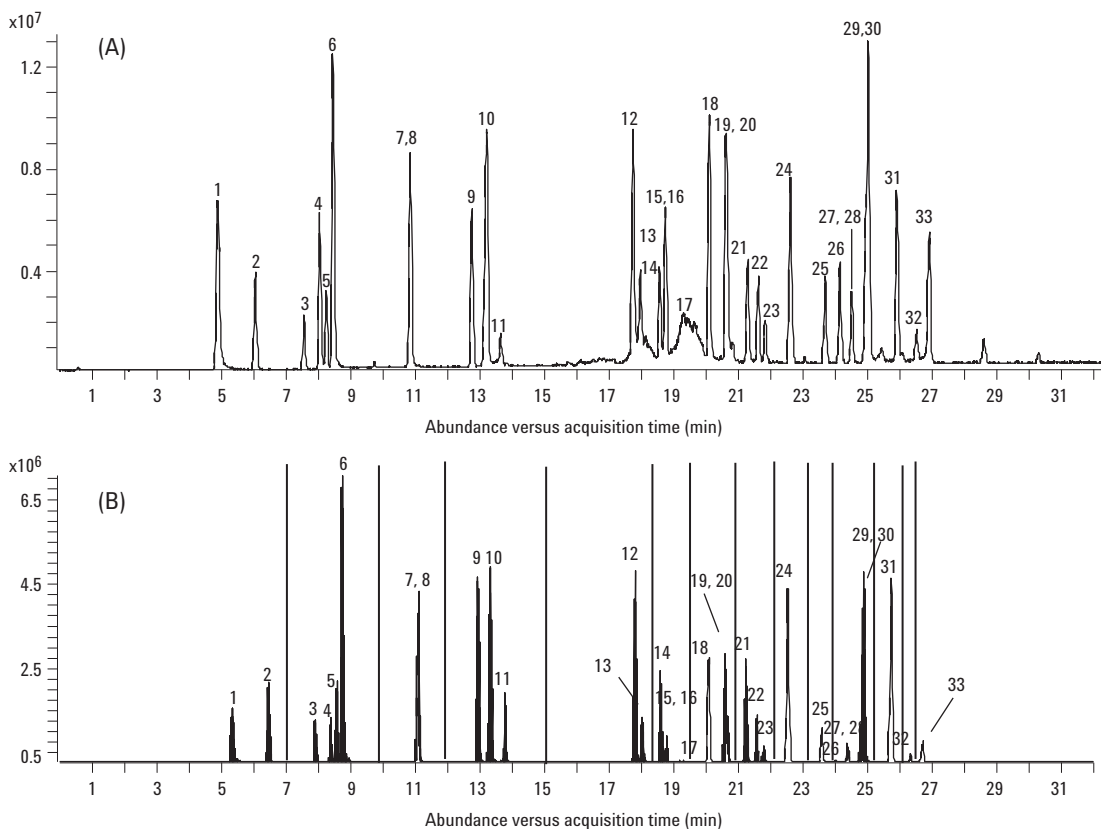


图 1. 33 种农药标准溶液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 的全扫描模式 (A) 和子离子扫描模式 (B) 的 TIC 谱图

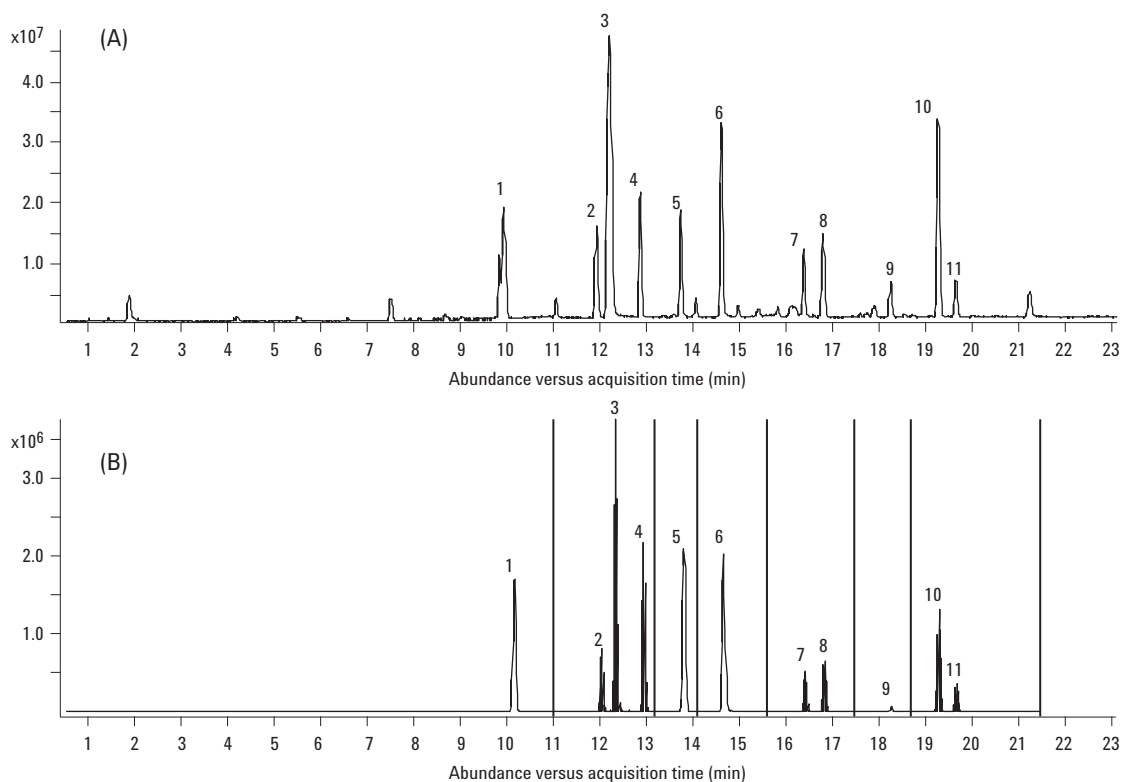


图 2. 11 种农药标准溶液 (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的全扫描模式 (A) 和子离子扫描模式 (B) 的 TIC 谱图

此外，本文考察了基质对各农药谱峰强度的影响。通过对比基质样品和标准品的谱图发现，各农药的相对强度在 91% – 116% 范围内变动（见表 4）。可以说，基质对农药谱峰强度存在的影响，如离子抑制等，并不大。因此，可直接采用外标法进行定量，不必以基质为空白。表 4 还列出了柑桔提取物中各农药分析的重复性，RSD 为 1.7–5.9%。

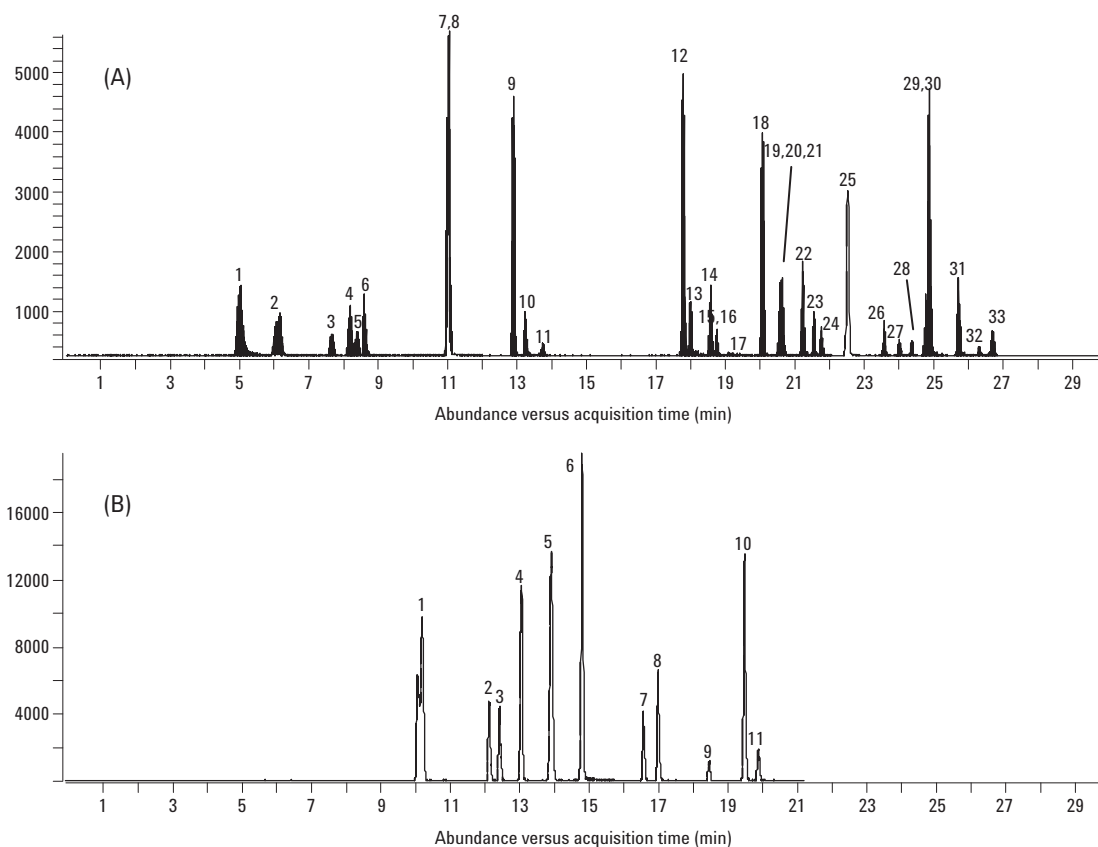


图 3. 10 ng/mL 的 33 种农药标准溶液 (A) 和 11 种农药标准溶液 (B) MRM 模式的 TIC 谱图

表 3. 44 种农药标准溶液的线性和检出限

序号	农药	r^2	检出限 (ng/mL)	序号	农药	r^2	检出限 (ng/mL)
第一组							
1	噻菌灵	0.9999	<0.1	18	甲氧虫酰肼	0.9993	0.55
2	噻虫嗪	0.9992	<0.1	19	环虫酰肼	0.9992	0.49
3	可尼丁	0.9999	<0.1	20	苯氧威	0.9988	<0.1
4	氯草敏	0.9993	<0.1	21	萘丙胺	0.9993	<0.1
5	吡虫啉	0.9995	<0.1	22	氟丙嘧草酯	0.9994	<0.1
6	二甲嘧酚	0.9989	<0.1	23	氰唑磷菌胺	0.9987	0.43
7	氧化萎锈灵	0.9993	<0.1	24	莎稗磷	0.9991	<0.1
8	噻虫啉	0.9991	<0.1	25	吡啶特	0.9990	0.51
9	甲基吡恶磷	0.9988	<0.1	26	吡草酮	0.9982	0.49
10	噻菌胺 E	0.9993	0.34	27	环氟菌胺	0.9993	0.43
11	噻菌胺 Z	0.9995	0.53	28	茚虫威	0.9993	0.61
12	苯敌草	0.9993	<0.1	29	氯甲酰草胺	0.9991	1.04
13	谷硫磷	0.9997	<0.1	30	Quinclorac-methyl	0.9988	0.63
14	硅氟唑	0.9992	<0.1	31	呋线威	0.9987	<0.1
15	异唑草酮	0.9991	<0.1	32	乳氟禾草灵	0.9987	1.10
16	环酯草醚	0.9988	<0.1	33	三甲苯草酮	0.9992	0.52
17	十三吗啉	0.9991	1.21				
第二组							
1	唑啶磷草胺	0.9996	<0.1	7	氯酯磷草胺	0.9987	<0.1
2	噻苯隆	0.9994	<0.1	8	双氯磷草胺	0.9989	<0.1
3	灭草啞	0.9992	<0.1	9	氟磷胺草醚	0.9989	0.32
4	噻吩磷隆	0.9989	<0.1	10	氟磷胺草醚	0.9992	<0.1
5	双氟磷草胺	0.9969	<0.1	11	氟吡甲禾灵	0.9995	0.19
6	甲基氯吡啶	0.9977	<0.1				

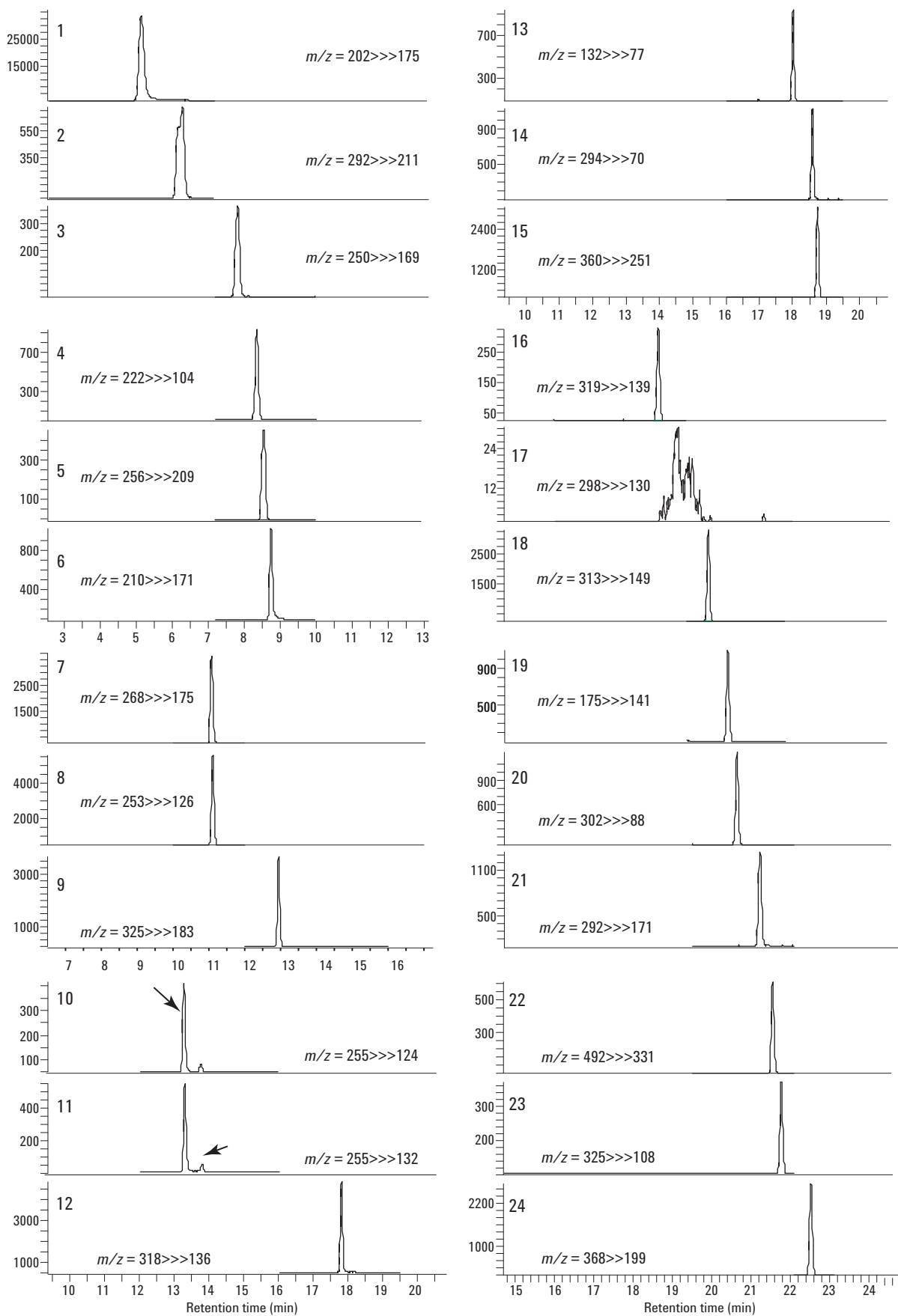


图 4. 33 种农药 (加标 10 ng/mL) 在柑桔提取物基质的 MRM 模式的 TIC 谱图

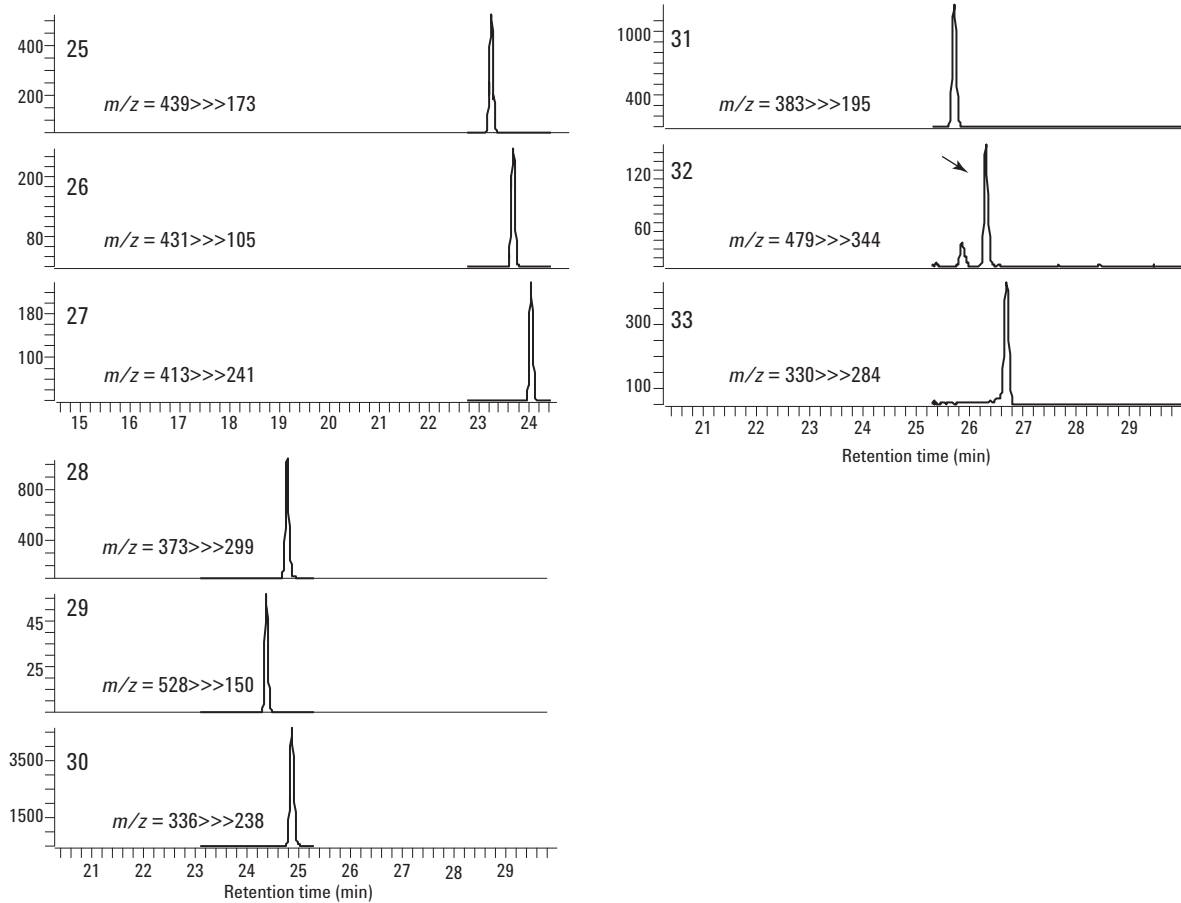


图 4. 33 种农药 (加标 10 ng/mL) 在柑桔提取物基质的 MRM 模式的 TIC 谱图

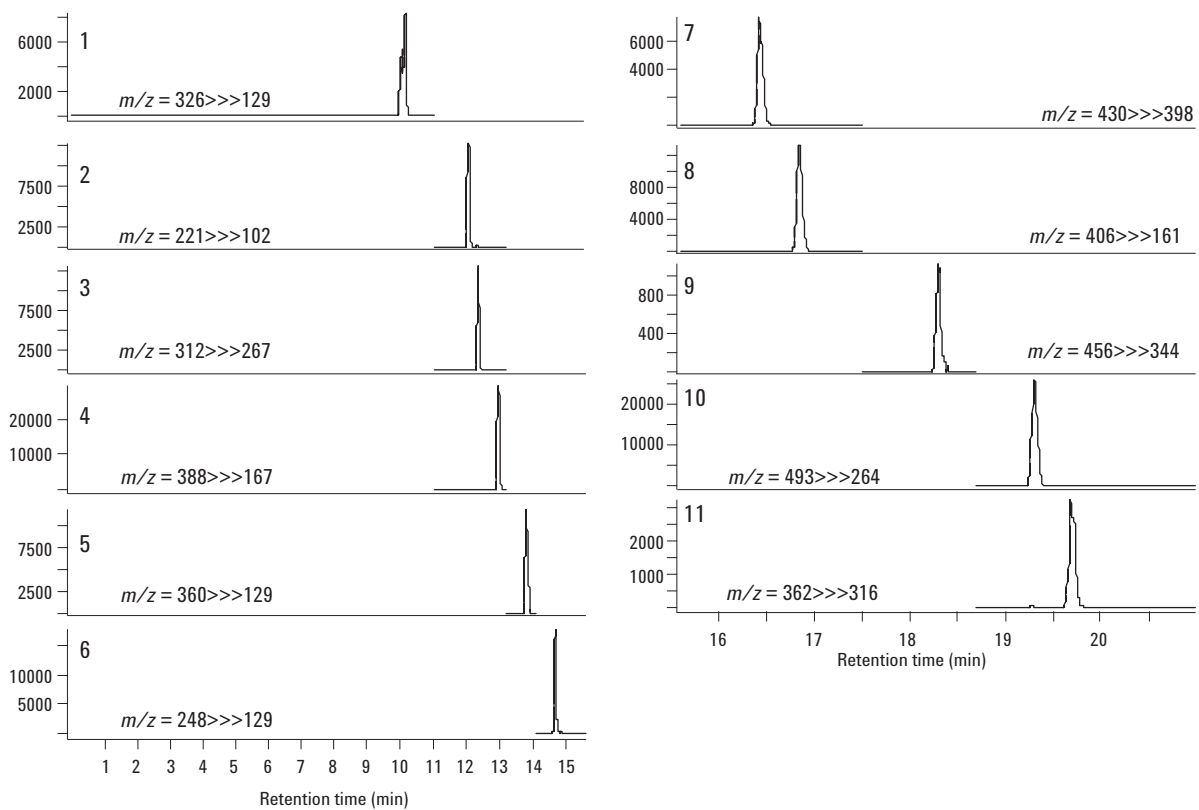


图 5. 11 种农药 (加标 10 ng/mL) 在柑桔提取物基质的 MRM 模式的 TIC 谱图

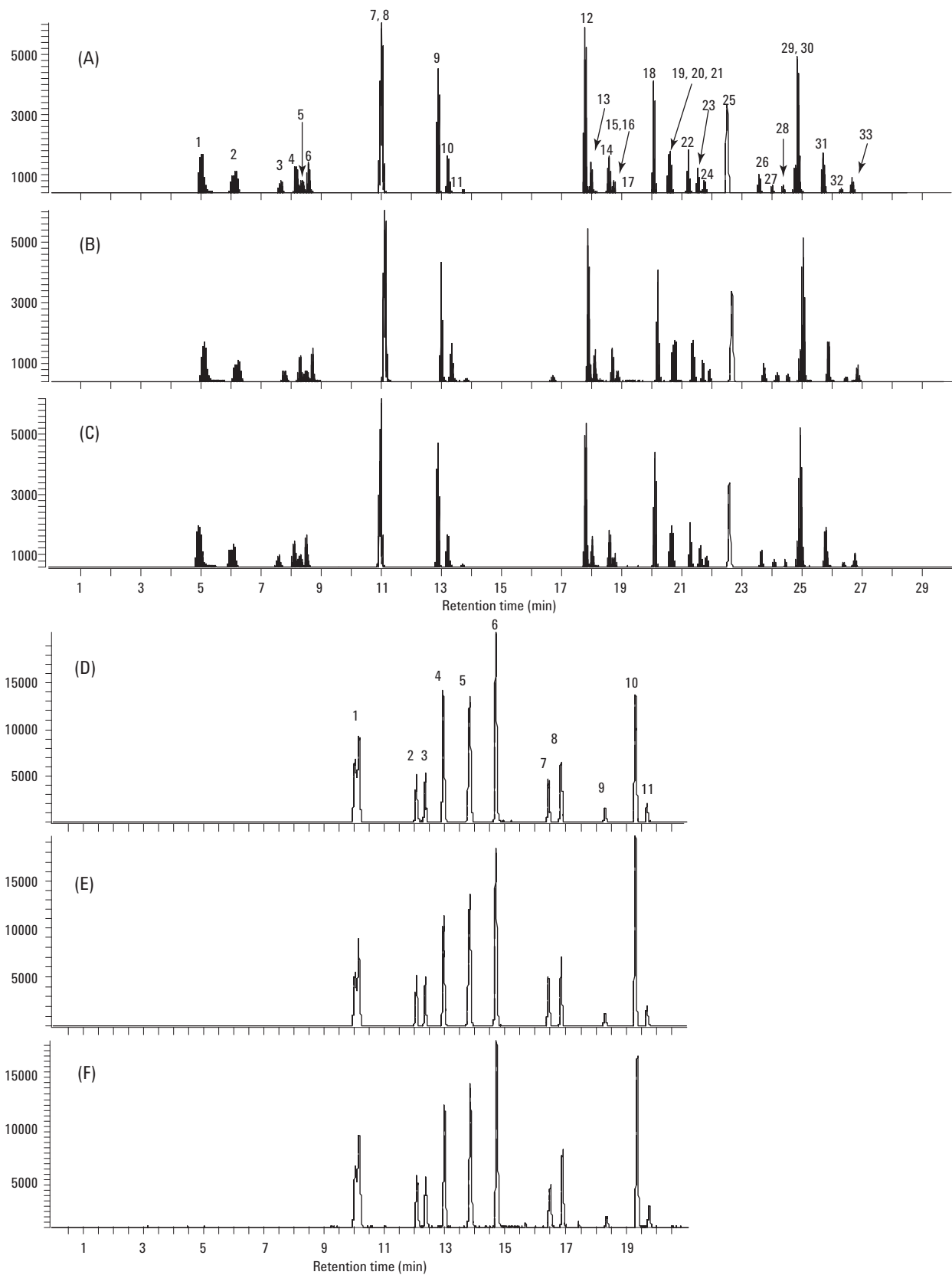


图 6. 分别以苹果、马铃薯和卷心菜提取物为基质的 33 种农药 (A, B, C) 和另外 11 种农药 (D, E, F) MRM 模式的 TIC 谱图

表 4. 食品提取物中各农药的相对强度

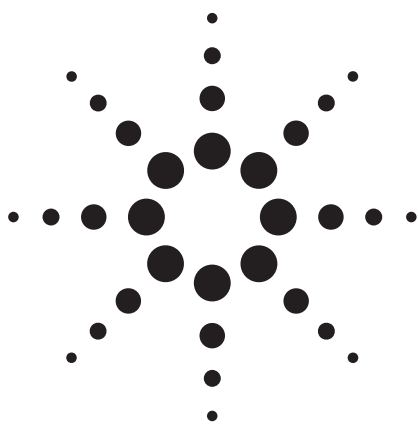
序号	农药	相对强度 (%)			
		柑桔 *	卷心菜	苹果	马铃薯
第一组					
1	噻菌灵	105	(3.2)	101	116 107
2	噻虫嗪	103	(2.1)	98	104 105
3	可尼丁	106	(2.9)	101	109 112
4	氟草敏	105	(3.3)	106	101 109
5	吡虫啉	102	(1.7)	97	102 104
6	二甲噻酚	103	(4.6)	107	103 108
7	氧化萎锈灵	106	(3.7)	102	104 106
8	噻虫啉	104	(3.1)	104	106 108
9	甲基吡恶磷	93	(4.6)	90	94 84
10, 11	噻菌胺(E,Z)	116	(4.1)	109	102 112
12	苯敌草	96	(5.3)	99	100 104
13	谷硫磷	90	(2.1)	103	104 110
14	硅氟唑	104	(4.4)	102	106 110
15	异唑草酮	102	(2.7)	104	108 103
16	环酯草醚	97	(4.1)	103	104 93
17	十三吗啉	92	(3.1)	99	104 97
18	甲氧虫酰肼	96	(2.8)	102	103 101
19	环虫酰肼	97	(3.4)	96	100 111
20	苯氧威	99	(2.1)	105	102 101
21	萘丙胺	91	(4.3)	97	98 103
22	氟丙噻草酯	102	(2.6)	114	104 114
23	氟唑磺菌胺	93	(3.5)	92	87 95
24	莎稗磷	102	(2.7)	105	103 107
25	吡啶特	103	(4.7)	101	103 97
26	吡草酮	108	(5.2)	111	98 108
27	环氟菌胺	108	(3.4)	110	105 101
29	茚虫威	109	(2.6)	105	100 111
28	氯甲酰草胺	105	(4.2)	107	106 104
30	Cuinclorac-methyl	105	(4.1)	104	104 105
31	唑线威	102	(1.8)	104	105 101
32	乳氟禾草灵	100	(3.7)	109	105 112
33	三甲苯草酮	101	(3.3)	111	102 117
第二组					
1	唑啶磺草胺	97	(2.6)	110	156 104
2	噻苯隆	104	(4.8)	101	102 113
3	灭草嗪	105	(3.1)	100	100 101
4	噻吩磺隆	106	(2.9)	112	116 113
5	双氟磺草胺	99	(3.1)	106	103 109
6	甲基氯吡啶	101	(4.4)	103	100 108
7	氯酯磺草胺	94	(3.9)	104	97 142
8	双氯磺草胺	95	(3.3)	102	96 107
9	氟磺胺草醚	99	(5.9)	101	95 109
10	氟胺磺隆	97	(4.1)	111	104 108
11	氟吡甲禾灵	108	(4.8)	114	110 124

(): RSD, % 同一天内 5 次重复实验的计算值

结论

本文所建立的基于 LC/MS/MS 的多残留物分析方法具有很高的灵敏度和选择性，可用于不同食物样品中 44 种农药残留的检测。本方法的另一个优点在于，本文所研究的食品均未观察到对待测农药的离子抑制作用。因此，本方法不必配制以基质为本底的标准溶液。大大简化了分析不同产地食品时的样品准备过程。

如需了解本应用的更多细节，请联系
masahiko_takino@agilent.com。



使用 LC/MS/MS 测定食品中的黄曲霉素 应用 (5989-7615CHCN)

食品安全

作者

Masahiko Takino
Agilent Technologies
9-1 Takakura-Cho
Hachioji-Shi, Tokyo
Japan

Toshitsugu Tanaka
Kobe Institute of Health
Department of Food Chemistry
4-6 Minatojima-nakamachi
Chuo-ku, Kobe
Japan

摘要

使用安捷伦 G6410AA LC/MS 三重串联四极杆质谱仪开发了一种灵敏度高而且选择性强的分析方法，用于谷类食物中黄曲霉素 G₁、G₂、B₁ 和 B₂ 残留量的测定。该方法使用了简单的样品预处理，然后进行 LC/MS/MS 检测。谷类食品中所有黄曲霉素的检测限均低于 1 ng/mL。

引言

黄曲霉素 (AFs) 属于真菌的次级代谢产物，是一类结构非常类似的化合物。这类霉菌毒素主要是由 *Aspergillus flavus* 和 *A. parasiticus* 产生的毒性非常强的代谢产物，人畜接触后可能致癌 [1]。根据流

行病学证据，世界卫生组织和美国环境保护署将黄曲霉素划分为人类肝脏致癌物。因此，为了避免接触黄曲霉素使人致病，并且提高世界范围的食品监督水平，有必要对其进行准确测定。对食品中黄曲霉素的常规检测是通过薄层色谱法 (TLC) 和液相色谱法 (LC)，以荧光检测 (FD) 结合柱前衍生化和柱后衍生化进行的。由于这类方法的高选择性和灵敏度，LC/FD 技术得到了常规使用。此外，联用技术在食品的残留量分析方面得到了开发和应用，如 LC 与质谱 (MS) 检测器联用技术。质谱检测的高选择性和灵敏度与液相色谱法的分离能力相结合，对较大分子量范围的物质在痕量水平进行定性和定量分析具有决定性的优势。一些阐述不同类型的质谱方法用于黄曲霉素分析的论文已有发表 [2-4]。

实验部分

样品预处理

待测样品 (花生、玉米、肉豆蔻和辣椒) 来自当地市场并且不含任何黄曲霉素。按 Tanaka [5] 报道的经过验证的方法进行了黄曲霉素的提取和清洗步骤。简单地说，取样品细粉 20 g，置 200 mL 锥形瓶中，对于玉米和谷类，加乙腈-水 (9:1, v/v) 40 mL。振摇 30 分钟后，取该混合溶液以 1,650 g 离心 5 分钟。

取上清液，用 GF/B 级玻璃微纤维滤器（Whatman International Ltd, Maidstone, 英国）滤过。取滤液 5 mL，用 MultiSep 228 号卡套柱进行样品净化。以 1 mL/min 的流速过柱后，收集最初的 2 mL 洗脱液。将洗脱液置 40℃ 以温和的氮气流进行干燥。取残渣，用含有 10 mM 醋酸铵的甲醇-水（4:6 v/v）1 mL 溶解。

标准溶液制备

取黄曲霉素 G₂ (AFG₂)、黄曲霉素 G₁ (AFG₁)、黄曲霉素 B₂ (AFB₂) 和黄曲霉素 B₁ (AFB₁) 等标准试剂，分别用乙腈溶解并制成 1 mg/mL 的溶液，置暗处于 4℃ 保存备用。等量吸取上述各种贮备液至一样品瓶中，以流动相稀释并制成 LC/MS 分析用工作标准溶液。每种黄曲霉素的最终浓度为 1 ng/mL。

化学品

标准物质 AFG₂、AFG₁、AFB₁ 和 AFB₂ 来自 Sigma Aldrich Japan（东京，日本）。这些化合物的纯度大于 99%。醋酸铵、甲苯、HPLC 级乙腈和 HPLC 级甲醇来自 Wako Chemical（Osaka, Japan）。水为实验室内部以 Milli-Q 系统（Millipore, Tokyo, Japan）纯化而得。MultiSep 228 号卡套柱购自 Showa Denko（Kanagawa, Japan）。

LC/MS 仪器

本文中使用的 LC/MS/MS 系统包括 Agilent 1200 系列真空脱气机、二元泵、多孔板自动进样器、柱温箱、带有电喷雾离子源 (ESI) 的 Agilent G6410 三重串联

四极杆质谱仪。方法研究的目的是为了获得测定食品中黄曲霉素的快速而且灵敏度高的定量分析方法。对不同的试剂和色谱柱进行了优化，以获得最佳的色谱分离度和灵敏度，发现使用水、甲醇、醋酸铵的一种简单溶剂系统和 1.8- μ m 粒径的 C18 柱有很好的效果。

LC条件

仪器: Agilent 1200 HPLC
 色谱柱: ZORBAX Extend C18, 100 mm x 2.1 mm, 1.8 μ m (部件号 728700-902)
 柱温: 40 °C
 流动相: A = 10 mM 醋酸铵水溶液
 B = 甲醇
 40% A/60% B
 流速: 0.2 mL/min
 进样量: 5 μ L

MS条件

仪器: Agilent 6410 LC/MS 三重串联四极杆
 离子源: 正离子模式 ESI
 干燥气流速: 10 L/min
 喷雾器: 50 psig
 干燥气温度: 350 °C
 V_{cap}: 4000 V
 扫描范围: m/z 100 - 550
 碰撞诱导解离电压: 可变的100 V
 MRM 离子: 见表1
 碰撞能量: 见表1

LC/MS/MS方法

使用 MRM 方式进行定量分析。MRM 的参数见表 1。

表 1. 各种黄曲霉素的 MRM 的数据采集参数

No	霉菌毒素	保留时间 (min)	分子量	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (V)
1	黄曲霉素 G ₂	5.21	330	331	245	30
2	黄曲霉素 G ₁	6.61	328	329	243	30
3	黄曲霉素 B ₂	8.44	314	315	259	30
4	黄曲霉素 B ₁	10.89	312	313	241	30

结果与讨论

MRM 的优化

通过使用单级 MS 全扫描模式及随后的子离子扫描模式对 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的黄曲霉素标准混合液进行分析, 实现了对每种黄曲霉素最佳 MRM 的测定。这些标准混合液在全扫描模式和子离子扫描模式下的质谱见图 1 和图 2。全扫描模式下, 各种黄曲霉素的质谱均显示质子化分子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 为基峰离子。选择这些离子作为

MRM 模式的母离子。各个化合物的最佳碰撞能量不同。为了确定最佳碰撞能量, 将该参数从 5 V 变化至 40 V, 间隔为 5 V。如图 2 所示, 观察到 30 V 时, 各种黄曲霉素的子离子强度明显最佳。各种强度最大的子离子分别为 m/z 245 (AFG_2), 243 (AFG_1), 259 (AFB_2) 和 241 (AFB_1)。在上述结果的基础上, 碰撞能量设定为 30 V。

表 1 显示每种黄曲霉素 MRM 模式的参数。

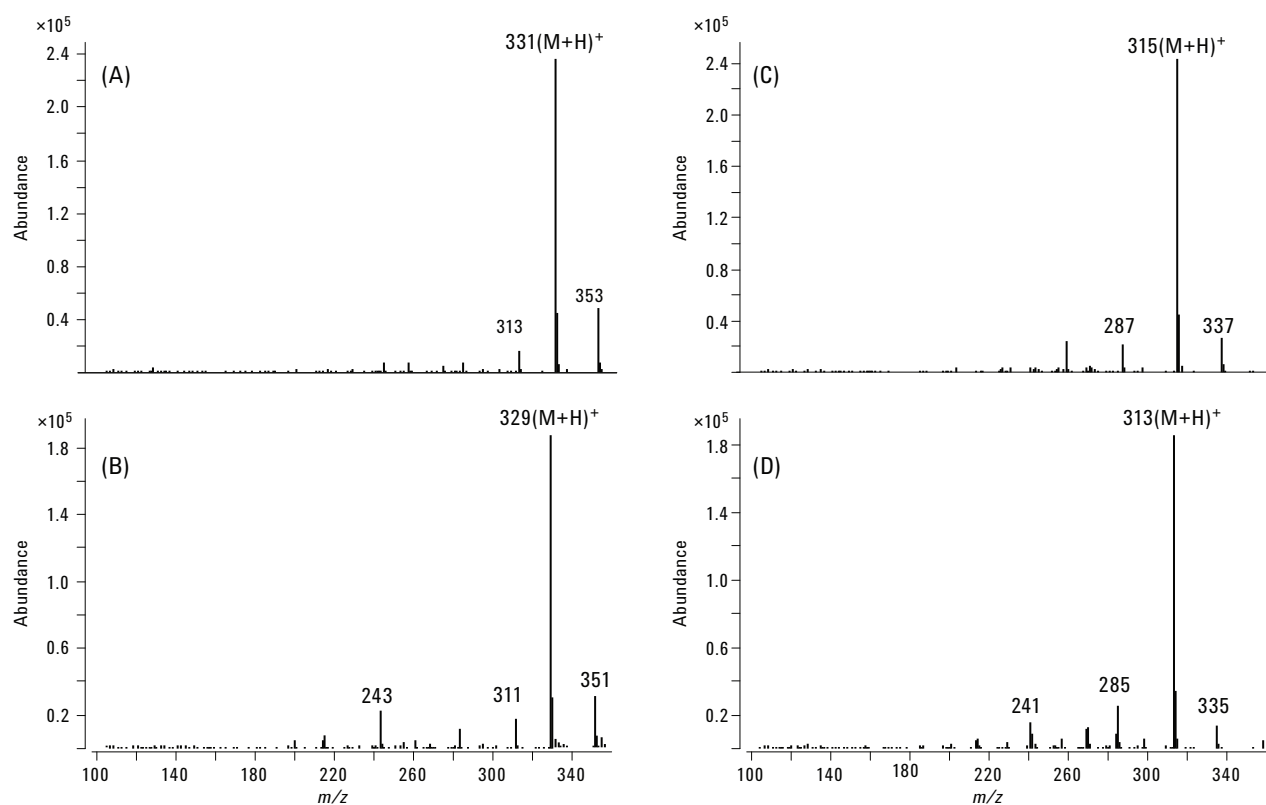


图 1. 单 MS 全扫描模式中四种浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的黄曲霉素标准品的质谱图, AFG_2 : (A); AFG_1 : (B); AFB_2 : (C); AFB_1 : (D)

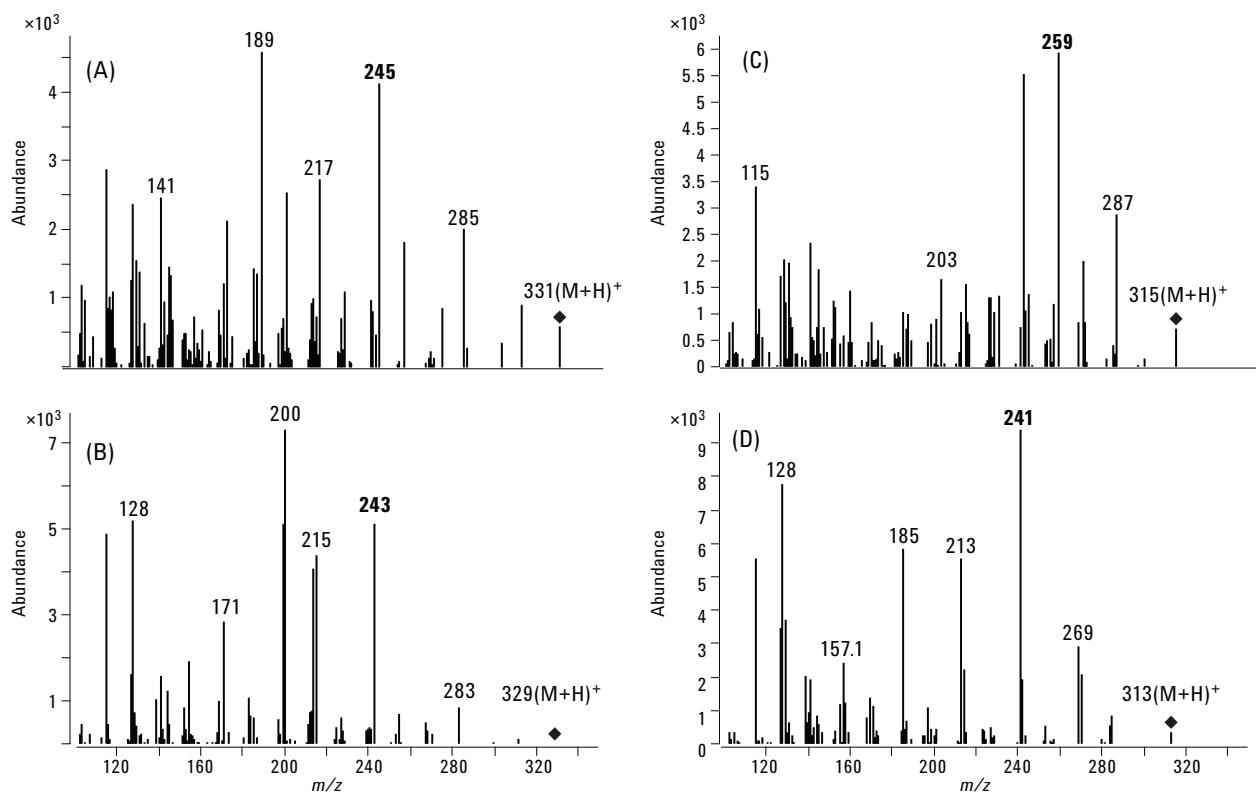


图 2. 子离子扫描模式下四种浓度为 $1 \mu\text{g/mL}$ 的黄曲霉素的质谱图, AFG₂: (A); AFG₁: (B); AFB₂: (C); AFB₁: (D)

各种 0.1 ng/mL 黄曲霉素的 MRM 色谱图如图 3 所示。这些色谱图显示了所有黄曲霉素均具有出色的信噪比 (S/N)。各种黄曲霉素的检测限以该 MRM 色谱图信噪比的 3 倍测得, 如表 2 所示。为评价校正曲线的线性, 对从 0.1 ng/mL 到 100 ng/mL 不同浓度的黄曲霉素标准溶液进行了分析。如图 4 和表 2 所示, 所有黄曲霉素的线性均非常好, 相关系数 (r^2) 均大于 0.999。

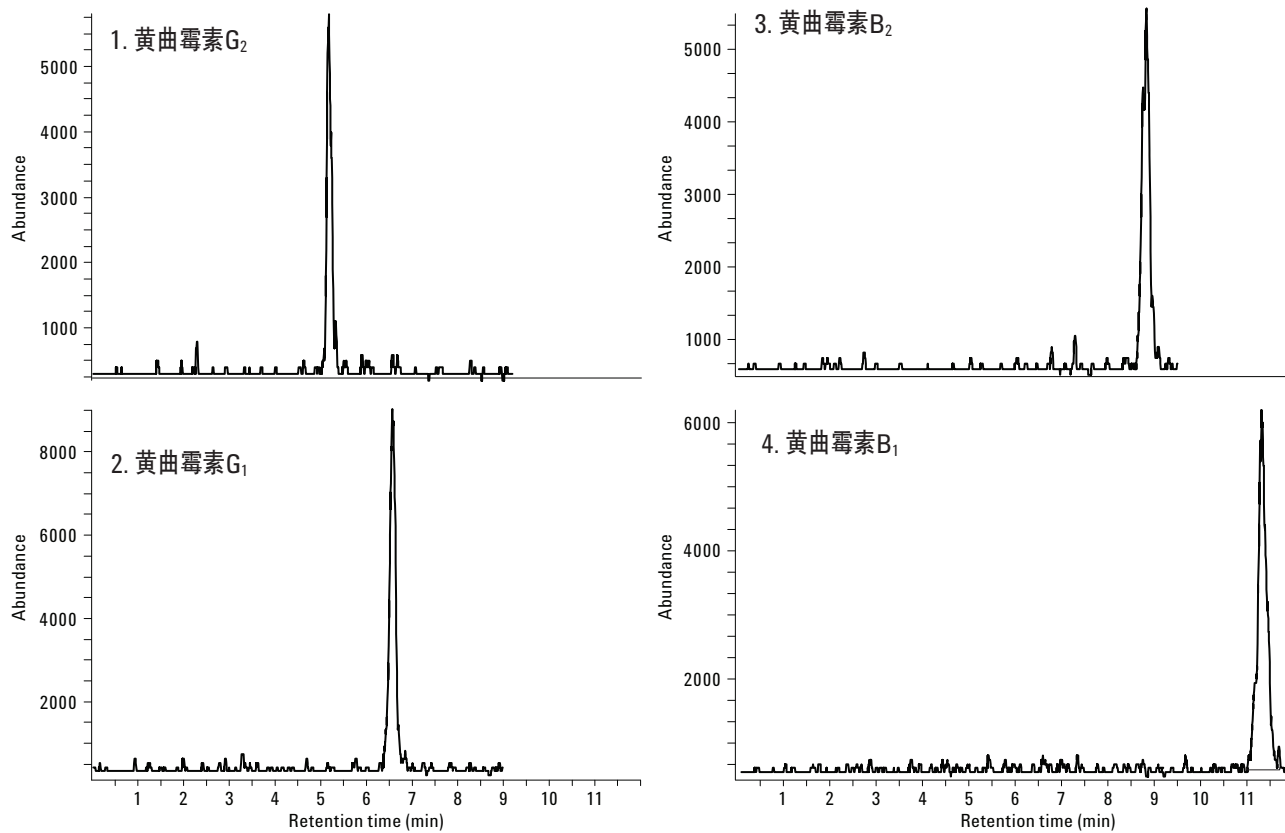


图 3. 四种 0.1 ng/mL 黄曲霉素在 MRM 模式下的 MRM 色谱图

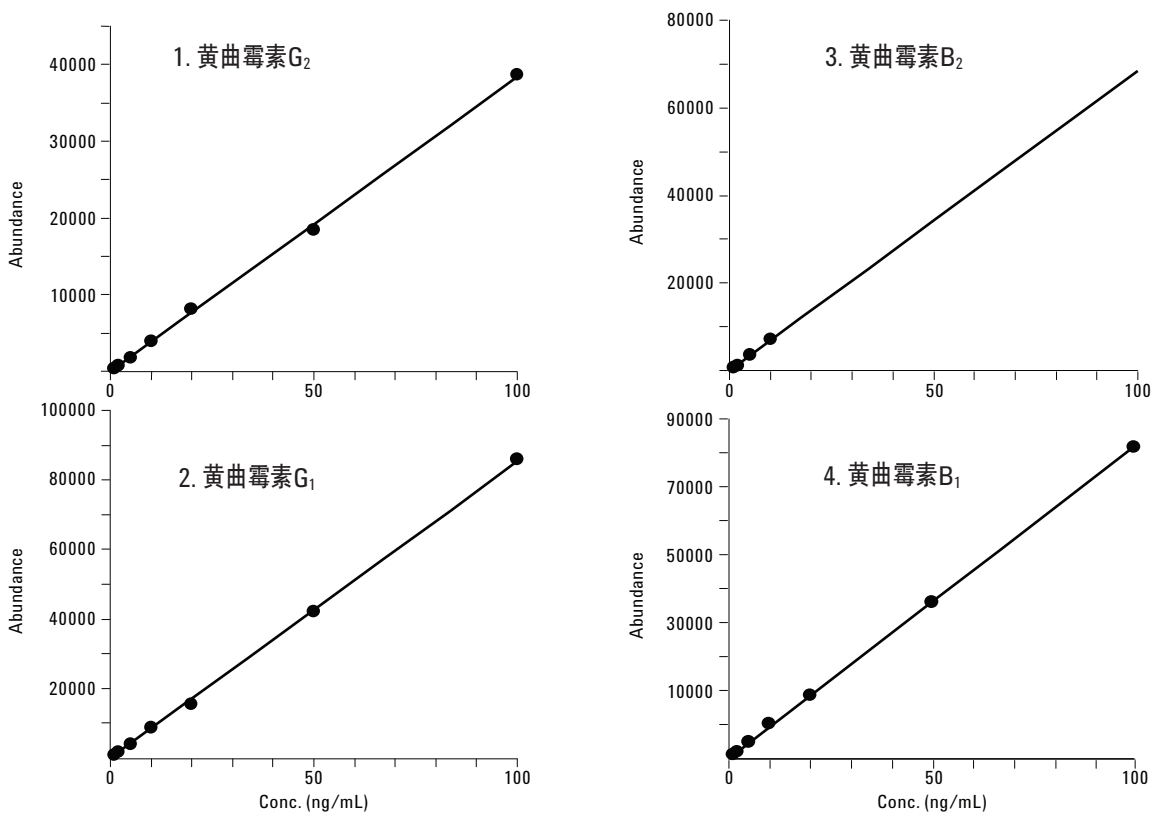


图 4. 四种黄曲霉素从 0.1 ng/mL 到 100 ng/mL 的校正曲线

表 2. 四种黄曲霉素的线性和检测限

No	霉菌毒素	相关系数 (r^2)	检测限 (ng/mL)
1	黄曲霉素 G ₂	0.9999	0.025
2	黄曲霉素 G ₁	0.9992	0.020
3	黄曲霉素 B ₂	0.9999	0.025
4	黄曲霉素 B ₁	0.9993	0.020

通过在谷类和玉米提取物中注入 0.2 ng/mL 的霉菌毒素标准品, 对本方法的基质效应进行了考察。谷类和玉米提取物的典型 MRM 色谱图分别如图 5 和图 6 所示。与霉菌毒素标准品混合溶液相比, 未见两种食品样品基质带来的其它色谱峰。这些结果显示, MRM 模式具有非常高的选择性。

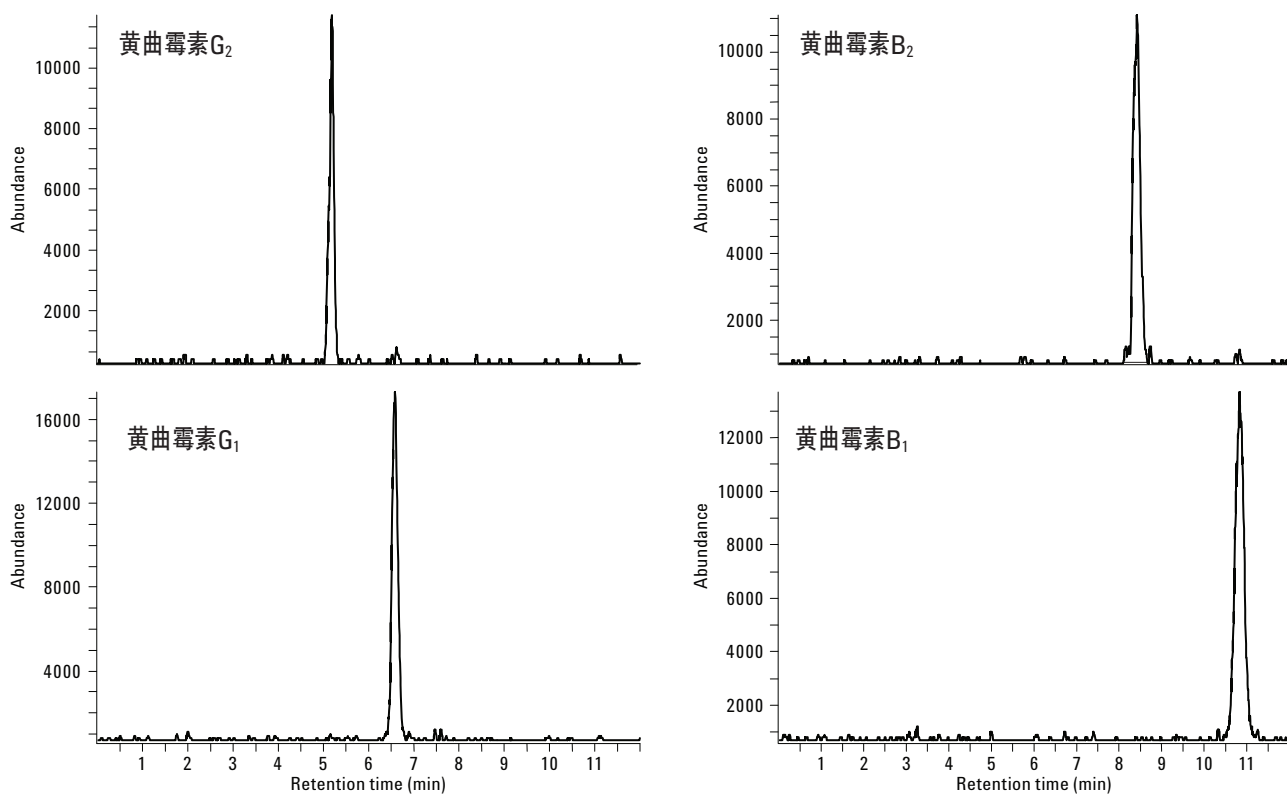


图 5. 在谷类提取物中注入 0.2 ng/mL 黄曲霉素的 MRM 色谱图

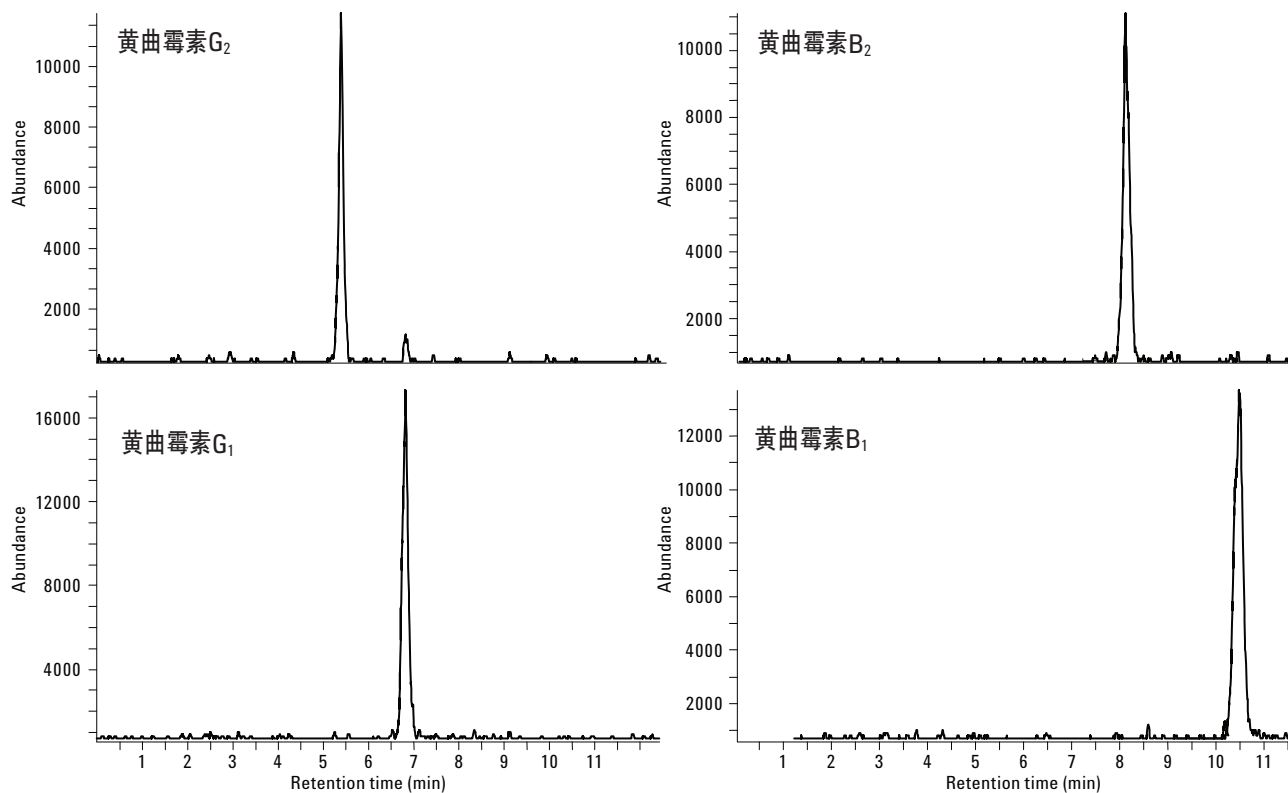


图 6. 在玉米提取物中注入 0.2 ng/mL 黄曲霉素的 MRM 色谱图

此外，与黄曲霉素标准品的色谱峰强度对比，考察了样品基质中各种黄曲霉素峰强度的变化。结果如表3所示，各种成分的相对峰强度为 88%-96%。因此，基质效应（如离子抑制）可能不显著，并且可能使用外标代替与基质相匹配的标准品。

表 3. 样品提取物中各种黄曲霉素的相对强度

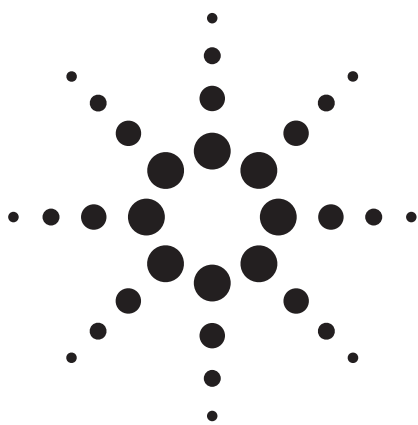
No	霉菌毒素	相对强度 (%)	
		谷类	玉米
1	黄曲霉素 G ₂	88	91
2	黄曲霉素 G ₁	92	94
3	黄曲霉素 B ₂	93	96
4	黄曲霉素 B ₁	97	95

结论

本文中阐述的使用 LC/MS/MS 测定多种黄曲霉素的方法适合于测定谷类和玉米提取物中的四种黄曲霉素，灵敏度高，选择性强。该方法的另一优点是对于所有研究的食品样品，未发现离子抑制。因此，无需与基质相匹配的标准品，这使得对不同来源样品的分析方法更趋一致。

参考文献

1. K. K. Sinha and D. Bhatnagar, 1998, "Mycotoxins in Agriculture and Food Safety," 1998 (New York: Marcel Dekker)
2. W. J. Hurst, R. A. Martin, and C. H. Vestal, 1991, "The Use of HPLC/Thermospray MS for the Confirmation of Aflatoxins in Peanuts," *J. Liq. Chromatogr.*, **14**, 2541-2540.
3. A. Cappiello, G. Famiglini, and B. Tirillini, 1995, "Determination of Aflatoxins in Peanut Meal by LC/MS with a Particle Beam Interface," *Chromatographia*, **40**, 411-416.
4. M. Vahl and K. Jorgensen, 1998, "Determination of Aflatoxins in Food Using LC/MS/MS," *Z Lebensm Unters Forsch A.*, **206**, 243-245.
5. T. Tanaka, A. Yoneda, Y. Sugiura, S. Inoue, M. Takino, A. Tanaka, A. Shinoda, H. Suzuki, H. Akiyama, and M. Toyoda, 2002, "An Application of Liquid Chromatography and Mass Spectrometry for Determination of Aflatoxins," *Mycotoxins*, **52**, 107-113.



快速高分离度 LC/MS/MS 定量测定麦片中的水溶性 B 族维生素

应用 (5989-7084CHCN)

食品分析

作者

Sheher Mohsin
Agilent Technologies, Inc.
Schaumburg, IL
USA

Michael Zumwalt
Agilent Technologies, Inc.
9780 S. Meridian Blvd.
Englewood, CO 80112-5910
USA

Indarpal Singh
ConAgra Foods, Inc.
Omaha, NE 68102
USA

摘要

采用 Agilent 6410 三重串联四极杆质谱仪 (QQQ) 分析早餐麦片中的几种水溶性 B 族维生素化合物。在快速分离高通量 SB-Aq 色谱柱上 (粒径 1.8 μm) 进行简单梯度洗脱, 所有化合物在 7.5 分钟内洗脱出来。在 0.5-500 ppb 范围内, 除吡哆醇外的化合物都展现出超过三个数量级的良好线性, 并且在 0.5 ppb 水平上具有良好的峰面积重现性, 作为最低定量限。

引言

水溶性维生素极性很强, 在反相色谱柱上保留很差。在流动相中加入离子对试剂, 如七氟丁酸能够明显改善这类化合物的分离和保留。然而, 使用这类离子对也有缺点, 它会在质谱仪中产生较高的背景信号。因此, 我们使用具有专门保留亲水性化合物键合相的色谱柱, 在流动相溶剂中加入甲酸铵, 开发出快速灵敏的分析方法。

本文使用的 Agilent 1200 系列液相色谱 (LC) 系统和亚-2-微米填料色谱柱用于快速高分离度分离。该 LC 系统设计降低了延迟体积, 增加了压力范围和柱温。将该 LC 系统通过 G1948B 电喷雾离子源与 Agilent 6410 三重串联四极杆质谱仪 (QQQ) 相连接。目标化合物采用加入甲酸铵的水-甲醇梯度在 ZORBAX AQ 1.8 μm 色谱柱上实现分离。

测定水溶性维生素的普通的 LC/MS 方法是在流动相溶剂中加入七氟丁酸作为离子对试剂, 其分析时间长达 30 分钟。我们开发出快速、灵敏的 LC/MS/MS 方法用于水溶性维生素的测定, 该法采用高效 1.8 μm 色谱柱在低扩散、600 bar LC/MS 配置下将允许筛选

和定量的运行时间周期低至 10 分钟。质谱仪的线性响应超过三个数量级，除吡哆醇外的所有被测物具有 0.5 pg/μL 的定量限。吡哆醇的分析具有良好的灵敏度，但良好的线性恰好被局限在三个数量级之内。对于除吡哆醇之外的所有化合物得出了浓度介于 0.5~

500 pg/μL 之间（吡哆醇介于 0.5~250 pg/μL 之间）的校正曲线和色谱图。

B 族维生素的结构示于图 1。

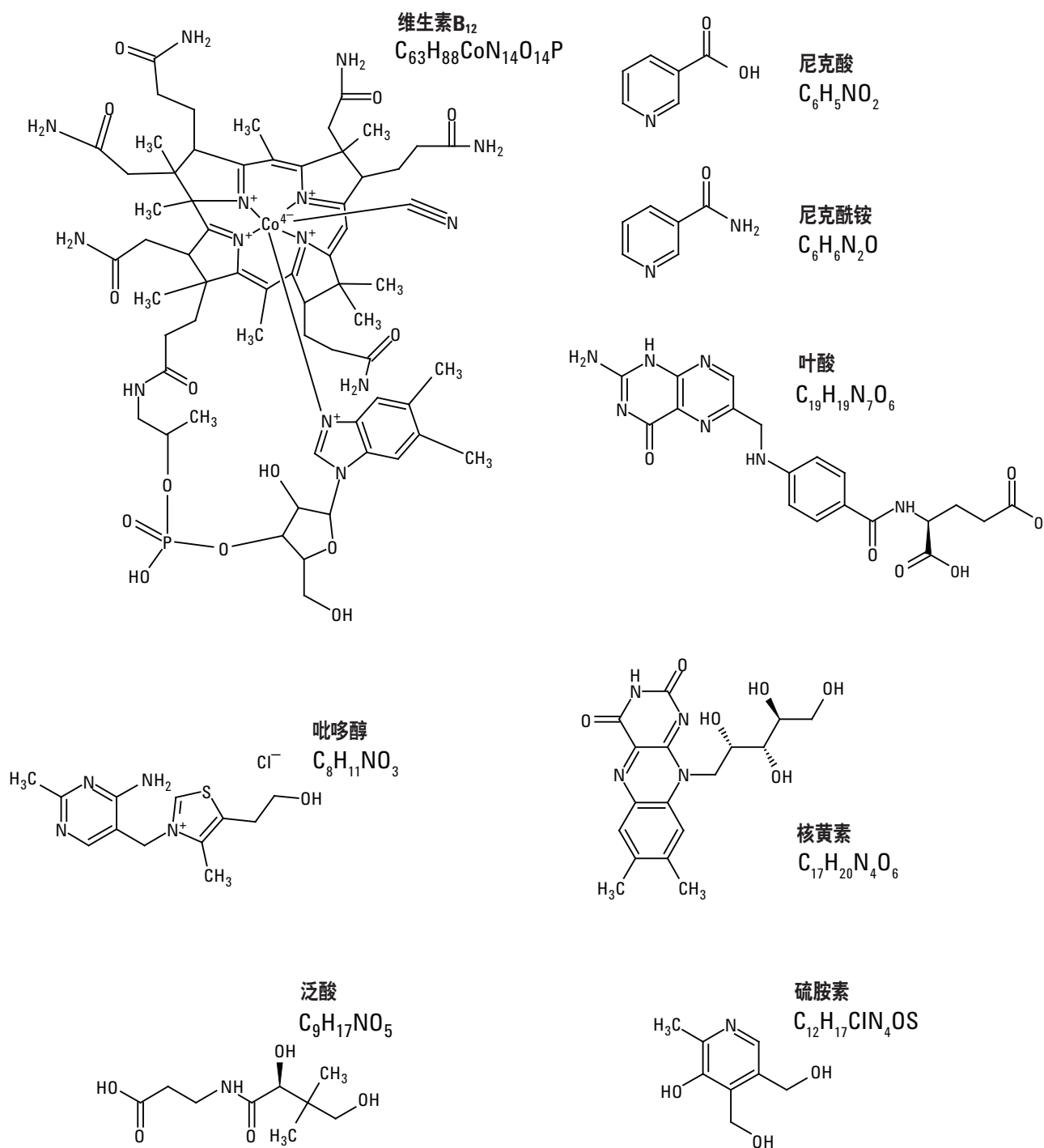


图 1. 本文所分析的 B 族维生素的结构

实验部分

样品制备

含有所有八种化合物的混标甲醇溶液由 ConAgra 食品公司提供，使用含 20 mM 甲酸铵和 0.1% 甲酸的 10% 甲醇水溶液稀释至如下浓度：500、250、100、50、5 和 0.5 pg/mL。这些稀释液用于未知样品的定量测定。

再提供一种按下列方法制备的添加 B 族维生素的样品，制备方法如下：

1. 使用搅拌器将早餐麦片研磨均匀；
2. 称取 1 克研匀的样品转入 50 mL 样品瓶中；

3. 加入 25 mL 0.1 M HCl，在 100 °C 水浴中加热 20 分钟，以溶解维生素；
4. 冷却至室温；
5. 用去离子水调整体积至 1 L；
6. 用 0.45 μm 玻璃微纤维素膜过滤。

应该指出，提供的添加样品是为测试仪器的灵敏度而研制，以向顾客演示为目的。一种典型的未添加样品的提取由以下步骤组成：取 1 克研匀的样品用酶消化处理以将天然存在的维生素从其结合形式中释放出来，定容至 10 mL，取其体积的 1/100 用于本研究所分析的添加样品。在较高的浓度下，可看到盐和其它基质成分对某些维生素的分析产生干扰。因此，可以采用进一步稀释的办法调节这些样品中的基质效应。

表1. 多反应监测 (MRM) 模式参数

区段	化合物	MRM转变	裂解电压 (V)	碰撞能量 (V)
1	硫胺素	265.2 > 122.0	85	10
	泛酸	220.2 > 90.0	110	13
	吡哆醇	170.1 > 152.1	100	10
	尼克酸	124.1 > 80.0	100	27
	尼克酰胺	123.1 > 80.0	100	25
2	维生素B ₁₂	678.6 > 146.7	130	35
	叶酸	442.2 > 295.1	120	10
	核黄素	377.2 > 243.1	110	25

LC/MS方法

LC 条件

Agilent 1100 系列二元泵、脱气机、多孔板进样器和柱温箱

色谱柱: Agilent ZORBAX RRHT SB - Aq, 3.0 mm × 100 mm, 1.8 μm (部件号: 828975 - 314)

柱温: 35 °C

流动相: A = 20 mM 甲酸铵和 0.1% 甲酸水溶液
B = 20 mM 甲酸铵和 0.1% 甲酸甲醇溶液

流速: 0.5 mL/min

进样量: 10 μL

梯度:

时间 (分)	%B
0.0	10
8.0	55
8.1	10

停止时间: 10 min

进样针冲洗: 75 : 25 甲醇/水 (冲洗口 20 秒)

MS 条件

MS 条件

操作模式: 使用 Agilent G1948B 离子源, ESI 正离子模式

喷雾器: 30 psig

干燥气流速: 10 L/min

干燥气温度: 350 °C

V_{cap}: 1850 V

分辨率 (FWHM): Q1 = 低分辨; Q2 = 低分辨

驻留时间 (对所有 MRM): 200 毫秒

维生素 B12 母离子的质量 (m/z 678.6) 大约是图1中给出的该化合物实验式 ($C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$) 计算值的一半。相信此化合物不太稳定，在离子化过程中发生了裂解。

结果与讨论

所有八个化合物的校正曲线示于图 2A~2H。只有化合物吡哆醇在 500 ppb 水平没有得到良好的线性，本实验未加内标。

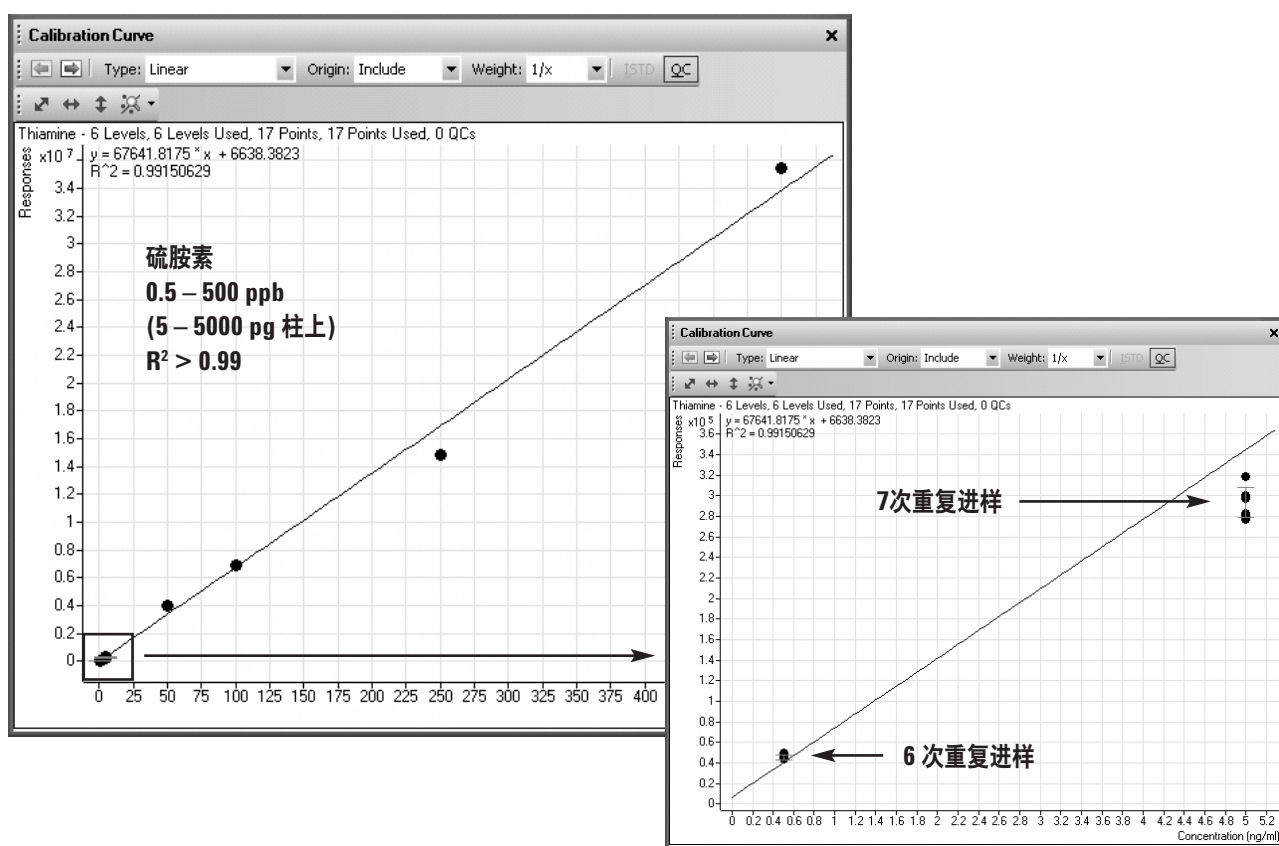


图 2A. 硫胺素超过三个数量级的线性关系

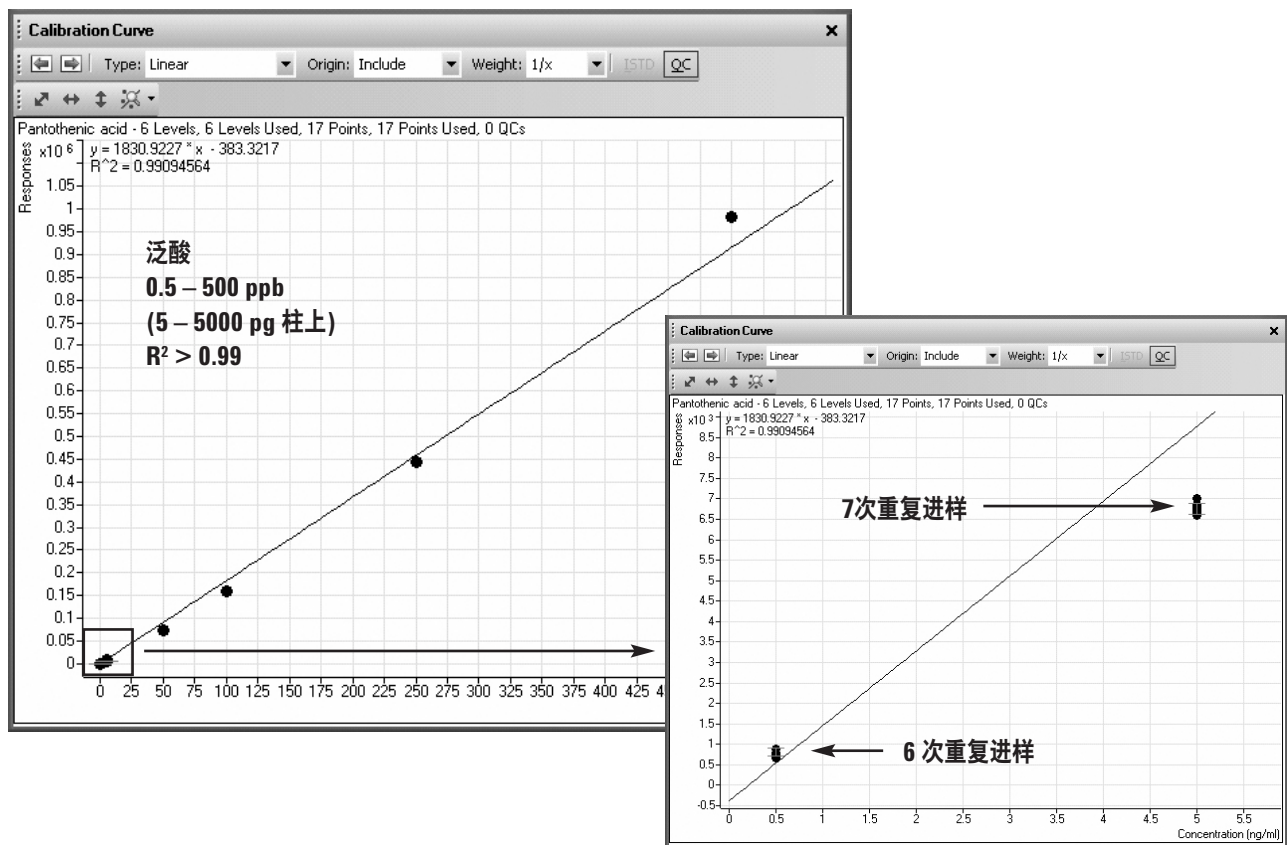


图 2B. 泛酸超过三个数量级的线性关系

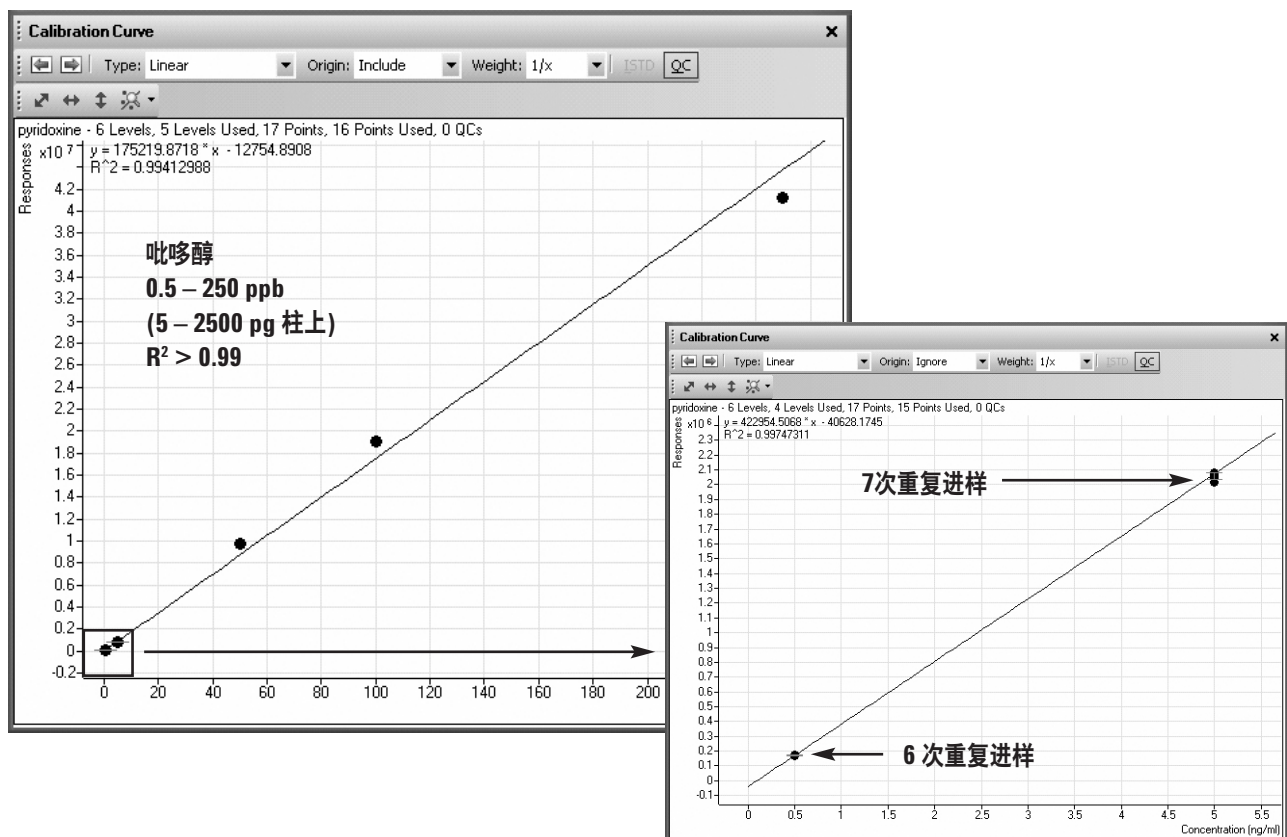


图 2C. 吡哆醇几乎超过三个数量级的线性关系

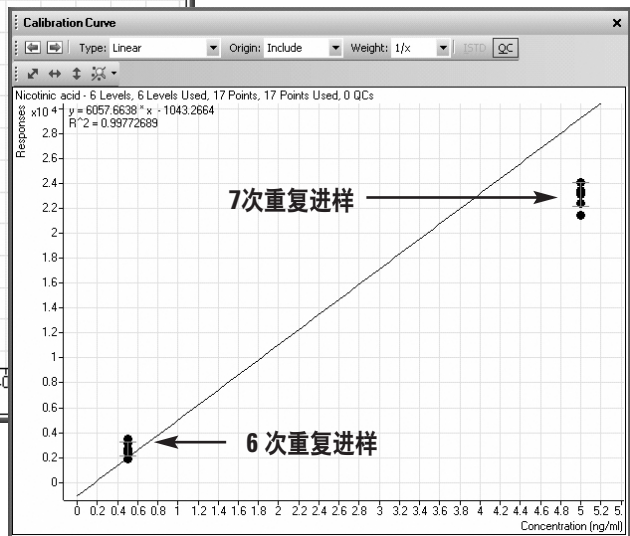
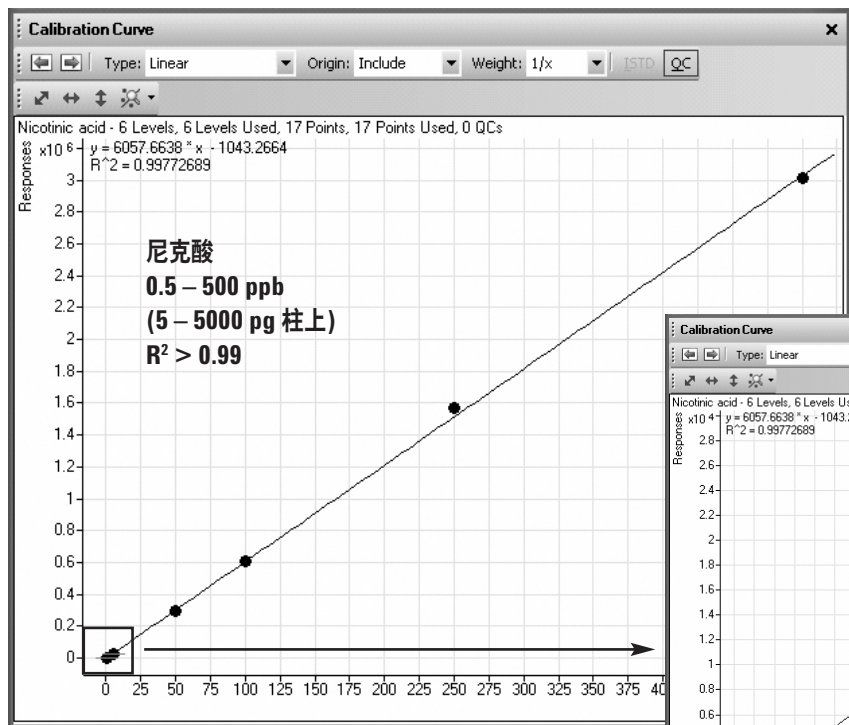


图 2D. 尼克酸超过三个数量级的线性关系

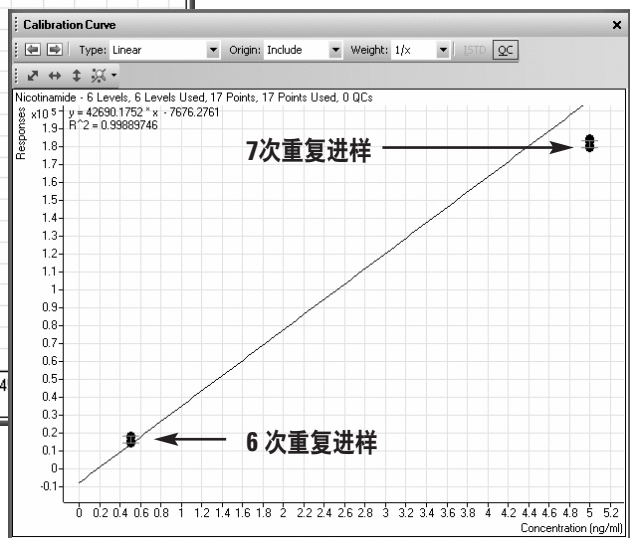
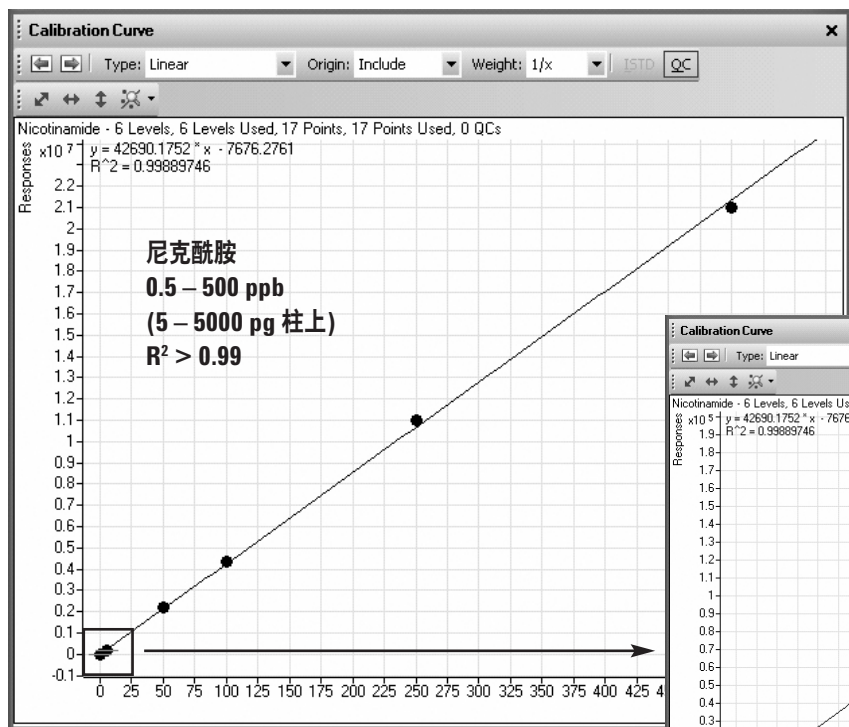


图 2E. 尼克酰胺超过三个数量级的线性关系

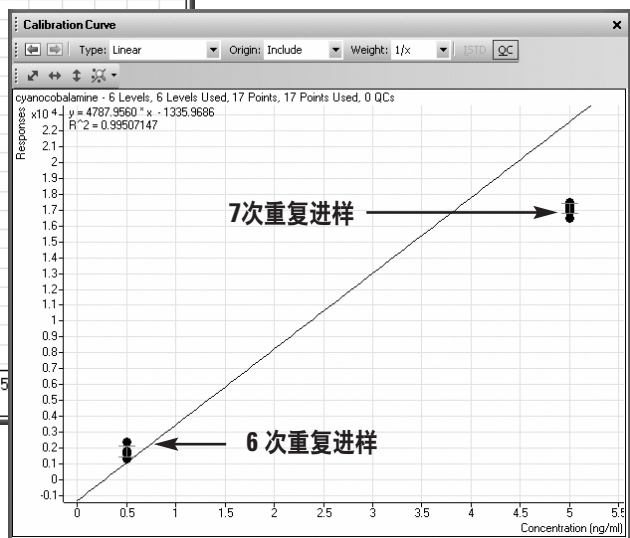
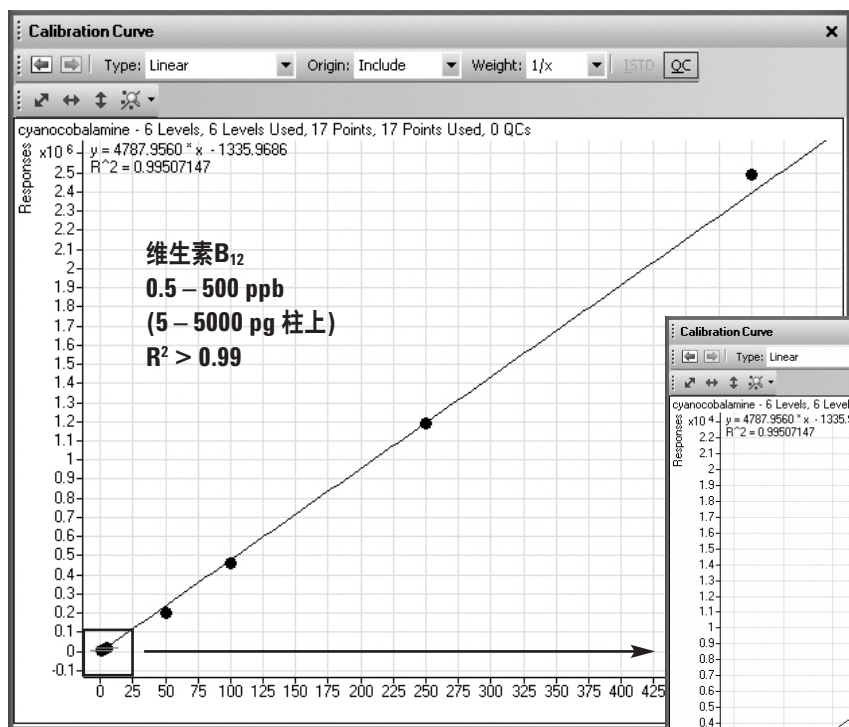


图 2F. 维生素 B₁₂ 超过三个数量级的线性关系

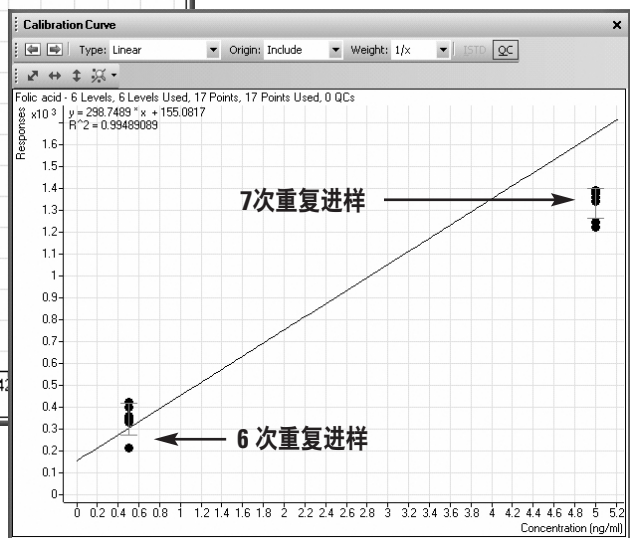
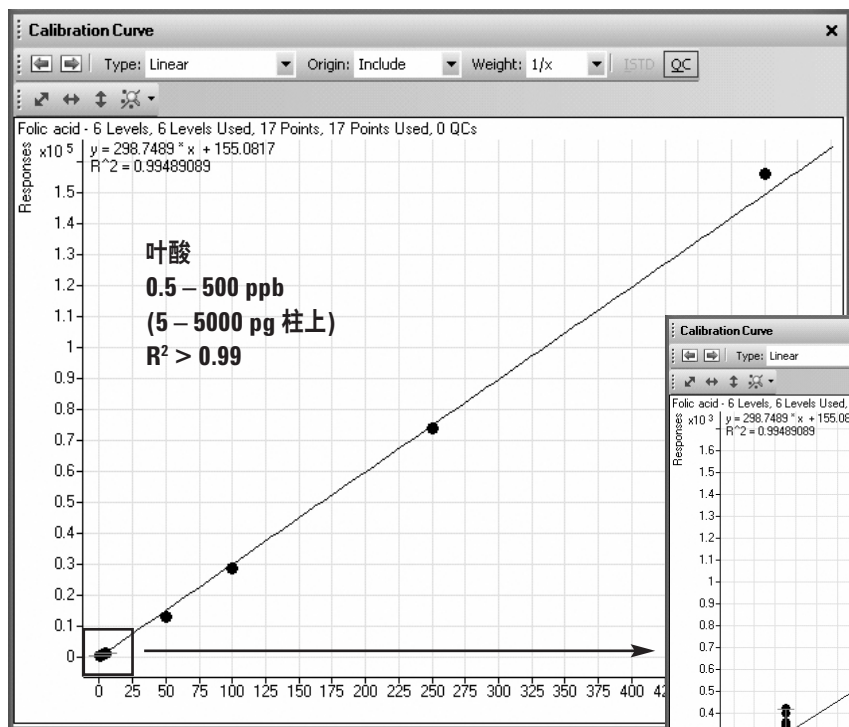


图 2G. 叶酸超过三个数量级的线性关系

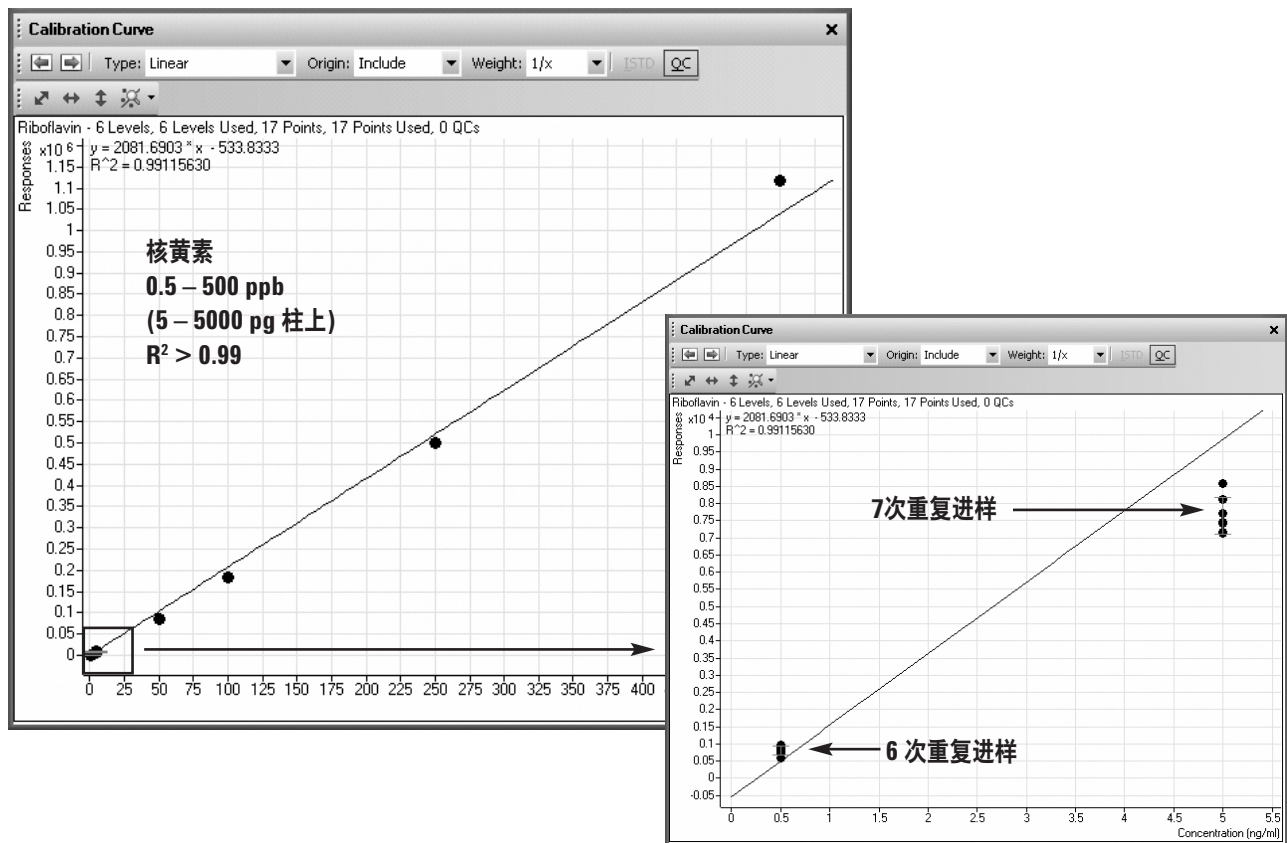


图 2H. 核黄素超过三个数量级的线性关系

所有数据的曲线拟合按线性完成，忽略原点且按1/x加权。

以 0.5 ppb 水平的吡哆醇为例，其重现性示于图 3。所有化合物在 0.5 ppb 水平上的峰面积 %RSD 值列于表 2。

表 2. 每种化合物在最低定量水平，即 0.5 ppb 下的峰面积重现性

化合物	峰面积 (%RSD)
硫胺素	5.6
泛酸	11.6
吡哆醇	2.6
尼克酸	12.9
尼克酰胺	10.1
维生素 B ₁₂	19.4
叶酸	13.4
核黄素	17.1

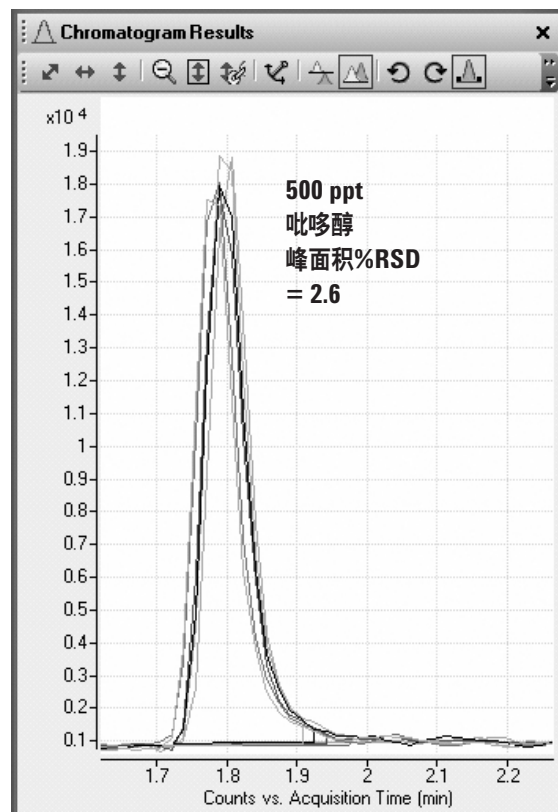


图 3. 吡哆醇在 500 ppt 下的峰面积重现性，进样 6 次

使用如前所述的稀释混合标样，对添加麦片提取物也进行了分析和定量。使用 MassHunter 定量分析得出批处理结果的实例示于图 4。存在于样品中的尼克酰胺的浓度计算为 111.6 pg/μL。

所有化合物在添加提取物中的浓度计算结果列于表 3。

检测添加提取物中八种化合物相应的色谱洗脱图谱示于图 5。

表3. 添加麦片提取物中每种化合物的计算浓度

化合物	计算浓度 (pg/μL)
硫胺素	24.0
泛酸	1.2
吡哆醇	15.5
尼克酸	43.5
尼克酰胺	111.6
维生素 B ₁₂	0.4*
叶酸	2.6
核黄素	8.6

* 超出定量限

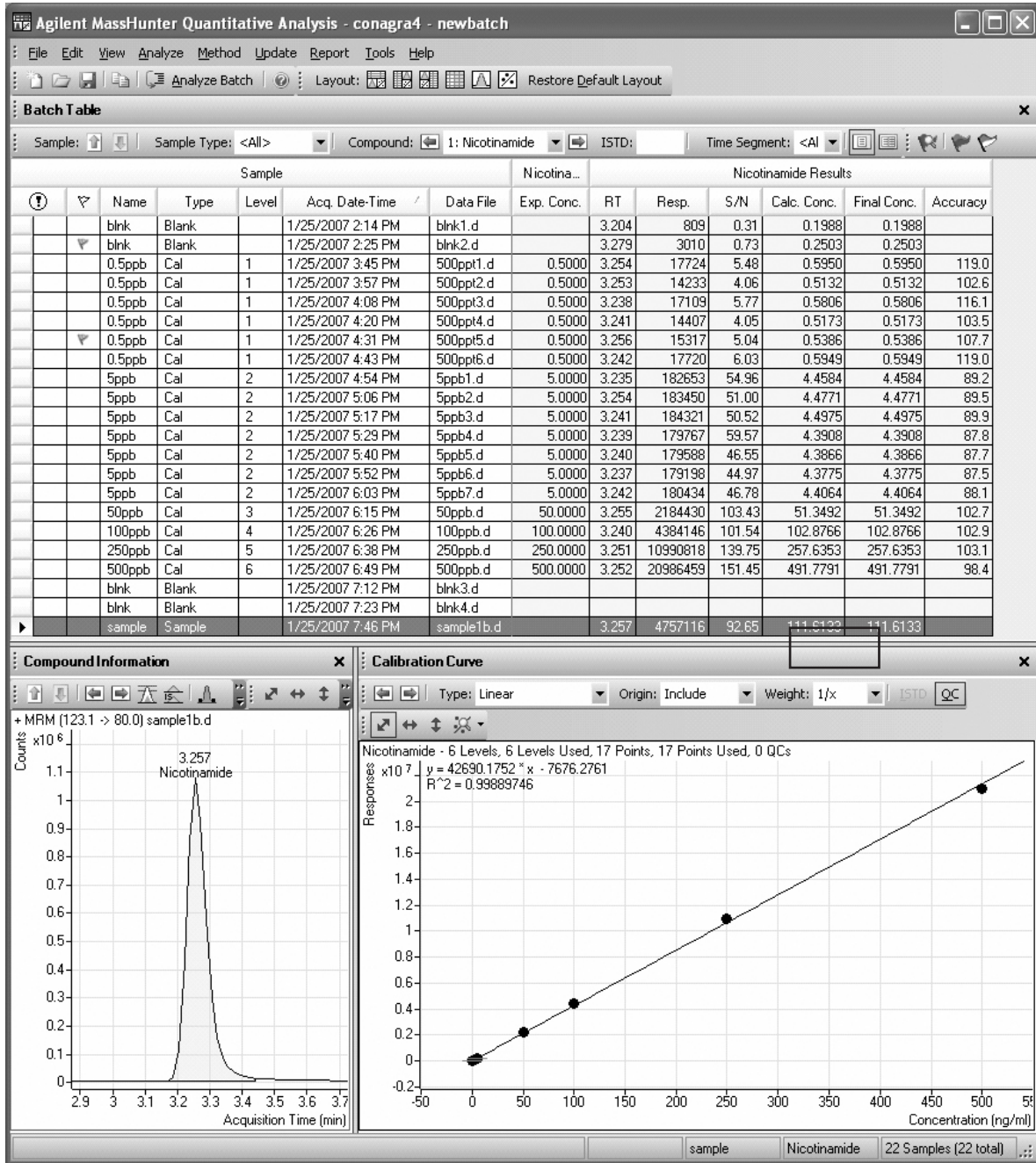


图4. 样品中尼克酰胺的定量批处理结果。浓度计算为 111.6 pg/μL (突出显示)

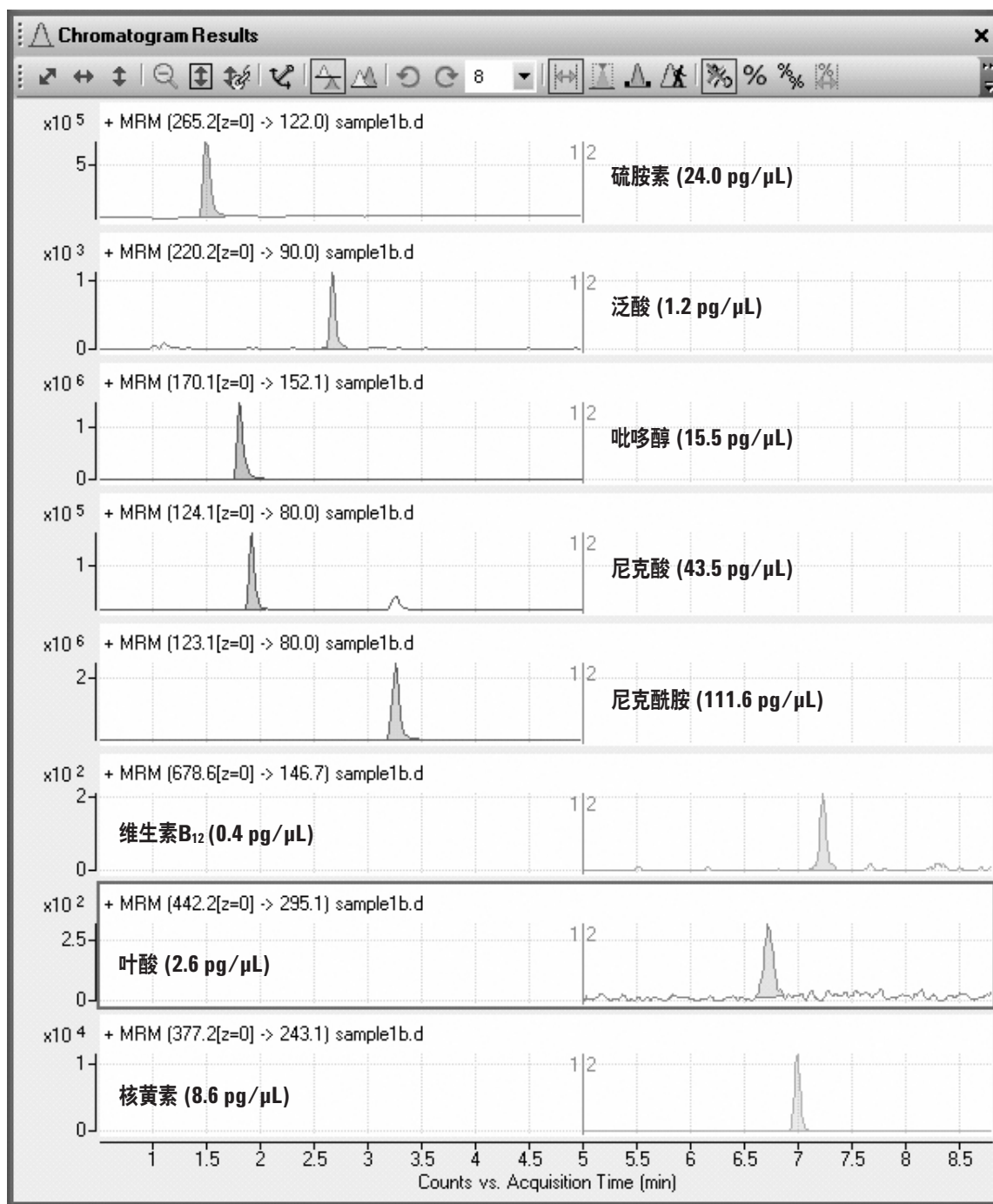
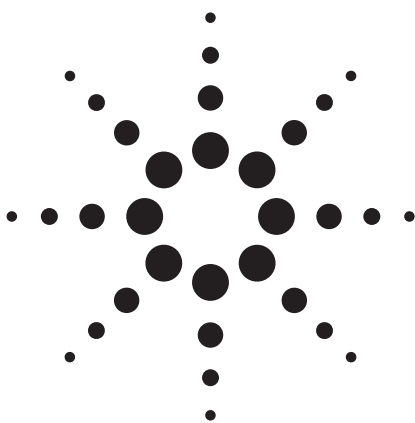


图 5. 添加提取物中各化合物的色谱图和浓度计算结果

结论

采用 LC/MS/MS 成功分析了水溶性 B 族维生素。本方法对所有化合物表现出超过三个数量级的良好线性， $R^2 > 0.99$ 。在最低定量浓度下测定吡哆醇的重现性低至 2.5% RSD。成功分析了一种添加样品提取物，仅维生素 B12 的浓度低于定量限。

液质联用方法用于烟曲霉毒素的分析 应用 (5968-2124CHCN)



食品分析

前言

众所周知，镰刀霉菌类常存在于玉米及玉米产品中，产生一种被称之为烟曲霉毒素的霉菌毒素。最常见的是烟曲霉毒素 B₁、B₂ 和 B₃，其毒性已被广泛地研究。这些化合物对人类具有致癌的作用。烟曲霉毒素的特征结构是 19 碳的氨基多羟基烷基长链，其丙烷的三个碳上带有 3 个羧酸。其异构体 B₁、B₂ 和 B₃ 只是羟基的数量及位置的差别 (见图 1)。烟曲霉素 B₂ 和 B₃ 是同分异构体。

大多数的分析方法只能分析已知烟曲霉毒素中的一个或几个。常规的液相方法需要对氨基进行衍生化才能分析。在此应用文章中，利用 Agilent 1100 液质联用技术可以直接检测烟曲霉毒素，而无需进行衍生化。

实验条件

Agilent 1100 液质系统由二元梯度泵、真空在线脱气机、自动进样器、柱温箱、二极管阵列检测器和质谱仪组成。液质联用采用电喷雾离子源。整个数据采集及数据分析由安捷伦化学工作站完成。

结果和讨论

利用液质的全扫描模式分析较高浓度下的烟曲霉毒素同系物，以得到分子离子峰及特征碎片峰。优化起始条件使得质谱只产生分子离子峰 (M+H)⁺，而无明显的碎片离子。通过调节碰撞诱导解离 (CID) 电压来产生特征碎片离子以进行结构确认。如图 2 所示，烟曲霉毒素 B₂ 和 B₃ 由于是同分异构体，无法在质谱图上分离，但是在色谱上，可以得到很好的分离。

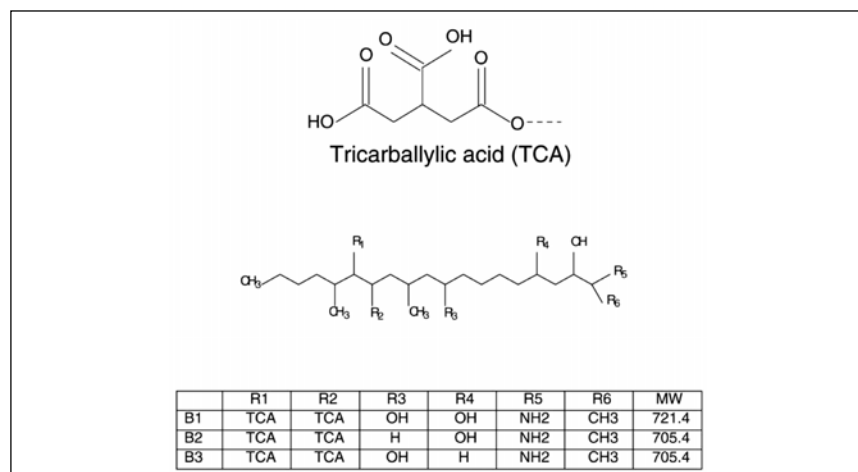


图 1. 烟曲霉毒素的结构图

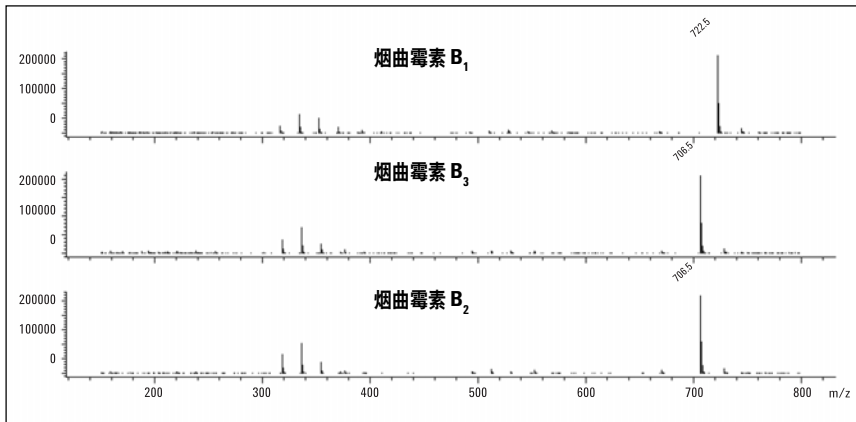


图 2. 烟曲霉素同系物的质谱图

图 3 所示为样品量为 25 ng 的烟曲霉素的总离子流图，可以看出液质分析具有很好的灵敏度。要更进一步提高检测灵敏度，可用选择离子扫描 (SIM) 模式。

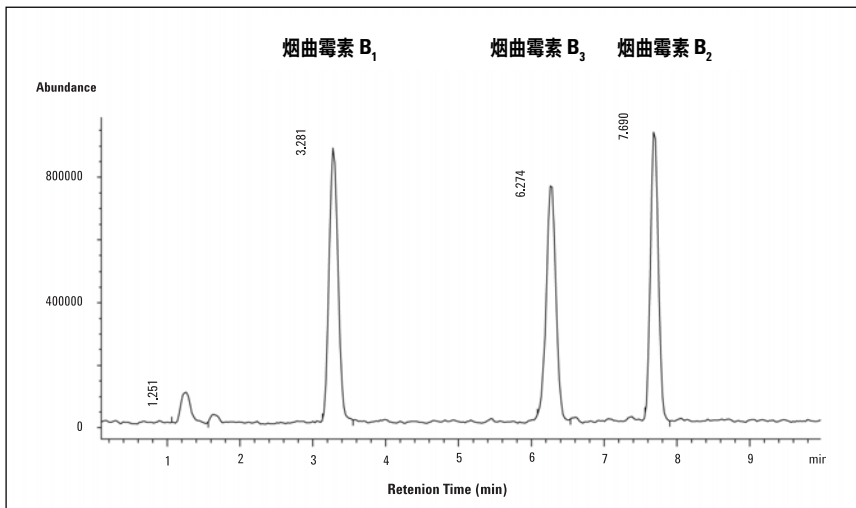


图 3. 25 ng 的烟曲霉素的色谱图

液相色谱条件

色谱柱: 150 x 2.1 mm Zorbax Eclipse XDB, C 18, 5 μ m
 流动相: A = 5 mM 醋酸铵溶液 pH = 3.0
 B = 乙腈
 梯度: 开始 33% B
 在 8 分钟, 至 60% B
 在 9 分钟, 至 33% B
 流速: 250 μ l/min
 进样量: 5 μ l
 柱温: 40 $^{\circ}$ C
 二极管阵列: 220 nm, 4 nm
 参比 550 nm, 100 nm

质谱条件

离子源: 电喷雾 (ESI)
 离子化模式: 正离子化 (Positive)
 毛细管电压: 4000 V
 雾化气压力: 30 psig
 干燥气流量: 10 L/min
 干燥气温度: 350 $^{\circ}$ C
 扫描范围: 120-820 aum
 步长: 0.1
 峰宽: 0.15 min
 时间过滤器: 0n
 碰撞电压: 可变 230 V(100-680 amu)
 100 V(380-800 amu)

图 4 所示为 250 pg 的烟曲霉素添加在玉米萃取物基质中的萃取离子流图。质谱图选取了分子离子峰和特征碎片峰以增加定性的可信度及定量的准确度。

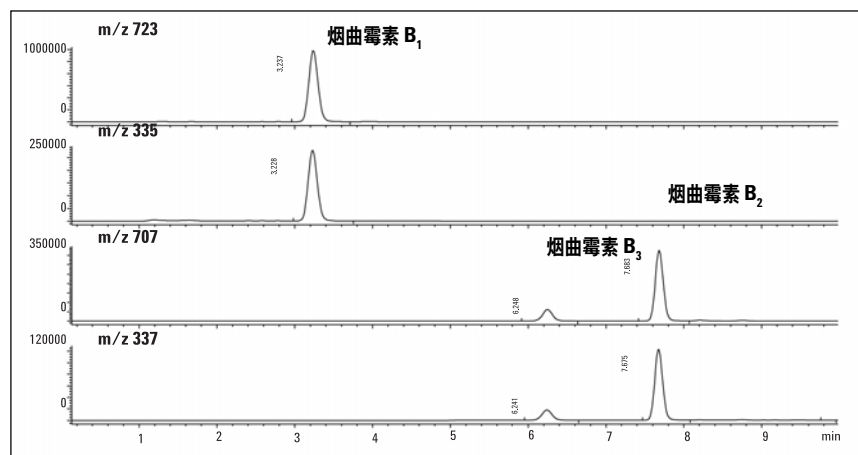


图 4. 添加内标的玉米萃取基质中的烟曲霉素的分子离子及特征碎片离子的选择离子扫描图

液相色谱条件

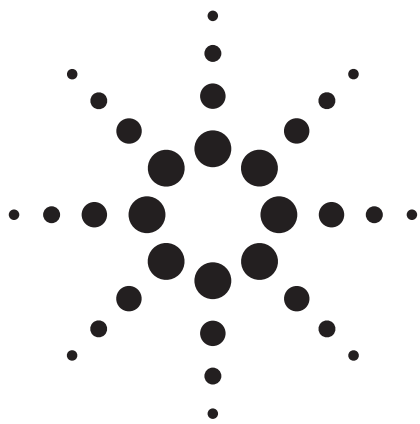
色谱柱: 150 x 2.1 mm Zorbax Eclipse XDB, C 18, 5 μ m
 流动相: A = 5 mM 醋酸铵溶液 pH = 3.0
 B = 乙腈
 梯度: 开始 33% B
 在 8 分钟, 至 60% B
 在 9 分钟, 至 33% B
 流速: 250 μ l/min
 进样量: 5 μ l
 柱温: 40 $^{\circ}$ C
 二极管阵列: 220 nm, 4 nm
 参比 550 nm, 100 nm

质谱条件

离子源: 电喷雾 (ESI)
 离子化模式: 正离子化 (Positive)
 毛细管电压: 4000 V
 雾化气压力: 30 psig
 干燥气流量: 10 L/min
 干燥气温度: 350 $^{\circ}$ C
 选择离子扫描: at 0 min, 334.4, 352.4, 370.4, 722.5 at 5 min 336.4, 354.4, 706.5
 步长: 0.1
 峰宽: 0.15 min
 时间过滤器: On
 碰撞电压: 可变 230 V(334.5, 352.4, 370.4)
 100 V(706.5, 722.5)

结论

Agilent 1100 液质联用系统可以检测极低浓度下的烟曲霉素，而且样品无需衍生化。利用质谱图，可以分析复杂基体中的烟曲霉素，如玉米萃取物，其选择性及灵敏度都很高。



采用安捷伦 Bond Elut QuEChERS AOAC 试剂盒及 LC/MS/MS 分析炸薯条中的丙烯酰胺

食品应用 (5990-5940CHCN)

作者

Fadwa Al-Taher
食品安全和健康研究所
伊利诺伊理工学院
Bedford Park, IL

摘要

本应用摘要描述了 QuEChERS (快速、简便、经济、高效、耐用和安全) 样品制备程序的应用。该 QuEChERS 方法采用了提取和纯化方案, 以 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺为内标对丙烯酰胺进行测定。本文实验在反相 C-18 色谱柱 (2.1 mm × 150 mm, 3 μm) 上采用梯度洗脱分离分析物与内标物, 再通过聚焦正离子电喷雾离子化模式的三重串联四极杆质谱进行分析。丙烯酰胺的回收率在 97% 至 116% 之间, 相对标准偏差小于 5%。

前言

2002 年, 瑞典国家食品管理局和斯德哥尔摩大学的研究人员发现, 马铃薯和谷类制品, 如薯片、薯条、烤土豆、面包、早餐麦片和饼干中的丙烯酰胺含量可高达 3 毫克/公斤。高碳水化合物食品在高温 (>120 °C) 条件下会产生丙烯酰胺, 如油炸、烘烤和挤压 (1)。对于动物, 它是公认的一种神经毒素和致癌物质。国际癌症研究机构(IARC)认为它可能使人致癌 (2)。高浓度的丙烯酰胺主要存在于马铃薯制品, 面包和谷物产品, 以及咖啡中。丙烯酰胺是在食品进行高温处理时生成的, 产生原因是某些氨基酸与还原糖发生了美拉德反应 (Maillard) (1)。大多数实验室使用液相色谱/三重四极杆质谱 (LC/MS/MS) 检测食品中的非衍生丙烯酰胺。液相色谱方法采用水提取食品中的丙烯酰胺。用正己烷、甲苯或环己烷除去脂肪, 然后对水相进行离心 (3)。根据美国食品药品监督管理局 (FDA) 的方法, 使用固相萃取 (SPE) 进行样品的净化 (4)。

QuEChERS 方法最早用于食品中农药残留的分析，后来被 Mastovska 和 Lehota 修改之后，可用于食品中丙烯酰胺的提取净化 (5)。方法包括两个主要的步骤：提取和分散固相萃取净化。用水提取样品，正己烷除去脂肪，硫酸镁和氯化钠促使乙腈和水相分层，使丙烯酰胺进入乙腈中。取一定体积的有机相用分散固相萃取进行净化，利用 N-丙基乙二胺 (PSA) 去除有机酸，无水硫酸镁除去有机相中的水。最后用三重串联四极杆液质联用仪的正离子多反应监测模式 (MRM) 进行样品的分析。

本应用简报介绍了用 LC/MS/MS 检测炸薯条中丙烯酰胺的方法。方法包括采用安捷伦 Bond Elut QuEChERS 提取试剂盒 (p/n 5982-5850) 和 Bond Elut AOAC 分散固相萃取 2 mL 试剂盒 (p/n 5982-5022) 进行样品前处理。

实验部分

试剂和化学品

所有的试剂都是 Optima 或 LC/MS 级的。乙腈、正己烷、甲酸和水都是从 Fisher Scientific (Hanover Park, IL, USA) 购买的。丙烯酰胺 (图 1) 和同位素的 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺 (内标) 是从 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA) 购买的。

标准溶液

丙烯酰胺标准储备液 (1 mg/mL) 用 100 毫克丙烯酰胺溶于 100 毫升的乙腈制备，并储存在 4 °C 条件下。内标 (甲基丙烯酰胺) 储备液 (100000 µg/mL) 用移液枪取 0.5 mL 浓度为 1 mg/mL 的标准溶液溶于 50 毫升的乙腈制备，并储存在 4 °C 条件下。所有的工作标液都是每天采用序列稀释法用乙腈新鲜配置的。

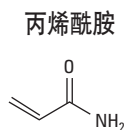


图 1. 丙烯酰胺的化学结构

设备和材料

样品分析是在安捷伦 1200 系列液相色谱和 6460 三重串联四极杆液质联用仪上进行的 (Agilent Technologies, Inc., CA, USA)。组分的分离采用 C18 色谱柱 (2.1 mm × 150 mm, 3 µm)，用安捷伦 MassHunter 软件进行数据处理。

用 Bond Elut QuEChERS 丙烯酰胺提取试剂盒 (p/n 5982-5850) 和安捷伦 Bond Elut QuEChERS AOAC 分散固相萃取试剂盒 (p/n 5982-5022) 进行样品的提取和净化。

仪器条件

表 1. 液质的分析条件

色谱柱	Reversed C-18 column, 2.1 mm × 150 mm, 3 µm
柱温	30 °C
等度模式 (%B)	2.5%的甲醇/97.5%的 0.1%甲酸水溶液
流速	0.2 mL/min
进样体积	10 µL
分析时间	7 min
后运行时间	3 min
质谱仪	喷射流离子聚焦离子源，正离子模式
毛细管电压	4000 V
喷嘴电压	500 V
鞘流气温度	325 °C, 5 L/min
干燥气温度	350 °C, 11 L/min

样品制备

冷冻炸薯条从当地的商店购买。

提取

称取 1 克炸薯条放入 50 毫升的安捷伦的 Bond Elut QuEChERS 离心管中。加入内标 ($^{13}\text{C}_3$ 丙烯酰胺)，浓度为 500 ng/g。加入正己烷 (5 mL) 并涡旋振荡。加入 10 毫升水和 10 毫升乙腈，然后是 Bond Elut QuEChERS 提取混合物 (p/n 5982-5850)。振荡 1 分钟，在 5000 转下离心 5 分钟。

分散固相萃取净化

弃去正己烷相，将 1 毫升乙腈提取液转移至 2 毫升 Bond Elut QuEChERS AOAC 分散固相萃取管中 (p/n 5982-5022)。管中包含 50 毫克的 PSA，150 毫克的无水硫酸镁。振荡 30 秒，然后在 5000 转下离心 1 分钟。上清液转移至自动进样器的样品瓶中用于液质分析。



图 2. QuEChERS 样品前处理的流程图

结果和讨论

色谱分析

丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的分离是在 C18 柱上进行的 (2.1 x 150 mm, 3 μm)，采用等度洗脱，2.5% 的甲醇/97.5% 的 0.1% 甲酸水溶液。柱温是 30 °C，流速为 0.2 mL/min。图 3 为丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺分离的典型的色谱图。

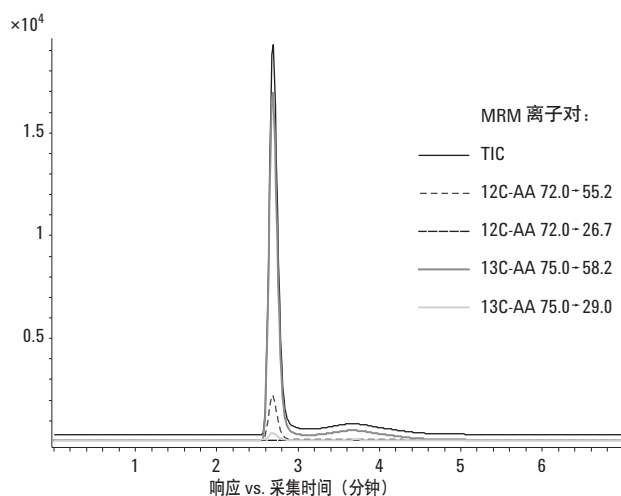


图 3. 浓度为 10 ng/mL 丙烯酰胺标准品和浓度为 500 ng/mL 内标 ($^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺) 的分离色谱图

QuEChERS 方法

正己烷用于去除样品中的脂肪。加入水以利于提取薯条中的丙烯酰胺。包含 4 g MgSO_4 和 0.5 g NaCl 的 QuEChERS 提取盐包用于提取 1 克薯条中的丙烯酰胺。加盐的目的是促使乙腈和水更好地分层。分散固相萃取被用于样品的净化(5)。

本应用中的 QuEChERS 前处理步骤很简单。不再需要耗时、繁琐而且还可能致回收率损失的固相萃取步骤。

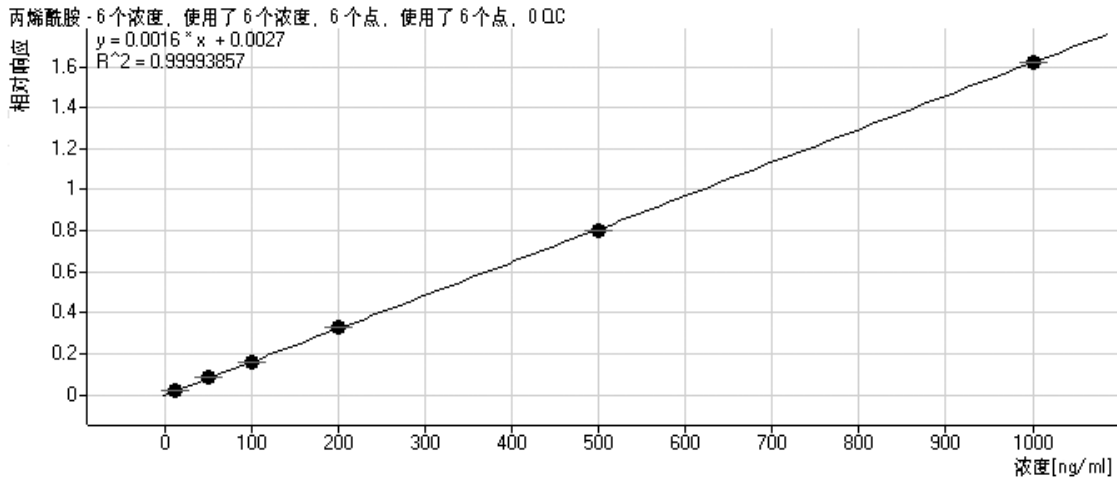


图4. 丙烯酸酰胺的校正曲线

线性

线性校正曲线是用分析物的相对响应（待测物丙烯酸酰胺与内标物甲基丙烯酸酰胺的峰面积比值）对分析物的相对浓度（待测物丙烯酸酰胺与内标物甲基丙烯酸酰胺的浓度比值）作图建立的。丙烯酸酰胺的浓度范围为 0 – 1000 ng/mL (图 4)。线性度非常好 ($r^2 > 0.9999$)。

回收率和重现性

浓度分别为 50 和 100 ng/mL 的丙烯酸酰胺加标的 1:1 乙腈水溶液。每个浓度水平重复三次 ($n=3$)。用含有 33 ng/mL 丙烯酸酰胺的薯条分别添加两个浓度水平的丙烯酸酰胺 (100 和 200 ng/mL) 制备加标样品以及不加标的空白校正样品，这是因为很难找到完全空白的薯条样品。加标薯条样品的色谱图见图 5。分析重复三次 ($n=3$)。表 2 是丙烯酸酰胺的回收率和相对标准偏差。

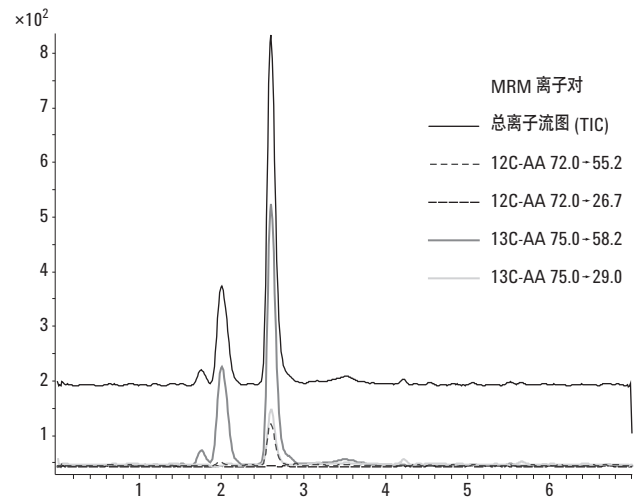


图5. 加标薯条样品提取物的色谱图

表 2. 丙烯酰胺标样添加的薯条样品和 1:1 乙腈水溶液的回收率和相对标准偏差(n=3)

基质	丙烯酰胺的添加浓度 (ng/mL)	% 回收率 (n=3)	%RSD (n=3)
1:1 乙腈:水	50	116.6	4.07
1:1 乙腈:水	100	114.06	4.85
薯条	100	97.14 (背景校正之后)	5.04
薯条	200	97.50 (背景校正之后)	2.55

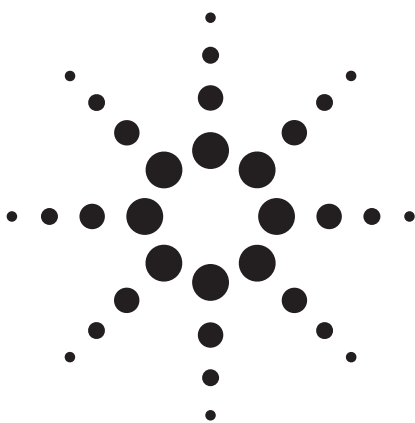
结论

基于安捷伦 Bond Elut QuEChERS 的样品前处理方法用于丙烯酰胺的提取和净化, LC/MS/MS 用于定量分析, 开发了简单快速的多残留分析方法, 具有高回收率以及高重现性, 这个方法可以用于监测食品中的丙烯酰胺。

参考文献

1. Al-Taher, F. 2009. Effect of heat-processed foods on acrylamide formation, In : Intentional and Unintentional Contaminants in Food and Feed. F. Al-Taher, L. Jackson, and J.W. DeVries, eds. Oxford University Press, New York, NY, pp.91-113.
2. IARC. Acrylamide. Some Industrial Chemicals: Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; International Agency for Research on Cancer: Lyon, France, 1994.
3. Wenzl, T.; Calle, B. Anklam, E. Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: a review. Food Addit. Cont. 2003, 20, 885-902.
4. Roach, J.A.G.; Andrzejewski, D.; Gay, M.L.; Nortrup, D.; Musser, S.M. Rugged LC/MS/MS survey analysis for acrylamide in foods, J. Agric. Food Chem. 2003. 51, 7547-7554.
5. Mastovska, K. and Lehotay, S.T. Rapid sample preparation method for LC/MS/MS or GC-MS analysis of acrylamide in various food matrices, J. Agric. Food Chem. 2006. 54, 7001-7008.

电喷雾和大气压化学电离源 液相色谱—质谱用于天然食品色素的分析 应用 (5968-2979CHCN)



食品分析

前言

各种各样的天然色素已被广泛地用于饮料，果冻食品和糖果。在许多国家，食品法规已经将天然食品色素与合成食品色素纳入同等程度的检测要求。因此，有必要开发出一种可靠的检测方法用于天然食品色素的分析。本文利用配有电喷雾或大气压化学离子化的液相-质谱联用技术，进行分析鉴定四种天然色素中的主要色素成份，它们分别是：红甘蓝、红辣椒、红曲霉和紫胶。

实验条件

红辣椒和红曲霉着色剂溶解于丙酮之中，其它两种溶于去离子水中。每一种溶液用 0.2 微米的滤膜过滤。10 微升样品注入分析系统。整个液相-质谱联用仪由

Agilent 1100 二元泵、柱温箱、真空脱气机、自动进样器和质谱仪组成。离子源选择电喷雾或大气压化学电离源。安捷伦化学工作站来进行仪器检测、数据采集及数据分析。对于每一个样品进行分析条件优化。

结果与讨论

红甘蓝色素

图 1 所示为红甘蓝中七种主要的色素的化学结构。七种色素的基本结构为 3-二糖苷花青素，只是基团 R1 和 R2 不同。图 2 为红甘蓝色素的总离子流图和萃取离子流图。虽然含 10% 甲酸的流动相可以分离每一种色素，但是对于质谱来说，酸浓度过高，会导致灵敏度下降。因此，在液-质分析中，采用含 10% 的甲酸的流动相。萃取离子流色谱图是色素化合物中的基峰离子。

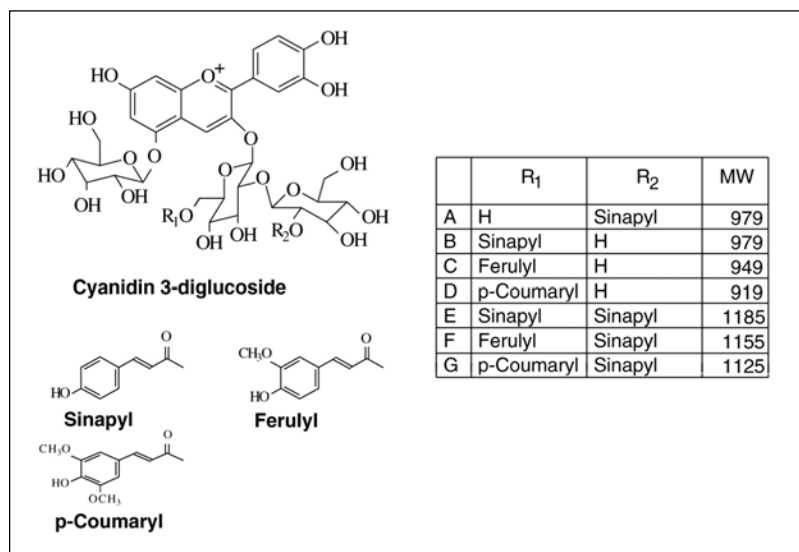


图 1. 红甘蓝色剂中主要色素成份的结构

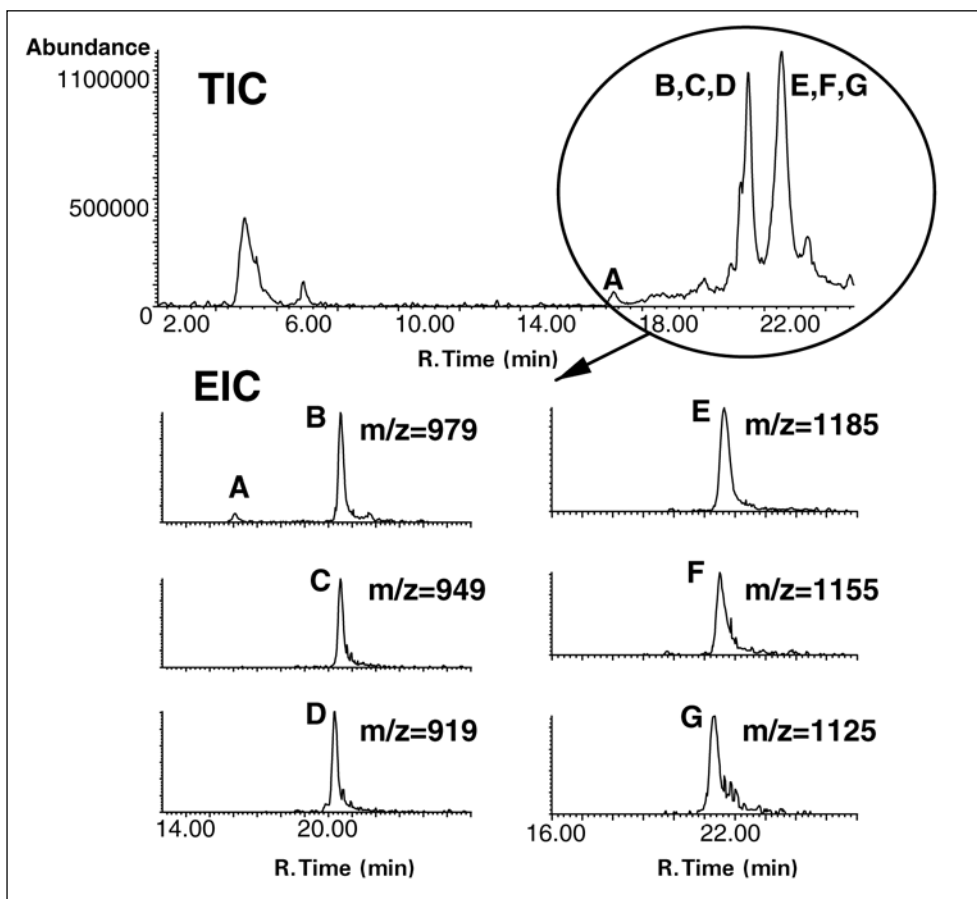


图 2. 红甘蓝中色素化合物的总离子图 and 选择离子流图

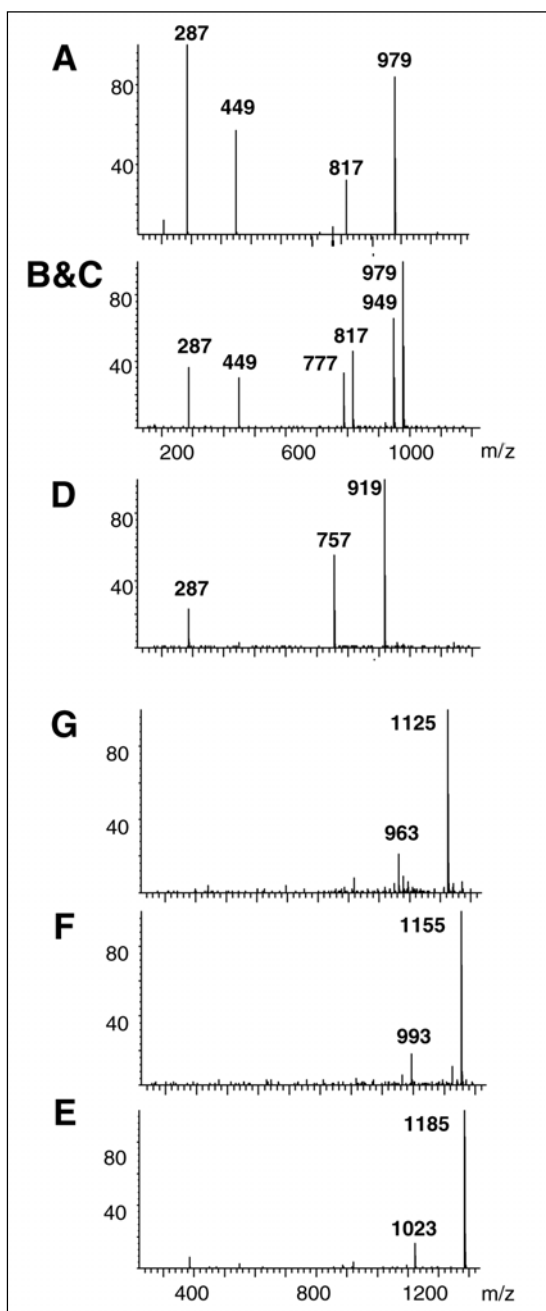


图 3. 在红甘蓝色素中主要色素成份的质谱图

液相条件	
色谱柱:	250 x 2.1 mm Intersil ODS3, 5 μ m
流动相:	A = 1% 甲酸 B = 乙腈
梯度:	起始 5% B 在 30 分钟为 50% B
流速:	0.2 μ l/min
柱温:	40 $^{\circ}$ C
进样量:	10 μ l
质谱条件	
离子化模式:	电喷雾离子化 (ESI)
离子化模式:	正离子模式 (Positive)
毛细管电压:	4000 V
雾化气压力:	50 psig
干燥气流量:	10 L/min
干燥气温度:	350 $^{\circ}$ C
电晕针:	4 μ A
汽化器温度:	350 $^{\circ}$ C
扫描范围:	100-1200 amu
步长:	0.1
峰宽:	0.15 分钟
时间过滤器:	On
碰撞电压:	200 V

图 3 为红甘蓝中七种色素化合物的质谱图。对于这些化合物，只生成单电荷分子离子峰(M^+)，而不是一般的质子化的准分子离子峰， $[M+H]^+$ ，这是因为花青素基团上已经带有正电荷。通过内源碰撞诱导解离技术，可以得到特征碎片离子，然后进行结构分析确认。在碰撞诱导解离质谱中发现，这些色素化合物有一个共性，就是丢失一个葡萄糖基团和花青素 (m/z 287) 及 3-糖苷-花青素 (m/z 449) 离子。

红曲霉色素

红曲霉含有 6 种主要色素成份，其结构如图 4 所示。四种色素可以从总离子流图中的得到相应的质谱图得到确认，如图 5。

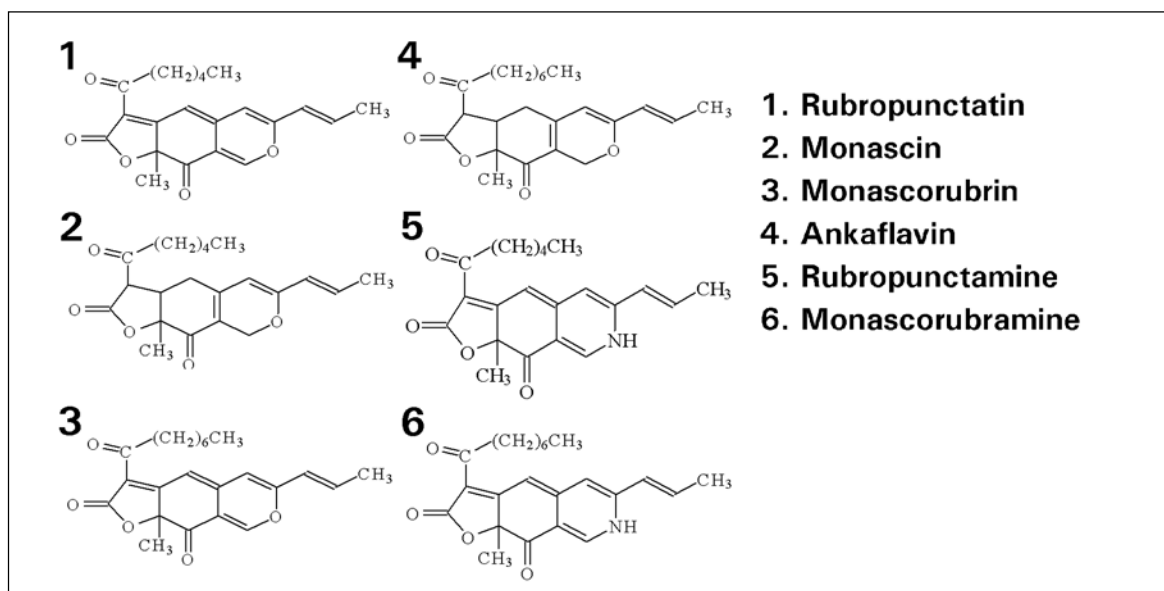


图 4. 红曲霉中着色剂的主要色素成份的结构

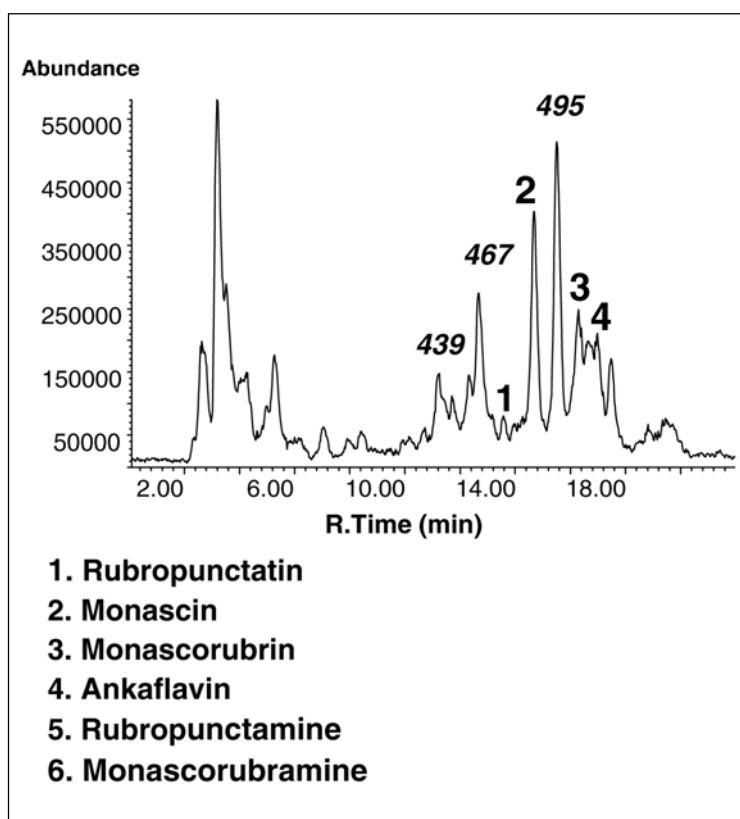


图 5. 梦那红色素成份的总离子流图

液相条件

色谱柱: 250 x 2.1 mm Intersil ODS3, 5 μ m
 流动相: A = 1 % 甲酸
 B = 乙腈
 梯度: 开始 50% B
 在 10 分钟为 90% B
 流速: 0.2 μ /min
 柱温: 40 $^{\circ}$ C
 进样量: 10 μ

质谱条件

离子源: 电喷雾离子化 (ESI)
 离子化模式: 正离子模式 (Positive)
 毛细管电压: 4000 V
 雾化气压力: 50 psig
 干燥气流量: 10 L/min
 干燥气温度: 350 $^{\circ}$ C
 电晕针: 4 μ A
 汽化器温度: 350 $^{\circ}$ C
 扫描范围: 100-1200 aum
 步长: 0.1
 峰宽: 0.15 分钟
 时间过滤器: 0n
 碰撞电压: 100 V

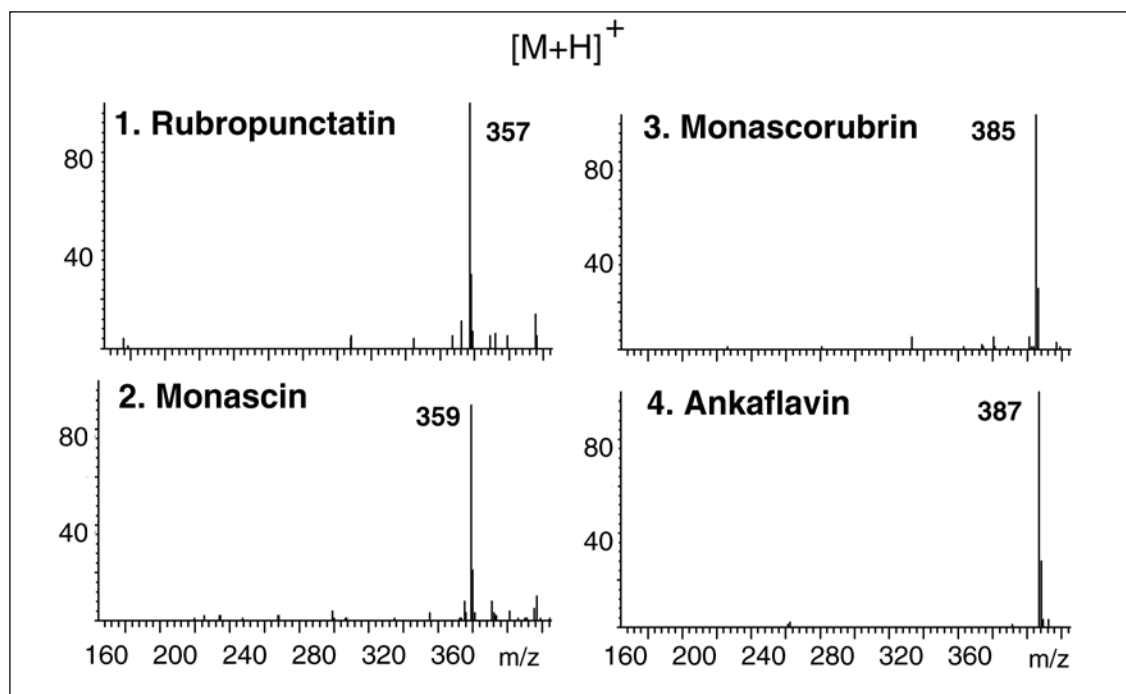


图 6. 在梦那红色素中主要成份的质谱图

三个基峰其质荷比分别为 m/z 439, 467 和 495 没有得到确定。图 6 所示为得到确定的色素的质谱图, 四个被鉴定的色素化合物的基峰都是质子化的准分子离子峰, 即 $[M+H]^+$ 离子。

红辣椒着色剂

辣椒红和辣椒红脂肪酸的单脂以及双脂是红辣椒色素的主要成份。其结构参见图 7。在本研究中, 分析鉴定了辣椒红的两个单酯及 5 个双酯化合物。□ 8 为总离子

流图。其质谱图如图 9 所示。主要是质子化的准分子离子峰, 即 $[M+H]^+$ 只有 Monoicosanoat $[M+H]^+$ 离子为基峰, 其它几种化合物 $[M+H]^+$ 离子的强度都很低。而且碎片离子都是由于丢失一个或两个脂肪酸。它们共同都产生一个峰, 其质荷比为 m/z 567。

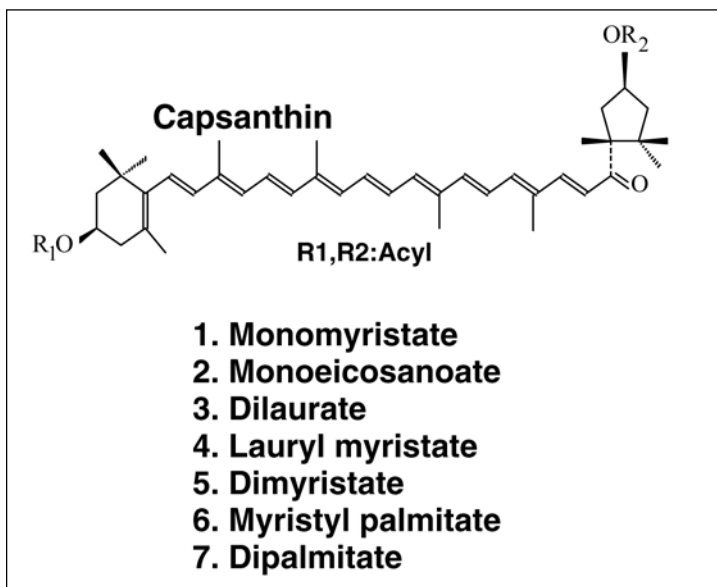


图 7. 红辣椒色素中主要成份的结构

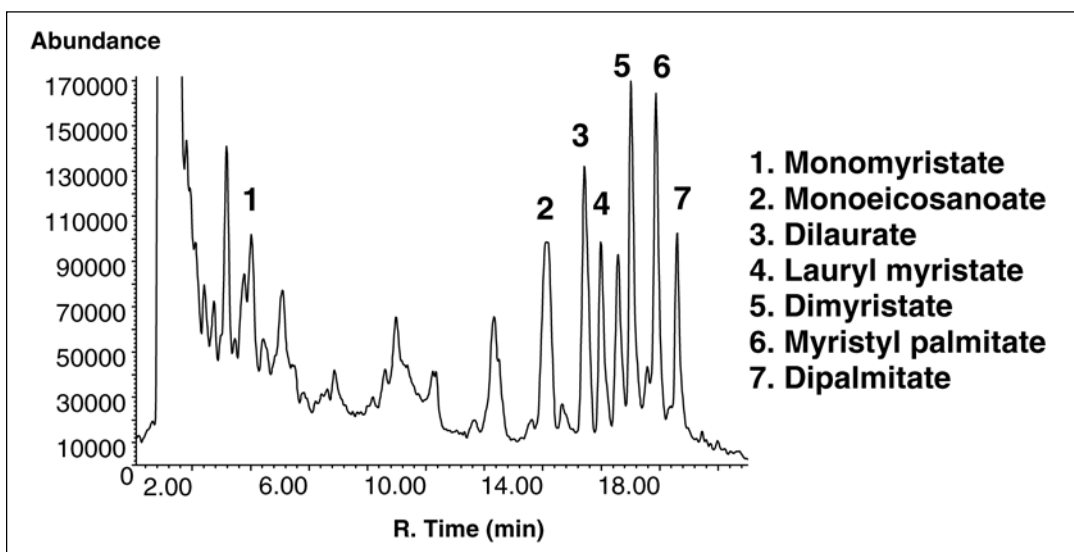


图 8. 红辣椒色素成份的总离子流图

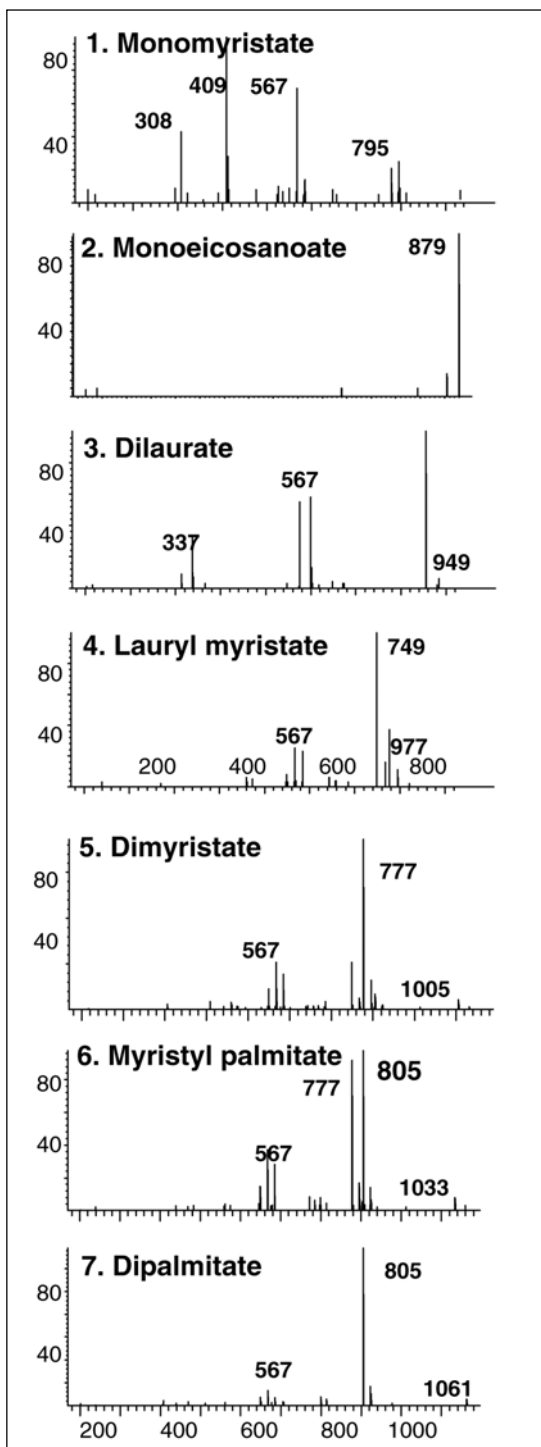


图 9. 红辣椒中色素成份的质谱图

液相条件

色谱柱: 250 x 2.1 mm Intersil
 ODS3, 5 μ m
 流动相: A = 丙酮
 B = 甲醇
 梯度: 起始 10% B
 在 10 分钟为 90% B
 流速: 0.2 μ l/min
 柱温: 40 $^{\circ}$ C
 进样量: 10 μ l

质谱条件

离子源: 大气压化学电离源 (APCI)
 离子化模式: 正离子 (Positive)
 毛细管电压: 4000 V
 雾化气压力: 50 psig
 干燥气流量: 5 L/min
 干燥气温度: 350 $^{\circ}$ C
 电晕针: 4 μ A
 汽化器温度: 350 $^{\circ}$ C
 扫描范围: 100-1200 amu
 步长: 0.1
 峰宽: 0.15 分钟
 扫描模式: On

紫胶着色剂

图 10 为紫胶着色剂中主要色素成份的化学结构。已知 Laccaic 酸 A, B, C 是紫胶着色剂中的主要色素成份。这些化合物具有相同的蒽醌结构, 只是不同 R 基团。图 11 中是三种化合物的总离子流图中的基峰。虽然 Laccaic 酸 A, B 已经被鉴定, 但是 A 和 B 无法被分离。

图 12 所示为两个峰的质谱图, 一个是 Laccaic 的酸 C, 另一个是 A 和 B 的共流出。产生离子化的准分子离子峰, 分别为 m/z 495, 536 和 538。碎片峰分子分别为 m/z 451, 492 和 494 相当于丢失二氧化碳分子。

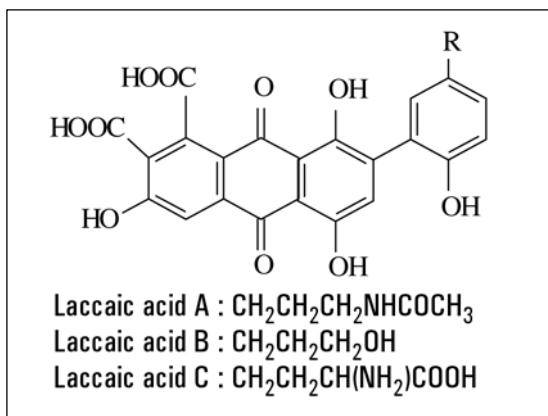


图 10. 紫胶着色剂中色素主要成份的结构

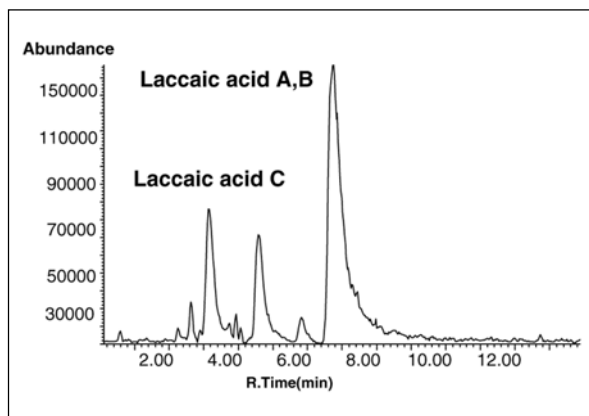


图 11. 紫胶着色剂中色素主成份的总离子流图

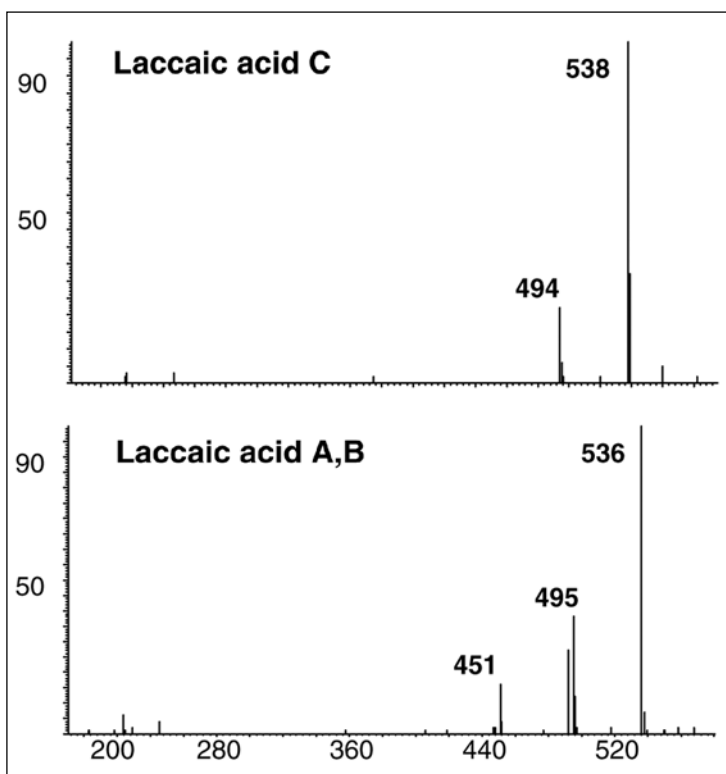


图 12. 紫胶着色剂中色素成份的质谱图

液相条件

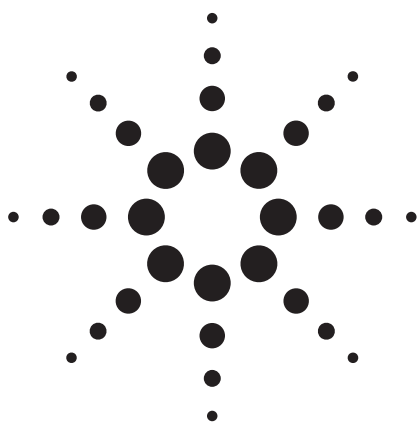
色谱柱: 250 x 2.1 mm Intersil ODS3, 5 μm
 流动相: 30% 乙腈, 5 mM 二丁胺溶液, 等梯度
 流速: 0.2 $\mu\text{l}/\text{min}$
 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$
 进样量: 10 μl

质谱条件

离子源: 电喷雾离子化 (ESI)
 离子化模式: 负离子 (Negative)
 毛细管电压: 4000 V
 雾化气压力: 50 psig
 干燥气流量: 10 L/min
 干燥气温度: 350 $^{\circ}\text{C}$
 扫描范围: 100-1200 aum
 步长: 0.1
 峰宽: 0.15 分钟
 时间过滤器: 0n
 碰撞电压: 100 V

结论

利用电喷雾和大气压化学电离源液相-质谱联用技术分析了四种已经商业化的天然着色剂,通过分析质谱图可获得色素的分子量和有用的结构信息。



高效液相色谱分析农业杀菌剂配方中的活性化合物

应用 (5988-6686CHCN)

农业，特殊化学，环境，农业化学

作者

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

液相色谱已成为农业杀菌剂配方中活性组分常规分析的强大工具。使用常规的反相条件和紫外/可见光检测器，不需要大量的样品制备或纯化方法来分离活性组分和其余样品基质，就可以轻易分离和检测活性组分。

前言

农用化学品配方通常含有一种活性组分和若干种非活性组分，如用来增强产品效果的表面活性剂。活性组分的极性或者热不稳定性以及表面活性剂的高分子量和极性等特性限制了气相色谱对此类配方的分析。因此，液相色谱为农用配方中活性组分的常规分析提供了最佳解决方案。

实验样品为一种商业杀菌剂配方，其活性组分是 N,N-[1,4-piperazinediylbis (2,2,2-trichloroethylidene)] bisformamide，重量含量为 6.5%。上述化合物也叫噻氮灵 (CAS 注册号为 26644-46-2)，其结构如图 1 所示。配方中的非活性组分为环己酮、N-甲基-吡咯烷和 Atlox 3406-F。Atlox 3406-F 是一种农用分散剂，它由离子型和非离子型表面活性剂以及芳香溶剂组成。电喷雾/液质联用分析能够轻易分离和鉴定出该配方中的噻氮灵 [1]。

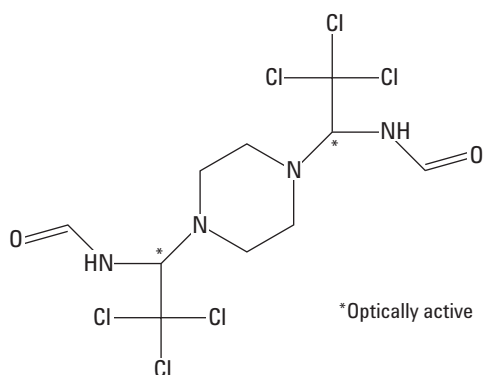


图 1. 噻氮灵的化学结构，是一些商品杀菌剂配方中的活性组分

实验部分

制备 10% (v/v) 杀菌剂配方的乙腈溶液，用于安捷伦 1100 系列液相系统分析。该系统由真空脱气机，二元泵，自动进样器，柱温箱，二极管阵列紫外/可见光检测器组成。液相分析条件如表 1 所示。

表 1. 液相分析条件

液相色谱条件

色谱柱:	Zorbax® XDB-C8, 150 × 4.6 mm, 5 μm (p/n 993967-906)
流动相A:	0.1% 甲酸水溶液
流动相B:	乙腈
流动相梯度:	0 分钟 30% B; 7 分钟 50% B; 10 分钟 95% B
流速:	1.0 mL/min
进样量:	1 mL
柱温:	30 °C
检测器:	二极管阵列
信号波长:	254 nm
信号峰宽:	10 nm
参考波长:	500 nm
参考峰宽:	40 nm

结果与讨论

图 2 为杀菌剂配方的色谱图。该配方的活性组分，噻菌灵，在 7.5 分钟和 7.8 分钟之间以两个色谱峰流出。噻菌灵这两个色谱峰的出现可以从结构的立体化学来解释。图 3 为噻菌灵的四种立体异构。这四个结构可以分为两对互为镜像的非对映异构体。S, R 和 R, S 结构是镜像重叠的，形成没有光学活性且物理性质不同的内消旋化合物。因此，由于 S, R 和 R, S 结构是一样的，在色谱上它们是以一个峰共流出的。第二组镜像是 R, R 和 S, S 结构，它们不能镜像重叠，所以对映异构体具有不同光学活性，但物理性质相同。常规的反相色谱不能分离这些对映异构体，它们会以一个峰共流出。但是，这些对映异构体和内消旋化合物可以在反相色谱中分离。这就是为什么只有两个噻菌灵峰，一个是内消旋化合物，一个是对映体。如果没有标准品，就不能确认色谱上的两个峰。

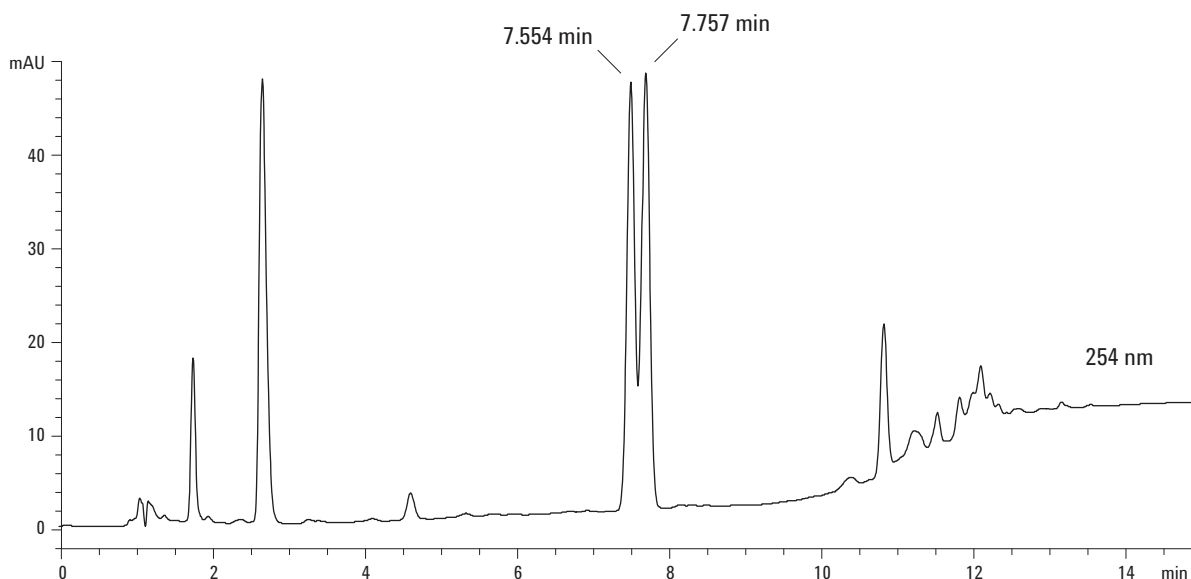


图 2. 含有噻菌灵活性组分的农业杀菌剂配方的色谱图。保留时间为 7.554 分钟和 7.757 分钟的两个峰为噻菌灵的光学异构体

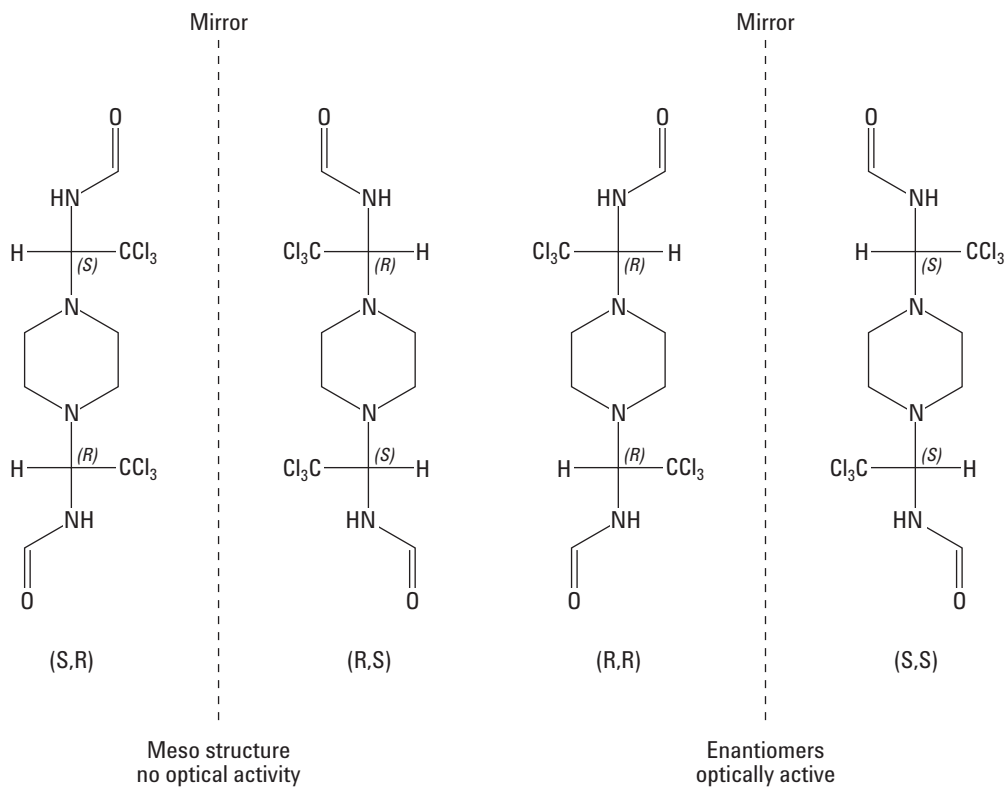


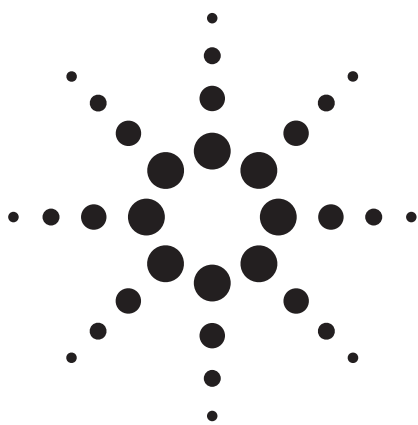
图 3. 由两个手性碳原子产生的四个噻氨灵立体结构。这两组镜像即色谱图上观察到的两个噻氨灵峰

结论

液相色谱已成为一种农业杀菌剂配方中活性组分常规分析的杰出工具。不需要繁多的样品制备或纯化方法来分离活性组分和其余样品基质，使用常规的反相条件和紫外/可见光检测器就可以轻易分离和检测活性组分。

参考文献

1. McCurry, J.D., and Zavitsanos, P., "Analysis of Components, Contaminants, and Impurities in Fungicide Chemical Formulations by GC/MS and LC/MS," Agilent Technologies Application Note, Publication 5988-6085EN, April 2002.



高效液相色谱分离黄曲毒素 应用 (5989-3634CHCN)

环境，食品安全

作者

Coral Barbas
Facultad de CC Experimentales y de la Salud
Universidad San Pablo-CEU
Urbanización Montepríncipe
Boadilla del Monte, 28668 Madrid
Spain

Andre Dams*
Agilent Technologies, Inc.
Amstelveen
The Netherlands

Ronald E. Majors
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

*现在地址:
Andre Dams
Analytical Consultancy, Amstelveen
The Netherlands

摘要

本实验采用以水、甲醇和乙腈为三元均匀混合流动相和以 365 nm 为紫外检测波长的高效液相色谱方法在不到 5.5 分钟内对四种黄曲毒素目标化合物 (B₁, B₂, G₁ 和 G₂) 实现了基线分离。

前言

黄曲毒素是由多种黄曲霉菌产生的真菌毒素。这些化合物不仅有极强的毒性，而且具有致突变，致畸形（引起胎儿畸形）和致癌作用。不幸的是，黄曲毒素是一种在热带和亚热带国家常见的霉菌而且已形成黄曲毒素污染。这种污染是由于作物储存条件不当引起的，如花生、谷物种子、干果等农作物以及阿月浑子树果、山胡桃、核桃、杏仁等树类坚果和红胡椒、黑胡椒、丁香、肉桂等草类种子。因为其毒性和致癌作用，食品中对黄曲毒素的最低检测限要求非常低。

化学性质

目前已鉴定出 18 种黄曲毒素，但最常见的仍然是黄曲毒素 B₁, B₂, G₁ 和 G₂，他们的化学结构示于图 1。黄曲毒素 B₁ 是已知的其中最强烈和丰富的环境诱变剂和致癌物质，它在食品中非常稳定而且不易降解。纯的黄曲毒素 B₁ 是一种灰白色到黄色结晶，无臭固体，它易溶于氯仿、甲醇、二甲亚砜等中性溶剂，并且在水中的溶解度是 10-20 mg/L，其甲醇溶液在 265 nm 和 360-362 nm 处有极强的吸光系数（约 10000）。由于黄曲毒素在紫外激发下能产生荧光，因此在高效液相色谱痕量分析中经常用荧光检测。利用黄曲毒素 B₁, B₂, G₁ 和 G₂ 各自荧光效率的差异，将紫外和荧光检测联合起来应用非常有效。黄曲毒素没有极性官能团，因而可以利用其疏水性进行分离。

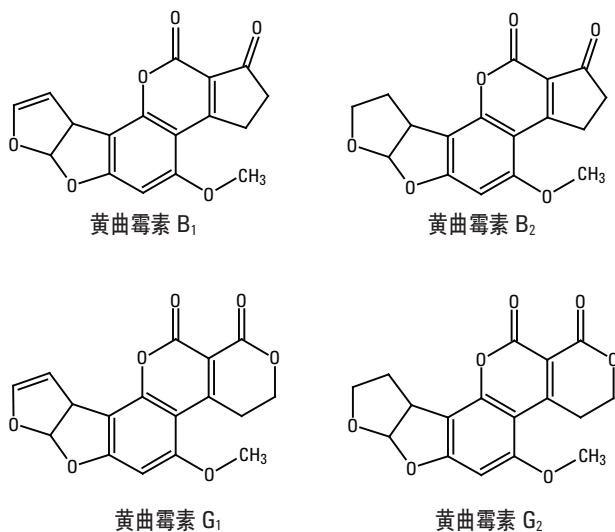


图 1. 目标化合物黄曲霉素的化学结构

高效液相色谱方法学

在过去，薄层色谱法得到广泛应用，如今，由于高效液相色谱简便的操作方法和更好的定量能力，使它逐渐得到应用。目前，在已发表的高效液相色谱方法中，大部分是利用黄曲霉素的疏水性在 C18 键合相上进行的反相色谱分离 [1-4]，而且大多使用 5 微米粒径填料的 25 厘米长的色谱柱。如今常用的是更小粒径填料、更短长度的色谱柱，这种色谱柱能在更短的分析时间内达到与 5 微米粒径填料色谱柱相同的分离效果和相似的分度度。在本研究中，我们拟使用这种色谱柱得到比以前方法更好的结果来证明其优越性，见图 2。

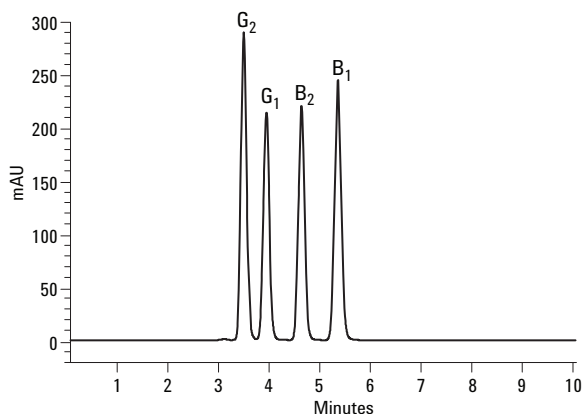


图 2. 使用 ZORBAX XDB-C18 快速分离色谱柱对目标化合物黄曲霉素进行反相分离

实验条件

化合物:	黄曲霉素, 购于 Sigma Aldrich (马德里, 西班牙)
液相色谱条件	
色谱柱:	ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4.6 mm x 150 mm, 3.5 μ m
流动相 A:	水/甲醇/乙腈; 50/40/10 (V/V/V)
流速:	0.8 mL/min
柱温:	室温
检测器:	365 nm 紫外光检测
进样量:	10 微升 (0.044 mg/mL)

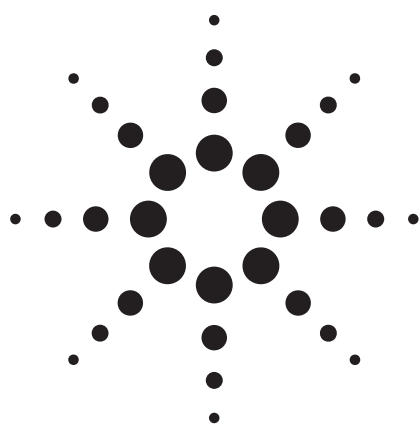
结果与讨论

所有四种黄曲霉素以水、甲醇、乙腈为三元均匀混合流动相，在不到 5.5 分钟内实现了基线分离。尽管文中提到紫外检测，但仍需使用荧光 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 455 \text{ nm}$) 来检测更低水平的黄曲霉素 B₂ 和 G₂。质谱检测方法也可使用。

参考文献

1. R. Schuster, G. Marx, and M. Rothaupt, "Analysis of Mycotoxins by HPLC with Automated Spectroscopic Confirmation by Spectral Library", Agilent Technologies, publication 5091-8692E, www.agilent.com/chem
2. A. Gratzfeld-Heusgen, "HPLC Analysis of Aflatoxins in Pistachio Nuts", Agilent Technologies, publication 5966-0632E, www.agilent.com/chem
3. I. Ferreira, E. Mendes, and M. Oliveira, (2004) *J. Liquid Chromatog.*, **27** (2), 325-334.
4. E. Chiaavaro, C. Dall'Asta, G. Galaverna, A. Biancardi, and E. Gambarelli, (2001) *J. Chromatogr. A*, **937** (1-2), 31-40.

高效液相色谱分析阿月浑子果中的黄曲霉素应用 (5966-0632CHCN)



食品

作者

Angelika
Gratzfeld-Heusgen

摘要

本研究分析了以下几种真菌毒素: 黄曲霉素 G₂、G₁、B₂、B₁、M₁、赭曲霉毒素 A、玉米赤霉烯酮和棒曲霉素。

真菌毒素是由真菌产生的高毒性化合物。当食品贮存条件适合真菌生长时它们会引起食品污染。这些毒素具有高分子量并含有一个或多个含氧脂肪环。对真菌毒素及其代谢物进行分析很困难, 因为目前已知的该

类化合物就有上百种, 而且任何一种毒素在高度复杂的有机基质中含量非常低。大部分真菌毒素都是用薄层色谱 (TLC) 进行分析的, 然而高效液相色谱具有更好的分离能力和更短的分析时间的优点, 使其得到越来越多的应用。使用适当的样品富集方法和灵敏的检测手段即可达到 ppb 级^{1,2,3} 的检测水平。

样品制备

样品是根据法定方法²制备而成的。不同种类的化合物需要不同的样品制备方法和液相分离条件。下一页的表格中列举了食品中真菌毒素的各种分析条件。

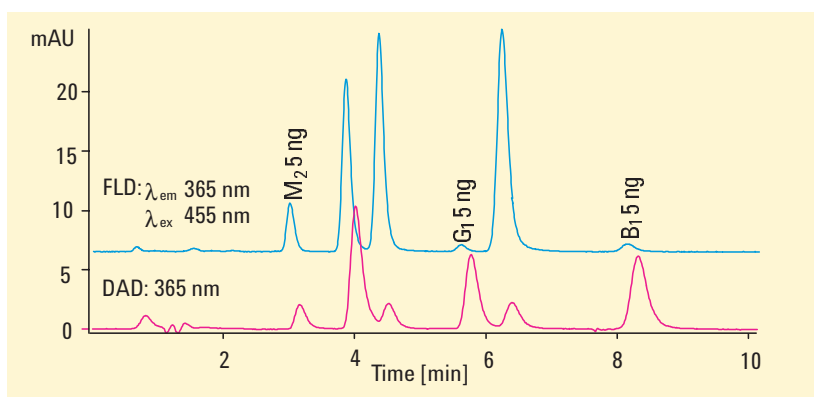


图 1. 使用紫外和荧光检测器分析黄曲霉素

色谱条件

本文介绍的分析坚果、香料、动物饲料、牛奶、谷物、面粉、无花果和苹果中真菌毒素的高效液相色谱方法主要基于反相色谱、多信号紫外-可见光二极管阵列检测器和荧光检测器。紫外光谱被作为一种附加的鉴定工具。

高效液相色谱方法性能

检测限 1-5 g/kg

重现性 保留时间 <0.12 % (运行 10 次)

峰面积 <1.5 % (运行 10 次)

线性 紫外-可见光二极管阵列检测器 1-500 ng

荧光检测 30 pg 到 2 ng

色谱柱类型	基质	样品制备	色谱条件
黄曲霉素 G ₂ 、G ₁ 、B ₂ 、B ₁ 、M ₂ 、M ₁	坚果、香料、动物饲料、牛奶、乳制品	<ul style="list-style-type: none"> 根据 Para. 35, LMBG^{*4,5} 方法提取 	Hypersil ODS, 100 ~ 2.1 mm id, 3 μm 粒径填料 水/甲醇/乙腈 (63:26:11) 三相均匀混合 (推荐用 100% 乙腈清洗色谱柱) 流速: 0.3 ml/min, 25 °C 二极管阵列检测器: 365/20 nm 荧光检测器 (FLD): 激发光波长为 365 nm, 发射光波长为 455 nm
赭曲霉素 A	谷物、面粉、无花果	<ul style="list-style-type: none"> 根据 Para. 35, LMBG^{*4,5} 方法提取 盐酸酸化 甲苯提取 SiO₂ 净化 甲苯/乙酸 (9:1) 洗脱 	Lichrospher 100 RP18, 125 ~ 4 mm id, 5 μm 粒径填料 2% 乙酸/乙腈 (1:1)* 流速: 1ml/min, 40 °C FLD: 激发光波长为 347 nm, 发射光波长为 480 nm
玉米赤霉烯酮	谷物	<ul style="list-style-type: none"> 甲苯提取 Sep-pak 净化 甲苯/丙酮 (9:1) 洗脱 AOAC 985.18:³ α-玉米赤霉烯醇和玉米赤霉烯酮	Hypersil ODS, 100 ~ 2.1 mm id, 3 μm 粒径填料 水/甲醇/乙腈 (5:4:1) 三相均匀混合 流速: 0.45 ml/min, 45 °C 二极管阵列检测器: 236/20 nm FLD: 激发光波长为 236 nm, 发射光波长为 464 nm
棒曲霉素	苹果制品	<ul style="list-style-type: none"> Extrelut 净化 硅胶清除 甲苯/乙酸乙酯 (3:1) 洗脱 	Supersher RP18, 125~4 mm id, 4 μm 粒径填料 水 5%-95% 乙腈 流速: 0.6 ml/min, 40 °C 二极管阵列检测器: 270/20 nm, 或者 Lichrospher diol, 125 ~ 4 mm id, 5 μm 粒径填料 己烷/异丙醇 (95:5) 均匀混合 流速: 0.6 ml/min, 30 °C 二极管阵列检测器: 270/20 nm

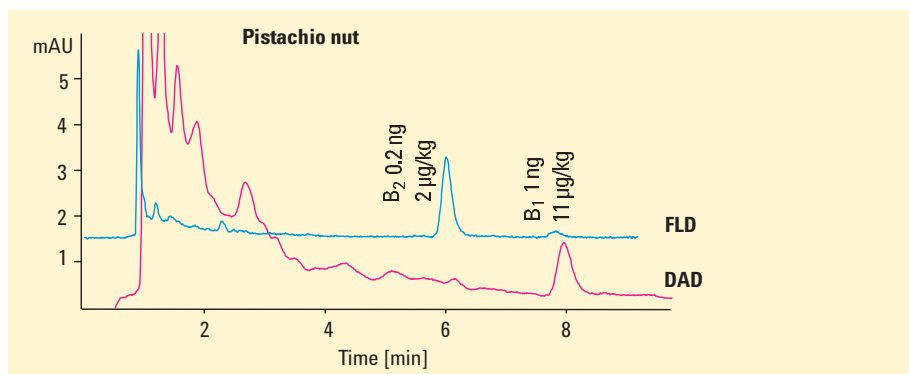


图 2. 使用紫外和荧光检测器分析阿月浑子果中的黄曲霉素

仪器

Agilent 1100 系列

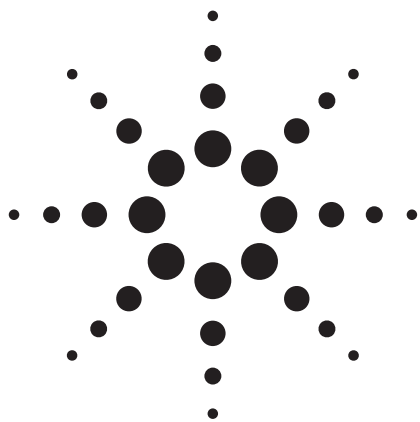
- 脱气机
- 单元泵
- 自动进样器
- 柱温箱
- 二极管阵列检测器
- 荧光检测器

安捷伦化学工作站+软件

Angelika Gratzfeld-Heusgen 是安捷伦科技公司德国 Waldbronn 的一名应用化学家

参考文献

1. R. Schuster, G. Marx, G. M. Rothaupt, "Analysis of mycotoxins by HPLC with automated confirmation by spectral library", *Agilent Application Note* 5091-8692, **1993**.
2. Lebensmittel- und Bedarfsgegenstandegesetz, Paragraph 35, Germany.
3. *Official Methods of Analysis, Food Compositions; Additives, Natural Contaminants*, 15th ed; AOAC: Arlington, VA, 1990, Vol. 2.; AOAC Official Method 980.20: aflatoxins in cotton seed products; AOAC Official Method 986.16: Aflatoxins M₁, M₂ in fluid milk; AOAC Official Method 985.18: α -zearalenol.
4. Farrington et. al., "Food Additives and Contaminants, **1991**, Vol. 8, No. 1, 55-64".
5. *Official Methods of Analysis*; Horwitz, W., Ed.; 14th ed.; AOAC: Arlington, VA, **1984**; secs 12.018-12.021.

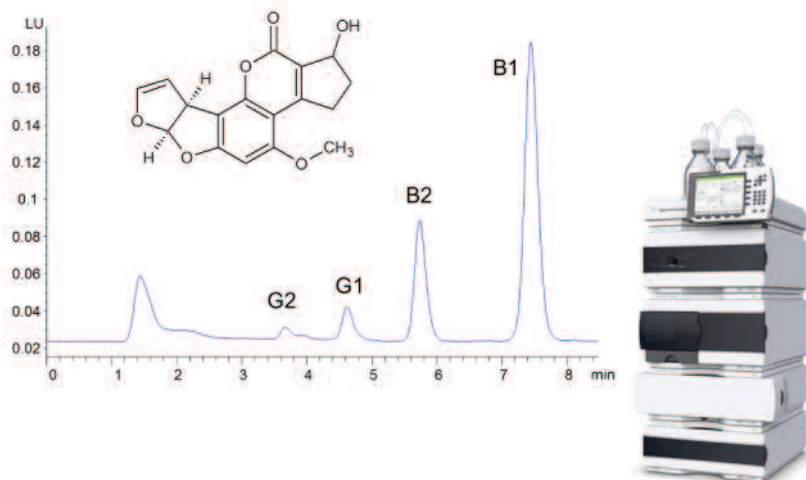


使用安捷伦 1260 Infinity 液相色谱和柱后光化学衍生方法同时测定四种黄曲霉毒素

应用报告 (5991-1565CHCN) 食品 & 农业

作者

肖尧 安蓉
液相色谱应用技术支持,
生命科学和化学分析事业部
安捷伦科技(中国)有限公司
北京



摘要

在这篇应用报告中, 我们开发了一个用于测定食品基质如谷物, 芝麻酱等中黄曲霉毒素的方法, 并对检出限 (LOD), 定量限 (LOQ), 重现性, 回收率等方面进行了方法学考察。

分析谷物, 坚果等食品基质中黄曲霉毒素是保证食品安全的重要工作。在这篇报告中, 我们介绍了一种同时测定四种主要黄曲霉毒素的柱后光化学衍生液相色谱荧光检测方法: 样品经过免疫亲和小柱净化, 采用柱后光化学衍生方法和荧光检测进行测定, 这种方法可以满足各个主要法规对于定量限的要求, 并且比起常用的柱后电化学衍生方法更加容易操作。

简介

黄曲霉毒素是一种由真菌产生的有毒的致癌物质。这种真菌在合适的温度湿度条件下会在土壤，谷物，坚果或腐烂的植物中生长。自然界中自然产生的黄曲霉毒素至少有 14 种之多，其中毒性最大的是黄曲霉毒素 B1。因此，很多国家和法规机构都对食物中黄曲霉毒素 B1 的含量做了严格规定，通常，对毒性比 B1 略小的其他三种黄曲霉毒素 B2, G1 和 G2 的含量也会做出相应规定。例如欧盟规定黄曲霉毒素 B1 的在食物如谷物，坚果中的含量最大允许范围在 2.0 到 8.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 之间，上述四种黄曲霉毒素总含量允许值范围在 4.0 到 15.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 之间^[1,2]。美国 FDA 规定食品含量限定值为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，饲料含量限值为 300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[3]。中国国标 GBT 18979-2003 规定四种黄曲霉毒素总量检出限应为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[4]。

黄曲霉毒素测定通常使用液相色谱-荧光检测的方法完成。但是由于有些黄曲霉毒素在含水流动相中会发生荧光淬灭，所以需要采取一定的衍生技术将它们衍生为不会淬灭的型态^[5]。目前应用比较普遍的衍生方法是在溴的作用下进行柱后电化学衍生^[6,7]。这种方法有很好的灵敏度，但是也有很多缺点，比如需要使用到对仪器有强烈腐蚀作用的含溴流动相，并且衍生装置需要定期维护。

另一种衍生方法是使用紫外光使黄曲霉毒素与水进行衍生反应，由于水是反相色谱中的常用溶剂，所以这种方法操作十分简便，并且在灵敏度上与电化学衍生方法也有较好的可比性^[8]。

在这篇应用报告中，我们在安捷伦 1260 Infinity 四元泵液相色谱系统上开发了一个灵敏快速的用于分析黄曲霉毒素 B1, B2, G1 和 G2 检测的柱后光化学衍生-荧光检测方法，这个方法在定量限和检出限上的表现完全可以满足各个主要法规的要求。

实验

仪器

安捷伦 1260 Infinity 液相色谱系统:

- Agilent 1260 Infinity 四元泵 (G1311B)
- Agilent 1260 Infinity 标准自动进样器 (G1329B)

- Agilent 1260 Infinity 柱温箱 (G1316A)
- Agilent 1260 Infinity 荧光检测器 (G1312B)，配置标准检测池 (8 μL)
- 柱后光化学衍生装置购买于中科汇仁科技公司，北京 (PHRED-HR 光化学衍生器) 柱后衍生装置串联于色谱柱出口与荧光检测器入口之间。

色谱柱

Agilent Poroshell 120 EC-C18, 3.0 x 50 mm, 2.7 μm (p/n 699975-302) 免疫亲和小柱 (RIDA[®] Aflatoxin column) 购买于德国 Biopharm 公司

软件

OpenLAB CDS ChemStation Edition for LC & LC MS Systems, Rev. C.01.03 [37]

溶剂和试剂

溶剂

甲醇 (HPLC 级) 购买于迪马公司。超纯水由美国 Millipore 公司 MilliQ 超纯水制备系统制备

标准品

黄曲霉毒素标准品 (99%+ B1: 1.055 $\mu\text{g}/\text{mL}$, B2: 0.327 $\mu\text{g}/\text{mL}$, G1: 1.082 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and G2: 0.309 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶解于甲苯/乙腈 (98:2) 购买于 Supelco 公司

样品

玉米粉样品购买于本地超市。加标玉米粉样品为在样品前处理前向上述玉米粉样品中加入相当于标准曲线级别 4 的标准品 (浓度数值见表 1)。标准添加玉米粉样品 (含有 9.00 ppb B1 和 0.6 ppb B2) 购买于 Trilogy 公司。芝麻酱样品 (含有 4.57 ppb B1, 其他三种浓度未知) 来自于客户。酸枣仁样品 (2010 版中国药典规定进行黄曲霉毒素检测) 购买于本地药店。

样品和标准品制备

标准溶液配制: 取 10 μL 标准品溶液置于 10 mL 瓶中, 室温下氮气吹干, 用甲醇-水溶液 (50:50, v:v) 复溶, 之后稀释成如下浓度作为标准曲线不同浓度点:

表 1. 浓度级别

浓度级别	1	2	3	4	5	6
B1	0.1055	0.2638	0.5275	1.055	5.275	10.55
B2	0.0327	0.0818	0.1635	0.327	1.635	3.27
G1	0.1082	0.2705	0.541	1.082	5.41	10.82
G2	0.0309	0.0772	0.1545	0.309	1.545	3.09

样品处理：取 5g 样品（见表 2）和 0.5 g 氯化钠置于 50 mL 离心管中，加入 25 mL 甲醇-水溶液 (70:30, v:v)，高速匀浆 1 分钟，5000 转离心 5 分钟，取 5 mL 上清液，加入 15 mL 水，转移全部的 20 mL 溶液经过免疫亲和小柱净化：

表 2. 样品

样品	玉米粉	加标玉米粉	标准添加玉米粉	芝麻酱	酸枣仁
重量 (g)	5.03	5.00	4.99	4.96	4.98

免疫亲和小柱净化过程：

1. 用 2 mL 超纯水活化小柱
2. 将要净化的样品加入到小柱上，控制流速在 1 滴/秒，使样品溶液流过小柱
3. 用 10 mL 超纯水清洗小柱，弃去洗脱液
4. 用注射器打气排空小柱大概 10 秒以排干小柱内的残留液体
5. 使用 0.5 mL 甲醇以 1 滴/秒的速度洗脱小柱，确保洗脱全部黄曲霉毒素
6. 用注射器打气排空小柱收集全部洗脱液
7. 向洗脱液中加入 0.5 mL 超纯水，涡旋混匀
8. 0.22 μm 滤膜过滤

色谱条件

色谱柱: Agilent Poroshell 120 EC-C18, 3.0 x 50 mm, 2.7 μm (p/n 699975-302)
 流动相: 水/甲醇 65:35 (v:v), 等度
 停止时间: 13.5 min
 流速: 0.4 mL/min
 进样量: 10 μL
 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$
 检测器参数: Ex.: 365 nm, Em.: 440 nm, 采样频率: 1.16 Hz, 增益: 10

结果和讨论

使用上述方法对四种黄曲霉毒素标准品（第4级浓度，蓝色图）进行了分析并与空白进样（红色）进行了比较，结果见图1，根据色谱图可以看到四种黄曲霉毒素可以在13.5分钟内达到良好的基线分离。图中可以看到色谱峰有较大展宽，这主要是由于样品经过光衍生装置中的衍生管造成的，为了保证足够的反应时间，不能使用很高的流速，这导致了样品峰在管线中的扩散。

峰面积和保留时间重现性

对标准品（浓度级别4）进行了6次重复的分析考察峰面积及保留时间的重现性，结果显示保留时间RSD%均小于0.15%，峰面积RSD%均为0，峰面积重现性良好也表明衍生效果稳定，定量结果

可靠。具体结果见表3

表3. 保留时间和峰面积重现性 ($n = 6$)

RSD%	B1	B2	G1	G2
保留时间	0.14	0.14	0.14	0.13
峰面积	0	0	0	0

检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

用浓度级别1与浓度级别2的标准品分别进样分析以考察检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) (图2a和2b)，结果按照信噪比进行折算，LOD取 $S/N=3$ 的浓度，LOQ取 $S/N=10$ 的浓度，结果见表4。结果显示，此方法的检出限与定量限可以完全满足国标GBT 18979-2003的要求。

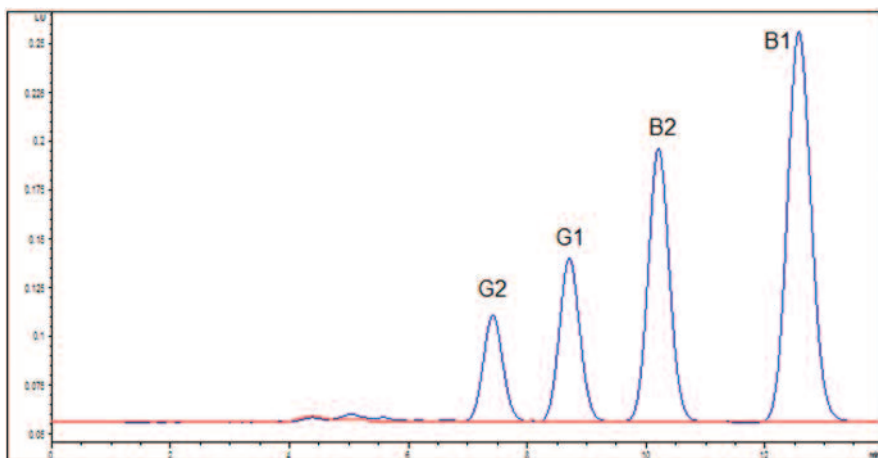


图1. 空白进样（红色）和黄曲霉毒素标准品色谱图（蓝色）

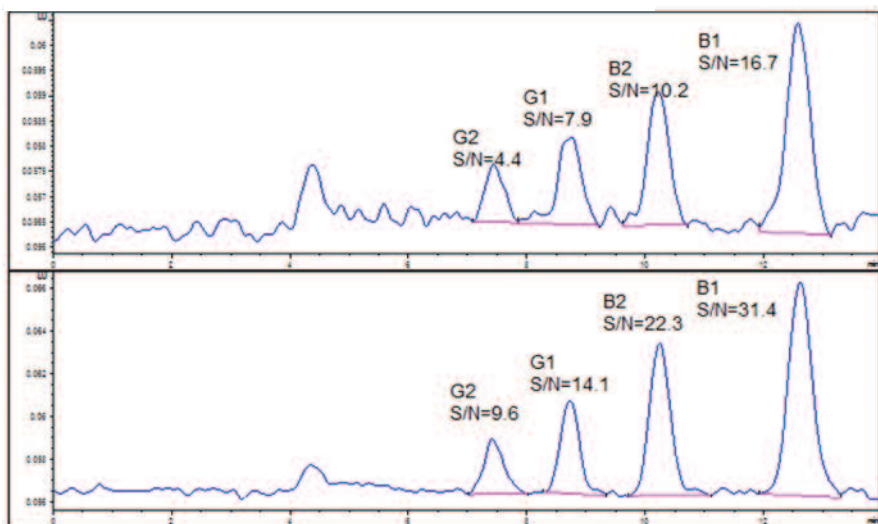


图2. 2a (上), 2b (下): 检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

表 4. 检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

	B1	B2	G1	G2
LOD (ppb)	0.019	0.010	0.041	0.018
LOQ (ppb)	0.084	0.037	0.192	0.080

线性

五个不同浓度的标准品 (浓度级别 2~6) 进样分析以考察线性 (图 3), 4 种黄曲霉毒素的线性相关因子 R 均 >0.999, 结果总结于表 5 中:

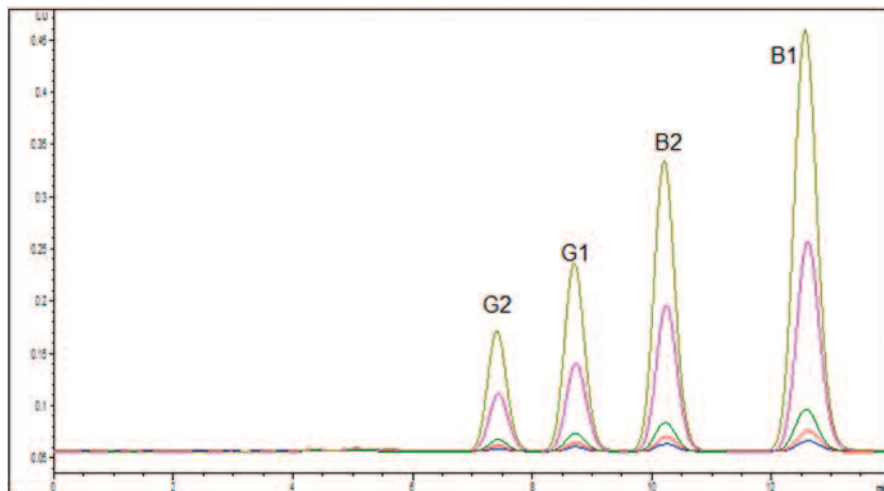


图 3. 5 个不同浓度标准品色谱图重叠 (浓度级别 2~6)

表 5. 线性

	B1	B2	G1	G2
相关因子 R	0.99999	0.99999	0.99955	0.99979

表 6. 标准品和加标样品回收率

	B1	B2	G1	G2
标准品	58.0%	69.2%	60.7%	62.1%
加标样品	52.8%	74.7%	63.6%	64.6%

样品分析

回收率

分别使用标准品和加标样品按照相同前处理步骤和测定方法进行处理和测定以考察前处理和方法回收率, 结果总结于表 6 中, 可以看到标准品和加标样品测得的回收率值有很好的 consistency, 证明基质不会影响回收率, 回收率数值在 55~75% 之间, 比免疫亲和小柱说明书中报告的值 (70~110%) 略低。

图 4 为玉米粉样品与加标的玉米粉样品（浓度级别 4）色谱图的比较，将标准品加在样品处理前加入玉米粉当中，按照本报告前面叙述的前处理步骤进行处理。结果显示，未加标的玉米粉样品中不含有黄曲霉毒素，在加标样品中，我们可以看到目标组分与基质干扰峰有良好的分离。

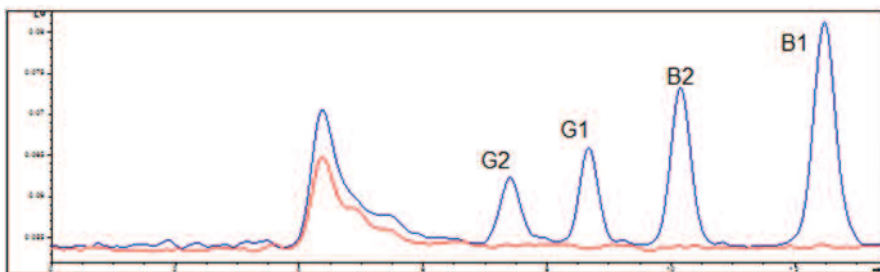


图 4. 玉米粉样品（红色）和加标玉米粉样品（蓝色）

图 5 为加标玉米粉样品（红色）和标准加入玉米粉样品（蓝色），标准加入玉米粉样品中含有 B1 : 9.00 ppb, B2: 0.6 ppb。

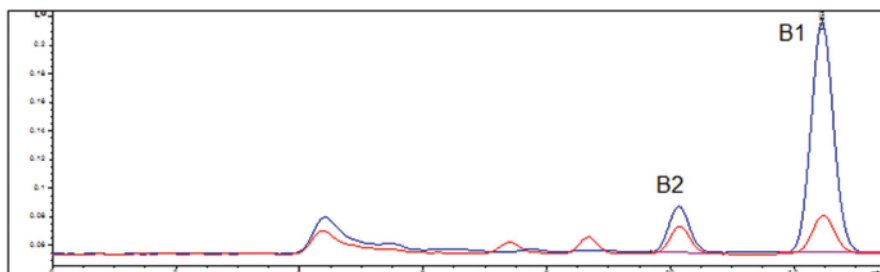


图 5. 加标玉米粉样品（红色）和标准加入玉米粉样品（蓝色）

图 6 为含有四种黄曲霉毒素的芝麻酱样品，可以看到，对于不同基质，此方法也可以保证目标化合物与基质干扰峰得到良好的分离。

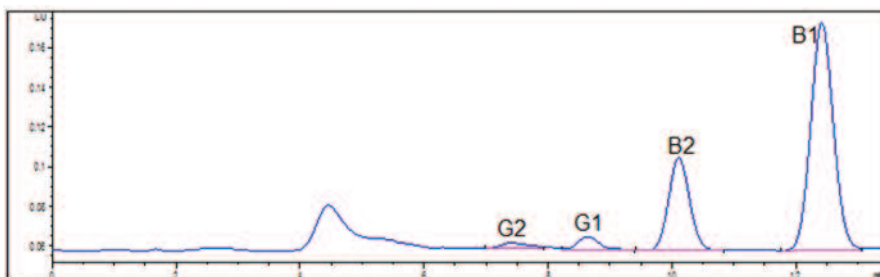


图 6. 芝麻酱样品

酸枣仁是一种常见中药，有镇静安神，镇痛，降低血压等作用，收载于中国药典 2010 版一部^[9]当中，在“检查”项中要求对黄曲霉毒素进行测定。图 7 为酸枣仁样品（蓝色）和标准品（红色）的色谱图，可以看出，被分析的酸枣仁样品当中不含有黄曲霉毒素。

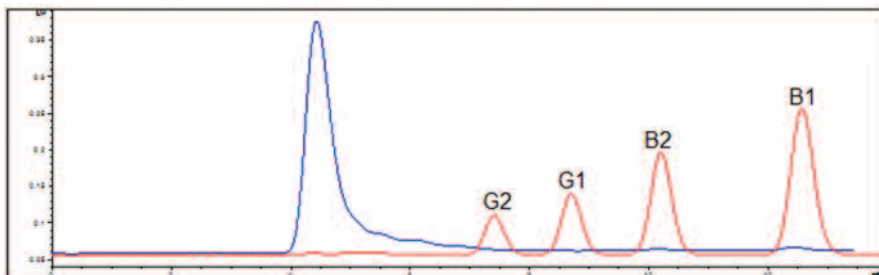


图 7. 酸枣仁样品（蓝色）和黄曲霉毒素标准品（红色）

不同样品的定量测定结果见表 7。

表 7. 样品定量结果

含量	玉米粉	加标玉米粉	标准加入玉米粉	芝麻酱	酸枣仁
B1	未检出	0.680	4.036	2.839	未检出
B2	未检出	0.227	0.381	0.538	未检出
G1	未检出	0.987	未检出	0.693	未检出
G2	未检出	0.271	未检出	0.100	未检出

考虑到回收率的影响，这些结果与确定含量的样品的真实含量相吻合，表明此方法定量结果可靠。

小结和讨论

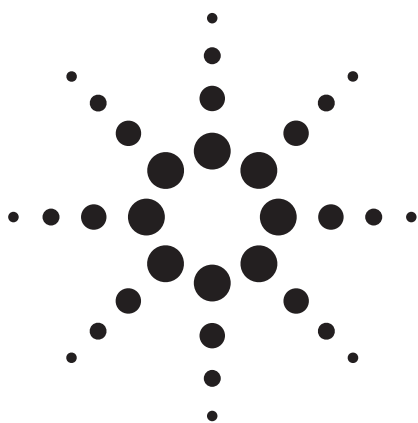
在这篇应用报告中，我们开发了一个使用简单的柱后光衍生设备及荧光检测同时测定食品基质中黄曲霉毒素 B1, B2, G1, G2 的方

法。方法线性及重现性良好，在检出限和定量限上完全可以满足现行法规的要求，根据对实际样品的测试，此方法可以很好的将被测成分与基质干扰峰分离。比起电化学柱后衍生方法，所需要的设备简单，而且避免了使用对于仪器损害严重的流动相添加剂。虽然光化学衍生的方法比电化学衍生法的灵敏度略低，但是仍旧可以很好的满足现行法规和标准的要求。

参考文献

- [1] "Determination of Aflatoxins (B1, B2, G1 and G2) in Corn and Peanut Butter by HPLC-FLD Using Pre-column Immunoaffinity Cleanup and Post-Column Electrochemical Derivatization", Application Note, Publication number 5990-9125EN, **2011**
- [2] Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. Official Journal of the European Union 2006, 49, L364, 5-24.
- [3] Action Levels for Poisonous or Deleterious Substances in Human Food and Animal Feed. Industry Activities Staff Booklet. U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC, 2000. <http://www.cfsan.fda.gov/~lrd/fdaact.html>
- [4] 食品中黄曲霉毒素的测定免疫亲和层析净化高效液相色谱法和荧光光度法, 中华人民共和国国家标准 GB/T 18979-2003
- [5] Sydenham, E.W., & Shephard, G.S. (1996) in Progress in Food Contaminant Analysis, J. Gilbert (Ed.), Chapman and Hall, London, UK, pp 65–146
- [6] Coring System Diagnostix GmbH (www.coring.de)
- [7] "Determination of aflatoxins with Agilent 1290 Infinity LC, Agilent 1260 Infinity Binary LC and Agilent ZORBAX RRHT 1.8 μ m columns by FLD after electrochemical derivatization with a Coring Cell", Application Note, Publication number 5990-6167EN, 2010
- [8] Papadopoulou-Bouraoui et al.: Journal of AOAC International, Vol. 85, No. 2, 2002
- [9] 中华人民共和国药典 2010 版, 一部, 343 页

快速筛查和分析非酒精饮料中的成分 应用 (5989-5178CHCN)



食品

作者

Michael Woodman
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

软饮料、果汁和预先制好的茶饮料都是很流行的饮料，它们都有很严格的配方，以使其具有独特的香味，并确保产品的稳定性。许多最终产品的生产厂具有监测重要成分的方法，如测定糖分、香味、着色剂、防腐剂等，但可能会发现在需求量大的季节，分析速度无法跟上生产需求。这里，我们选择一种添加剂和甜味剂的经典分析方法，把它转换为能够提高样品通量和分离度的新方法，同时还能降低溶剂消耗量。

引言

质量控制 (QC) 实验室总是面临这样的挑战，要以较少的仪器和人员满足越来越高的样品负荷，但在分析处理过程中，数据质量不能受到影响。尽管一些实验室已经成功地采用了更为自动化的样品制备和数据处

理方式，他们仍在寻找机会进一步提高色谱通量。在 5 或 10 μm 粒径色谱柱上的方法，如改用装填有小粒径填料的直径较小的色谱柱，就可以实现方法的更新。从事添加剂、防腐剂、香精和甜味剂等小分子分析的饮料 QC 实验室就面临极好的机会。在方法开发和研究实验室，与质谱仪离子源的兼容性也是减小色谱柱的大小、支持低流速运行的一大驱动力。

在缩短分析时间的同时，为了使得分离度不受影响，我们可以同时减小色谱柱的长度和填料粒径。如果考虑梯度延迟体积和实际的柱外扩散效应，对 HPLC 系统进行合理的优化，很容易获得平衡的效果。例如，一根 5 μm 粒径、250 mm 柱长的色谱柱可以被 3 μm 粒径、150 mm 柱长的色谱柱所取代。换言之，如果长度与粒径的比例相等，则认为这两根色谱柱具备相同的分离能力。溶剂消耗量成比例减少，并且，如果可以成功注入相等质量的被分析物，由于其以相同的效率在一根较小的色谱柱中运行，色谱峰的稀释作用降低了，因而灵敏度也将得到提高。

已经得到证实，与一般的 LC/UV (UV/Vis 光学检测) 方法相比，LC/MS (液相色谱/质谱) 离子源在较低的流速下灵敏度更高，电喷雾离子化方式尤其如此。

在 MS 检测模式下，通过减小内径来降低柱容量是非常有利的。同时，将根据色谱柱的直径和横断面的大小成比例地降低流速。不同色谱柱直径与流速的变化关系见式 1。

$$\text{流速}_{柱1} \times \left[\frac{\text{直径}_{柱2}}{\text{直径}_{柱1}} \right]^2 = \text{流速}_{柱2} \quad (\text{式 1})$$

柱长和直径减小的联合效应表现在降低溶剂消耗量，并且如果假设可以将相同质量的被分析物注入较小的色谱柱，色谱峰响应将有相应比例的提高。不过，我们一般根据色谱柱的大小来按比例调整进样量。进样量的调整比例可以通过原色谱柱的进样量乘以两根色谱柱的空体积比值计算得到，见式 2。

$$\text{进样量}_{柱1} \times \left[\frac{\text{空体积}_{柱2}}{\text{空体积}_{柱1}} \right] = \text{进样量}_{柱2} \quad (\text{式 2})$$

对于等度洗脱，在上述条件下一般可以得到很好的方法转换结果，总体分离度没有或几乎没有变化。还有其它一些参数也应考虑。第一，是柱效与流速的关系，或者更确切地说，柱效与 van Deemter [1] 和他人所提出的线速度之间的关系；第二，是通常被忽略的柱外扩散效应对实际柱效或经验柱效的影响。

Van Deemter 发现并给出了柱效与一系列参数之间关系的数学表达式，但是这里我们最感兴趣的，是对于任何给定的粒径的 HPLC 填充柱中，存在最佳的线速度，并且最佳线速度随着粒径的减小而提高。直观起见，常以 van Deemter 图来表示板高与线速度之间的关系。一般说来，粒径减小导致柱效升高，线速度升高，最高柱效的范围扩大，可以在更宽的流速范围内获得好的分离效能。

第二点重要的考虑是通常被忽略的柱外扩散效应对实际柱效或经验柱效的影响。随着柱容量的降低，色谱峰洗脱容量也成比例地降低。如果同时还应用了较小粒径的填料，预期的峰容量会进一步降低。用户应注意减小柱外体积，即在实际使用时，减少连接接头的用量以及进样阀和检测器流通池的体积。

对于梯度洗脱分离，从分析的开始阶段直到目标被分析洗脱，流动相的组成不断增加，成功地将方法转换到较小的色谱柱上时，要求保持梯度斜率不变。最为有用的是以相对于柱容量的变化量 (%) 表示梯度斜率。这样，能够准确地把方法转换中产生的柱容量变化考虑进新的梯度条件中，而无需考虑流速或色谱柱的直径和长度。我们用式 3 来表示梯度：

$$\text{梯度斜率} = \left[\frac{(\text{结束 \%} - \text{开始 \%})}{\# \text{ 柱容量}} \right] \quad (\text{式 3})$$

如梯度斜率大，则梯度变化大且分离度较小，而较小的梯度斜率可得到较高的分离度，但在同时，溶剂消耗量增加，灵敏度降低。在分析时间和运行压力允许的范围内，可以通过延长梯度时间或加大流速，使得梯度斜率降低，也可以同时改变梯度时间和流速。

分离度随梯度斜率的减小而提高，这是因为有效容量因子 k^* 增大了。和等度分离类似，容量因子称为 k' ，该值增大，将直接导致分离度的提高。 k 值约在 5~10 之间时，这一效应非常明显，而超出这一范围后的影响极为有限。以下的例子中，我们将看到与上述讨论的计算相关的结果。

实验条件

系统

Agilent 1200 系列快速分离 LC, 包括:

G1379B 微脱气机

G1312B 二元泵 SL

带温控的 G1367C HiP 自动进样器 SL

G1316B 柱温箱 SL

G1315C UV/VIS 二极管阵列检测器 SL, 流通池条件在各色谱图中列出
32 位 ChemStation, B.02.01 版

色谱柱

Agilent ZORBAX SB-C18, 4.6 mm × 250 mm, 5 μm

Agilent ZORBAX SB-C18, 3.0 mm × 50 mm, 1.8 μm

流动相条件

有机相: 乙腈或含有 1% 甲酸的乙腈

水相: 20 mM 磷酸的 Milli-Q 水溶液, 以氨水调节 pH 至 3.65,
或 0.1% 甲酸的 Milli-Q 水溶液

梯度条件

梯度斜率: 2.8%/柱容量。流速和时间见各色谱图。

样品

1. 糖精钠、咖啡因、阿斯巴甜、香草醛、苯甲酸、山梨酸、苯甲醛的标准混合物, 以甲醇-水 (1:1) 溶解并制成 50 μg/mL 的溶液
2. 各种软饮料, 需要时除去碳酸 applicable

结果

图 1 为在柱温 30°C 的 4.6 mm × 250 mm、5 μm ZORBAX SB-C18 色谱柱上使用磷酸盐缓冲液运行的结果。在该 pH 条件下, 以乙腈为有机改性剂, 苯甲酸盐和山梨酸盐在 SB-C18 柱上获得了足够的分离。而以甲酸为改性剂, 在 pH 2.5 的条件下, 这两种化合物的分离度较差, 尽管其他化合物的选择性和峰形都相对较好。另外, 在较低的 pH 条件下, 观察到苯甲醛发生了柱上降解, 可能降解为苯甲酸盐。在其他实验中也观测到这一情况 (数据未在此显示), 当柱温升高时尤其明显。用氨水调节 pH, 形成甲酸铵缓冲液, 达到与磷酸相同的 pH 值, 很可能同时解决以上问题, 并且适合于 MS 检测。

然后, 根据计算, 按比例调整流速和时间, 把方法转换到 3.0 mm × 100 mm 3.5 μm 和 1.8 μm 色谱柱上 (数据未在此显示)。重新计算了 3.0 mm × 50 mm 1.8 μm 填料色谱柱上的梯度, 结果见图 2。通过进一步的梯度计算, 提高了运行速度, 而分离度并没有损失 (见图 3 和图 4)。

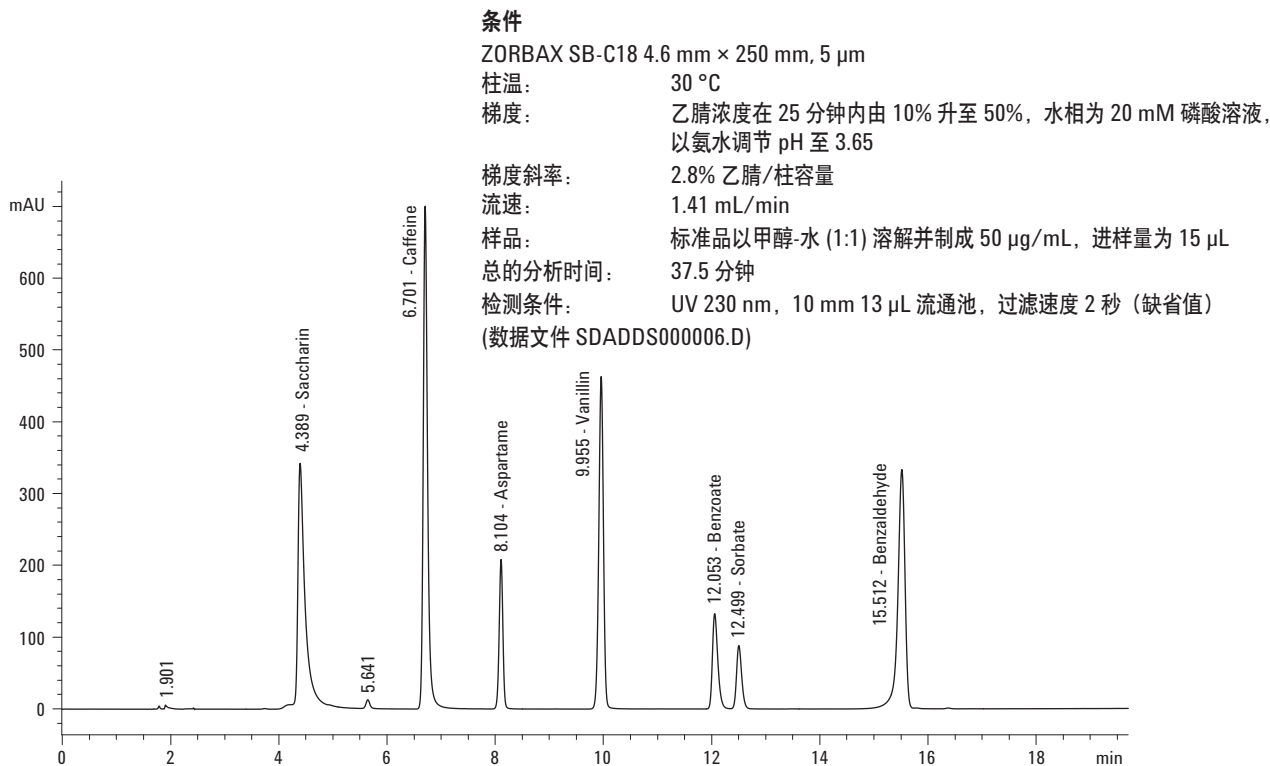
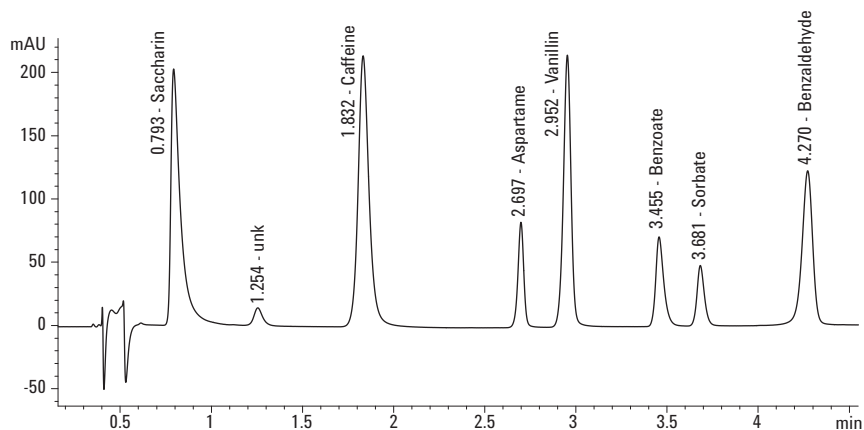


图 1. 软饮料添加剂在 4.6 mm × 250 mm 5 μm ZORBAX SB-C18 色谱柱上的梯度分离



条件

ZORBAX SB-C18 3.0 mm × 50 mm, 1.8 μm

柱温: 45 °C

梯度: 乙腈浓度在5分钟内由 10% 升至 50%，水相为 20 mM 磷酸溶液，以氨水调节 pH 至 3.65

梯度斜率: 2.8% 乙腈/柱容量

流速: 0.6 mL/min

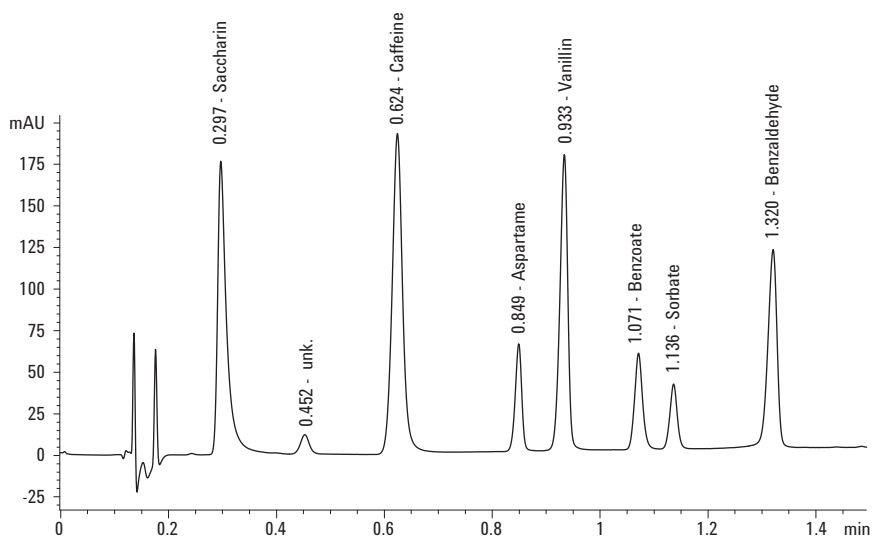
样品: 标准品以甲醇-水 (1:1) 溶解并制成 50 μg/mL，进样量为 2.5 μL

总的分析时间: 9 分钟

检测条件: UV 210 nm, 6 mm 5 μL 流通池, 带 0.12 mm 内径内接管的热交换器, 过滤速度 2 秒 (缺省值)

(数据文件 SDADDS_3MM21004.D)

图 2. 软饮料添加剂在 3.0 mm × 50 mm 1.8 μm ZORBAX SB-C18 色谱柱上的梯度分离



条件

ZORBAX SB-C18, 3.0 mm × 50 mm, 1.8 μm

柱温: 45 °C

梯度: 乙腈浓度在 1.5 分钟内由 10% 升至 50%，水相为 20 mM 磷酸溶液，以氨水调节 pH 至 3.65

梯度斜率: 2.8% 乙腈/柱容量

流速: 2.0 mL/min

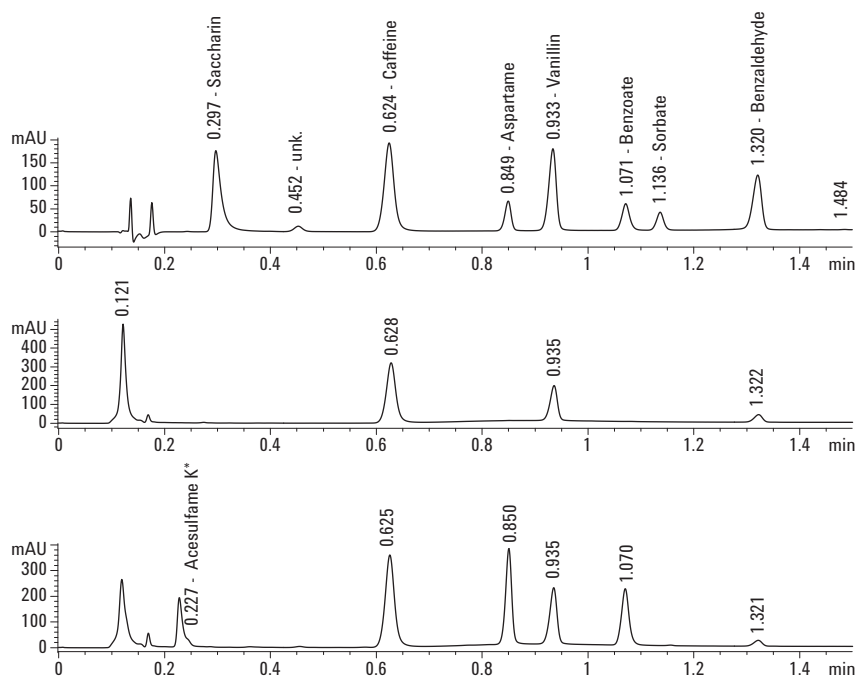
样品: 标准品以甲醇-水 (1:1) 溶解并制成 50 μg/mL，进样量为 2.5 μL

总的分析时间: 3 分钟

检测条件: UV 210 nm, 6 mm 5 μL 流通池, 带 0.12 mm 内径内接管的热交换器, 过滤速度 2 秒 (缺省值)

(数据文件 SDADDS_3MM31029.D)

图 3. 软饮料添加剂在 3.0 mm × 50 mm 1.8 μm ZORBAX SB-C18 色谱柱上的高速梯度分离



条件

色谱条件见图 3

*参照其他样品的相同分析条件和产品标签声明对安赛蜜进行试验性的鉴别

样品: 上图为标准混合液

中图为黑莓香草可乐, 20-oz 聚合物瓶装, 除去碳酸, 进样量 2.5 μ L

下图为健怡黑莓香草可乐, 20-oz 聚合物瓶装, 除去碳酸, 进样量 2.5 μ L

(数据文件 SDADDS_3MM31029.D, SDADDS_3MM31043.D, SDADDS_3MM31044.D)

图 4. 软饮料添加剂在 3.0 mm \times 50 mm 1.8 μ m ZORBAX SB-C18 色谱柱上的高速梯度分离

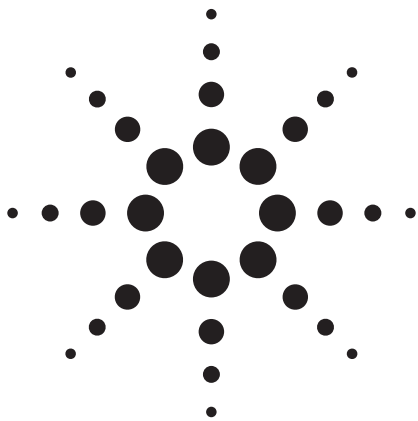
图 3 和图 4 的色谱图中, 梯度斜率为 2.8%, 加上 3.0 mm \times 50 mm 1.8 μ m 色谱柱增加的线速度, 分离度与在 4.6 mm \times 250 mm 色谱柱上运行时相比有很大的提高。按照一般的计算, 1.8 μ m 色谱柱的绝对塔板数为 12000, 低于 250 mm 5 μ m 色谱柱的 24000, 分离度的增加很可能与运行温度的提高有关, 它降低了溶剂的粘度, 以及非专属性的色谱柱与被分析物的相互作用, 另外, 也与 1.8 μ m 填料所提高的线速度有关。总的分析时间仅需 3 分钟, 这对于高通量筛选和大量样品的定量分析是非常重要的。

结论

对梯度斜率进行认真的转换计算, 并结合亚 2 μ m 填料的最佳线速度, 有助于用户很好地应用小规格色谱柱, 在保持分离度不受影响的同时能够缩短分析时间。对柱外体积的优化有助于避免影响柱效的分离度损失, 确保获得最大的分离度, 并缩短分析时间。我们已经证明这种方法转换可以用于分析典型饮料中复杂的添加剂混合物。如果用户对本应用报告或其他方法转换有任何问题, 欢迎与我们联系。

参考文献

1. J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg,
A. Klinkenberg, *A. Chemical Engineering
Science* 1956, **5**, 271-289
2. The Influence of Sub-Two Micron Particles on
HPLC Performance, Agilent Technologies,
application note 5989-9251EN, May 2003



安捷伦三重串联四极杆 GC/MS/MS 分析 175 种农药残留

应用 (5990-3578CHCN)

食品安全

作者

Philip L. Wylie and Chin-Kai Meng
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd.
Wilmington, DE 19808
USA

摘要

本文介绍了用安捷伦的 7890A/7000A GC/MS/MS，采用多反应监测模式 (MRM) 分析 175 种常用农药残留的方法。使用这个分析方法分析了大量蔬菜、水果样品，同时我们用单四极杆 GC/MS (GC/Q) 也做了同样的样品以便进行数据的比较。GC/Q 运用选择离子检测 (SIM) 和全扫描方式。全扫描方式测定结果运用安捷伦的解卷积报告软件 (DRS) 及 RTL 农药及内分泌干扰物数据库进行评价。GC/Q 配置有多模式进样口，采

用不分流 (splitless) 模式，进样量为 5 μ L。相同的样品，GC/QQQ 的进样量为 1 μ L。分析发现 GC/QQQ 的灵敏度和选择性比 GC/Q 的任何模式都高，主要是由于它受萃取液基质干扰少得多。然而，GC/QQQ 在 MRM 模式下只能对目标化合物进行分析，所以仍然需要 GC/Q 方法和 DRS 软件对 900 种以上的农药和其它污染物进行筛选。

引言

农残检测是一项很复杂的任务。需要对各种各样的农作物基质中几十种甚至几百种化合物进行检测。样品的提取技术，如 QuEChERS 方法（见 1-3），其提取液中仍然存在大量基质，如果增加净化步骤，在去除干扰化合物的同时，又存在更多需要检测农药丢失的风险。很多农残的检测限在 10 μ g/KG (10 ppb) 或更低。所以需要更可靠的分析手段进行分析。

对于适合 GC 分析的农药，很多实验室采用两种辅助技术进行筛选和确认。对于浓度范围为 5–100 ppb 的农药，使用 GC/单四极 (GC/Q) 全扫描方式和 DRS 以及 RTL 农药及内分泌干扰物数据库 (4–6) 进行大范围的筛选，依据基质和进样体积的不同，大多数农药的检出限为 5–100 ppb。对于很多复杂基质中目标农药的分析，安捷伦 7890A/7000A GC 三重四极杆 (GC/QQQ) 要优越得多。

本文比较了三种质谱分析技术对多种农作物中农药残留的分析。加标和未加标样品中的农药用 GC/Q 选择离子检测 (SIM) 和全扫描加 DRS 进行分析。同样的样品用 GC/QQQ 运用多反应监测 (MRM) 模式对 175 种农药进行分析。这样做可以对 GC/Q 和 GC/QQQ 分析不同农作物基质中低含量农药的检出情况进行比较。

实验

样品

加标与未加标新鲜样品提取液由食品与药物管理部门 (U.S. FDA, CFSAN, College Park, MD) 和美国农业局 (USDA ARS, ERRC, Wyndmoor, PA) 提供。样品通过 QuEChERS [1–3] 方法提取并且经石墨化碳黑净化。最终的甲苯液含 4.5 克样品/毫升。USDA 提供的样品依照 QuEChERS 方法萃取。每毫升乙腈含 1 克样品。

仪器

实验用 GC/Q 和 GC/QQQ 条件参数在表 1 和 2 中列出。

表 1. GC/Q 仪器分析条件

GC	安捷伦 7890A 系列
自动进样器	安捷伦 7693A 进样器及样品盘
进样口	多模式
载气	氮气
进样压力	运行期间 18.420 psi (恒压模式) 2 psi (反吹时)
不分流模式进样口参数	
温度	250 °C
衬管	Helix 双锥去活化 (部件号 5188-5398)
进样体积	1 µL
分流阀开启时间和分流出口流量	30 mL/min, 0.75 min
冷不分流模式进样口参数	
升温程序	60 °C (0.01 min), 以 700 °C/min 升至 280 °C (保持)
衬管	Helix 双锥去活化 (部件号 5188-5398)
进样体积	5 µL
分流阀开启时间和分流出口流量	30 mL/min / 1.25 min
炉温升温程序	70 °C (1 min), 以 50 °C/min 升至 150 °C (0 min), 以 6 °C/min 升至 200 °C (0 min), 以 16 °C/min 升至 280 °C (5 min)
微板控制技术	2 路分流器, 其中一路封闭 — 用来反吹分析柱和保护柱
气流控制模块 (PCM)	氮气, 连接到 2 路分流器
PCM 压力	运行时 4.0 psi, 反吹时 60.0 psi
分析柱	Agilent J&W HP-5ms UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部件号 19091S-431UI)
连接	在保护柱与双路分流器之间
保护柱	2.0 m × 0.25 mm Siltek 去活化石英柱 (Restek, Bellefonte, PA)
连接	进样口与分析柱之间使用一个接头 (部件号 G3182-61580), 与保护柱相连
限流器	80 cm × 0.15 mm 去活化石英柱 (Agilent)
连接	双路分流器与 MSD 之间
初始柱流量	2.705 mL/min
保留时间锁定	甲基毒死蜱锁定在 8.298 分钟
质量选择检测器	安捷伦 5975c 系列, 分子涡轮泵
模式	EI
传输线温度	280 °C
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
阈值	100
采样频率	A/D=4
增益因子	1
SIM 驻留时间	4–25 ms
痕量离子检测	开启
溶剂延迟	2.5 分钟

(接下页)

表 1. GC/Q 仪器及分析条件(续)

反吹条件	
时间	后运行时持续 5 分钟
炉温	280 °C
辅助 EPC 压力	60 psi
进样口压力	2 psi
软件	安捷伦 GC/MS 化学工作站控制与分析软件 (部件号 G1701EA E.02.00 SP1)
DRS 软件	Agilent 部件号 G1716AA (Ver. A.04.00)
谱库检索	NIST MS 检索 (Ver 2.0d)
去卷积软件	自动质谱解卷积及识别软件 (AMDIS) (AMDIS_32 版 2.62 或更高, 与 NIST 质谱库一起 – Agilent 部件号 G1033A)
质谱库	NIST08 (Agilent 部件号 G1033A) 杀虫剂及内分泌干扰物数据库 (Agilent 部件号 G1672AA)

表 2. GC/QQQ 仪器分析条件

GC	安捷伦 7890A 系列
自动进样器	安捷伦 7683A 进样器及样品盘
进样口	分流/不分流
衬管	Helix 双锥去活化 (部件号 5188-5398)
载气	氮气
进样压力	运行期间 18.350 psi (恒压模式) 1.0 psi (反吹)
温度	250 °C
进样体积	1 µL
分流阀开启时间和分流出口流量	30 mL/min, 0.75 min
节省载气	开 (20 mL/min, 2.0 min)
升温程序	70 °C (1 min), 以 50 °C/min 升至 150 °C (0 min), 以 6 °C/min 升至 200 °C (0 min), 以 16 °C/min 升至 280 °C (5.5 min)
毛细管柱流量技术	可吹扫柱接头 (部件号 G3186B) – 用于分析柱和保护柱反吹
辅助 EPC 气	氮气, 连接至可吹扫接头
辅助 EPC 压力	运行时 4 psi, 反吹时 80 psi
分析柱	Agilent J&W HP-5ms UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部件号 19091S-431UI)
连接	一端接保护柱, 另一端接可吹扫柱接头 (部件号 G3186B)
保护柱	2.0 m × 0.25 mm Siltek 去活化石英柱 (Restek, Bellefonte, PA)
连接	一端接进样口, 另一端接柱接头 (部件号 G3182-61580)
限流器	65 cm × 0.15 mm 去活化石英管 (Agilent)
连接	一端接可吹扫柱接头 (部件号 G3186B), 另一端接质谱
进样口流速	2.688 mL/min

保留时间锁定	甲基毒死蜱锁定于 8.298 min
三重串联四极杆质谱仪	Agilent 7000A 系列
模式	EI
传输线温度	280 °C
溶剂延迟	2.3 min
离子源温度	300 °C
四极杆温度	Q1 和 Q2 = 150 °C
MRM 模式条件	
MS1 分辨率	1.2 u
MS2 分辨率	1.2 u
碰撞气流量	氮 1.5 mL/min, 氦 2.35 mL/min
反吹条件	
时间	后运行时持续 3 min
炉温	280 °C
辅助 EPC 压力	80 psi
进样口压力	1 psi
软件	
数据采集	Agilent MassHunter 数据采集软件 (Ver. B.04.00)
定性分析	MassHunter Workstation 定性分析软件 (Ver. B.03.01)
定量分析	MassHunter Workstation 定量分析软件 (Ver. B.03.01)

结果与讨论

色谱配置

两个 GC 系统都使用了 15-m × 0.25 mm × 0.25 µm Agilent J&W HP-5ms UI 柱子。并且以两倍速度运行安捷伦标准农残分析方法。这个方法的初始温度为 70 °C 对于多数 GC 溶剂不需要保护柱。但是, 1 微升的甲苯进样量会导致峰形很差, 而在柱前安装 2 米去活化的保护柱可以使峰形得到改善。

柱反吹对于食品基质 (4,8-9) 分析是必要的, 因为这类样品中通常含有高沸点化合物。仅仅数次进样就会导致这些物质残留在柱头 (或保护柱) 中, 造成峰拖尾、保留时间偏移。再后来它们会由柱子进入离子源导致离子源必须清洗。

安捷伦的毛细管流量技术通过几段不同的毛细管流量设置造就了反吹流程 (4, 8 – 9)。GC/QQQ 系统用了可吹扫柱接头, GC/Q 系统运用双路分流器。两种系统中, 分析柱都连接在毛细管流量装置中。两系统中都用了一个短的限流器连接质谱。图 1 介绍了每种仪器的配置。

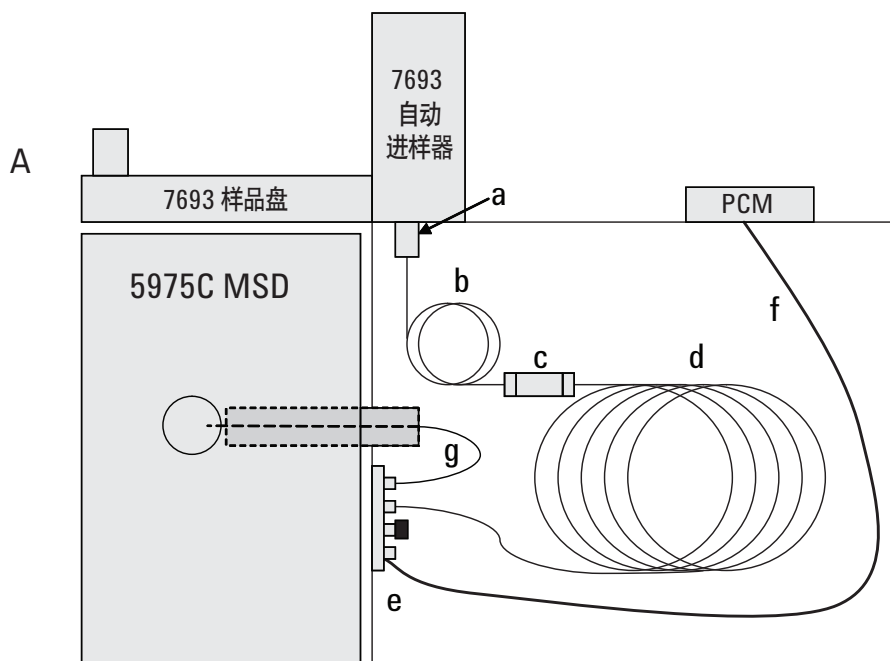


图 1A. 用于 scan 和 SIM 的 GC/MS 配置有 a) 多模式进样口, b) $2\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ 去活化保护柱, c) 柱接头, d) $15\text{ m} \times 0.25 \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ Agilent J&W HP-5ms UI 柱, e) 双路可吹扫分流器, 其中一路密封, f) 气流控制模块 (PCM) 控制氦气吹扫流量, g) $80\text{ cm} \times 0.15\text{ mm}$ 去活化限流柱

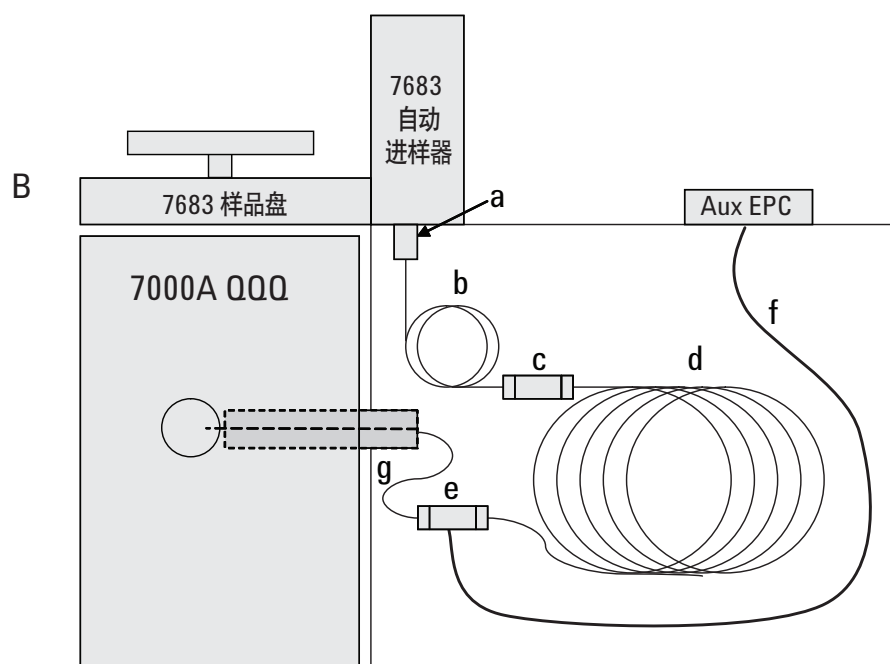


图 1B. GC/QQQ 使用 MRM 分析。配置有 a) 分流、不分流进样口, b) $2\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ 去活化保护柱, c) 柱接头, d) $15\text{ m} \times 0.25 \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ Agilent J&W HP-5ms UI 柱子, e) 可吹扫柱接头, f) 氦吹扫流量, g) $65\text{ cm} \times 0.15\text{ mm}$ 去活化限流柱

MRM方法

这个多反应监测方法可以对 175 种常用农药进行分析。每种化合物使用两个 transitions 检测，并且优化了各自的碰撞电压。

表 3. 175 种农药 transitions 的目标离子与定性离子

化合物名称	保留时间	定量转换		CE	定量转换		CE
		前体离子	子离子		前体离子	子离子	
氟丙菊酯	15.371	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
阿米卡星水合物	11.403	282.9	219.0	10	282.9	184.0	25
甲草胺	8.507	188.1	130.1	40	188.1	160.1	10
艾试剂	9.247	262.9	192.9	40	262.9	190.9	40
丙稀除虫菊酯	10.908	123.1	81.1	10	123.1	79.1	20
莠去津	6.581	200.1	122.1	10	200.1	104.0	20
甲安非他明	13.248	215.0	171.0	15	215.0	128.0	30
甲基谷硫磷	14.835	160.1	77.1	20	160.1	132.1	0
氟草胺	5.842	292.1	264.0	10	292.1	160.1	20
α-六氯环己烷	6.025	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
β-六氯环己烷	6.595	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
δ-六氯环己烷	7.266	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
苯菊酯	14.428	181.1	165.1	30	181.1	166.1	15
除草定	9.186	205.0	132.0	30	205.0	187.9	20
溴硫磷	10.020	330.9	315.9	20	330.9	285.9	35
乙基溴硫磷	11.261	358.9	302.9	15	358.9	284.8	35
菊酯	14.320	183.0	155.0	15	183.0	76.0	35
克菌丹	10.617	79.1	77.1	10	79.1	51.1	25
卡波硫磷	13.316	157.0	121.0	25	157.0	75.1	40
氯丹-顺	11.410	372.9	265.9	40	372.9	263.9	30
氯丹-反	11.010	372.9	265.9	20	372.9	263.9	25
α-氯丹	8.562	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
β-氯丹	9.376	230.0	160.0	35	230.0	195.0	25
γ-氯丹	9.314	230.0	160.0	40	230.0	195.0	25
β-毒虫畏	10.779	267.0	159.0	20	267.0	81.0	40
杀螨酯	12.706	139.0	111.0	15	139.0	75.0	30
地茂散	4.323	191.0	113.0	15	191.0	141.0	10
百菌清	7.395	265.9	133.0	40	265.9	230.9	20
毒死蜱	9.606	196.9	168.9	15	196.9	107.0	40
甲基毒死蜱	8.284	286.0	93.0	25	286.0	270.9	20
对硫磷	13.051	268.9	205.0	15	268.9	177.0	25
香豆磷	15.859	362.0	109.0	15	362.0	81.0	40
草净津	9.694	212.1	123.1	20	212.1	151.1	10
杀螟腈	6.887	243.0	109.0	10	243.0	79.0	30
百树菊酯 1	16.144	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
百树菊酯 2	16.212	163.0	91.1	15	163.0	127.1	5

(接下页)

化合物名称	保留时间	定量转换		CE	定量转换		CE
		前体离子	子离子		前体离子	子离子	
百树菊酯 3	16.273	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
百树菊酯4	16.307	163.0	127.1	5	163.0	91.1	15
λ-氯氟菊酯	15.208	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
氯氟菊酯 1	16.381	181.1	152.1	25	181.1	127.1	35
氯氟菊酯 2	16.463	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
氯氟菊酯 3	16.531	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
氯氟菊酯 4	16.558	181.1	152.1	25	181.1	127.1	30
敌草索 (二甲基敌草索)	9.721	300.9	222.9	25	300.9	166.9	40
DDD, o,p'-	12.170	235.0	165.1	30	235.0	199.1	15
DDD, p,p'-	12.841	235.0	165.1	25	235.0	199.1	20
DDE, o,p'-	11.241	246.0	176.1	40	246.0	211.0	20
DDE, p,p'-	12.007	246.0	176.1	40	246.0	175.1	40
DDT, o,p'-	12.882	235.0	165.1	30	235.0	199.1	20
DDT, p,p'-	13.492	235.0	165.1	30	235.0	199.1	20
脱叶磷	12.054	169.0	57.1	5	169.0	112.9	5
敌杀死	18.016	181.1	152.1	25	181.1	127.1	25
内吸磷-S	6.303	88.1	60.0	5	88.1	59.0	20
甲基内吸磷-S	5.230	88.1	60.0	5	88.1	59.0	15
氯亚胺硫磷	15.432	208.0	102.1	40	208.0	89.0	40
燕麦敌 1	5.957	234.1	150.0	20	234.1	192.0	10
燕麦敌 2	6.127	234.1	150.0	20	234.1	192.0	10
二嗪农	7.226	179.1	121.1	40	179.1	137.2	20
异氯磷	9.694	262.0	216.0	15	262.0	123.0	40
敌草腈	8.067	279.0	223.0	15	279.0	205.0	30
苯氟磺胺	9.199	123.0	77.1	20	123.0	51.1	40
4,4'-二氯苯甲酮	9.593	139.0	111.0	15	139.0	75.1	30
敌敌畏	2.905	109.0	79.0	5	109.0	47.0	15
二氯苯甲酰胺	3.367	171.0	100.0	25	171.0	136.0	15
氯硝铵	6.269	206.0	176.0	10	206.0	124.0	30
狄氏剂	11.926	262.9	192.9	40	262.9	190.9	35
二甲草胺	8.080	134.1	105.1	15	134.1	77.1	30
敌杀磷	15.934	125.0	97.0	5	125.0	65.0	25
乙拌磷	7.260	88.1	60.0	5	88.1	59.0	25
灭菌磷	11.586	130.0	102.1	15	130.0	75.0	30
克瘟散	13.377	173.0	109.0	15	173.0	65.1	40
硫丹醚	7.660	240.9	205.9	20	240.9	203.9	20
硫丹 I	11.308	240.9	205.9	15	240.9	136.0	40
硫丹 II	12.570	195.0	125.0	25	195.0	159.0	10
硫丹硫酸盐	13.377	271.9	236.9	20	271.9	116.9	40
异狄氏剂	12.366	262.9	193.0	35	262.9	190.9	35
异狄氏剂醛	12.956	249.9	214.9	35	249.9	141.9	40
异狄氏剂酮	14.116	316.9	101.0	20	316.9	245.0	20
苯硫磷	14.333	157.0	77.1	25	157.0	110.0	15
烯氟灵	5.632	276.1	105.1	35	276.1	202.0	20
乙硫磷	12.997	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
灭克磷	5.357	158.0	97.0	15	158.0	114.0	5
土菌灵	3.963	183.0	139.9	20	183.0	108.0	40

(接下页)

化合物名称	保留时间	定量转换		CE	定量转换		CE
		前体离子	子离子		前体离子	子离子	
胺磺磷	13.329	218.0	109.0	15	218.0	79.0	30
苯线磷	11.803	303.1	80.0	40	303.1	154.0	20
氯苯嘧啶醇	15.222	139.0	111.0	15	139.0	75.0	35
皮蝇硫磷	8.650	284.9	269.9	15	284.9	239.9	35
杀螟松	9.030	277.0	109.0	20	277.0	260.0	5
甲氰菊酯	14.503	181.1	152.1	30	181.1	127.1	35
丰索磷	12.780	292.0	156.0	25	292.0	109.0	20
倍硫磷	9.552	278.0	109.0	20	278.0	125.0	20
氰戊菊酯 1	17.202	167.1	125.0	15	167.1	89.1	40
氰戊菊酯 2	17.412	167.1	125.0	10	167.1	89.1	35
氟消草	7.321	306.1	264.1	5	306.1	206.0	15
氟氰菊酯 1	16.571	199.1	107.1	30	199.1	157.1	10
氟氰菊酯 2	16.741	199.1	107.1	25	199.1	157.1	5
氟啶酮	16.944	328.1	259.0	30	328.1	189.1	40
氟胺氰菊酯 τ- 1	17.412	250.1	55.1	15	250.1	200.1	20
氟胺氰菊酯 τ- 2	17.480	250.1	55.1	15	250.1	200.1	25
灭菌丹	10.807	147.1	103.1	5	147.1	76.0	30
地虫硫磷	6.934	246.1	109.0	15	246.1	137.0	5
环氧七氯	8.379	271.9	236.8	25	271.9	116.9	40
环氧七氯 A	10.474	183.0	118.9	30	183.0	154.9	15
环氧七氯 B	10.352	352.9	262.8	25	352.9	281.9	20
六氯苯	6.168	283.9	213.9	35	283.9	248.8	25
敌草灵	13.702	171.1	71.1	15	171.1	85.1	15
异稻瘟净	7.660	204.0	91.1	10	204.0	121.0	40
异菌脲	14.211	187.0	124.0	25	187.0	159.0	15
氯唑磷	7.517	161.1	119.0	10	161.1	146.0	5
甲基异柳磷	10.813	213.1	121.0	20	213.1	185.0	5
碘硫磷	11.776	376.9	361.9	20	376.9	93.0	35
对溴磷	14.876	171.0	77.1	25	171.0	124.1	10
林丹	6.710	181.0	145.0	15	181.0	109.0	30
马拉息昂	9.396	173.1	99.0	15	173.1	117.0	10
杀扑磷	11.146	145.0	85.1	5	145.0	58.1	15
o,p'-甲氧滴滴涕	13.730	227.1	121.1	15	227.1	91.1	35
p,p'-甲氧滴滴涕	14.442	227.1	141.1	40	227.1	169.1	30
异丙甲草胺	9.450	162.1	133.1	15	162.1	132.1	25
速灭磷	3.782	127.0	109.0	10	127.0	95.0	15
灭蚊灵	14.923	271.9	236.9	15	271.9	116.9	40
顺式九氯	12.848	408.8	109.0	20	408.8	299.9	25
反式九氯	11.539	408.8	299.8	25	408.8	301.8	30
恶草酮	12.210	175.0	112.0	15	175.0	76.1	40
对硫磷	9.633	291.1	109.0	10	291.1	81.0	40
甲基对硫磷	8.284	263.0	109.0	10	263.0	79.0	35
五氯苯胺	7.761	264.9	193.9	30	264.9	155.9	30
五氯苯	4.459	249.9	214.9	25	249.9	142.0	40
五氯苯甲腈	6.866	274.9	239.9	20	274.9	204.9	35
五氯苯基甲基酯	6.283	264.9	236.9	10	264.9	142.9	40
甲基五氯苯基硫	9.016	295.9	245.8	40	295.9	262.9	15

(接下页)

化合物名称	保留时间	定量转换		CE	定量转换		CE
		前体离子	子离子		前体离子	子离子	
顺式百灭宁	15.703	183.1	153.1	15	183.1	168.1	15
反式百灭宁	15.798	183.1	155.1	10	183.1	165.1	10
菲-d10	6.863	188	160	10	188	186	10
苯醚菊酯	14.713	183.1	153.1	15	183.1	168.1	15
稻丰散	10.861	274.0	121.0	10	274.0	125.0	20
甲拌磷	5.961	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
伏杀硫磷	14.855	182.0	111.0	15	182.0	75.1	40
酞胺硫磷	14.259	160.0	77.1	30	160.0	133.0	15
乙基嘧啶磷	10.332	318.1	166.1	15	318.1	182.1	15
甲基嘧啶磷	9.138	290.1	125.0	25	290.1	233.0	10
腐霉利	10.983	283.0	96.1	10	283.0	67.1	40
丙溴磷	11.953	207.9	63.1	40	207.9	99.0	25
毒草胺	5.164	120.1	77.1	20	120.1	92.1	5
炔螨特	13.858	135.1	107.1	15	135.1	77.1	30
扑灭津	6.676	214.1	172.0	10	214.1	104.0	20
巴胺磷	6.948	138.0	110.0	5	138.0	64.0	15
戊炔草胺	6.975	173.0	145.0	15	173.0	109.0	35
丙硫磷	11.878	162.0	63.1	40	162.0	98.0	20
吡唑硫磷	15.439	360.0	96.9	35	360.0	194.0	15
定菌磷	15.351	221.1	193.1	10	221.1	149.1	15
哒嗪硫磷	14.272	340.1	199.1	5	340.1	97.0	40
啶硫磷	10.827	146.1	118.1	10	146.1	91.1	30
五氯硝基苯	6.832	236.9	118.9	25	236.9	142.9	30
苯氟菊酯	13.994	123.1	81.1	5	123.1	95.1	5
西玛律	6.473	201.1	173.1	5	201.1	138.1	10
硫酸二乙酯	5.902	322.0	146.0	25	322.0	65.0	40
甲丙硫磷	13.180	322.0	97.0	30	322.0	156.0	5
丁基嘧啶磷	7.687	261.1	137.1	15	261.1	153.1	20
四氧硝基苯	5.110	202.9	83.0	25	202.9	142.9	20
七氟菊酯	7.524	177.1	127.1	20	177.1	137.0	20
双硫磷	20.525	125.0	47.0	20	125.0	79.0	10
叔丁磷	6.890	231.0	128.9	25	231.0	174.9	10
草净津	6.907	214.1	104.0	20	214.1	132.0	10
2,3,5,6-四氯苯胺	5.293	230.9	158.0	25	230.9	122.0	40
杀虫威	11.478	329.0	109.0	25	329.0	79.0	35
胺菊酯I	14.299	164.1	107.1	15	164.1	135.1	10
胺菊酯II	14.421	164.1	107.1	10	164.1	135.1	5
甲基乙拌磷	6.161	125.0	47.0	20	125.0	79.0	10
甲基立枯磷	8.392	265.0	250.0	15	265.0	93.0	25
Tolyfluanid	10.623	137.0	91.1	20	137.0	65.1	35
野麦畏	7.470	268.0	183.9	25	268.0	226.0	15
三唑磷	13.241	161.0	134.1	10	161.0	91.1	20
氟乐灵	5.808	306.1	264.0	5	306.1	160.0	30
磷酸三苯酯	13.865	326.1	169.1	35	326.1	233.0	10
乙烯菌核利	8.311	212.0	145.0	25	212.0	109.0	40

胡萝卜提取液

带有农残的胡萝卜提取液通过 GC/Q 做全扫描和 SIM 检测。通过安捷伦新的多模式进样口每次进样 5 微升，用不分流模式进样 SIM 方式要检测 170 多个化合物，每个方法大约检测 60 个农药，每个化合物监测 4 个离子。Scan 方式自动运用 DRS 软件及 927 个化合物 RTL 农药及内分泌干扰物数据库处理。

同样的胡萝卜样品在 7890A/ 7000A GC/QQQ 系统运用 MRM 按表 3 所列的参数进行检测。胡萝卜提取液中 170 种农药的标准曲线已经准备好了，共计 11 个点，浓度从 3.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 至 6670 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。表 4 列出分析结果。

表 4. 显示胡萝卜汁中的农残检测结果，分别由 GC/MS 全扫描加 DRS 分析、SIM 方式采集和 GC/QQQ 加 MRM 方式检测。(其中 X 表示该化合物被检测到)

杀虫剂	GC/Q 5 μL (多模式进样口) 冷不分流 冷不分流 scan+DRS SIM		GC/QQQ ^a 1 μL 热分流/不分流进样口
	二氯苯甲酰胺		
五氯苯			0.75 ^b
氟乐灵			2.3 ^b
七氟菊酯			0.53 ^b
4,4'-二氯苯甲酮			1.2 ^b
毒死蜱			24.7
o,p'-DDE			3.7
p,p'-DDE	X	X	240
o,p'-DDD			9
p,p'-DDD	X		
o,p'-DDT	X		
p,p'-DDT 130	X	X	Sum = 45
啶螨醚	X	非方法内	非方法内

a. 化合物的真实浓度是由计算值乘以浓缩因子，因为鲜胡萝卜样品中的含量为 4.5 g/mL 汁
b. 报告结果低于校正表最低级别点

单四极杆的方法没有进行定量，所以表 4 中仅仅标注该化合物是否通过 DRS 或手动在 SIM 数据中检出 (检出者标记 X)。由于三重四极杆方法有校正表，所以对每种农药做了定量分析。该定量报告是在萃取液中做的。由于样品进行了浓缩，浓缩因子为 4.5:1 (4.5 克胡萝卜浓缩至 1.0 mL 萃取液)，所以鲜胡萝卜样品的实际浓度是经过这个因子计算而降低了。

全扫描方法运用了 DRS 软件，数据库中有 927 种化合物。SIM 和 MRM 中仅仅限于 175 个目标化合物。表 3 中 DRS 检测到 fenazaquin, SIM 和 MRM 当中不包含这个农药。这也证明 GC/MS 运用 DRS 作为 GC/MS/MS 目标化合物检测的筛选手段是必要的。

无论胡萝卜汁浓度如何，GC/QQQ 检测出三个浓度低于 1 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 的化合物，三个浓度远远低于 5 ppb 的化合物。校正曲线中最低级别的浓度是 3.33 ppb，因此报告中计算出的含量是外推的。优化的 p,p'-DDD 和 o,p'-DDT 的 MRM transitions 相同。由于色谱分离不好，所以两个化合物计算总量。

图 2 显示，在胡萝卜样品全扫描数据中提取 p,p'-DDE 的定量离子 (m/z 246) 时，必须先经过去卷积才能得到好的峰形。去卷积之后 (图 2B) 化学工作站积分尚可。图 2C 显示同一样品用 GC/MS SIM 检测的 EIC (m/z 246) 图。信噪比大约 10 倍于前者。

不难看出 GC/QQQ 在分析目标化合物中的优势。在这个仪器上将胡萝卜汁 1 μL 进样给出很干净的 MRM 色谱峰 (图 2D)。比 GC/Q SIM 5 μL 进样 (信噪比 375) 给出更好的信噪比 (434) (图 2C)。

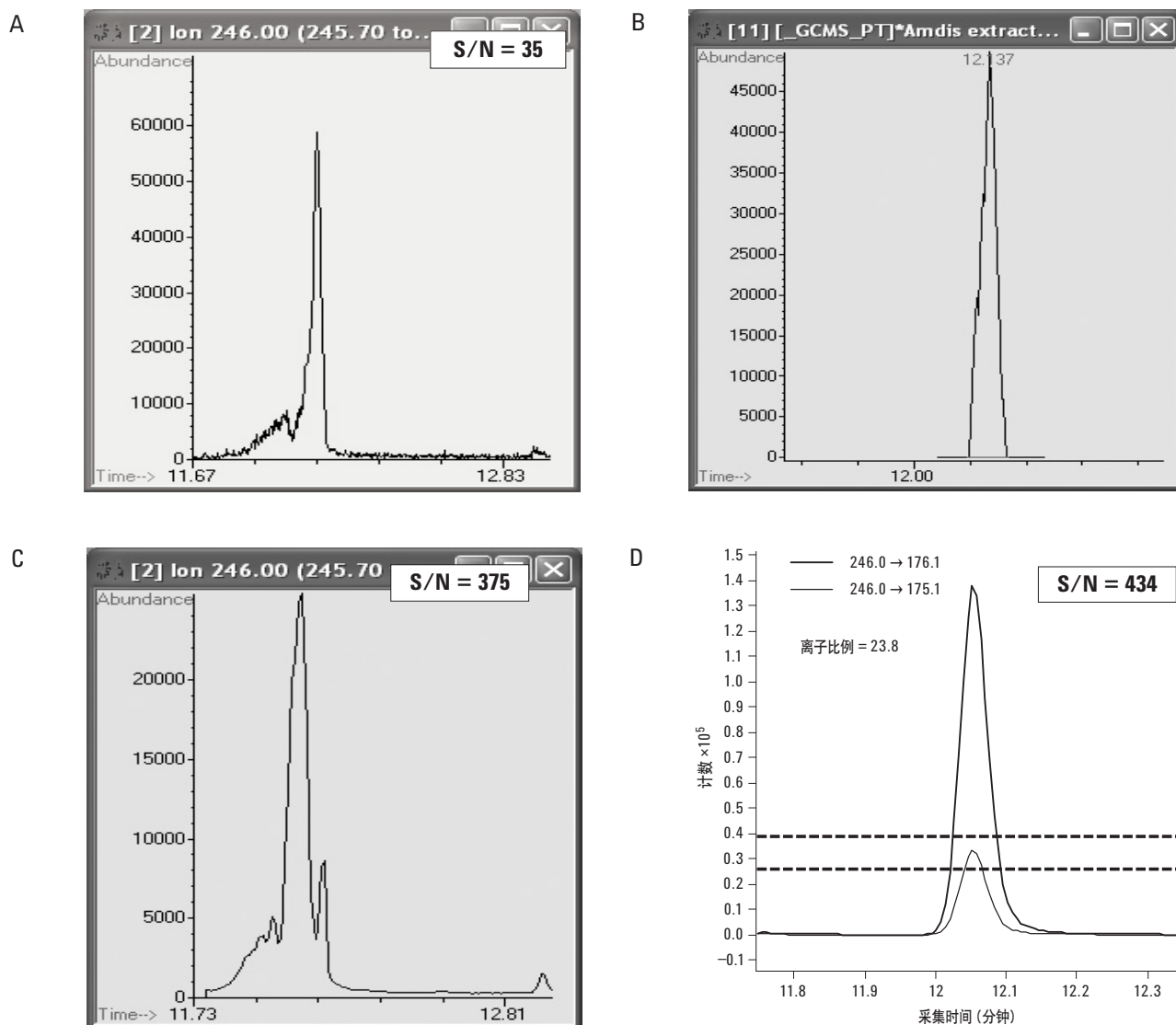


图 2. A) p,p' -DDE 定量离子 (m/z 246) 由 scan 色谱提取, 加农药的胡萝卜汁 $5\ \mu\text{L}$ 冷不分流进样。B) 与 A 相同但是经过解卷积。C) p,p' -DDE 定量离子 (m/z 246) 由 SIM 方式获得。加农药的胡萝卜汁 $5\ \mu\text{L}$ 冷不分流进样。D) GC/MS/MS 分析中定量与定性 transition (分别是 246.0 和 176.1 与 246.0 和 175.1), 相同样品 $1\ \mu\text{L}$ 热不分流进样。提取离子的 PK-PK 信噪比和定量 transition 显示在图中。D 中两个 transition 离子的比例为 23.8。确认检出 p,p' -DDE

各种基质中 GC/MS SIM 与 GC/MS/MS MRM 比较

图 3 比较了各种基质中 10 ppb p,p' -DDE 用 GC/MS SIM 和 GC/MS/MS MRM 分别检测的结果。左侧是 SIM m/z 246 的 EIC, 基质分别是苹果、甘蓝、人参、柑橘和菠菜, 可以看到基质的干扰情况逐渐增

强。右侧是 GC/MS/MS 检测 p,p' -DDE 的 transition 与之对照。用于定量的 transition 246.0 与 176.1 的信噪比非常大, 预示可以在低于 ppb 的水平上检测 p,p' -DDE。

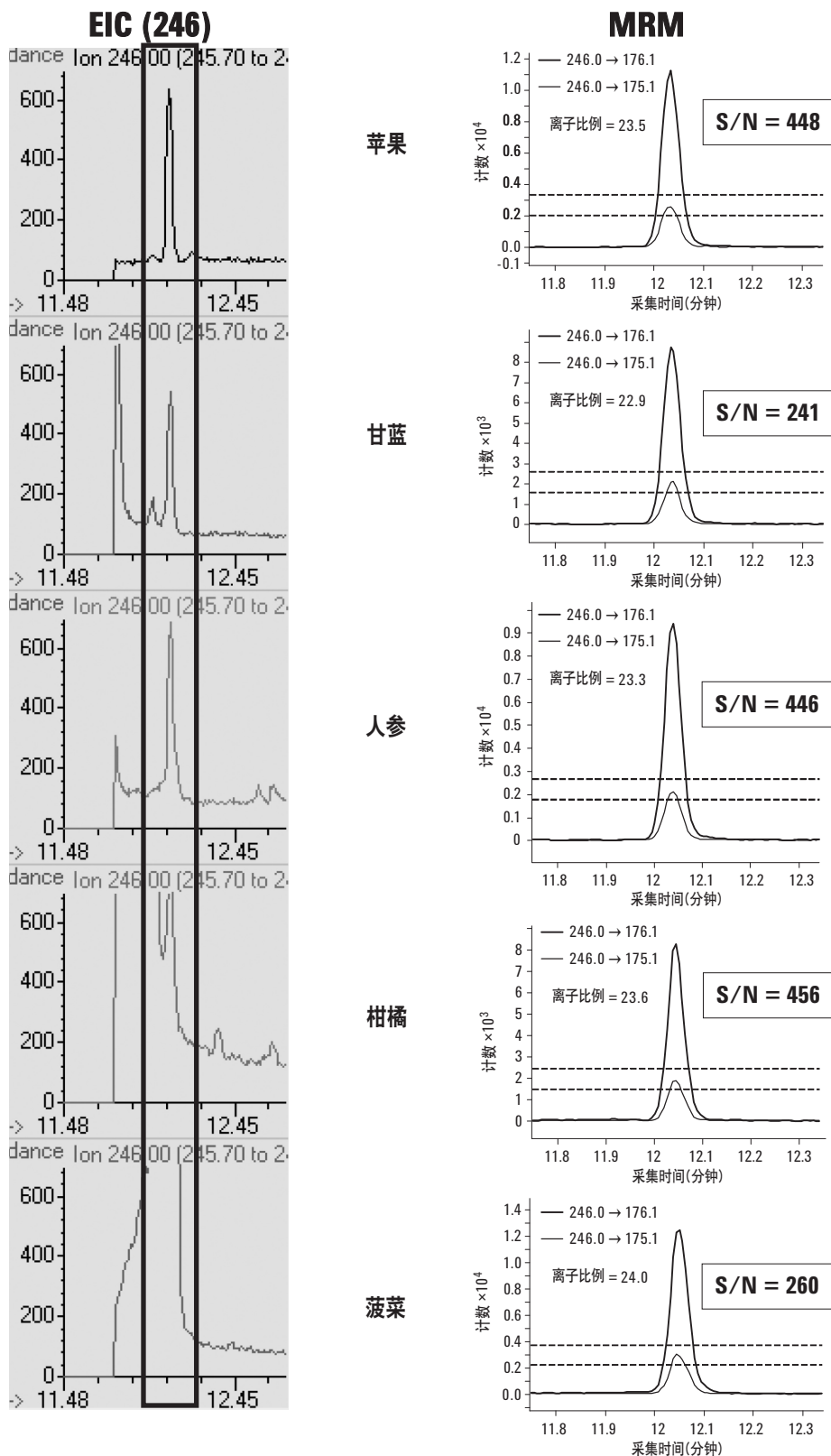


图 3. 对照 5 种基质中 10 ppb (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) p,p'-DDE 用 GC/MS SIM 和 GC/MS/MS MRM 分别检测的结果对照。左侧是 SIM m/z 246 的 EIC, 基质干扰越来越多。右侧是 GC/MS/MS 检测与之对照。在定量 transition 中 (246.0 与 176.1 和 246.0 与 175.1) p,p'-DDE 的峰非常干净, PK-PK 信噪比从 241 至 448, 进样量只有 1 μL

番茄提取物

三种技术都检测出了番茄汁中的 1 ppm 百菌清。可是只有 GC/QQQ 检测到五氯苯腈，它是百菌清的代谢物，浓度只有 9.3 ppb。图 4 显示 3.3 ppb 至 6670 ppb 的五氯苯腈校正曲线。

反吹柱子

标准方法中分析较脏的样品需要经常更换衬管和截短柱子。另外，累积在衬管和柱子中的基质污染物还会造成色谱退化，时间长了会污染到离子源，于是需要清洗离子源。这个问题更困扰着 GC/QQQ，因为 QQQ 当中会很少看到基质，导致忽略对仪器的维护，直到离子源严重污染（有时甚至是第一级四极杆）需要清洗的时候才会察觉。

安捷伦 7000A 系列质谱使用与 5975C 同样的惰性离子源和石英镀金四极杆。可以分别加热至 350 °C 和 200 °C。即使每次进样含有高沸点基质化合物也很少需要清洗。

防止色谱退化、减少离子源清洗次数最好的方法是每次运行之后反吹柱子。构造如图 1 所示。所谓反吹即是在样品运行结束之后，用 3–5 分钟时间把毛细管

流量装置（双路分流器或带吹扫柱接头）的压力加大，同时减小柱头压。这个反方向的气流在高温下把高沸点的基质化合物从进样口的分流出口排放出去。

在完成这个工作时，大约 100 次 1 μL 进样至 GC/QQQ 系统，柱子和 MS 没有出现任何问题。将近 300 次 GC/Q 进样后，分析柱和进样口都需要维护，在双路分流器存在的情况下，这些操作无需放空质谱仪。

结论

安捷伦的 7890A/7000A 三重串联四极杆质谱系统对于目标农药分析是高灵敏度并且稳定的。它比单四极杆方法受基质干扰少得多。因而更容易达到当今立法在低 ppb 水平对农药残留定量的检测需求。很多案例中 GC/QQQ 1 μL 进样比 GC/Q 5 μL 进样效果还要好。然而，还需要有查找上百个农药的筛选方法。为此，我们推荐安捷伦新的多模式进样口进行大体积进样。在 GC/Q 全扫描模式数据分析运用 DRS 软件及 900 余种农药及内分泌干扰物数据库。通过 GC/MS 加 DRS 从 900 余污染物中筛选，然后用 GC/QQQ 对少数目标化合物定量，这二者结合是最好的分析超痕量农残的方法。二者都要具备反吹功能，特别是在分析类似于食品这样复杂基质样品的时候。

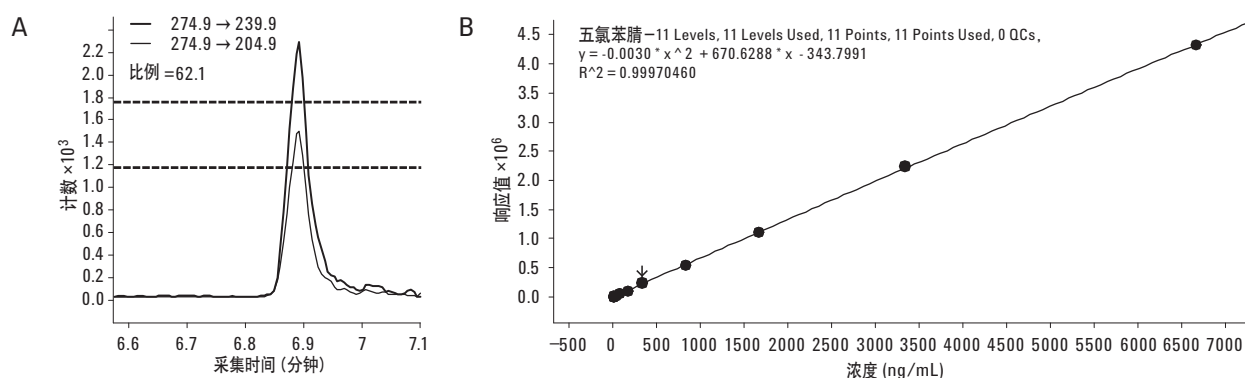
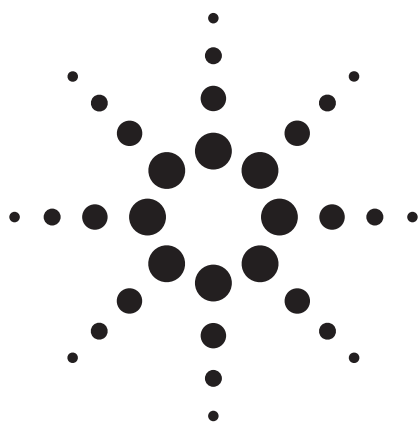


图 4. A) MRM transitions 检测到番茄基质中 9.3 ppb 五氯苯腈 B) 五氯苯腈的标准曲线，从 3.33 ppb-6670 ppb，二次曲线拟合 > 0.999

参考文献

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck, *J AOAC Int*, 86 (2003) 412.
2. S.J. Lehotay, A. de Kok, M. Hiemstra, and P. Bodegraven, *J AOAC Int*, 88 (2005) 595.
3. QuEChERS Web site, <http://www.quechers.com>
4. M. Mezcua, M. A. Martínez-Uroz, P. L. Wylie, and A. R. Fernández-Alba, "Simultaneous screening and target analytical approach by GC-q-MS for pesticide residues in fruits and vegetables," Accepted for publication by *J. AOAC Int*.
5. Chin-Kai Meng and Mike Szelewski, "Replacing Multiple 50-minute FPD/ELCD/SIM Analyses with One 15-Minute Full-Scan Analysis for 10X Productivity Gain," Agilent Technologies publication 5989-7670EN.
6. Philip L. Wylie, "Screening for 926 Pesticides and Endocrine Disruptors by GC/MS with Deconvolution Reporting Software and a New Pesticide Library," Agilent Technologies publication 5989-5076EN.
7. Bruce D. Quimby, Leonid M. Blumberg, Matthew S. Klee, and Philip L. Wylie, "Precise Time-Scaling of Gas Chromatographic Methods Using Method Translation and Retention Time Locking," Agilent Technologies publication 5967-5820E.
8. Chin-Kai Meng, "Improving Productivity and Extending Column Life with Backflush," Agilent Technologies publication 5989-6018EN.
9. Philip L. Wylie, "Direct Injection of Fish Oil for the GC-ECD Analysis of PCBs: Results Using a Deans Switch with Backflushing," Agilent Technologies publication 5989-6095EN.



采用三重串联四极杆 GC/MS 的联用和反吹技术快速筛选和确认婴儿奶粉及大豆产品中的三聚氰胺及其类似物

应用 (5990-4071CHCN)

食品

作者

Stephan Baumann
Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd
Santa Clara CA 95051
USA

摘要

通过利用安捷伦 7890A/7000A 系列带 Ultimate Union 吹扫的三重串联四极杆 GC/MS 联用和反吹技术，开发了一种快速筛选和确认婴儿奶粉和豆制品中的三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸的方法。该方法中的提取及衍生过程与 FDA(美国食品和药物管理局)的 GC/MS 方法相同。在 0.16 到 2.5 ppm 的浓度范围内可获得卓越的线性度 ($R^2 > 0.99$)，且运行时间不到 15 分钟。

前言

由于在美国生产的奶粉、分布于加拿大市场的巧克力、在荷兰销售的饼干、在泰国销售的炼乳以及在香港销售的鸡蛋中均检测到了三聚氰胺，在食品中掺杂三聚氰胺已迅速成为一个国际问题。对此，许多国家已经建立了针对三聚氰胺的许可浓度限制，如 FDA 要求婴儿奶粉中三聚氰胺的最高残留限量 (MRL) 为百万分之一 (1 ppm)，其他产品则为 2.5 ppm。FDA 的 GC-MS 筛选法 [1] 能够检测的三聚氰胺及其类似物 (三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸) 的灵敏度为 2.5 ppm。然而，FDA 在 2009 年 2 月的进口警报要求所采用的测试方法对于三聚氰胺及其类似物的检测灵敏度必须达到 0.25 ppm，以保证检测结果符合 MRL 规定。因此，在新的规定下，FDA 的 GC-MS 筛选法已不能适用于筛选三聚氰胺及其类似物，其确认也需要通过额外的正交法进行。

本应用中说明的方法对 FDA 的 GC-MS 筛选法进行了改进，采用了新型 Agilent 7000A 系列三重串联四极杆 GC/MS 联用技术。改进后的新方法不改变样品的提取和衍生程序，通过使用带吹扫接头的气相色谱柱和反吹技术，使得运行时间在 15 分钟以内。该方法可以使三聚氰胺及其类似物的检测精度达到 0.25 ppm，其定量也具有高度的重现性和准确性。最重要的是，这种方法经一次短时间运行就能实现三聚氰胺及其类似物的筛选、定量和确认。

实验

标样和试剂

所使用的标样和试剂列于表 1 中。三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸分别制成 DEA/H₂O (体积比为 20/80) 混合溶剂的溶液，浓度均为 1000 µg/mL，储存温度为 4 °C。内标物 (2,6-二氨基-4-氯嘧啶, DAPC) 配制成浓度为 57.7 ng/mL 的吡啶溶液，该溶液用于制备 FDA 方法 [1] 中的基质匹配标准物。基质样品由 FDA 无偿提供。

仪器

实验所采用的仪器包括配置分流/不分流毛细管进样口的安捷伦 7890A 气相色谱仪、配置三重离子轴检测器的安捷伦 7000A 系列三重串联四极杆 GC/MS 联用仪以及安捷伦 7683B 全自动液体进样器 (ALS)。分流/不分流进样口装有一个长寿命隔垫 (部件号 5183-4761) 和一个去活的分流单锥形注射衬管 (部件号 5181-3316)。用 10 µL 注射器 (部件号 9301-0714) 注射。各仪器使用条件列于表 2。

表 1. 标样与试剂

标样	三聚氰胺	Sigma-Aldrich	>99% 纯度
	氰尿酸	TCl-America	>98.0%
	三聚氰酸一酰胺	TCl-America	>98.0%
	三聚氰酸二酰胺	TCl-America	>95.0%
	内标 [†]	Sigma-Aldrich	98%
溶剂	二乙胺 (DEA)	Sigma-Aldrich	Sigma 超纯级
	吡啶	Fisher Scientific	认证的 A.C.S. 试剂
	乙腈	Fisher	高效液相色谱级
甲基硅烷化试剂	BSTFA 含 1% TMCS* (SYLON BFT)	Sigma-Aldrich	衍生化级

[†] DAPC (2,6-二氨基-4-氯嘧啶)

* BSTFA: 双 (三甲基硅烷基) 三氟乙酰胺, TMCS: 三甲基氯硅烷

表 2. 气相色谱仪和质谱仪条件

气相色谱运行条件	
色谱柱	两根 15 m × 0.25 mm × 0.25 µm HP-5ms 色谱柱 (p/n 19091S-431)
进样温度	280 °C
进样压力	12.9 psi
载气	氦气, 恒流模式, 1.2 mL/min
脉冲不分流	25 psi at 0.5 min
柱箱升温程序	100 °C (保持 1 min), 以 10 °C/min 升至 210 °C
柱流速	41 cm/s
注射体积	1 µL
传输线温度	290 °C
气相色谱后运行条件	
反吹装置	由压力控制模块 (部件号 G3476-60501) 控制的吹扫 Ultimate Union (部件号 G3186-60580)
反吹装置条件	-3.6 mL/min, 于 300 °C 保持 1.3 min
质谱运行条件	
调谐方式	自动调谐
Delta 电子倍增器电压	400 V
采集参数	EI; 选择性反应监测
溶剂延迟	6 分钟
质谱温度	离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C

样品制备

称取 0.5 g 样品于 50 mL 聚丙烯离心管中。用 DEA / 水/乙腈按体积比 10:40:50 配制提取溶剂，并取 20 mL 加入到称量好的样品中。其中，DEA 能够分离三聚氰胺-氰尿酸混合物，从而降低了假阴性检测的风险。DEA 还提高了三聚氰酸一酰胺和三聚氰酸二酰胺的溶解度，而在传统的提取溶剂中，它们的溶解度是极低的。将样品密封好，进行涡旋混合后经超声波处理 30 分钟。然后以 5000 转/min 或更高的速度下离心分离样品 10 分钟后，将上层清液通过 0.45 μm 孔径尼龙过滤器过滤。

衍生处理

取 160 μL 滤液到一个 GC 玻璃样品瓶中，在 70 $^{\circ}\text{C}$ 的氮吹蒸发干燥，加入 600 μL 的 ISTD 和 200 μL 含 1%TMCS 的 BSTFA。样品在注入前，经涡旋混合，并在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温 45 分钟。

分析参数

三聚氰胺及其类似物以及内标的相关分析参数列于表 3 中。

表 3. 分析参数

三重串联四极杆气相色谱/质谱联用				
化合物	RT	SRM	驻留时间 (ms)	碰撞能量 (eV)
三聚氰胺	12.467	327 \rightarrow 171	20	17
		342 \rightarrow 285	150	20
		342 \rightarrow 213	150	22
三聚氰酸一酰胺	10.801	344 \rightarrow 171	50	22
		344 \rightarrow 214	50	15
		329 \rightarrow 171	50	20
三聚氰酸二酰胺	11.748	328 \rightarrow 171	50	25
		343 \rightarrow 214	50	20
		343 \rightarrow 171	50	30
氰尿酸	9.613	345 \rightarrow 215	50	8
		345 \rightarrow 188	50	12
		330 \rightarrow 215	50	4
DACP (ISTD) 2,6-Diamino-4-chloropyrimidine	11.185	273 \rightarrow 237	150	12
		273 \rightarrow 99	150	20

结果与讨论

带 Ultimate Union 吹扫系统的反吹技术

反吹技术可以从色谱柱中除去高沸点物质，通过将后流出的组分从进样口的分流放空口中反吹出去，而使高沸点组分不经过整个色谱柱，也不进入 MSD。反吹可以降低化学噪音和分析周期时间，从而提高检测效率。由于减少色谱柱和质谱检测器的维护时间，系统的正常运行时间也有所增加。安捷伦微板流路控制技术模块包括一个专有的解决方案，能够快速简便地实现反吹，死体积小，从而提高分离度。该模块还包含垫圈和接头以消除漏气。所有微板流路控制技术模块都需要使用辅助电子气动控制 (EPC) 模块或气动控制模块 (PCM) 来提供精确控制的第二气源，以引导色谱柱气流能流向正确的色谱柱或检测器。在正常操作时，PCM 的压力等于或略高于通过色谱柱的载气压力。在反吹过程中，进口压力下降到 1 psi，而 PCM 压力增加，从而驱使色谱柱气流反向流经色谱柱，并吹扫出进样口。

一个替代反吹的独特方法是在分析柱的中部使用微板流路控制技术装置。此时，采用两个 15 米色谱柱替代 30 米色谱柱，两个色谱柱由超低死体积吹扫 Ultimate Union 连接（如图 1 所示），PCM 则只提供足够的补充气与从第一个色谱柱中的气体流量相匹配。由于只有最优的载气流量进入质谱仪，因此需要增加的气流很小，不会发生灵敏度降低。该配置的反吹过程，是通过降低第一个色谱柱的流量和压力，增加第二个色谱柱的流量和压力来完成的。

图 2 给出了具有吹扫终端配置的反吹的例子。图中上端的图谱显示了六个标样，其中第三个峰被认为是最最后一个感兴趣的峰，第四个峰是第一个高沸点组分干扰物。中图显示了 (a) 相同标样在 10.1 分钟开始反吹，其中流量在第一个 15 米色谱柱中下降，(b) 在第

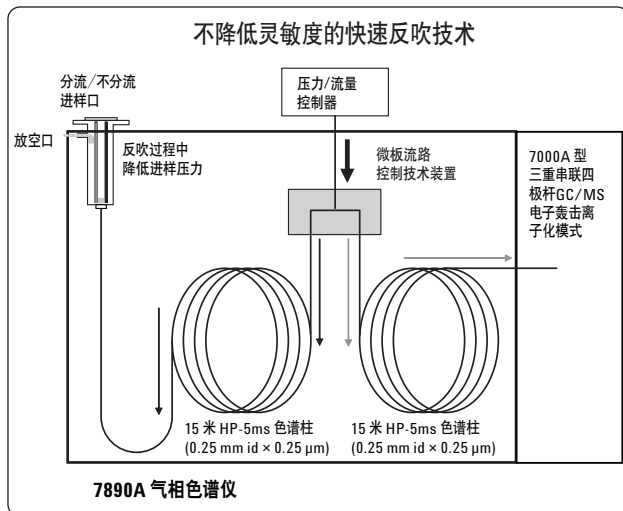


图 1. 带 Ultimate Union 吹扫的 GC/MS 配置示意图

二个色谱柱上升。a 和 b 点之间的时间是最后要分析的组分在第二个色谱柱中的停留时间。最后的组分被保留，但后洗脱物不会进入到质谱检测器中。下图说明在接下来的空白运行中没有交叉污染。或者，可以在最后一个感兴趣的峰被流出 (b 点) 后开始反吹。这就避免了需要通过实验来确定最后流出的目标化合物在第二色谱柱中的停留时间，从而缩短运行时间周期。

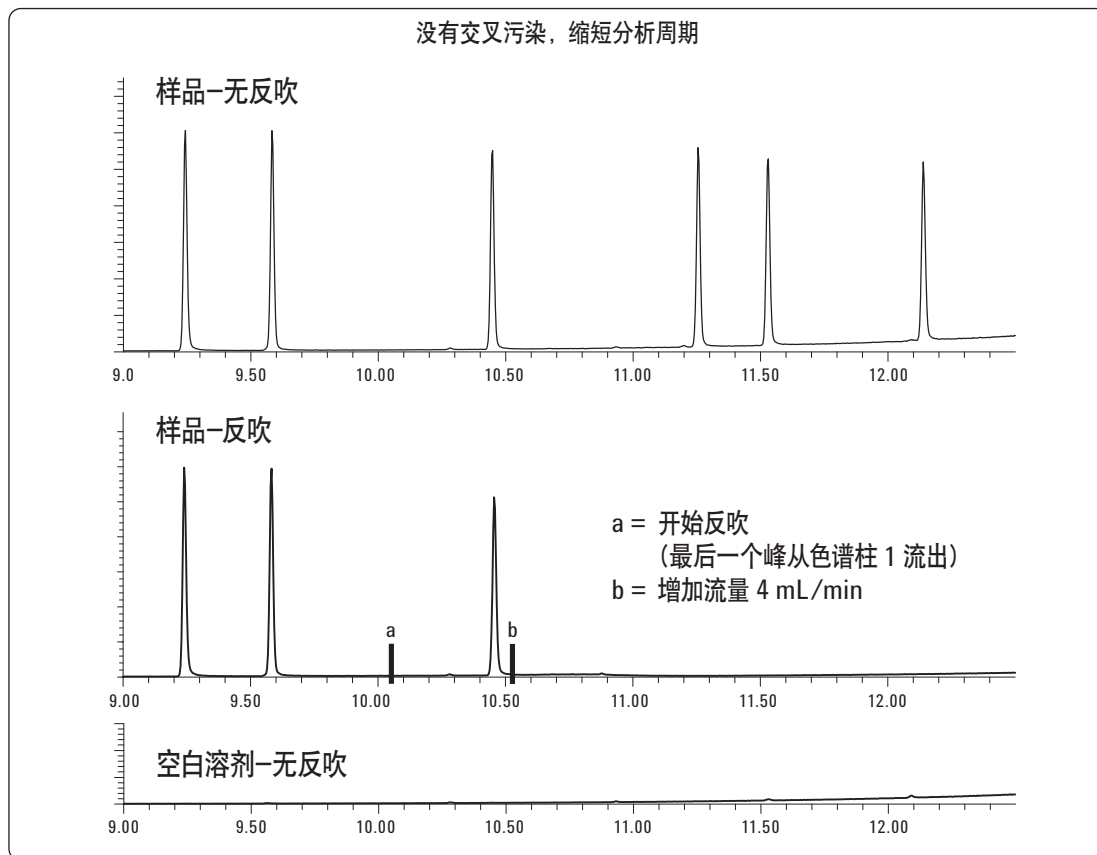


图 2. 带 Ultimate Union 吹扫反吹示意图。上图：没有进行反吹。中图：10.1 min 开始反吹 (a) 直到第三个组分从第二色谱柱中洗脱 (b)。下图：空白进样显示没有交叉污染

三聚氰胺及其类似物的分析

基于三重串联四极杆 GC/MS 联用系统，我们开发了一种一次运行就能出色的分离和分析三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸的新方法，且运行时间不到 15 分钟 (图 3)。新的三重串联四极杆 GC/MS 法显著提高了检测灵敏度和选择性，图 4 给出了其与 GC/MS 选择离子检测 (SIM) 的对比。新方法能够在 0.25 ppm 灵敏度下对三聚氰胺进行非常干净地定量 MRM 分析，而不管采用何种 SIM 离子，GC/MS SIM 法都难以在 2.5 ppm 灵敏度下有效地减少化学噪音。

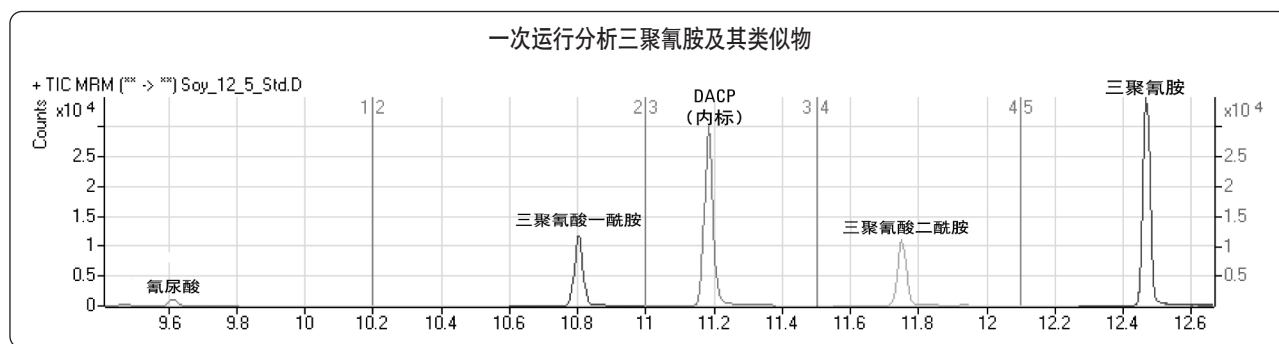


图 3. 由 SRM 分析得到的重构总离子流色谱 (RTICC)，表明对三聚氰胺及其类似物的分辨率

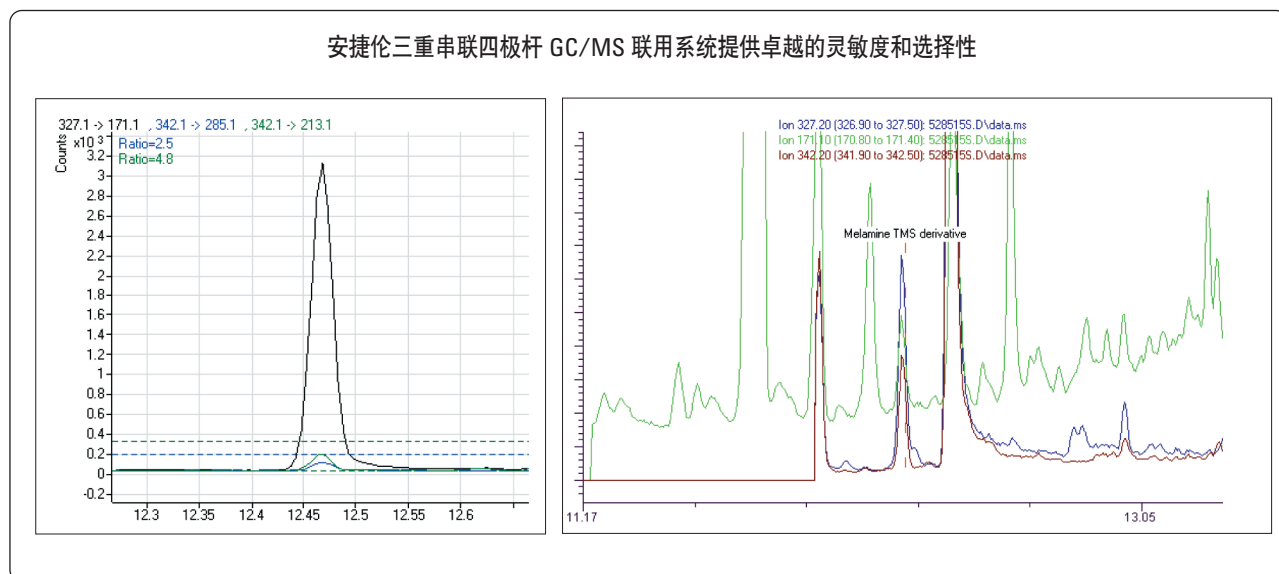


图 4. 分别采用三重串联四极杆 GC/MS(a) 和 GC/MS SIM 法检测豆粉中 0.25 ppm 三聚氰胺的结果对比。采用三重串联四极杆 GC/MS 法的定量离子通道为 m/z 327.1 \rightarrow 171.1，而定性离子通道为 m/z 342.1 \rightarrow 295.1 (定量离子峰面积的 2.5%) 和 m/z 342.1 \rightarrow 217.1 (峰面积的 4.8%)。不确定性范围也列于 (a) 中。GC/MS 法中使用的 SIM 离子则为 m/z 342.2、327.2 和 171.1 (b)

灵敏度与定量

在基质（包括婴儿奶粉和豆粉）中分别加入三聚氰胺及其三种类似物的标准品，浓度分别为 0.78、1.25、3.9 和 12.5 ng/mL，对应于 0.16 到 2.5 ppm 的检测

水平。并针对每种基质中的四种化合物建立校准曲线。图 5 和图 6 表明，三聚氰胺及其三个类似物的曲线均显示了极好的线性，R² 的值非常接近 1.00。表 4 和表 5 表明，对两种基质中四种化合物的定量准确性也非常高。

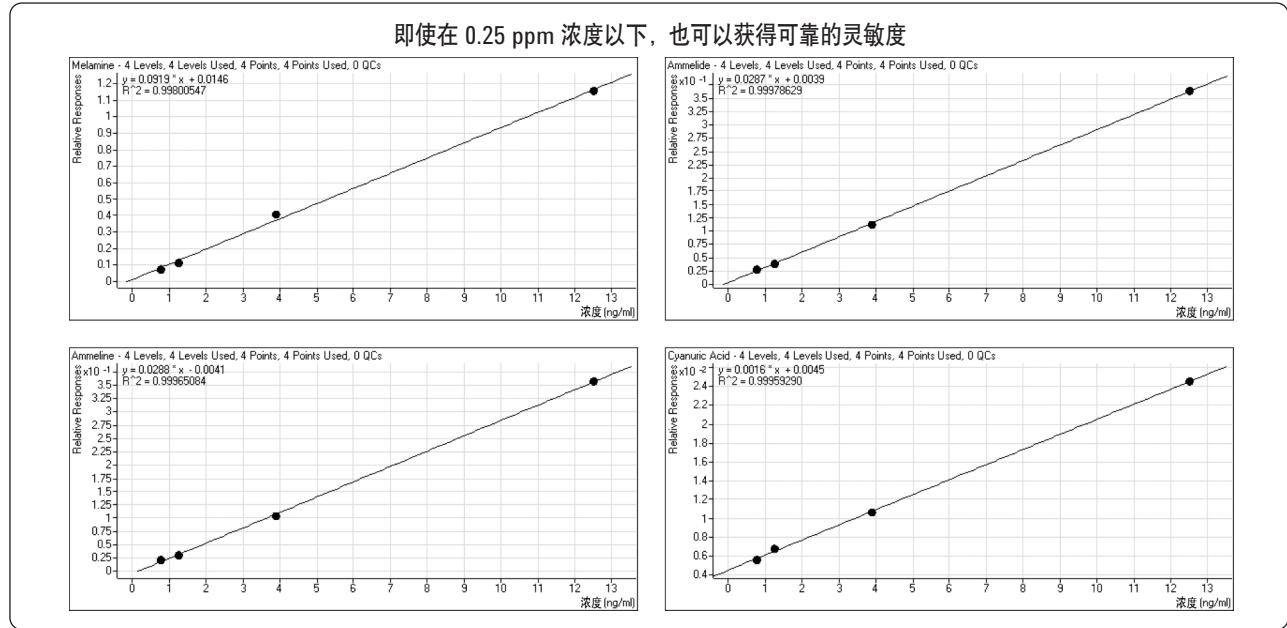


图 5. 在婴儿奶粉中的三聚氰胺及其衍生物的定量校准曲线线性拟合

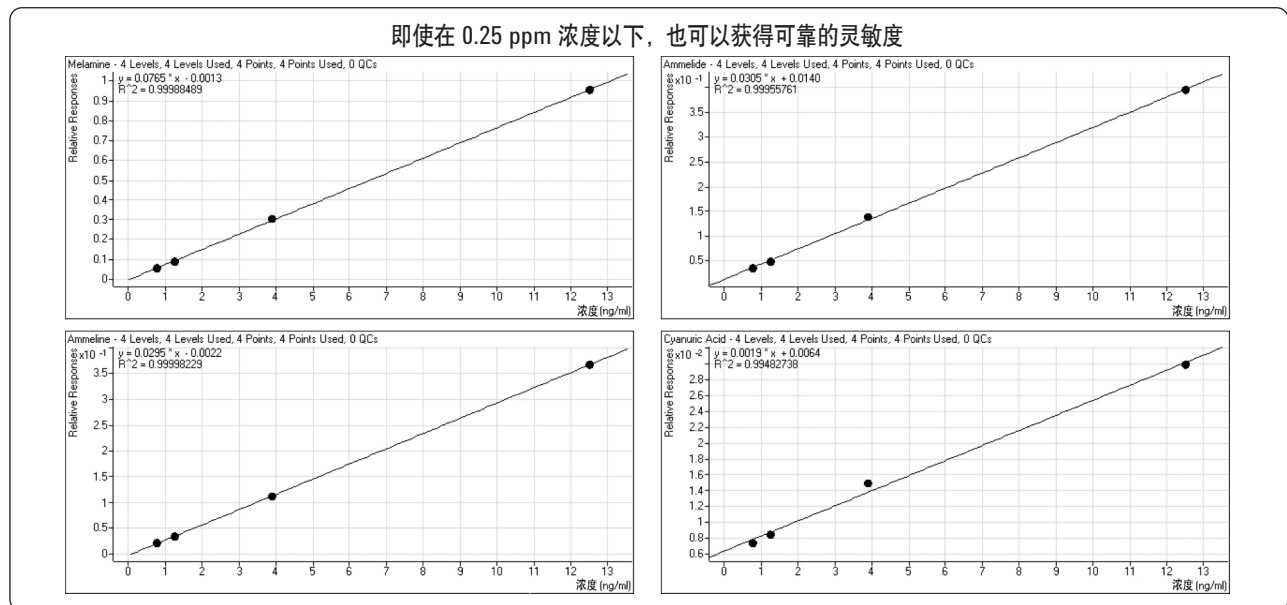


图 6. 在豆粉中三聚氰胺及其衍生物定量的校准曲线线性拟合

表 4. 婴儿奶粉中的三聚氰胺及其衍生物基于基质匹配标样的定量校准数据

	标样浓度 (ng/mL)	测试物浓度 (ng/mL)	定量准确度 (%)
三聚氰胺	0.78	0.79	101.3
	1.25	1.23	99.1
	3.90	4.39	112.5
	12.5	12.50	100.0
聚氰酸一酰胺	0.78	0.86	110.3
	1.25	1.25	99.9
	3.90	3.79	97.2
	12.5	12.52	100.2
三聚氰酸二酰胺	0.78	0.90	115.5
	1.25	1.22	97.2
	3.90	3.78	97.0
	12.5	12.52	100.3
氰尿酸	0.78	0.67	86.1
	1.25	1.40	111.9
	3.90	3.85	98.8
	12.5	12.51	100.1

表 5. 豆粉中基于基质匹配标样的三聚氰胺及其衍生物定量校准数据

	标样浓度 (ng/mL)	测试物浓度 (ng/mL)	定量准确度 (%)
三聚氰胺	0.78	0.76	97.7
	1.25	1.20	96.3
	3.90	3.98	102.2
	12.5	12.48	99.8
三聚氰酸一酰胺	0.78	0.72	92.9
	1.25	1.18	94.2
	3.90	4.07	104.4
	12.5	12.46	99.7
三聚氰酸二酰胺	0.78	0.81	103.7
	1.25	1.22	97.9
	3.90	3.90	99.9
	12.5	12.50	100.0
氰尿酸	0.78	0.71	91.3
	1.25	1.22	94.5
	3.90	4.49	115.1
	12.5	12.01	96.1

确认

为了确定一套可广泛接受的程序来对限定物质进行科学确认，欧盟科学家开发了“识别点”系统。分析方法提供的识别点越多，越能肯定所确认的化合物的存在。确定化合物的 MRL 要求有三个识别点。当由于化合物的毒性而无法界定其 MRL 时，则该化合物在所有级别上都是被禁止的。这些化合物要求有四个识别点。当 GC/MS 需要监测四个离子以提供四个识别点时，使用三重串联四极杆的 GC/MS/MS 联用仪则只需监测两个选择反应监测 (SRM) 通道。利用三重串联四极杆 GC/MS 系统分析三聚氰胺及其类似物需要利用至少两个 SRM 通道，可以在单次运行中获得有效筛选和完全确认。

图 7 和图 8 显示了婴儿奶粉和豆粉中的四种化合物 GC 分离的定量和定性离子通道的色谱图。每一种情况定性离子都对定量离子进行了归一化处理，以便从两个离子的轮廓图中能更好的显示出一致的峰形。因此，这些离子轮廓图为每个样品基质中的四种化合物都给出了完全的确认。

结论

为了在一次短时间运行中就实现对三聚氰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸二酰胺和氰尿酸的筛选、定量和确认，通过应用安捷伦科技公司的三重串联四极杆 GC/MS 联用系统，对 FDA 的 GC/MS 筛选方法进行了改进。该方法不改变原有的提取或衍生程序，且其运行周期时间仅约为 15 分钟。此外，该方法符合新的 FDA 测试要求，即测试灵敏度应达到 0.25 ppm，并且在 2.5 ppm 的浓度范围内表现出了优异的定量线性，定量精度达到 97% 以上。为了对阳性确认提供有效的识别点，分别给出了四种化合物的两个 SRM 通道。

安捷伦三重串联四极杆 GC/MS 联用系统能在一次运行中实现确认和筛选

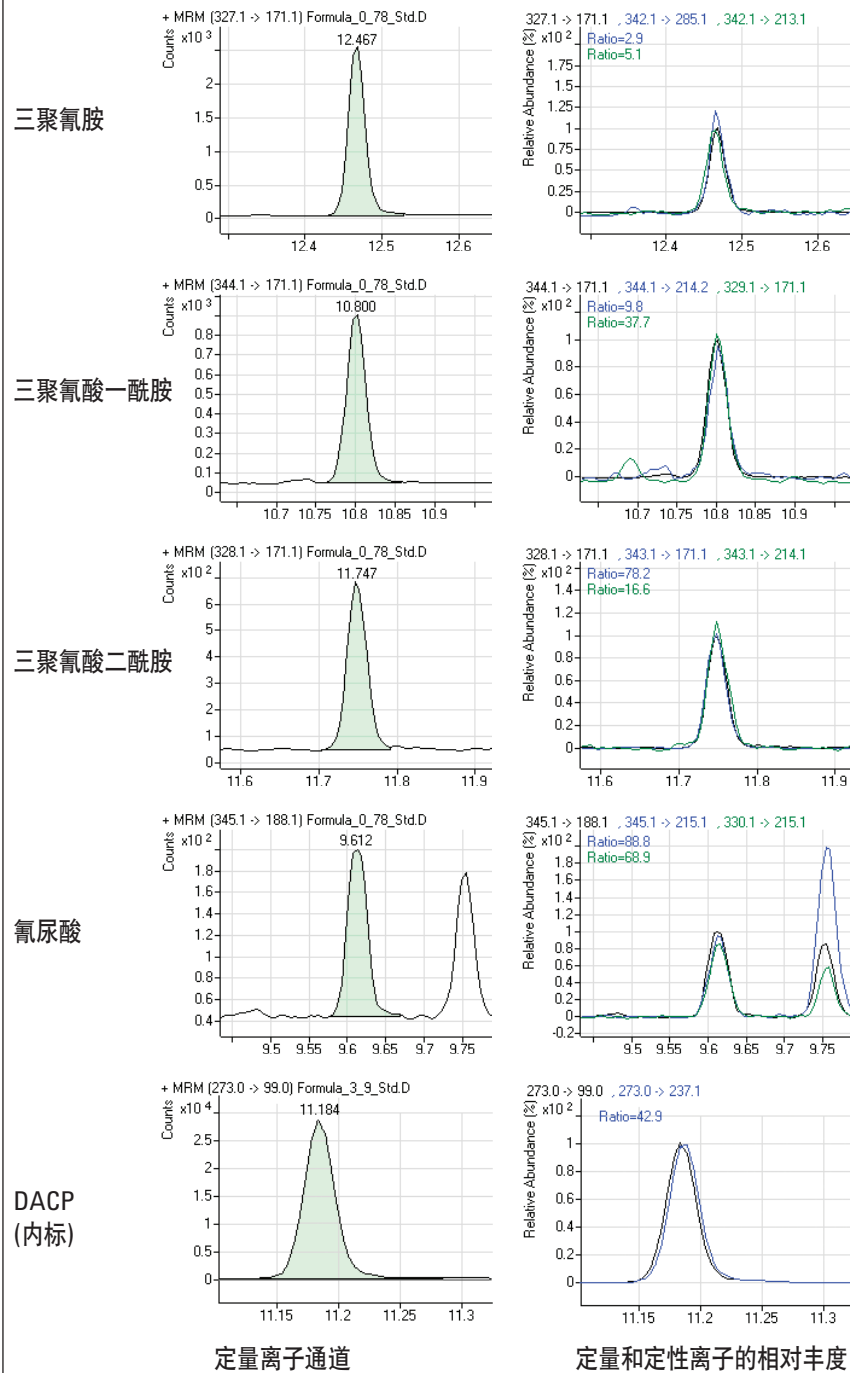


图 7. 安捷伦三重串联四极杆 GC/MS 联用系统能在一次运行中实现确认和筛选：婴儿奶粉中浓度为 0.78 ng/mL 的三聚氰胺及其类似物的定量离子和归一化定性离子

安捷伦三重串联四极杆 GC/MS 联用系统能在一次运行中实现快速筛选和确认

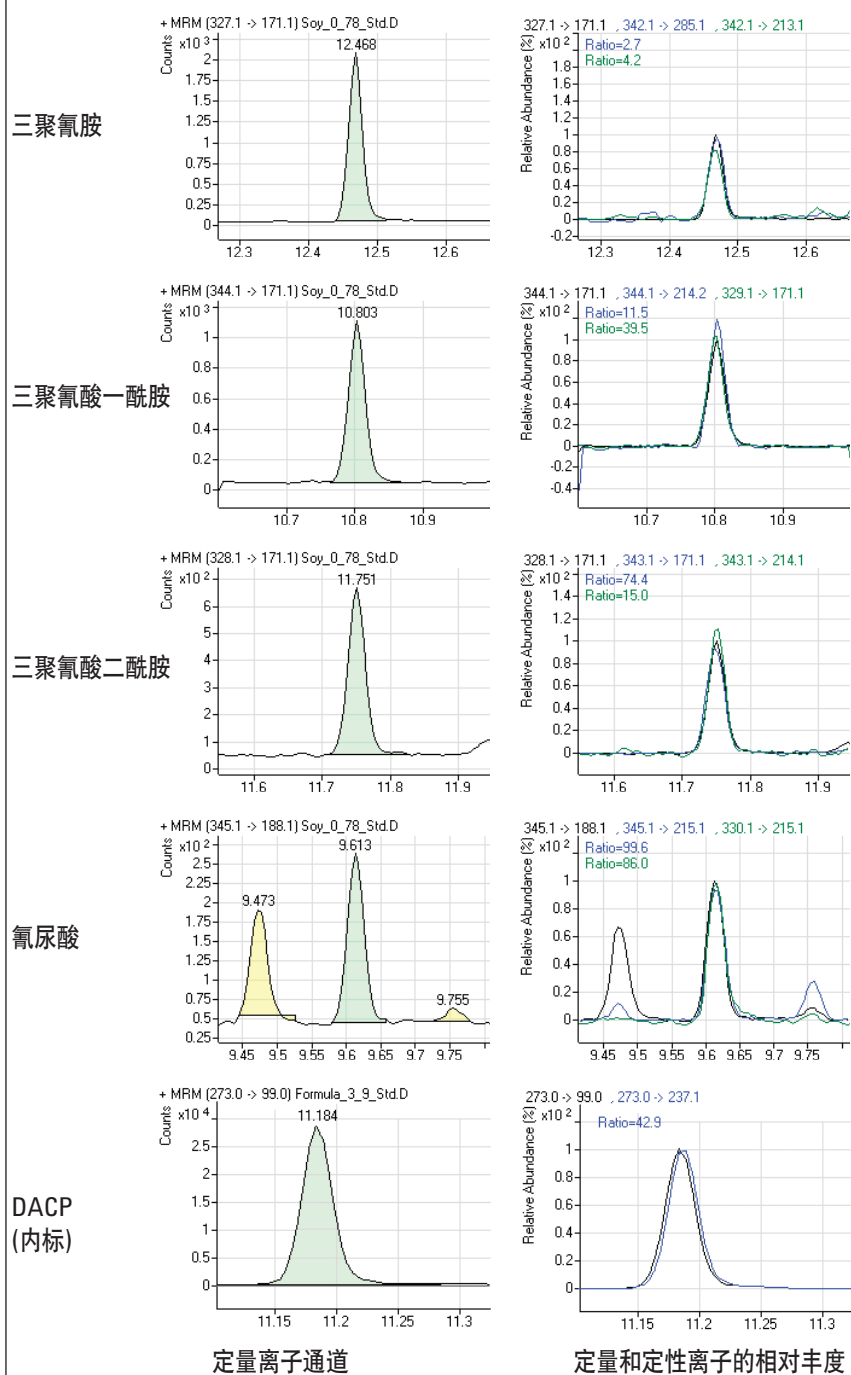
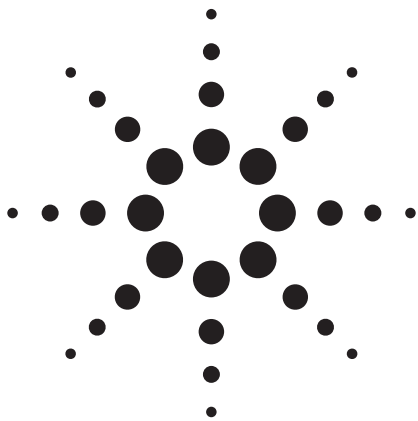


图 8. 豆粉中浓度为 0.78 ng/mL 的三聚氰胺及其类似物的定量离子和归一化的定性离子

参考文献

1. U.S. Food and Drug Administration, "GC-MS Screen for the Presence of Melamine, Ammeline, Ammelide, and Cyanuric Acid," LIB No. 4423, Volume 4, October 2008.
2. H. Prest, C. Foucault and Y. Aubut, "Capillary Flow Technology for GC/MS: Efficacy of the Simple Tee Configuration for Robust Analysis Using Rapid Backflushing for Matrix Elimination," Agilent Technologies publication 5989-9359EN.
3. H. Prest, Capillary Flow Technology for GC/MS: "A Simple Tee Configuration for Analysis at Trace Concentrations with Rapid Backflushing for Matrix Elimination," Agilent Technologies publication 5989-8664EN.



用气相色谱/质谱/质谱联用技术对海洋生物中杀虫剂等复杂样品进行分析

应用 (5989-9727CHCN)

作者

Chris Sandy
Agilent Technologies, Inc.
UK and Ireland Sales Headquarters
710 Wharfedale Road
Winnersh Triangle
Wokingham, Berkshire, RG41 5TP
UK

摘要

用气相色谱/质谱联用技术对海洋生物样品（贻贝，蚌类）中的有机氯农药残留进行检测是极具挑战性的。虽然可以用快速溶剂萃取技术，同时使用尺寸排阻色谱以及氧化铝萃取技术处

理样品，但提取样品中仍然含有大量基质。采用单四极杆气相色谱/质谱联用系统时，在选择离子检测模式下，这些基质不仅干扰定量分析，而且会造成衬管以及气相色谱柱问题。导致气相色谱保留时间漂移和信号强度衰减。同时，质谱离子源会很快被污染。

采用气相色谱/三重串联四极杆多反应监测分析模式时，因为复杂多重残留分析需要对多反应监测的分段时间进行认真设置，所以采集数据时避免保留时间漂移尤其重要。

本篇应用简要将介绍如何用安捷伦 7000A 三重串联四极杆气相色谱/质谱联用系统多反应监测模式，结合安捷伦微板流路控制技术对高沸点组分的反吹技术来对海洋生物样品进行分析。

分析挑战

图 1 是海洋生物样品的全扫描总离子流图 (TIC)，质量数范围设置为 50-550 amu。当所有分析物从柱中洗脱后，仍有大量基质存留于色谱系统中。

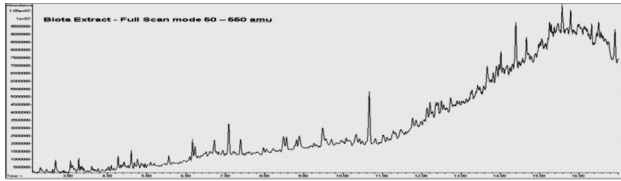


图 1. 海洋生物样品的全扫描总离子流图 (质量数范围: 50-550 amu)

如图 2 所示，在选择离子检测模式下纯溶剂在两个提取物注射前后的总离子流图对比显示了气相色谱中化学背景的积累。

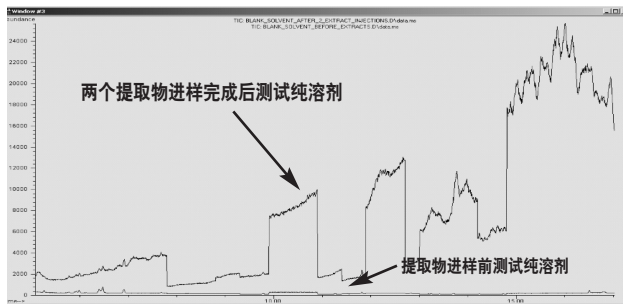


图 2. 纯溶剂在提取物注射前后的选择离子模式总离子流图显示气相色谱化学背景的积累

实验

图 3 所示安捷伦方法转换软件可以用于生成两倍于安捷伦保留时间锁定法提供的杀虫剂常规 42 分钟分析法。所用色谱柱为 15 m × 0.25 mm id × 0.25 μm HP-5MS 超高惰性柱 (1909 1 s-431UI)。

转换柱头压使微板流路控制设备上的 4.0 psig 辅助压力施于柱末端，系统在恒压模式下运行 (如图 4 所示)。不分流进样 2 μL。

GC Method Translation - RTPSTX2.MXD			
Criterion: <input type="radio"/> Translate Only <input type="radio"/> Best Efficiency <input type="radio"/> Fast Analysis <input type="radio"/> None Speed gain: 2.00000			
	Original Method	Translated Method	
Column			
Length, m	30.00	<input type="checkbox"/>	15.00
Internal Diameter, μm	250.0	<input type="checkbox"/>	250.0
Film		<input type="radio"/> Unlock	
Thickness, μm	0.250	<input type="checkbox"/>	0.250
Phase Ratio	250.0	<input type="checkbox"/>	250.0
Carrier Gas			
Enter one Setpoint	Helium	<input type="checkbox"/>	Helium
Head Pressure, psi	19.664	<input type="radio"/> 17.177	
Flow Rate, mL/min	2.1000	<input type="radio"/> 2.3704	
Outlet Velocity, cm/sec	52.86	<input type="radio"/> 73.10	
Average Velocity, cm/sec	0.945907	<input type="radio"/> 52.86	
Hold-up Time, min		<input type="radio"/> 0.472954	
Outlet Pressure (absolute), psi	0.000	<input type="checkbox"/>	18.696
Ambient Pressure (absolute), psi	14.696	<input type="checkbox"/>	14.696
Oven Temperature 3-ramp Program			
	Ramp Rate	Final Temp.	Final Time
	°C/min	°C	min
Initial	70.00	2.000	
Ramp 1	25.000	150.00	0.000
Ramp 2	3.000	200.00	0.000
Ramp 3	8.000	280.00	0.000
	Ramp Rate	Final Temp.	Final Time
	°C/min	°C	min
	50.000	150.00	1.000
	6.000	200.00	0.000
	16.000	280.00	0.000
Sample Information	None		

图 3. 安捷伦气相色谱方法转换软件

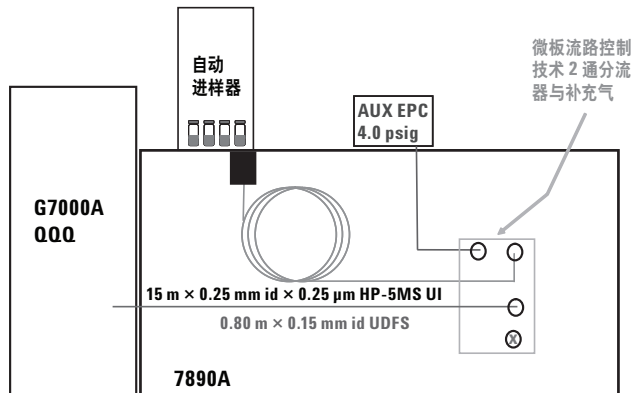


图 4. 多反应监测模式下的安捷伦 7000A 三重串联四极杆气相色谱/质谱系统

在多反应监测分析模式下运行 7000A 质谱仪。表 1 列出了每种分析物的保留时间，离子对以及碰撞电压。

表 1. 分析物的保留时间，离子对以及碰撞电压

TS	目标化合物	保留时间	母离子 m/z	定量离子 m/z	确认离子 m/z	CV
1	a-HCH	6.19	219	147	183	20
	b-HCH	6.76	219	147	183	20
	Lindane	6.89	219	147	183	20
	d-HCH	7.45	219	147	183	20
2	PCB 28	8.25	256	186	151	20
3	PCB 52	9.15	292	220	257	20
4	Aldrin	9.47	263	193	228	30
5	Isodrin	10.24	193	123	167	30
6	PCB 155 (ISTD)	11.28	360	290		20
7	PCB 101	11.51	326	256	291	20
8	Dieldrin	12.18	263	193	228	30
	Endrin	12.56	263	193	228	30
9	PCB 118	12.84	326	256		20
10	PCB 153	13.25	360	290	325	20
	PCB 138	13.72	360	290	325	20
11	PCB 180	14.75	394	324	359	20
12	Mirex (ISTD)	15.09	272	237		20

使用碰撞池时，氮气压力设置为 2.60 psi，氦气压力设置为 6.25 psi。多反应监测分析总离子流图如图 5 所示。灰白线标记每一个多反应监测分析段。

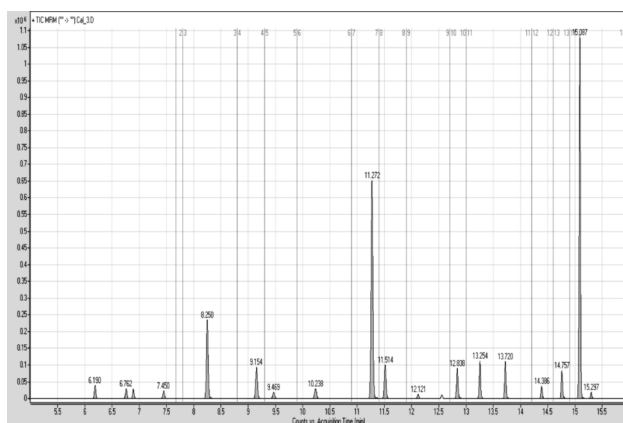


图 5. Agilent 7000A 三重串联四极杆在多反应监测分析模式下得到的总离子流图

校准

内标物校准范围是 0.8-200 ppb。低浓度标准物狄氏剂和异狄氏剂的多反应监测分析定量离子对示例如图 6 所示。

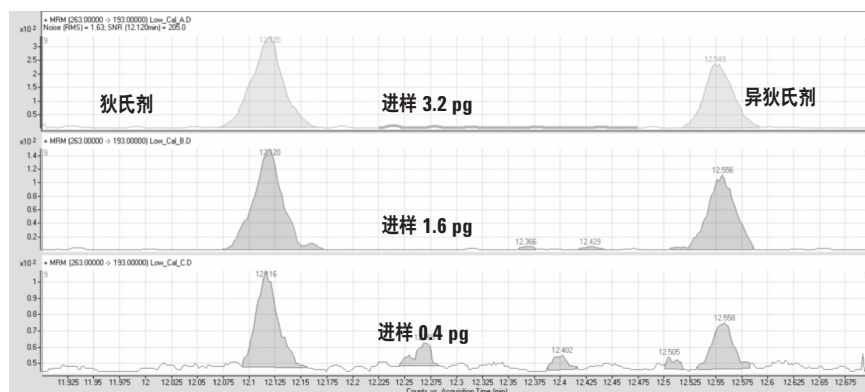


图 6. 低浓度标准物狄氏剂和异狄氏剂的多反应监测分析定量离子对示例

定量结果

表 2 列出了海洋生物提取物三次重复测定的定量结果 (ppb)。鉴定了两种有机氯杀虫剂 (狄氏剂和 β -六六六) 并对其定量。

表 2. 对海洋生物提取物进行三次重复测定得到的平均定量结果

样品	a-HCH	b-HCH	g-HCH	d-HCH	艾氏剂	异艾氏剂	狄氏剂	异狄氏剂
提取的生物样品空白	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
提取物	ND	0.69	ND	ND	ND	ND	0.56	ND
提取物	ND	0.90	ND	ND	ND	ND	0.55	ND
提取物	ND	0.82	ND	ND	ND	ND	0.47	ND
平均值 (ppb)		0.80					0.53	

结论

安捷伦 7000A 三重串联四极杆气相色谱/质谱联用系统多反应监测分析模式的高选择性和高灵敏性，结合安捷伦微板流路控制技术以及反吹模式，为海洋生物提取物中痕量有机氯杀虫剂的分析提供了一种强有力的工具。



安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS

**对最有挑战性的应用实现
最有力的定性和定量分析**

The Measure of Confidence



最大限度地提高检测的选择性， 实现目标物和未知物的准确分析

复杂的基质和痕量分析均要求分析者提供最佳的定性和定量数据。现在，一种新型分析技术的出现可以帮助您找到答案。

安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS：使您最棘手的分析获得最高的分辨率、精确的质量数、全谱高灵敏度检测和 MS/MS 级的选择性

安捷伦 7200 Q-TOF 是世界上首款专门针对气质联用系统设计的 Q-TOF（四极杆飞行时间质谱）。它完美结合了分离功能强大的 7890 系列 GC 和 7000 三重串联四极杆 GC/MS 以及 6500 LC/Q-TOF 系统中久经考验的 MS 组件，重新诠释了 GC/MS 分析技术。它具有可靠的 GC/MS 操作平台，出色的选择性、全谱高灵敏度质谱数据采集、高速采样频率、准确的质量信息，极大地简化了分子表征和结构鉴定的过程。



世界首台 Q-TOF GC/MS，集分离功能强大的安捷 7890 GC 和高选择性、高分辨率的 TOF 质谱仪为一体

久经考验的设计 与尖端科技相结合

实现出色的定性和定量分析的首选

安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 完美结合了旗舰 GC/MS 系统中最炙手可热的特性与如下先进的功能：

高分辨率和精确的质量数

低至 ppm 级的质量精度，高出单四极杆质谱 15 倍到 50 倍的分辨率，可实现针对目标物、非目标物和未知化合物高度可靠的分析。

低检出限和卓越的线性

高于四极杆质谱的全谱范围的灵敏度可以以最精确的质量数捕捉色谱柱上大多数低至 pg 级的化合物。双增益放大模式可将范围扩展至 10^5 。

无以伦比的 MS/MS 选择性

高分辨率 MS/MS 的检测选择性远远超越其他 MS/MS 分析仪。此外，具有精确质量数的子离子谱图不但可以帮助鉴定目标物和非目标物，而且还有助于解析未知化合物。

简化对精确质量的 MS 和 MS/MS 数据分析

安捷伦 MassHunter 软件提供有效的工具用于定性、定量分析和结果确认。

- 使用专为 EI 或 CI 数据优化的解卷积软件确定复杂样品中的化合物
- 将谱库检索结果与计算得到的分子离子和碎片离子分子式相结合，确定化合物结构，简化定性过程
- 使用 Mass Profiler Professional，一种质谱数据的化学计量学软件，可在几种数据文件上执行多元统计分析

精确质量数信息可以使您信心十足地进行化合物的定性和定量分析。



7890 GC 全优的性能

包括多模式进样口、高性能反吹功能和快速、低热容的色谱柱技术



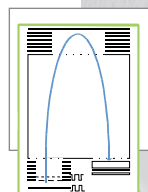
高灵敏度的提取离子源

程序升温最高达 350 °C，可长时间经受复杂基质的考验



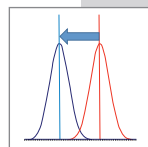
可加热的石英整体双曲面四极杆

可加热至 200 °C 而没有分辨率或灵敏度的损失，消除高沸点色谱峰的污染



稳定、高性能的 TOF 技术

安捷伦正交 TOF 技术确保成千上万的 LC/TOF 和 LC/Q-TOF 具有高度一致的性能



内标质量校正 (IRM)

必要的时候，可以将 IRM 化合物导入系统中进行校正，确保质量精度最大化



可拆卸的离子源

通过计算机控制传输线和真空内锁装置，确保 30 min 内无需排空即可更换离子源而不会引起任何故障

更多有关安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的性能，
请访问 www.agilent.com/chem/GCMS_QTOF:cn

安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 是成熟技术与全新、独特功能的完美结合

二级离子镜改善了二阶时间聚焦，从而提高了质量分辨率

4 GHz ADC 电路设计提供更高的采集速率 (32 Gbit/s)，因此提高了低浓度样品检测的分辨率、质量精确度和灵敏度

专利设计的 INVAR 飞行管，密封在真空隔绝外壳中，消除了由于温度改变导致的质量漂移，保证了全天候的质量准确度。同时加长的飞行管提高了质量分辨率

双增益放大器将动态范围扩大到 10^5

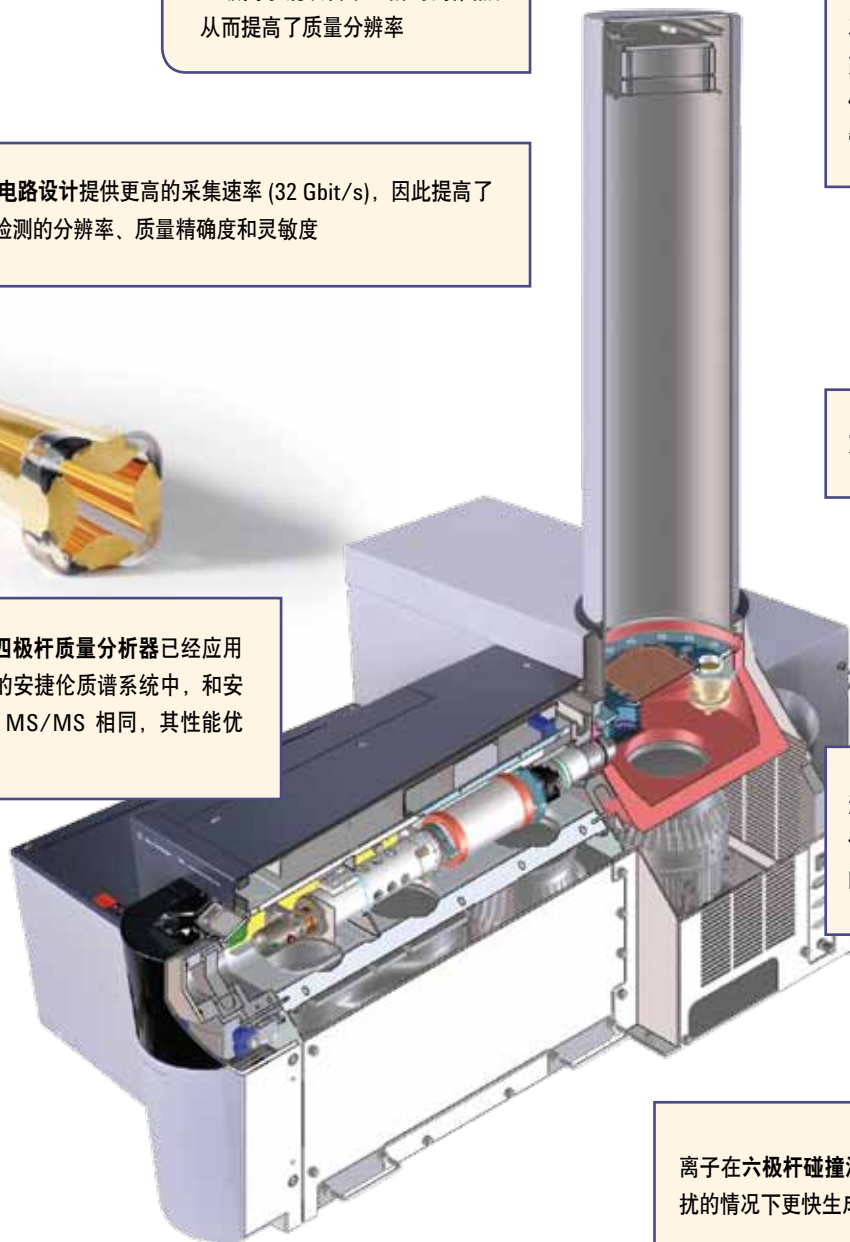


可加热的石英整体四极杆质量分析器已经应用到超过 20,000 台的安捷伦质谱系统中，和安捷伦 7000 四极杆 MS/MS 相同，其性能优势众所周知

混合通道板光电倍增管离子检测器提供单离子级别的检测灵敏度、卓越的时间分辨率和更宽的线性范围

离子在六极杆碰撞池中被加速，可以在没干扰的情况下更快生成高质量的 MS/MS 谱图

三个分子涡轮泵，包括两个单级泵和一个用于离子源和四极杆分析器的差分泵，为分析器各区域提供最优的真空条件

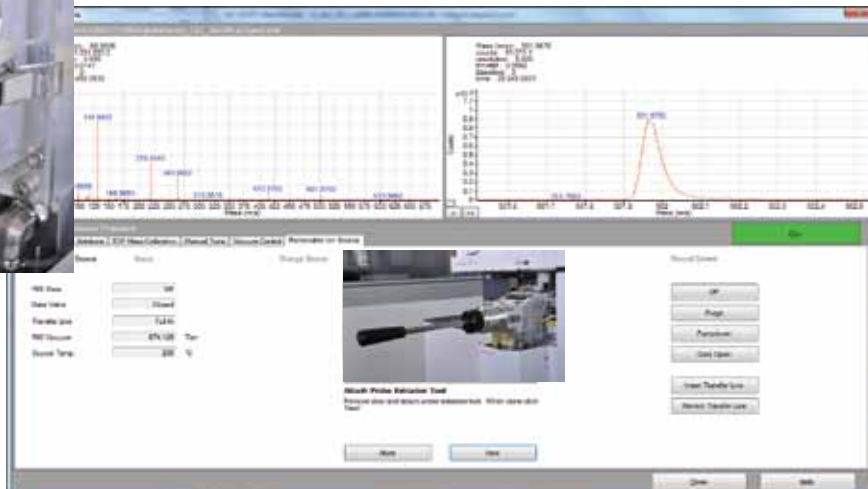


卓越的线性和质量精度可以分析目标物、非目标物以及未知化合物



新型可拆卸离子源 (RIS), 便于快速更换整个离子源组件, 包括推斥极、离子体、拉出极和双灯丝, 并且 30 min 内可完成, 无需对质量分析仪放真空

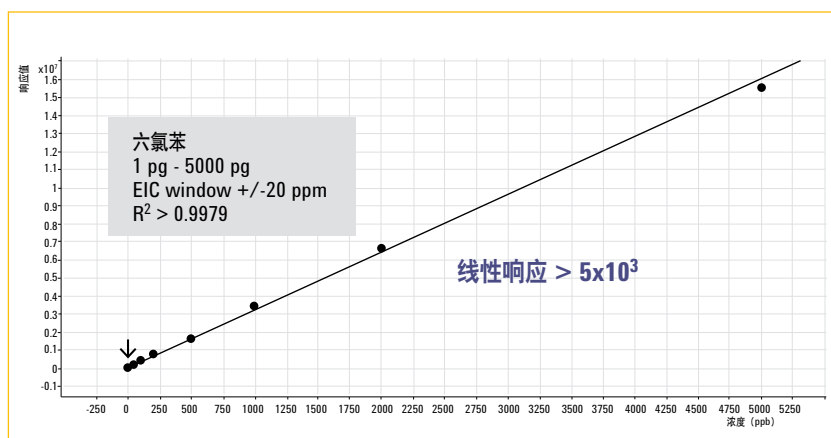
界面友好的视频和软件引导用户逐步进行离子源的拆卸和安装, 确保整个过程安全无误



色谱柱上含量 pg	质量误差 ppm	
	2-甲酰噻吩	2-乙酰基噻唑
1	-3.57	-0.79
2	-4.46	-0.79
5	-2.68	-0.79
10	-2.68	0.79
20	-2.68	0.00
50	-0.89	1.57
100	0.00	1.57
200	-1.79	1.57
500	2.68	1.57
1000	1.79	-1.57
平均值	-1.43	0.31

新型内标质量 (IRM) 校正是一种专用系统, 用校准化合物在每次扫描中对质量轴进行校正。IRM 可确保大多数复杂谱图条件下低至 ppm 级的质量准确度

模拟数字转换 (ADC) 检测器: ADC 电路 4 GHz 的采集速率可在高分辨率模式下获得出色的线性。为获得更宽的线性范围, 双增益放大器可通过低增益通道和高增益通道同步处理检测器信号, 使动态范围高达 10^5



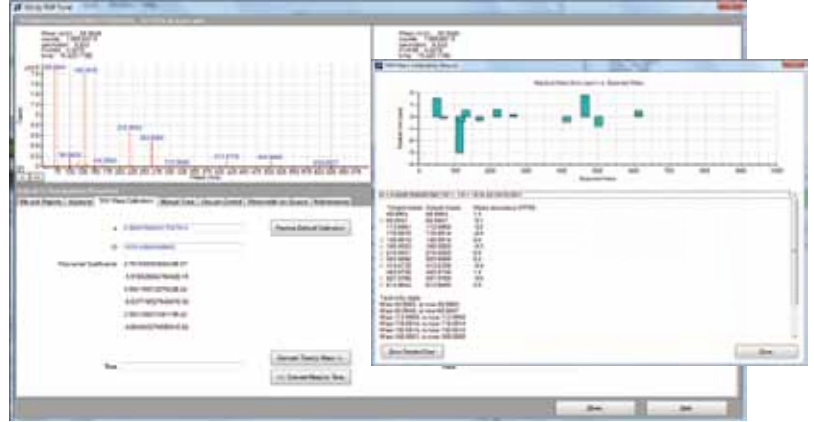
更多有关安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的性能, 请访问 www.agilent.com/chem/GCMS_QTOF:cn

结果证明 GC/Q-TOF 技术使出色的定性和定量分析真实、可行

依靠安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 低至 ppm 级的质量精确度和高分辨率，用户可以降低分析的不确定性，将假阳性减至最低，确认数据库检索结果，得到未知化合物的分子式。

快速、无障碍设置

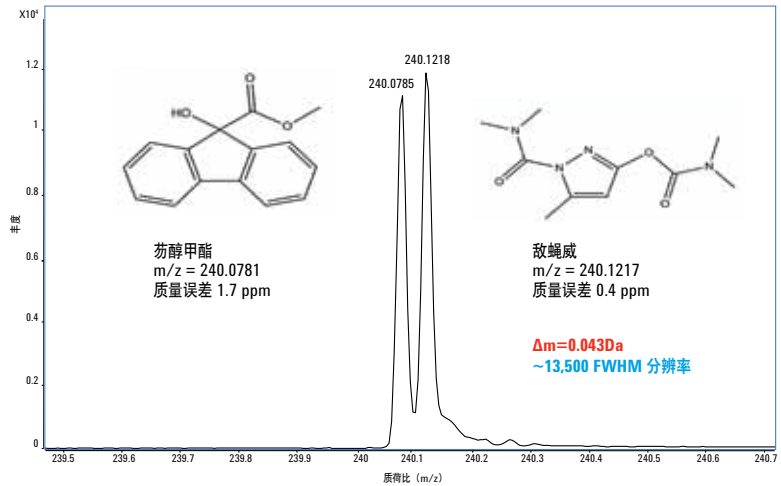
自动化采集软件指导用户逐步进行调谐和质量校准操作，获得精确的高分辨率和准确的质量数。



极高的分辨率是定性结果高度可信的重要保证

系统高达 13500 (FWHM) 的分辨率可轻松将标称质量均为 240 Da 的两个化合物分离，二者的精确质量数只相差 0.0436 Da。

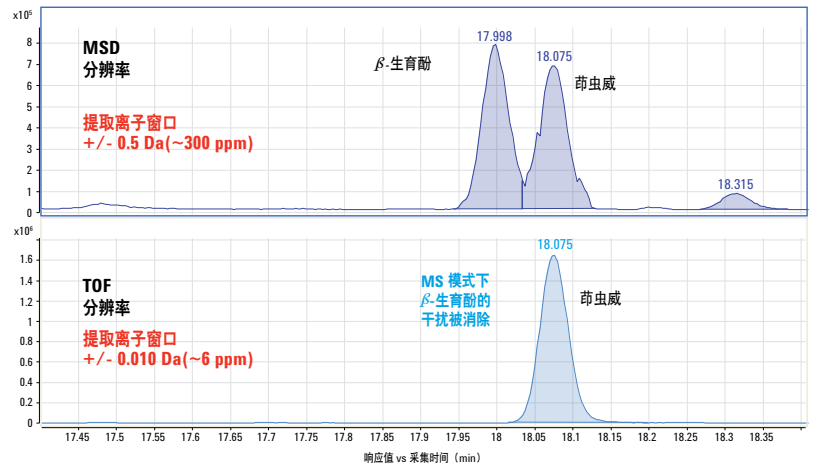
极高的分辨率对准确识别复杂基质中的化合物是必不可少的。



精确的质量数可有效消除基体干扰

使用精确至 0.010 Da 的提取离子窗口，目标物茚虫威的碎片离子 (150.01195 Da) 可轻松从基体干扰物 β -生育酚的离子 (150.06839 Da) 中分离出来，这无疑有利于准确可靠的定量分析。

当分析对选择性要求更高时，可采用精确质量的 MS/MS 技术将目标分析物和基体干扰物进一步分离。

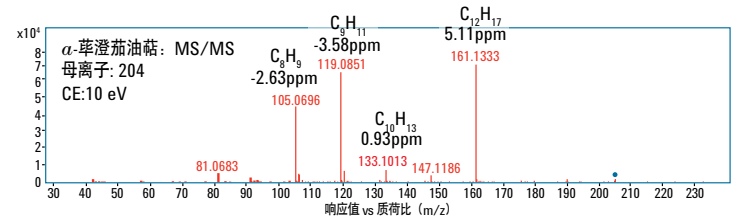
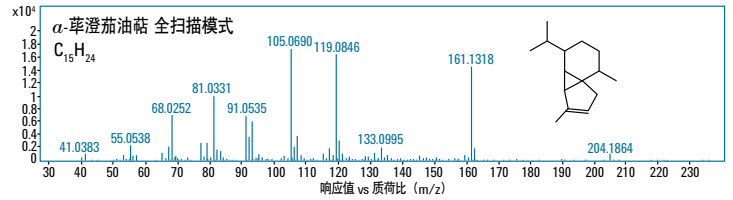


明确的结构鉴定和目标物确认

目标物和未知物的识别可通过多种技术确认：

- 进行 EI 谱库检索
- 在 PCI 模式下测定分子离子峰
- 对多个母离子进行 MS/MS 裂解以记录裂解途径——安捷伦独创
- 通过精确质量数据计算所有离子的分子式

对于非常棘手的复杂分离，如右图中的 α -萜澄茄油萜样品，MS/MS 的选择性同样可生成简化的质谱图以方便鉴定结构。



解卷积和谱库检索结果列表

Compound RT	Library RT	Compound Name	Library Name	Library CAS#	Library Formula
12.8797	50	SHY			
12.8888	50	Subs			
12.0018	50	Subs			
12.2211	50	alpha			
12.4786	50	Hexa			
12.7426	50	Hexa			
12.8008	50	Dinitro			
14.1361	50	2-Pyrenec acid, 2-methyl-, acid			
14.3774	50	alpha-Limonene			
14.5303	50	alpha-Limonene			
16.3940	50	2,3-Dimethyl-4,5,10-trimethylundecane			
16.1742	50	3-Methylundecane, decane			
16.3021	50	2-Pyrenec acid, 2-methyl-, acid			
16.6236	50	Dinitro			
16.9185	50	3,5-Diethyl-4-ethylundecane			
16.9126	50	3-Nonyne			
16.7976	50	Cyclohexanecarboxylic acid, 2-methyl-, acid			
17.3253	50	1,5-Hexadiene, 3,5-diene			
17.3993	50	Hexane, Diene, 5-cis-2-			
16.9082	50	Hexene			
16.8911	50	2,2-Dimethylpropane, 2-dimethyl-			
16.4124	50	Subs			
26.6942	50	1,3,5-Trisubstituted benzene			
24.4752	50	3-Amino-2,4-dimethylpentane			
24.8776	50	gamma-DEC			
26.1146	50	Pyrenec acid, 2-methyl-, amide			
26.3401	50	2,2-Dimethylpropane, 2-dimethyl-			
26.7613	50	2,2-Dimethylpropane, 2-dimethyl-			
26.1296	50	Hexane, 2-methyl-			
26.3908	50	4-Fluorobenzene, 1-hydroxy-			
26.4005	50	1,2-Bis(2-chlorophenyl)-1,2-ethanediol			
26.6422	50	Hexa-1,3-diene			
26.6768	50	Hexene, 3,5-dimethyl-			
27.0132	50	Subs			
27.2628	50	Carboxenation			
27.3991	50	Diethyl acid, 2-methyl-			

总离子流图 (TIC) 和匹配组分色谱图

α -六六六的解卷积质谱图

α -六六六的总离子流图 (TIC) 和提取离子谱图

Chemical Structure of α -BHC (lindane):
C1=CC=C(Cl)C(Cl)=C1C2=CC=CC(Cl)=C2

高速谱图采集是 TOF MS 的另一个基本优势。高达 50 Hz 的采集速率可以使您通过 MassHunter's Unknowns Analysis 软件的色谱图解卷积功能高效地解析大量组分

更多有关安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的性能，请访问 www.agilent.com/chem/GCMS_QTOF:cn

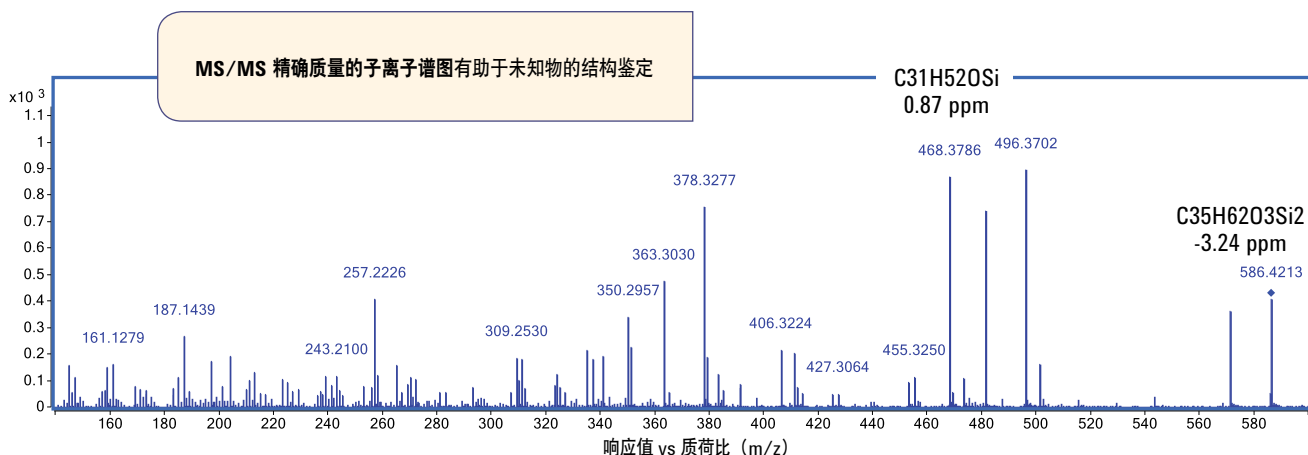
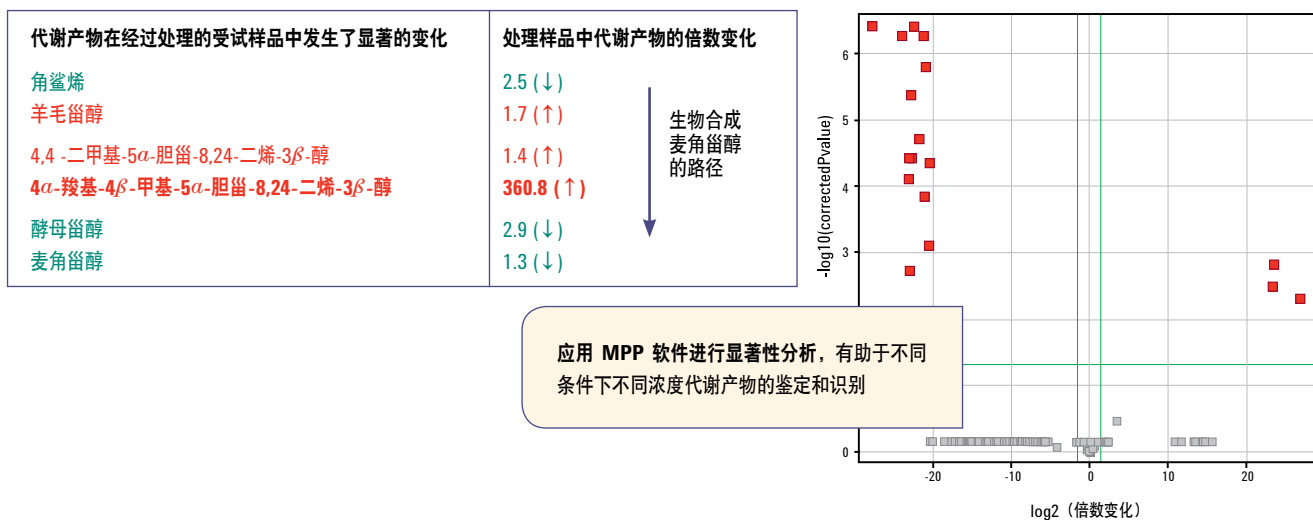
分析和推测细胞功能的变化

代谢组学是研究不同条件下代谢变化的有力工具。复杂的代谢研究充分结合 GC/Q-TOF 全扫描技术的高灵敏度和高质量精度以及 MS/MS 的高性能，用于未知代谢物的结构鉴定。7200 GC/Q-TOF 扩展的动态范围使其可以对一个细胞中存在的一系列代谢物同时进行准确的鉴定分析。

对于一个简单实验，安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 可以提供准确的质量信息、全扫描模式下出色的灵敏度和动态范围等必需的

基本要素，用于识别和定量代谢通路中研究的所有中间产物，从而准确无误地揭示出受试样品在生化通路中的反应步骤。

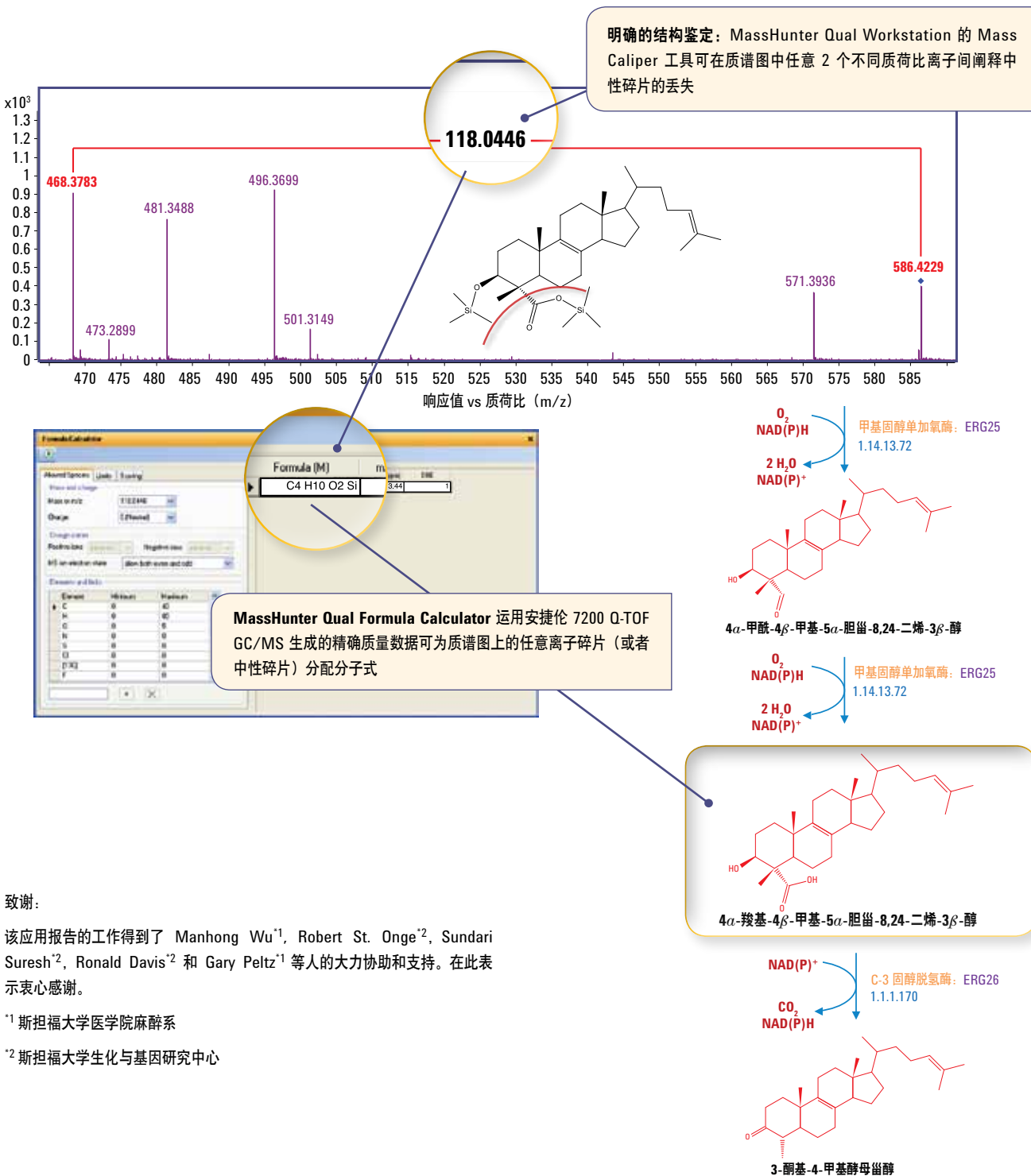
Mass Profiler Professional (MPP) 软件用于统计数据的评价，分析内容包括数据筛查，基线校正和显著性检验。该软件的可视化操作工具同样是数据分析不可缺少的因素。



基于精确质量的子离子谱图对代谢产物的可能结构进行确认

代谢组学研究中经常出现大量的非目标物和未知代谢产物，它们对数据的生化解析会产生潜在的重要影响，因此，这些重要代谢产物的结构必须十分明确。

安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 和 MassHunter Workstation 软件结合使用是此类研究的理想之选。



致谢:

该应用报告的工作得到了 Manhong Wu¹, Robert St. Onge², Sundari Suresh², Ronald Davis² 和 Gary Peltz¹ 等人的大力协助和支持。在此表示衷心感谢。

¹ 斯坦福大学医学院麻醉系

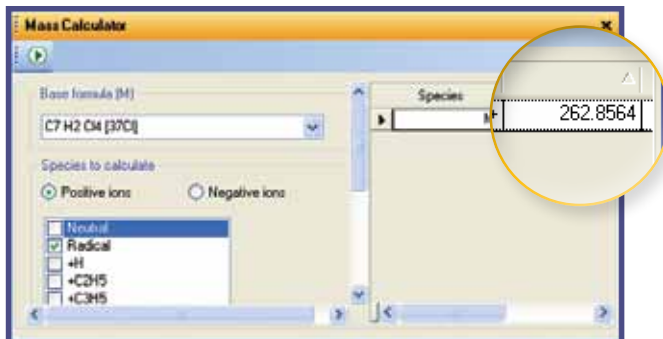
² 斯坦福大学生化与基因研究中心

更多有关安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的性能, 请访问 www.agilent.com/chem/GCMS_QTOF:cn

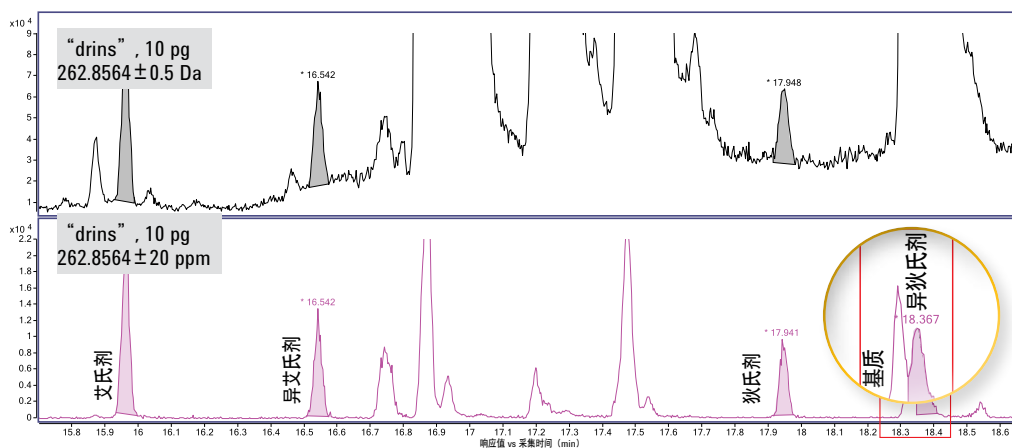
在复杂基质中实现可靠的污染物筛查和鉴定

全面的食品安全筛查既包括对常规污染物的定量分析，也包括对非目标物和未知物的定性分析。

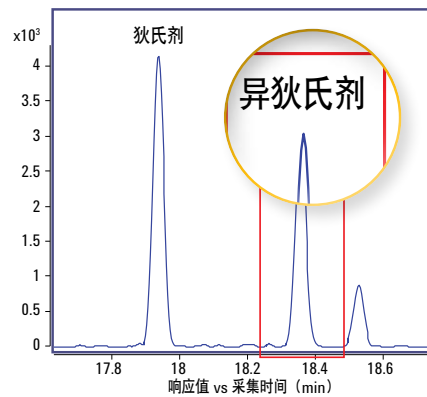
分析的成功往往取决于全扫描模式下的高灵敏度，以及用于目标物确认和未知物分析中的精确质量数信息。



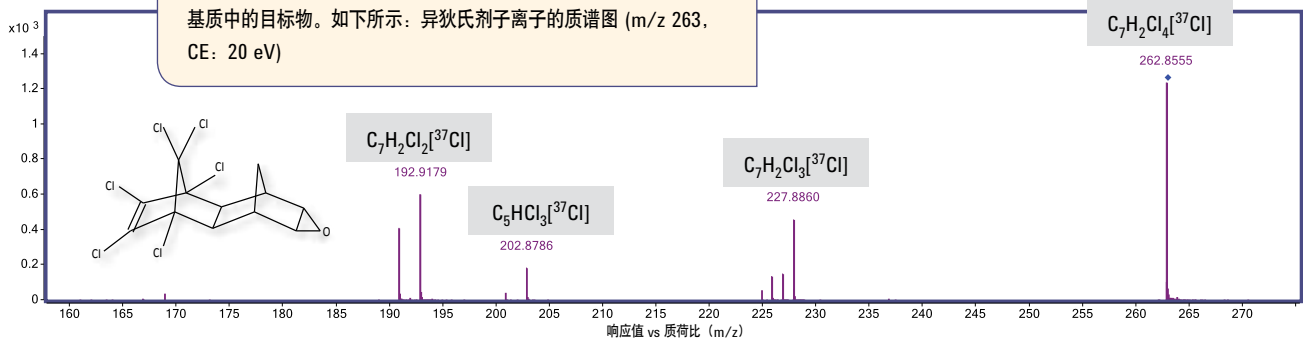
MassHunter Qual Mass Calculator 可用于在 EI 和 CI 两种模式下计算目标物的理论质量数。理论质量数可进一步用于确认定性结果和定量分析



MS/MS 模式下的极高选择性: 当高分辨率/高精度质量的单级 MS 不能满足分析的时候，安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 可以轻松解决目标物的共流出基质干扰问题



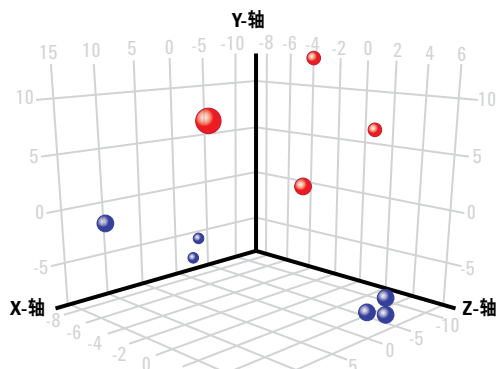
安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的 MS/MS 模式还可以用于确认复杂基质中的目标物。如下所示：异狄氏剂离子的质谱图 (m/z 263, CE: 20 eV)



特级初榨橄榄油的评估

使用 Mass Profiler Professional (MPP) 软件以 GC/Q-TOF 数据为基础构建一个模型，用于预测一个橄榄油样品是否能通过特级初榨橄榄油感官测试。模型使用 5 种特定化合物预测感官测试的结果。

除了 EI 质谱数据外，正离子 CI 精确质量数质谱对于模型中化合物分子离子的确认也是十分必要的。

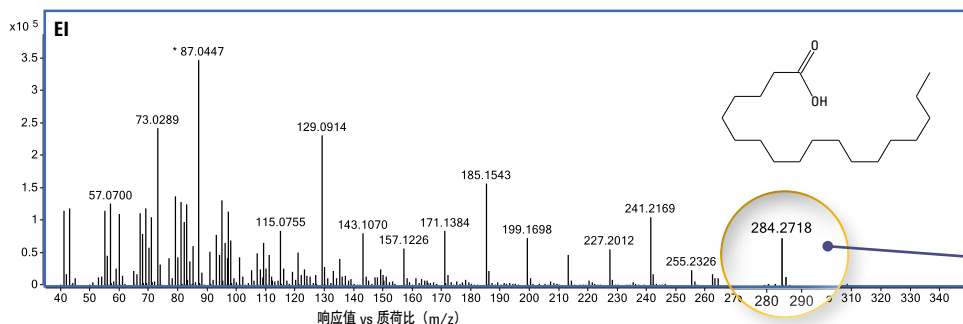
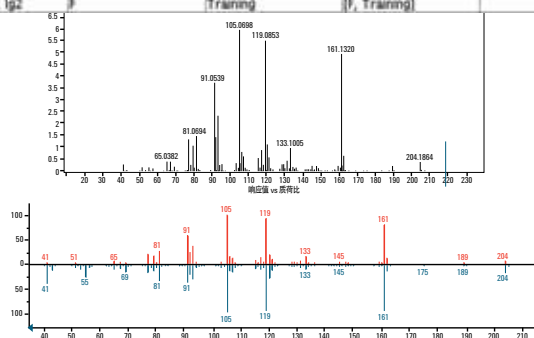


MPP 软件中的主成分分析 (PCA)，显示了数据簇的分布状态。蓝色表示样品顺利通过感官测试，而红色表示未通过

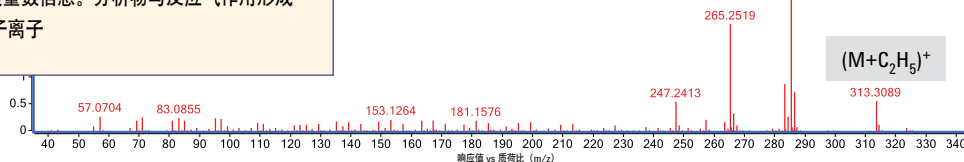
MPP 预测模型正确预测了所有样品的通过与否。未用于构建预测模型的样品在“training”变量一栏中标示为“None”

Identifier	Grade	Training	Predicted(Class Pre...	Confidence
PAC1-EI-1. Ig2	F	None	[F, Training]	1.000
ESC2-EI-1. Ig2	F	Training	[P, Training]	1.000
ESC1-EI-1. Ig2	P	Training	[P, Training]	1.000
SAC1-EI-1. Ig2	F	None	[F, Training]	1.000
RFC2-EI-1. Ig2	P	None	[P, Training]	1.000
RSAC2-EI-1. Ig2	P	None	[P, Training]	1.000
CSC1-EI-1. Ig2	F	Training	[F, Training]	1.000
RSAC1-EI-1. Ig2	P	Training	[P, Training]	1.000
EFCL1-EI-1. Ig2	P	None	[P, Training]	1.000
FSW2-EI-1. Ig2	F	Training	[F, Training]	1.000

安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 生成的质谱可以在商品化的低分辨质谱库中进行检索



正离子 CI 质谱数据为分子离子提供了额外精确质量数信息。分析物与反应气作用形成的加合离子可轻易被检测到，从而进一步确定分子离子



参考文献:

使用安捷伦 GC/Q-TOF 分析咖啡中的挥发性硫化物: 出版号: 5990-9076CHCN

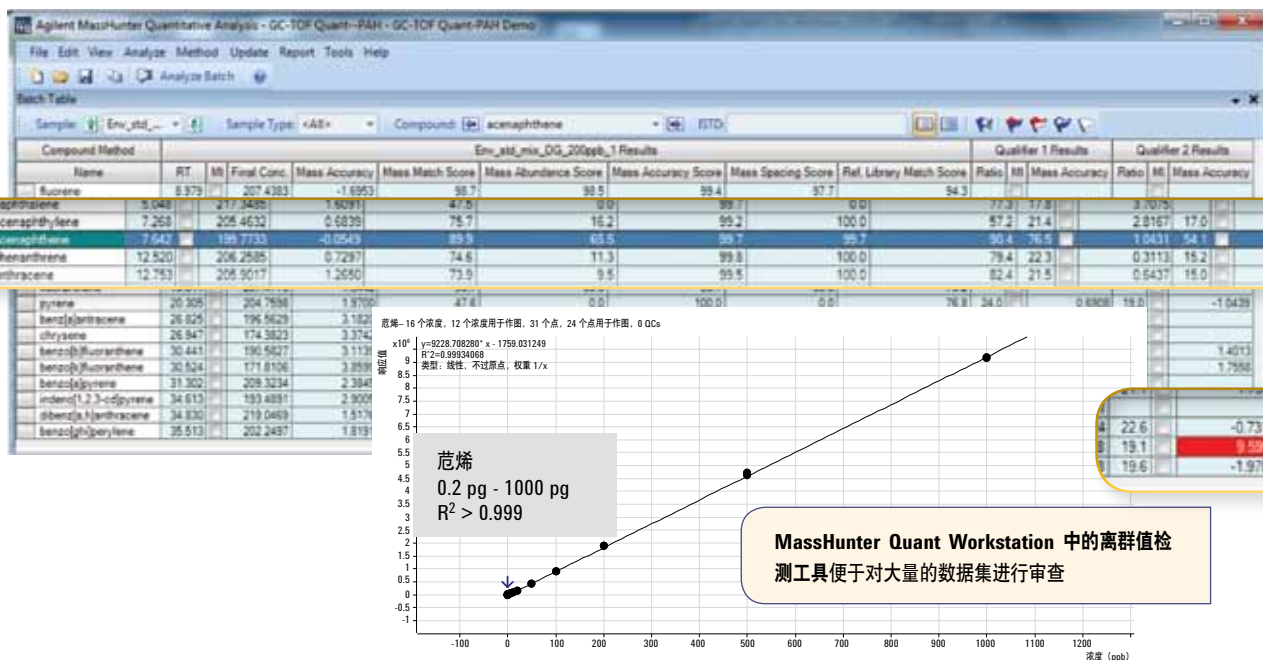
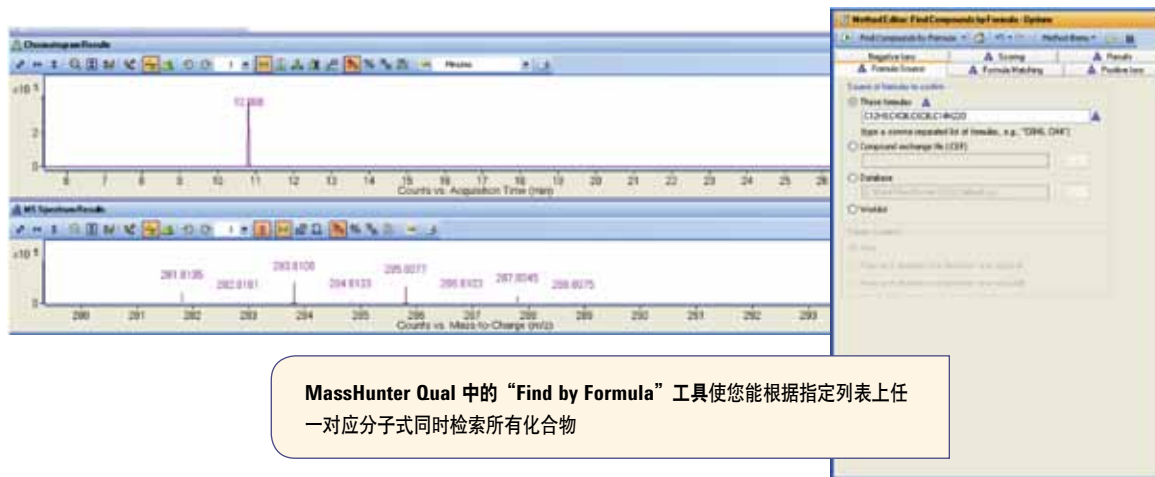
Olive Oil Characterization using Agilent GC/Q-TOF MS and Mass Profiler Professional Software: Pub No. 5991-0106EN

更多有关安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的性能, 请访问 www.agilent.com/chem/GCMS_QTOF:cn

对目标物和未知物实现可靠的筛查和鉴定

环境分析中最重要的挑战之一是对复杂基质中存在的许多种痕量化合物进行定性和定量分析。对于此类型应用，以下要素是必不可缺的：

- 全谱范围内高灵敏的精确质量数采集
- 宽的动态范围
- 易于掌握的自动化定性分析
- 目标物的批量处理功能



参考文献：

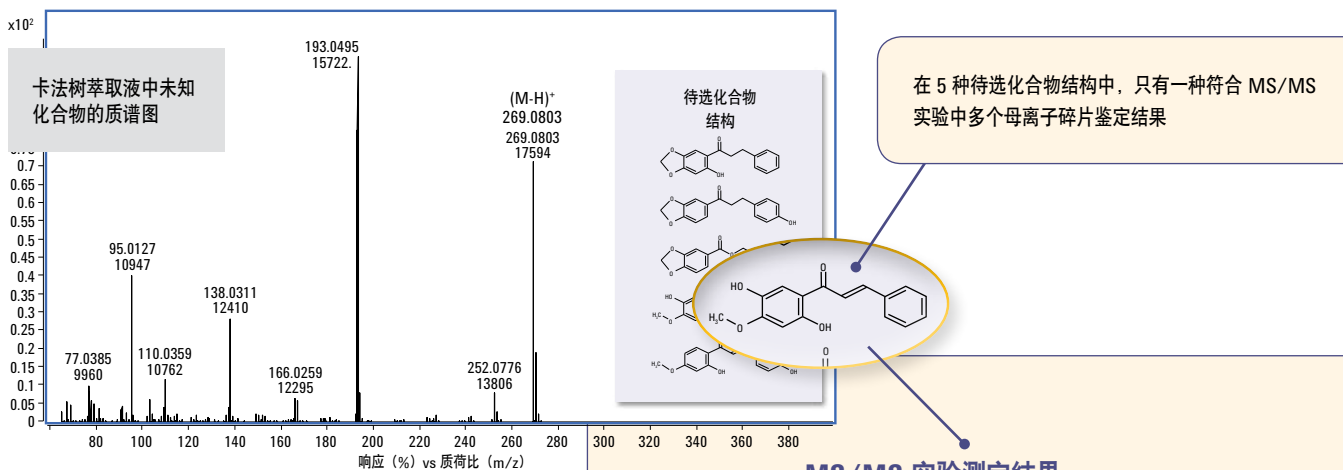
使用安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 分析原油中的生物标志物。

出版号：5990-9477CHCN

将精确质量数和子离子谱图相结合，明确未知化合物的结构

中草药提取物中含有大量的化合物，需要分别确认。然而，商品化 EI 质谱库并非总能提供所研究组分的质谱信息。在这种情况下，安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 生成的精确质量数子离子质谱对于建立碎片离子之间的联系，确定结构相关性具有重要价值。

卡法树萃取液中未知物的鉴定



可靠的峰鉴别性能和组分数据组合能力使安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 成为以下其它应用的理想之选。

食品检测和香精香料

- 天然产物

能源/化学

- 质量控制
- 石化产品中的痕量目标物分析

法医/毒理学

- 兴奋剂检测
- 尸检筛查、检验和确认

MS/MS 实验测定结果

	m/z (实验值)	分子式	误差 (ppm)	匹配程度
(M-H) ⁺	269.0803	C ₁₆ H ₁₃ O ₄	-1.99	80.7
(M-C ₆ H ₅) ⁺	193.0494	C ₁₀ H ₉ O ₄	-0.18	96.7
(M-CH=CH-C ₆ H ₅) ⁺	167.0334	C ₈ H ₇ O ₄	-2.9	N/A
(M-CH ₂ =CH-C ₆ H ₅) ⁺	166.0259	C ₈ H ₆ O ₄	-0.96	N/A
-CO	138.0311	C ₇ H ₆ O ₃	-0.33	98.1
-CO	110.0359	C ₆ H ₆ O ₂	-3.01	N/A
-CH ₃	95.0127	C ₅ H ₃ O ₂	-0.59	99.5

子离子的精确质量数信息有助于避免在任意两个相同标称质量的中性碎片中产生混淆

更多有关安捷伦 7200 Q-TOF GC/MS 的性能，请访问 www.agilent.com/chem/GCMS_QTOF:cn

可靠、一致的分析源自业内最好的 GC 和 GC/MS 系统



Agilent 7890B 气相色谱仪

- **可靠性能:** 安捷伦第五代电子气路控制 (EPC) 和数字电路以及改进的检测器性能, 使 Agilent 7890B 气相色谱的可靠性及分析性能达到了前所未有的高度
- **更高的样品分析通量:** 快速柱箱降温、新的反吹功能和先进的自动化性能使分析时间更短, 每个样品的分析成本最低。所有这些都容易地整合到您现有的方法中
- **扩展的色谱功能:** 灵活的 EPC 设计可进行复杂的分析, 可选择第三台检测器 (TCD 或 ECD) 实现一机多用



安捷伦 5977A 系列 GC/MSD

- **更高的灵敏度:** 我们新推出的 Extractor 离子源和调谐方案可提高 MSD 灵敏度, 让您以满怀信心地检测痕量化合物并在常规分析中获得更低的检测限
- **最高的生产率:** 全新集成的硬件和软件功能可简化工作流程, 帮助您用更少的资源完成更多的工作
- **最好的软件选择:** 可以选择使生产率最高的工作流程。继续使用通用可靠的 ChemStation, 或者选择成熟的 MassHunter 软件



安捷伦 240 离子阱 GC/MS

- 最广泛的离子化和扫描技术 – EI, CI, MS/MS, MSⁿ
- 最高的 EI 和 CI 全扫描灵敏度
- 稳健的操作和超长的有效运行时间



安捷伦 7000 系列三重串联四极杆 GC/MS

- 唯一一款装备可加热石英四极杆分析器的三重串联四极杆 GC/MS, 该四极杆分析器为专利技术, 专为气相色谱分析而设计
- 常规检测可达 fg 级的灵敏度和优越的选择性
- 每秒多达 500 MRM 转换



安捷伦 GC 和 GC/MS

- 随时可用的成套工作流程解决方案适用于 60 多种主要应用
- 出厂前经预装并通过特定应用方法及相应混标测试

终身确保仪器的最佳性能——最大限度地提高您实验室的分析通量

作为世界色谱行业的引领者，安捷伦始终定位于带给用户最具创新性的样品前处理产品、GC 色谱柱和消耗品，帮助客户满足最苛刻的分析挑战。

从最少的重复样本中获得准确、重现的结果

只有安捷伦提供完整的样品制备产品线以满足您的仪器分析所需。

- 安捷伦 **Bond Elut** 聚合物 **SPE** 产品可提供最洁净的萃取操作，选择性地将干扰物从复杂基质中清除。由超过 40 种固定相组成 30 多种产品形式，种类之多居当今市场之首
- 安捷伦出品的行业领先的 **QuEChERS** 前处理包是一种经济有效的工具，使样品制备更加快速、简单、可靠

更多信息，请访问 www.agilent.com/chem/sampleprep:cn



信心十足地进行痕量分析

安捷伦超高惰性气相色谱解决方案的各组件共同为分析创造出惰性的样品流路，使您可以获得 ppb 或者 ppt 级的检出限，以满足当今分析所需。

- 安捷伦 **J&W** 超高惰性气相色谱柱经过行业最严格的混合标样测试，确保一致的柱惰性和出色的低柱流失
- 无论带或不带玻璃毛，安捷伦的超高惰性衬管都提供了稳健、可重复并且可靠惰性流路

更多有关确保 GC 惰性流路的信息，请访问 www.agilent.com/chem/ultrainert:cn



在您实验室的一切努力背后，都有安捷伦为您提供无与伦比的专业知识、服务和信息

安捷伦的承诺

依赖 10 万多个成功的认证案例和几十年的认证测试实践经验，您有理由相信可以依靠安捷伦的系统认证和仪器校准证明顺利通过法规认证。

实时技术支持和预警

每台安捷伦仪器内装的“智能系统”对仪器可能出现的故障提前预警，使工作效率和分析通量达到最大化。

安捷伦 OpenLAB

随着食品、药品、土壤和水样分析生成的数据日益复杂和庞大，您迫切需要将大量原始数据转化成可操作的信息。安捷伦 OpenLAB ELN 和 OpenLAB ECM 帮助收集、分析并共享您的结果，在促进合作的同时保护并归档您的知识财产。

安捷伦的价值承诺

我们承诺自购买之日起至少 10 年的仪器使用保证，或者我们可以折价为您提供升级产品。

安捷伦的服务保障

在安捷伦服务协议范围内，只要您有要求，我们承诺为您的仪器提供维修或者免费更换服务。



使用安捷伦 GC/Q-TOF 分析咖啡中的挥发性硫化物

食品检测



安捷伦 7200 GC/Q-TOF 系统的分辨率、灵敏度和质量精度为咖啡中痕量硫化物的检测提供了简单、快速、可靠的分析解决方案。

咖啡中释放出来的挥发性硫化物对咖啡的香气和味道起着非常重要的作用。由于许多香味化合物都是以痕量水平存在,对怡人的咖啡香气进行完全表征是一项比较困难的事情。复杂食物基质中痕量水平(低 ng/mL 级)硫化物的定性和定量通常需要耗时的样品制备过程和高分离度的复杂仪器,如 2D GC/MS 联用仪。使用高分辨率、高灵敏度和快速分析的安捷伦 GC/Q-TOF 系统,可以通过最少量的样品制备和 1D GC 标准方法得到高质量、一致性的结果。

对于 GC/Q-TOF 方法,只需对样品进行简单的液液萃取,即可进行咖啡中挥发性硫化物的分析。具有低质量误差的高分辨率的质谱图有助于在严重基质干扰下对目标化合物进行识别和分析。7200 GC/Q-TOF 具有低 pg 级的方法检出限,质量精度误差小于 5ppm。基质中检测的线性范围高达 3 个数量级,线性相关系数大于 0.995。对 ng/mL 级的 2-噻吩甲醛和 2-乙酰基噻唑成功运用了标准加入法进行测定,这个浓度是咖啡萃取物中的天然浓度水平。

总之,安捷伦 7200 GC/Q-TOF 可对复杂食物基质中的化合物进行痕量水平分析,无需复杂繁琐的样品制备和分离方法。

方法由来自 Gerstel K.K. 的 Nobuo Ochiai 和 Kikuo Sasamoto 以及安捷伦科技有限公司的 Ryo Ogasawara 和 Sofia Aronova 建立。

主要优势:

- 安捷伦 7200 GC/Q-TOF 为复杂食物基质中的硫化物常规分析提供了快速、简单的解决方案
- 系统的高灵敏度可使咖啡中挥发性硫化物的定性和定量水平低至 1 pg 柱上进样量
- 安捷伦 7200 系列 GC/Q-TOF 卓越的分辨率和质量精度为复杂食物基质中的目标组分定量分析提供足够高的选择性
- 覆盖 3 个数量级浓度范围的线性确保目标物在宽浓度范围内满足定量要求

使用安捷伦 GC/Q-TOF 分析咖啡萃取液中的挥发性硫化物

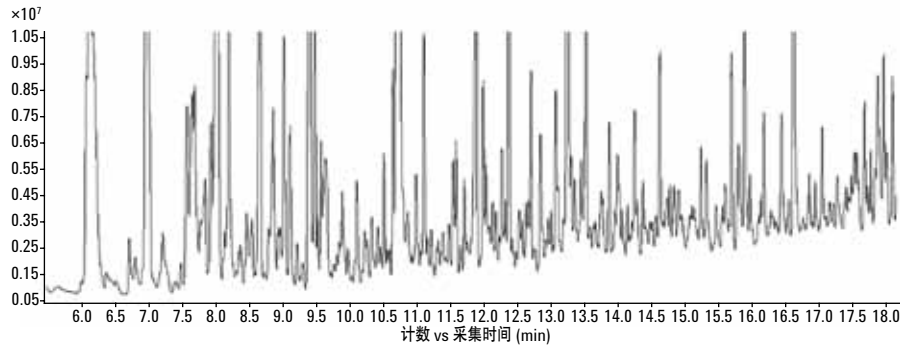


图 1. 咖啡萃取液的 TIC 谱图 (未添加硫化物标准品), 充分证明了基质的复杂性

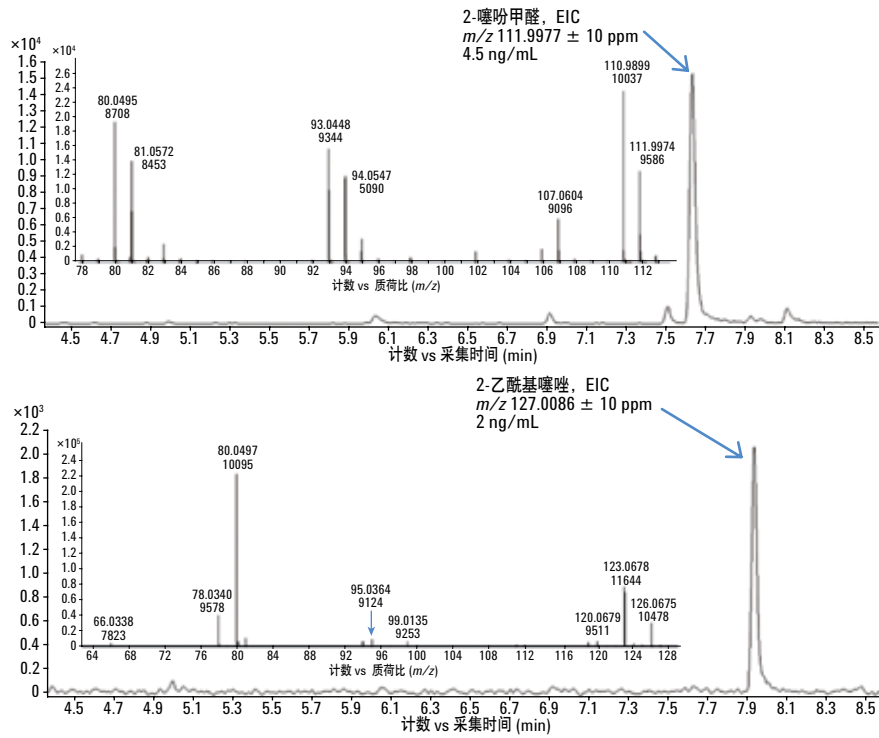


图 2. 咖啡基质中, 天然浓度水平的加标 2-噻吩甲醛和 2-乙酰基噻唑的 EIC 和质谱图

表 1. 2-噻吩甲醛和 2-乙酰基噻唑的咖啡加标萃取液中的质量误差

柱上量 μg	质量误差, ppm	
	2-噻吩甲醛	2-乙酰基噻唑
1	-3.57150	-0.78735
2	-4.46438	-0.78735
5	-2.67863	-0.78735
10	-2.67863	0.78735
20	-2.67863	0.00000
50	-0.89288	1.57470
100	0.00000	1.57470
200	-1.78575	1.57470
500	2.67863	-1.57470
1000	1.78575	-1.57470
Average	2.32148	1.10229



使用安捷伦 GC/Q-TOF MS 和 Mass Profiler Professional 软件表征橄榄油

应用简报 (5991-0106CHCN)

食品检测与农业

作者

Stephan Baumann,
Sofia Aronova
安捷伦科技有限公司
Santa Clara,
加利福尼亚
美国

摘要

本研究建立了一种预测橄榄油能否通过特级初榨感官测试的模型。使用的仪器为安捷伦 7890A GC 和安捷伦 7200 系列精确质量 Q-TOF 质谱联用系统，同时在电子轰击电离源 (EI) 和正化学电离源 (PCI) 模式下，检测发现了橄榄油中存在大量的化合物。使用 Mass Profiler Professional 软件进行统计分析并建立分类模型，该分类模型利用 5 种特定化合物可以准确预测一种橄榄油能否通过感官测试。

引言

在美国，对地中海食物和橄榄油健康效应的日益追捧使橄榄油的需求快速增长。到 2013 年，美国市场预期将超过 18 亿美元 [1]。橄榄油被认为与欧洲南部人口的长寿和心脏病低发病率有关。事实上，食品与药品管理局 (FDA) 已经批准橄榄油中单不饱和脂肪酸降低冠心病风险的健康声明。最近有研究表明，橄榄油的消炎作用主要来源于第一次压榨得到的特级初榨橄榄油 (EVOO)，很少有食物含有如此丰富的抗氧化物和消炎成分。

国际橄榄油理事会 (IOC) 和美国农业部 (USDA) 已经建立了 EVOO 的分类标准，包括由品鉴小组进行的感官测试和化学测试。然而，最近的研究 [2] 表明，占美国 EVOO 市场 99% 的进口橄榄油往往通不过 EVOO 类别的感官测试，加之感官测试是昂贵和主观的。

基于美国市场 EVOO 强大的市场份额和对 EVOO 日益增长的需求，非常值得开发一种可以预测橄榄油能否通过感官测试的化学筛查法。这样，生产厂商只需提交那些通过几率高的橄榄油产品进行感官测试。这样的化学筛查同样可以降低鉴别和认证的费用和时间，同时提高市场上 EVOO 的品质。

该应用报告证明了开发一种模型预测橄榄油能否通过感官测试的可行性。该模型使用一种类似于近期红酒分类报告 [3] 中应用的非目标化合物分析方法，同时采用电子轰击电离源 (EI) 和正化学电离源 (PCI) 模式采集数据，使用安捷伦 7890A GC 和安捷伦 7200 系列精确质量 Q-TOF 质谱联用系统，安捷伦 MassHunter 软件用于谱图的解卷积，Mass Profiler Professional (MPP) 软件用于深度统计分析和建立分类模型。橄榄油样品中的 5 种特定化合物与感官测试失败有关。

实验

试剂和标准品

环己烷，色谱纯，来自 Sigma-Aldrich 公司。

样品

一共 10 种橄榄油样品均来自 UC Davis Olive Center。所有样品均接受了由 IOC 授权小组执行的感官测试确定它们是否符合 EVOO 标准。样品室温下避光保存，用环己烷按 1:10 的比例进行稀释，以 1:10 分流比进样到气相色谱中，按随机顺序进行分析。

仪器

研究使用的仪器是安捷伦 7890A GC 和安捷伦 7200 系列 GC/Q-TOF 联用系统。仪器的操作条件列于表 1。

表 1. GC 和 MS 仪器条件

GC 仪器参数设置

色谱柱	DB-5 MS, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m (部件号 122-5532)
进样量	1 μ L
MMI 进样口	50 °C 保持 0.01 min, 600 °C/min 升到 300 °C
吹扫分流出口	60 mL/min @ 1 minute
柱箱升温程序	45 °C 保持 4.25 min, 5 °C/min 升到 75 °C, 保持 0 min, 再以 10 °C/min 升到 320 °C, 保持 10 min
载气	氦气, 1.3 mL/min 恒流
传输线温度	290 °C

MS 仪器参数设置

离子化模式	EI, 正 CI (20% 甲烷气体)
离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C
m/z 范围	40 ~ 800 m/z
质谱采集速率	5 Hz, 同时以曲线图模式和棒状图模式采集

数据处理和统计分析

使用 MassHunter 定性分析软件 (版本 B.05 SP1) 进行数据处理, 其中的谱图解卷积工具用于色谱峰定性。通过调整质量和化合物过滤器, 可以鉴定 100~300 个化合物。使用 MassHunter 的输出工具创建 CEF 文件将解卷积数据输入到 MPP。

使用 Mass Profiler Professional 软件 (版本 2.1.5) 进行统计分析, 数据处理步骤如下:

1. 设置导入过滤器和对齐参数
2. 选择归一化准则
3. 定义样品组
4. 设置数据过滤器
5. 用主成分分析 (PCA) 图对数据进行聚类评估

一旦这些步骤完成后, 就使用倍率变化和显著性分析等统计工具对数据进行评估。最后的分析步骤是建立和测试分类模型。进一

步的数据处理还包括使用质谱数据库检索和分子式估算排布对化合物进行定性。

结果和讨论

数据采集和处理

使用 GC/Q-TOF 对 EVOO 样品中的化合物进行鉴定。使用 MassHunter 中的谱图解卷积 (图 1) 通常情况下可识别大约 150 个色谱峰。使用冷柱头分流进样, 进样口温度从 50 °C 程序升温至 300 °C, 将热分解降至最低。为了能较好分离早出峰的化合物, 将柱温箱初始升温速率设为 5 °C/min。

使用 MassHunter 的解卷积对色谱峰进行识别, 然后利用 MassHunter 的输出工具生成可以导入到 Mass Profiler Professional (MPP) 软件的 CEF 文件。

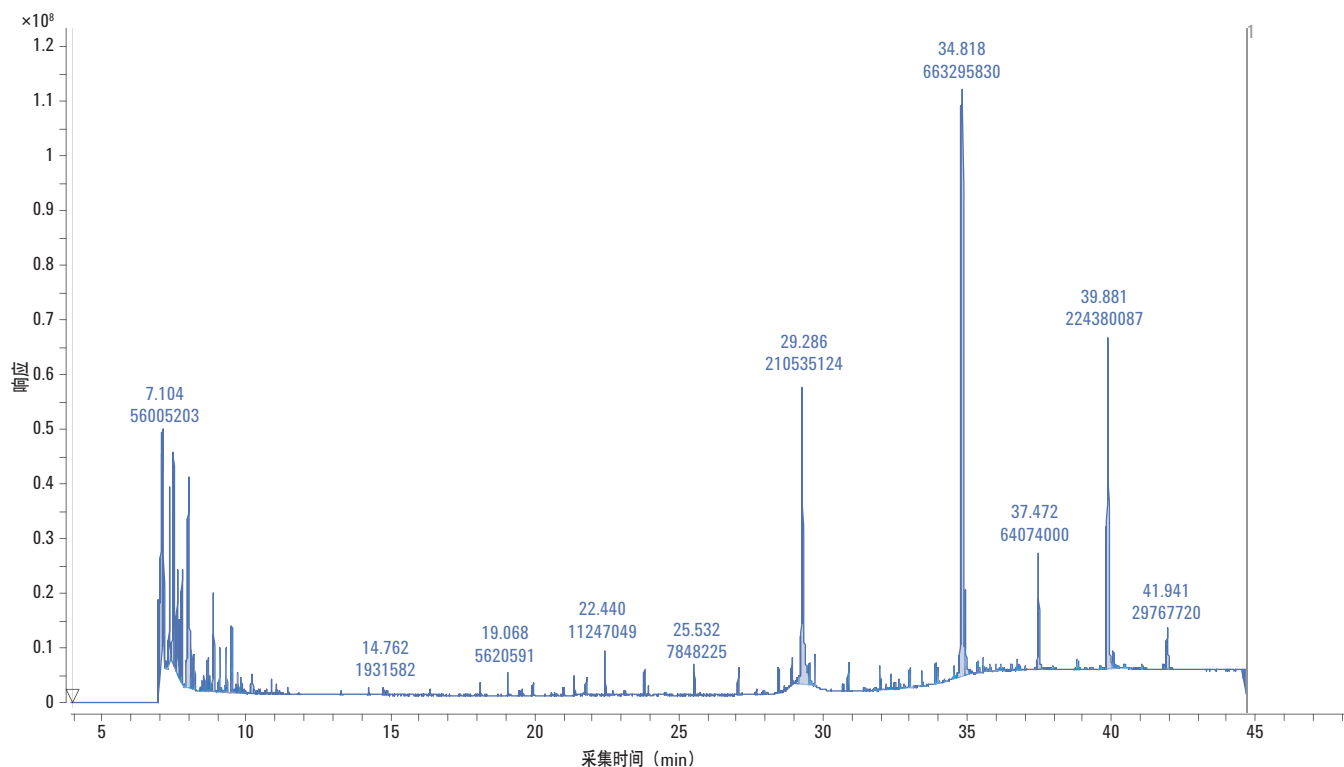


图 1. 通常情况下, 利用谱图解卷积可以识别约 150 个色谱峰, 峰面积筛选器为最大峰峰面积的 0.1%

MPP 软件匹配了以谱图类型和保留时间为基础的提取离子色谱 (EICs)。提取离子谱图要求交叉相关系数为 0.6, 保留时间匹配到 0.05 min, 才认为是同一个化合物。图 2 中的质量和保留时间曲线显示橄榄油中共识别出 442 个独特的实体 (化合物), 它们中的大多数只出现过 1 到 2 次, 并且在数据过滤时被筛选掉。

定义了样品组后, 在 MPP 中设置数据过滤器。实体过滤可以生成更高质量的数据集, 使后续多元分析更有意义。第一次过滤确定了哪些实体 (化合物) 100% 时间都在至少一个样品组中出现 (频率分析)。该频率过滤器将初步标记物从 442 个降到了 91 个。

统计分析

当使用复杂的统计软件经编写以处理 ASCII 或文本类型的结果时, 标记物发现的统计分析往往会非常繁琐和费时。MPP 软件是有效利用复杂而“嘈杂”的数据, 进行复杂的数据管理、筛选、统计分析、解释、模型创建和预测的理想选择。它提供了一个易于遵循的指导工作流程, 帮助用户决定如何最好地去评估数据。专家级用户可以直接进行所需的数据处理 (详情见 Mass Profiler Professional 产品样本 5990-4164CHCN)。

主成分分析 (PCA) 是一种经常采用的非监督多元分析技术, 它可对数据进行降维处理, 同时保留数据中的鉴别能力。

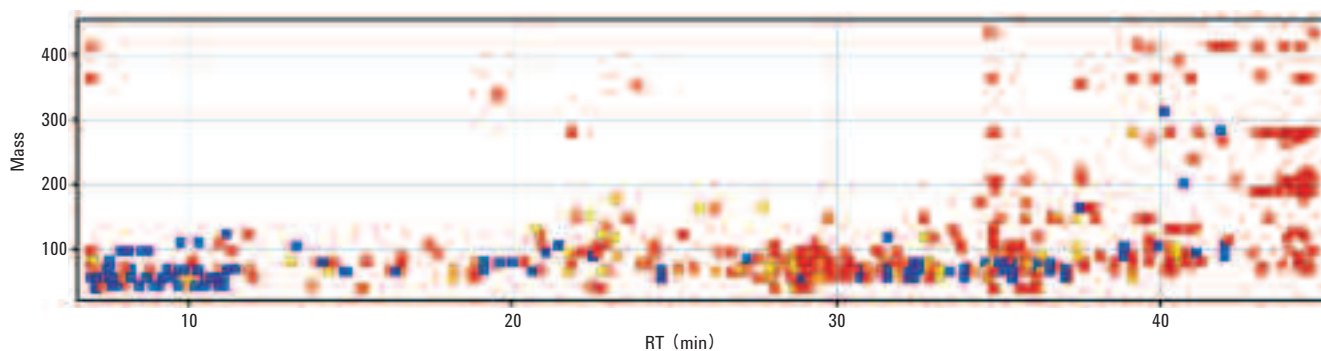


图 2. 质量和保留时间曲线表明经谱图解卷积识别了 442 个独特的化合物。它们中的大多数只出现过 1 到 2 次, 会被 MPP 过滤掉。低频的化合物以红色表示, 高频的以蓝色表示

PCA 通过把测量的变量转化为不相关的主成分，每个主成分是一个原始变量的线性组合。它作为一种质量控制工具，分析数据如何聚类并确定离群样本。实体（化合物）PCA 在通过和未通过感官测试样品之间分析数量上的不同，进一步确定了数据分组的差异性（图 3）。

倍率变化和统计学意义

一旦确定了橄榄油样品通过和未通过感官测试这两大分类，即进行统计学分析。首先，测定任何指定化合物的浓度倍率变化（上升），这项分析识别选定数组之间丰度差异大的实体（化合物），即通过和未通过的 EVOO 样品中那些浓度相差 2 倍、3 倍、4 倍或更多的实体（化合物）。

下一步，利用方差分析（ANOVA）确定那些满足倍率变化标准的化合物间是否具有统计学上显著性差异。使用概率值 $P=0.01$ ，频率筛选得到的 91 个实体减少到 5 个重要化合物。倍率变化分析和 ANOVA 分析的结果以火山曲线（图 4）表示。选定 P 值最低和倍率变化最大的 5 个化合物用于创建分类模型。

分类模型

分类的目的是以几个变量描述并且已知分类信息识别的一套训练样品为基础，建立一种一般性假设。任务是通过前者映射后者。为实现此目的，大量基于统计或人工智能的技术被开发出来 [4]。本研究的目的就是以 5 种与不能通过感官测试有关的化合物为基础预测哪个橄榄油样品不能通过感官测试。

偏最小二乘（PLS）分析尤其适合于这种观察对象，这里指样品数量比测量变量（如检测实体， m/z ）少的情况。因为它具有处理大量相关及嘈杂变量的能力，应用越来越广泛。偏最小二乘判别分析法（PLSDA）用于锐化不同观察组别之间的分区，从而获得最大化的分类，已经成为代谢组学数据分类强有力的工具 [4]。因此，PLSDA 被用于建立橄榄油分类模型。

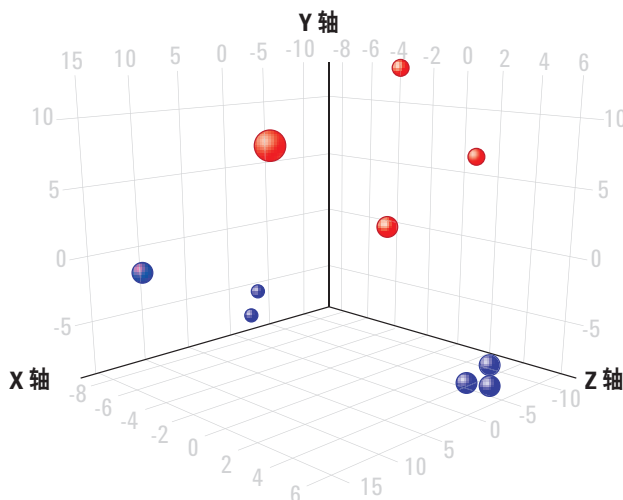


图 3. 主成分分析 (PCA) 显示数据如何聚类。红色表示未通过感官测试的样品，蓝色表示通过感官测试的样品

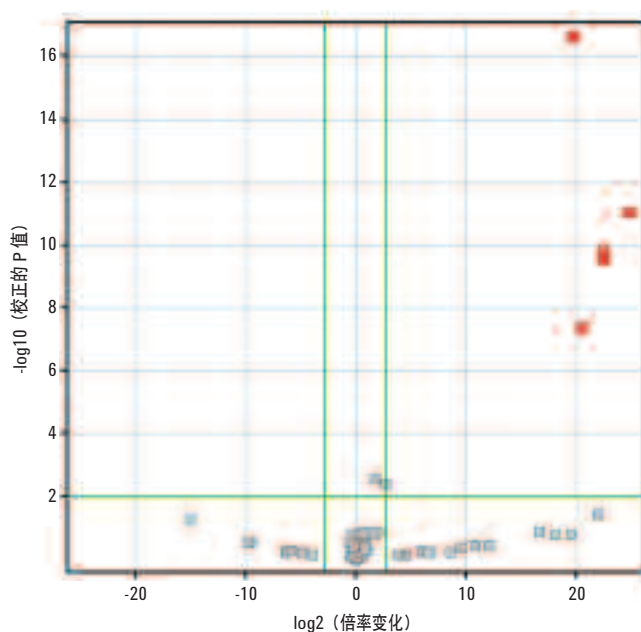


图 4. 火山曲线表示了 X 轴上每个实体的倍率变化和在 Y 轴上的显著性差异。这 5 种化合物聚积在未通过感官测试的样品中

根据 MPP 筛选出的 5 种化合物将数据分为 2 类，下一步是创建一个模型来预测一种橄榄油样品能否通过感官测试。建立分类模型的第一步是用数据对模型进行训练（图 5）。

为测试模型，要使用相同但未包括在创建模型中的训练数据和样品，虽然有些多余，但这是一个有效的统计过程。采用同样的分类预测模型验证训练模型。包括那些不用于构建模型的有限数量的样品，模型的准确度均为 100%（图 6）。这些结果表明了创建一个模型用于准确预测一个 EVOO 样品能否通过感官测试的可行性。

Identifier	Training	Predicted(Training)	Confidence
CSC1-EI-1: Ig2	[F, Training]	[F, Training]	1.000
FSW2-EI-1: Ig2	[F, Training]	[F, Training]	1.000
ESC1-EI-1: Ig2	[P, Training]	[P, Training]	1.000
ESC2-EI-1: Ig2	[P, Training]	[P, Training]	1.000
RSA1-EI-1: Ig2	[P, Training]	[P, Training]	1.000

图 5. 代表了 PCA 中 3 个聚类的 PLS 训练集

Prediction Results				
Identifier	Grade	Training	Predicted(Class Pre...	Confidence
PAC1-EI-1: Ig2	F	None	[F, Training]	1.000
ESC2-EI-1: Ig2	P	Training	[P, Training]	1.000
ESC1-EI-1: Ig2	P	Training	[P, Training]	1.000
SAC1-EI-1: Ig2	F	None	[F, Training]	1.000
RFC2-EI-1: Ig2	P	None	[P, Training]	1.000
RSA2-EI-1: Ig2	P	None	[P, Training]	1.000
CSC1-EI-1: Ig2	F	Training	[F, Training]	1.000
RSA1-EI-1: Ig2	P	Training	[P, Training]	1.000
EFC1-EI-1: Ig2	P	None	[P, Training]	1.000
FSW2-EI-1: Ig2	F	Training	[F, Training]	1.000

图 6. 模型准确预测了所有样品的通过与否，包括那些未参与模型创建的样品，这些样品没有用于构建预测模型，在“Training”变量中以“None”表示

化合物定性

安捷伦 7200 系列 GC/Q-TOF 这类仪器的优势在于可以以 EI、CI 和产物离子扫描模式采集数据。这些正交操作模式有助于信息确认。EI 可以进行谱库检索并提供碎片数据；CI 可以提供经验公式方面的信息；产物离子 MS/MS 扫描生成的数据可用于精确质量的子结构检索，应用到 EI 或 CI 产物离子上。

然而，没有必要知道分类模型中使用的化合物是什么，但化合物鉴定可以了解那些化学组分直接或间接对橄榄油感官质量产生副作用的机理。安捷伦 7200 系列 GC/Q-TOF 可以提供精确质量的结构信息，对化合物鉴定 (ID) 具有强大的优势。

使用安捷伦 MassHunter 定量软件进行精确质量谱图解卷积并从干扰峰中提取干净谱图。然后，根据 NIST 数据库对 EI 质谱数据进行检索 (图 7)。除了最后一个化合物，所有 EI 数据均发现有相应的匹配度。虽然碎片形成模式是一样的，但和四极杆仪器得到的数据相比，该匹配因子相对较低，因为 NIST 谱库中大部分数据均来自于四极杆质谱。这两种质谱仪在不同的质量范围内体现的最佳性能各有不同：四极杆质谱的响应在低质量范围内优于飞行时间质谱。

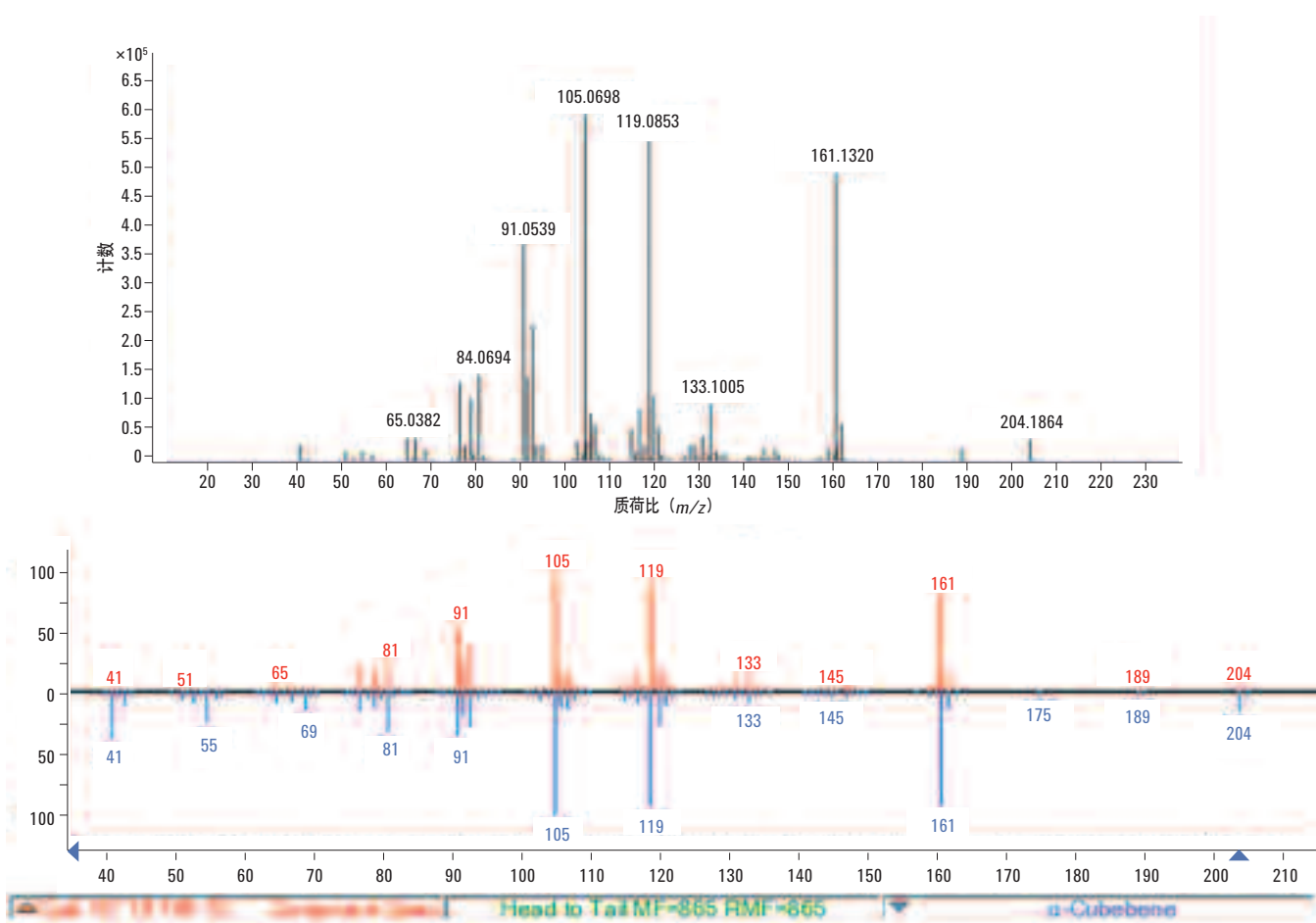


图 7. EI 商业谱库如 Wiley 和 NIST 可以进行精确质量 EI GC/Q-TOF 数据检索确定化合物

EI 离子的精确质量信息有助于聚积化合物的初步定性，除了一个缺少主导分子离子的化合物外（图 8），对其他所有化合物质量准确度均低于 5 ppm。

利用正 CI 精确质量数据，每个标记物都可以生成分子式（图 8）。根据观察到的碎片形成模式，数据对第 5 个化合物（最底行）的分子式进行了确认。除了 227 m/z 处的预期峰和它的 $(M+C_3H_5)^+$ + PCI 加合物外，还观察到一个 209 m/z 的碎片峰，这和丢失 H_2O 分子的结果一致。191 m/z 的碎片峰的形成表明了第二个水分子的丢失。从这些数据可以推测该化合物为一个经验分子式为 $C_{14}H_{26}O_2$ 的二醇类物质，它的质量准确度正好大于 8 ppm，符合低信号强度。对 NIST 谱库检索确定的另外 4 种化合物的研究表明，它们都具有影响橄榄油味道的气味，从而导致无法通过感官测试（图 9）。

MPP ID	初步 NIST 检索 ID	NIST 匹配度	分子式	CAS	EI, M^+			PCI, $[M+H]^+$		
					计算值	测定值	质量偏差 (ppm)	计算值	测定值	质量偏差 (ppm)
55.0@27.546	n-棕榈酸	789	$C_{16}H_{32}O_2$	57-10-3	256.2397	256.2385	4.7	257.2475	257.2470	1.9
73.0@29.750	硬脂酸乙酯	703	$C_{20}H_{40}O_2$	111-61-5	312.3023	312.3008	4.8	313.3101	313.3091	3.2
81.0@35.731	角鲨烯	831	$C_{30}H_{50}$	111-02-4	410.3907	410.3904	0.7	411.3985	411.3987	0.5
105.0@20.906	α -萜荳蔻油烯	880	$C_{15}H_{24}$	17699-14-8	204.1873	204.1883	4.9	205.1951	205.1945	2.9
71.0@27.260	NIST 谱库不存在	N/A	$C_{14}H_{26}O_2$	N/A	226.1927	ND	ND	227.2006	227.1987	8.4

图 8. PCI 质谱数据提供了精确质量信息，用于确定积聚在未通过测试的橄榄油样品中的化合物的分子离子。最下一行是在 EI 谱图中没有发现主导性分子离子碎片的化合物信息

MPP ID	初步 NIST 检索 ID	NIST 匹配度	分子式	CAS	气味	来源
55.0@27.546	n-棕榈酸	789	$C_{16}H_{32}O_2$	57-10-3	淡油	Bedoukian Research
73.0@29.750	硬脂酸乙酯	703	$C_{20}H_{40}O_2$	111-61-5	蜡	Good Scents 公司
81.0@35.731	角鲨烯	831	$C_{30}H_{50}$	111-02-4	花香	Good Scents 公司
105.0@20.906	α -萜荳蔻油烯	880	$C_{15}H_{24}$	17699-14-8	草药香	Good Scents 公司

图 9. 4 种和感官测试失败有关的化合物气味列表

使用 Molecular Structure Correlator 进行结构确认

Q-TOF 产物离子谱图可以帮助确认所有生成的碎片离子和所提议的结构异构体建立联系。Molecular Structure Correlator 可以对子结构进行 ChemSpider 数据库检索并且将结果和所有可能的异构体建立联系。每个碎片离子按与建议分子式的质量误差和生成该建议分子式需要断裂多少个化学键的罚点排序。将每个碎片离子的得分加权平均，同时考虑每个碎片离子的强度和质量数，得到一个异构体的个体兼容性评分 (Compatibility Score) (图 10)。

该工具作为 EI 谱库的补充，清晰地鉴定出 29.75 min 的峰为一种乙酯类化合物，最佳匹配化合物为硬脂酸乙酯。Molecular Structure Correlator 表明，312 m/z 母离子的产物离子和硬脂酸乙酯有很好的相关性，兼容性评分为 98 (图 10)。此外，碎片的精确质量和建议质量相关性良好，所有碎片的质量误差在 5 ppm 之内，这为化合物鉴定提供了额外的确认信息。

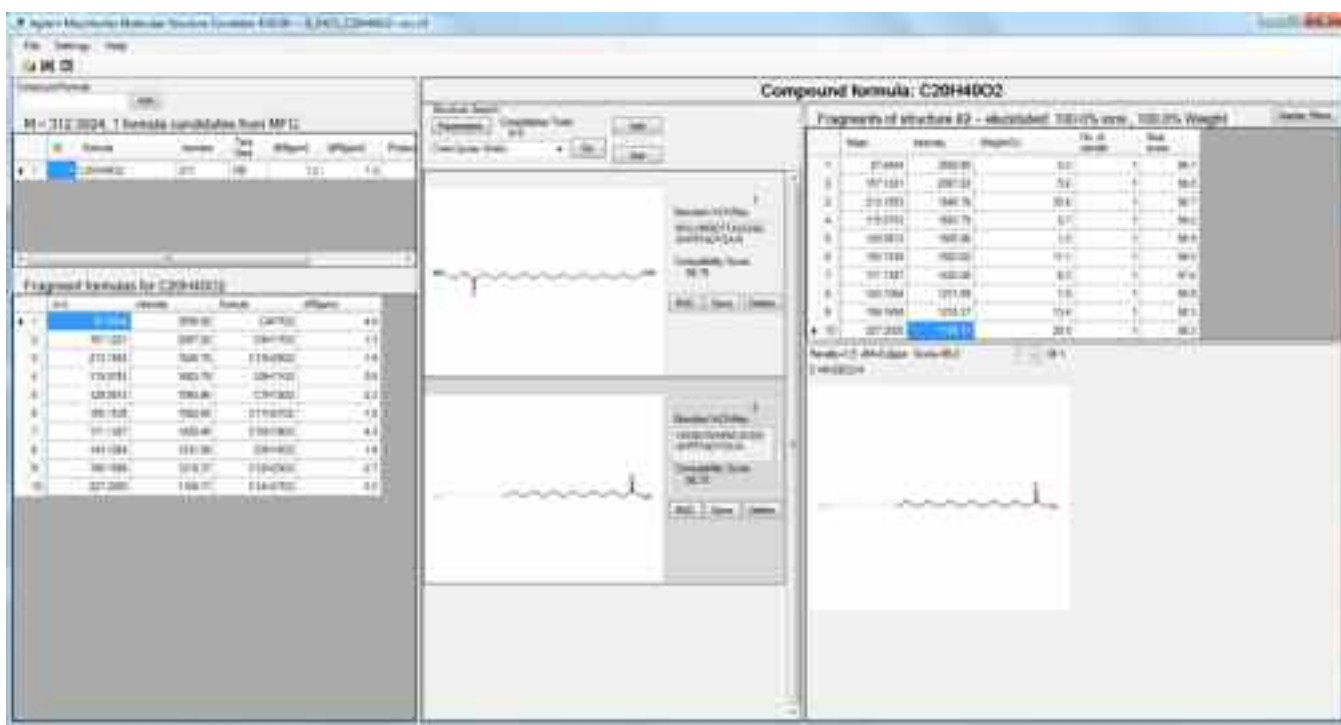


图 10. Molecular Structure Correlator 将 Q-TOF 产物离子的谱图和结构异构体经验公式的谱图相比，确定哪个产物离子和异构体的碎片相关，从而得出兼容性评分

结论

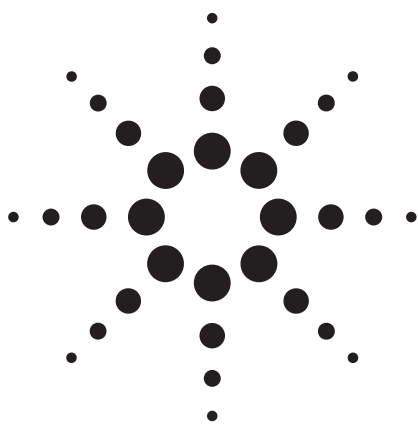
使用 Agilent GC/Q-TOF 系统的精确质量 EI 源和正 CI 源扫描数据建立了一个模型，用于准确预测一种橄榄油样品是否能够通过感官测试。虽然只是使用小样本创建的模型，但也充分证明了这种方法的可行性。使用增大的样本量构建的预测性模型将为橄榄油厂商提供一种经济、快速的测试方法预测他们的产品能否通过感官测试，从而，避免了对劣质油进行感官测试花费的时间和金钱。对没有通过感官测试的 EVOOs 中聚积化合物的识别与通过味道识别劣质橄榄油一样可靠。这种方法还可以被创造性地用于构建另一种模型，以预测一种橄榄油是否被掺杂了廉价替代品。

参考文献

1. Olive Oil in the U.S., 3rd Edition, Apr 1, 2009, a marketing report from Packaged Facts (<http://www.packagedfacts.com/Olive-Oil-Edition-2071654/>)
2. E. N. Frankel, R. J. Mailer, C. F. Shoemaker, S. C. Wang, J. D. Flynn, "Tests indicate that imported "extra virgin" olive oil often fails international and USDA standards" UC Davis Olive Center, July 2010 (<http://olivecenter.ucdavis.edu/news-events/news/files/olive%20oil%20final%20071410%20.pdf>)
3. L. Vaclavik, O. Lacina, J. Hajslova, J. Zweigenbaum. "The use of high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety.", *Anal Chim Acta*. **685**, 45-51 (2011)
4. J. Boccard, J. L. Veuthey, S. Rudaz. "Knowledge discovery in metabolomics: an overview of MS data handling." *J Sep Sci*. **33**, 290-304 (2010)

更多信息

此数据仅代表典型结果，有关我们产品和服务的更多信息，请访问 www.agilent.com/chem/cn。



使用具有解卷积报告软件和新农药数据库的 GC/MS 筛选 926 种农药和内分泌干扰物 应用 (5989-5076CHCN)

食品和环境

作者

Philip L. Wylie
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd.
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

本文介绍了一种最新扩展的质谱数据库，来代替安捷伦的保留时间锁定农药数据库和解卷积农药应用。新的数据库包括了 926 种农药、内分泌干扰物质和相关化合物——比原来的数据库多了 359 种化合物，包括了日本的“肯定列表 (Positive List)”中用 GC/MS 分析的所有化合物。所有保留时间锁定的化合物，都可以在安捷伦的 GC/MS 保留时间锁定软件中精确重复。新的数据库可以作为标准的 GC/MS 数据库来确证化合物，或者结合安捷伦筛选软件在保留时间和质谱谱图匹配的基础上定性检测化合物。当这些数据库与安捷伦新版本的解卷积报告软件 (部件号 G1716AA 版本 A.03.00) 结合使用时，可以得到最大的收益。本方法对所有 926 种农药和内分泌干扰物进行 GC/MS

筛选，大约只需要 2 分钟。解卷积帮助确证谱图中隐藏在共流出物中的农药。本文比较了新的数据库和较小的数据库，通过解卷积报告软件分析 17 个地表水样品。在新的数据库的协助下，解卷积报告软件找到了 99 种农药、代谢物、阻燃剂和相关污染物，而这些在以前的农药和内分泌干扰物保留时间所定数据库中是不包含的。

引言

几年前安捷伦科技在气相色谱 (GC) 和气相色谱—质谱 (GC-MS) 联用上引进了保留时间锁定 (RTL) 的概念。只要使用相同的初始方法和相同的色谱柱，RTL 软件使得世界上任何实验室的任何安捷伦 GC 或者 GC/MS 上的保留时间再现成为可能 (1)。既然任何实验室都可以重复另外一个实验室的保留时间，那么就可能创建包含保留时间锁定的质谱数据库。通过在数据库上锁定方法，使用者可以在 GC/MS 文件中筛选数据库中的所有化合物。通过“命中数” (Hits) 来确定正确的保留时间和正确的谱图，从而排除假阳性结果，提供更精确的化合物确证 (2)。

最近，安捷伦引入了解卷积报告软件 (DRS)，结合了质谱解卷积和传统的数据库检索和定量技术。解卷积报告软件是三种不同 GC/MS 软件包的结合：

- 1) 安捷伦 GC/MS 化学工作站
- 2) 结合 NIST '05 质谱库的 NIST 质谱搜索程序
- 3) 同样来自 NIST 的 AMDIS 软件

以前的解卷积报告软件作为一种广泛的农药分析解决方案，包括了 567 种农药和可疑内分泌干扰物的质谱图 (AMDIS 格式) 和锁定的保留时间 (3)。

最近，安捷伦推出了一种最新扩展的农药和内分泌干扰物数据库 (部件号 G1672AA)，包括 926 种化合物。在以前的数据库基础上，增加了 359 种新的化合物到。同时，安捷伦也推了解卷积报告软件的新版本 (部件号 G1716AA 版本 A.03.00)，可以在任何安捷伦推出的或者用户自建的解卷积报告软件数据库上使用。

农药和内分泌干扰物数据库的内容

G1672AA 农药和内分泌干扰物数据库包含所有可用 GC 分析的农药，包括最近推出的农药。另外，还包括大量的代谢物，更多的内分泌干扰物，重要的多氯联苯和多环芳烃，一些染料 (如苏丹红)，人造的麝香化合物以及一些有机磷阻燃剂。

新的数据库包括：

- 安捷伦 GC/MS 化学工作站的常规分析质谱数据库
- 筛选数据库，集成到安捷伦 GC/MS 化学工作站上的安捷伦功能强大的筛选软件

- 所有 926 种化合物锁定的保留时间，安捷伦 5975 或 5973 的 GC/MS 用户可以在自己的实验室重现
- 用于安捷伦 G1716AA (A.03.00) 解卷积报告软件的文件
- 可以装载到安捷伦的 G1701DA (D.02.00 SP1 版本或更高) 的电子方法，包含 GC/MS 文件所需的仪器参数和解卷积报告软件处理的数据。这些参数列于表 1
- 实例文件
- 应用报告

2005 年 11 月 29 日，日本政府公布了“肯定列表” (Positive List) 制度来规范农药、食品添加剂和兽药。设置了 758 种化学品的最大残留限量 (MRL)，同时从列表中除去了 65 种化合物。15 种物质的残留不得被检出。其他未提及的农用化学品的最大残留限量 (MRL) 一致定为 0.01 ppm (4)。新的列表于 2006 年 5 月 29 日实施。

在日本的肯定列表里有 265 种农药是用 GC/MS 分析。新的 G1672AA 农药数据库包含了所有这些化合物的质谱图和锁定的保留时间。因此，一个实验室可以在 GC/MS 运行后的 1-3 分钟内筛选这 265 种“肯定列表”中的化合物和其他几百种更多的农药。

实验

表 1 列出了安捷伦用于农药分析的仪器，软件和分析参数。根据所需的进样量的不同，可以使用程序升温汽化进样 (PTV) 或者分流/不分流进样方式。

表 1. 分析仪器与条件

气相色谱仪	Agilent 6890N
自动进样器	Agilent 7683 进样器和自动进样器
进样口	Agilent PTV 溶剂放空模式或分流/不分流
色谱柱	Agilent 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm HP-5MSi (部件号 19091S-433i)
载气	氦气, 恒压模式
保留时间锁定	Chlorpyrifos-methyl 锁定在 16.596 min (公称柱头压 = 17.1 psi)
炉温程序	70 °C (保持 2 min), 以 25 °C/min 升温至 150 °C (保持 0 min), 以 3 °C/min 升温至 200 °C (保持 0 min), 以 8 °C/min 升温至 280 °C (保持 10–15 min)
PTV 进样口参数	温度程序: 40 °C (保持 0.25 min), 以 1600 °C/min 升温至 250 °C (保持 2 min); 放空时间: 0.2 min; 放空流速: 200 mL/min; 放空电压: 0.0 psi; 吹扫流速: 60.0 mL/min; 吹扫时间: 2.00 min
进样量	15 uL (用 50 uL 的注射器)
质谱仪	Agilent 5975 inert
调谐文件	Atune.u
模式	扫描 (或用 SIM DRS 库选择离子检测)
扫描范围	50–550 u
离子源、四极杆、传输线温度	分别为 230, 150 和 280 °C
溶剂延迟	4.00 min
倍增器电压	自动调谐电压
软件	
GC/MSD 化学工作站	安捷伦部件号 G1701DA (D02.00 sp1 版或更高版本)
解卷积报告软件	安捷伦部件号 G1716AA (A.03.00 版) 解卷积报告软件
谱库检索软件	NIST MS 检索 (2.0d 版或更新版本) (与 NIST '05 质谱库合在一起 — 安捷伦部件号 G1033A)
解卷积软件	自动质谱解卷积和鉴定软件 (AMDIS_32 2.62 版或更高版本; 与 NIST '05 质谱库合在一起 — 安捷伦部件 G1033A)
MS 谱库	NIST '05 质谱库 (安捷伦部件号 G1033A) Agilent RTL 农药和内分泌干扰物库 (Agilent 与 NIST 格式) (部件号 G1672AA)

结果和讨论

关于以前发表的文章 (3, 5, 6) 中介绍过的解卷积报告软件, 总结如下:

解卷积报告软件结合了三个相互独立的数据分析步骤。首先, GC/MS 化学工作站软件根据目标化合物的一个目标离子和三个确认离子, 对目标农药化合物进行一般的定量分析。报告给出检测到并经过校正的化合物的含量。对于数据库中的其他化合物, 将根据解卷积报告软件中提供的农药平均响应因子来估计浓度。

然后解卷积报告软件把数据文件发送给 AMDIS 解卷积图谱, 使用解卷积后的全谱在安捷伦 RTL 农药数据库中检索。在 AMDIS 可以设置一个过滤器, 从而使分析物的保留时间落在用户指定的时间窗口内。由于保留时间锁定的作用就是高精度地再现保留时间, 这个窗口一般比较小 — 一般为 10–20 秒。最后, 通过 AMDIS 解卷积的所有目标化合物的质谱图在 NIST 质谱库的 147, 000 种化合物中检索确证; 这一步没有保留时间要求。

此方法很快就被许多实验室采用，正是由于此方法可以在高含量共流出物基质的干扰下能够在复杂的色谱图中确证农药。事实上，这个解决措施十分有用，好多用户开始创建自己的解卷积报告软件数据库 (7)。因此，解卷积报告软件从农药数据库中分离出来，可用于安捷伦提供的或者用户自建的数据库。

原来的 567 种化合物 RTL 农药数据库 (G1049A) 包括在当时已有的农药，少量代谢物及大部分可用 GC 分析的内分泌干扰物质。新版数据库包括更多的农药，内分泌干扰物和代谢物。此次更新还包括在食品和水中发现的其他种类的污染物。包括 18 种多氯联苯 (PCBs)，4 种多溴联苯 (PBBs)，一些多环芳烃 (PAHs)，一些有机磷的阻燃剂，三种重要的毒杀芬同系物和三种苏丹染料。

解卷积的优势

图 1 显示了 AMDIS 的一个界面，说明了解卷积软件的强大功能。图 1A 中的白线是总离子流色谱图，其他三条线是解卷积峰 (AMDIS 中的术语) 的提取离子流图。注意总离子流色谱图中的峰和提取离子峰不在一个位置，这个化合物实际上被共流出物所掩盖。图 1B 把化合物的解卷积谱图 (白色线) 同未解卷积的谱图 (黑色线) 重叠放置。很明显，共流出物掩盖了这个化合物，使分析不清晰。图 1C 显示了解卷积后的峰 (白色谱图) 同数据库中的哒草伏 (黑色谱图) 匹配良好。RTL 农药数据库中哒草伏的保留时间是 26.933 分钟，同这个色谱图中看到的保留时间仅仅相差 2.3 秒。谱图的解卷积和锁定的保留时间结合使化合物的确证更加明确。

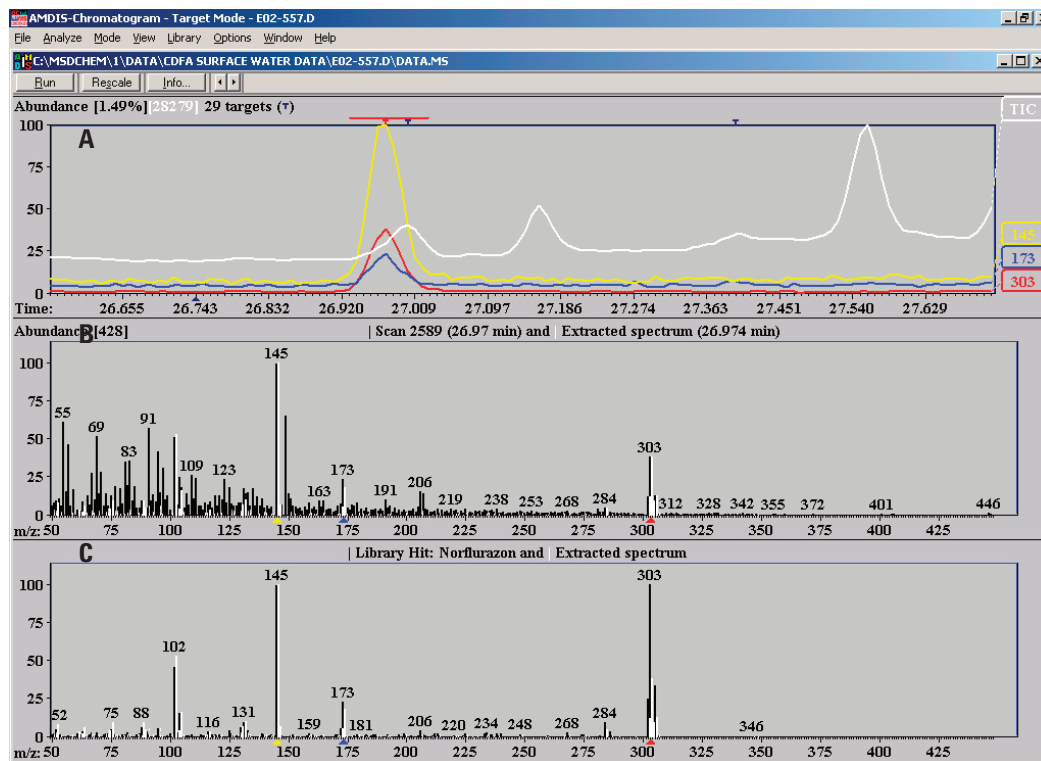


图 1. 确定哒草伏的 AMDIS 界面

- A) 哒草伏洗出的总离子流图和提取离子流图
- B) 重叠放置化合物的解卷积谱图 (白线) 同 26.972 分钟处的谱图 (黑线)
- C) 解卷积后的谱图与数据库中哒草伏的谱图一致

地表水分析 — 重复早期的研究

较早的研究中，比较了安捷伦的解卷积报告软件和常规的农药分析 (3)。加州农药管理局 (CDFA) 提供了在他们实验室分析的 17 种地表水提取物的数据文件。采用安捷伦的农药分析方法对 GC/MS 谱图进行时间锁定，从而使得用解卷积报告软件分析这些文件而不用重新进样。原来的解卷积报告软件分析使用的是 567 种化合物 RTL 农药数据库。为了比较，用新的 926 种化合物 RTL 农药数据库重新分析了相同的化合物。下面是其中一个样品的色谱图 (图 2) 和解卷积报告软件报告 (图 3)。

除了邻苯二甲酸盐，926 种化合物数据库确证了 7 种新的化合物 (图 3 中粗体表示)：4-氯苯异氰酸酯 (一种苯基脲类除草剂的代谢物)；3,4-二氯苯异氰酸酯 (敌草隆代谢物)；磷酸三 (-2-氯乙酯) (一种阻燃剂)；咖啡因 (一种刺激物)；啞菌环胺 (一种杀菌剂)；去甲基哒草伏 (哒草伏的代谢物，一种除草剂)；四丁氧基乙基磷 (一种阻燃剂)。虽然一般认为咖啡因不会有危险，之所以包括在数据库中是因为经常在污水中发现，在下水道中和各种药物或农药在一起 (8)。

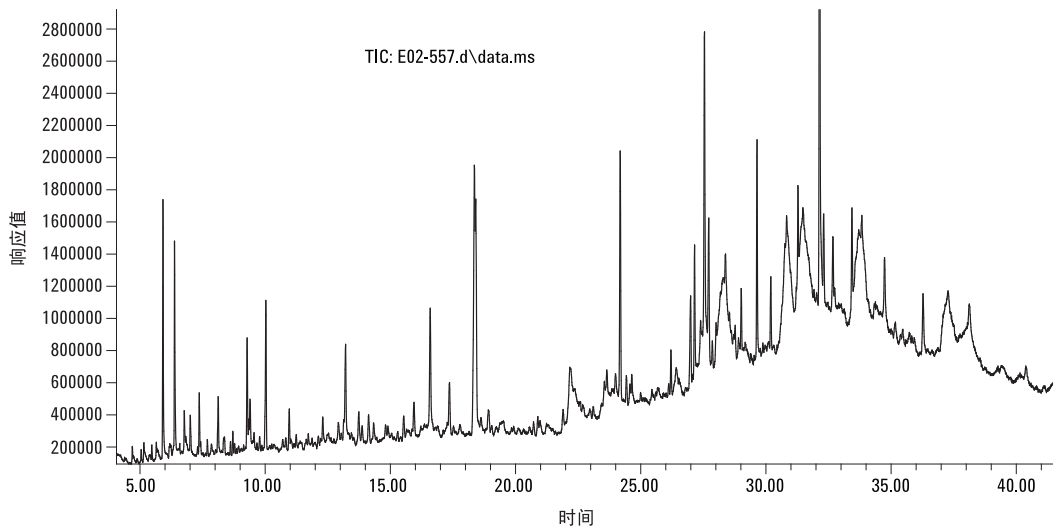


图 2. 通过解卷积报告软件采用新的 RTL 农药和内分泌干扰物数据库分析地表水提取物的色谱图。分析结果如图 3 所示

MSD 解卷积报告

Sample Name: E02-557
 Data File: C:\MSDCHEM\1\DATA\C DFA surface water data\E02-557.d
 Date/Time: 11:24 AM Tuesday, Apr 4 2006

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

RT	Cas #	Compound name	Agilent		RT Diff (sec.)	NIST	
			ChemStation amount (ng)	AMDIS match		reverse match	Hit number
4.4689	106445	4-Methylphenol		62	3.2		
4.4689	0000	3-Carbobenzyloxy-4-ketoproline				48	1
4.8840	104121	4-Chlorophenyl isocyanate		84	-1.8	86	2
6.3879	102363	Diuron Metabolite [3,4-Dichlorophenyl isocyanate]		99	3.1	95	1
6.8357	759944	EPTC		84	2.0	85	1
7.6988	95761	3,4-Dichloroaniline		93	2.1	89	2
7.9342	131113	Dimethylphthalate		67	1.7	84	2
8.1112	25013165	Butylated hydroxyanisole		63	-7.7		
8.1112	0000	7-Methoxy-2,2,4,8-tetramethyltricyclo [5.3.1.0(4,11)]undecane				62	1
8.941	29878317	Tolyltriazole [1H-Benzotriazole, 4-meth-]	1.29				
9.7903	134623	N,N-Diethyl-m-toluamide		85	2.2	84	2
10.0019	84662	Diethyl phthalate		98	2.6	92	1
10.7109	119619	Benzophenone		86	2.6	88	2
10.9684	126738	Tributyl phosphate		96	3.0	90	1
11.6491	1582098	Trifluralin		83	0.7	74	1
12.9326	122349	Simazine		88	1.4	86	2
13.4309	115968	Tris(2-chloroethyl) phosphate		79	1.0	78	1
13.7478	1517222	Phenanthrene-d10		95	1.3	83	1
15.4048	58082	Caffeine		80	1.6	74	1
15.9474	84695	Diisobutyl phthalate		90	3.2	88	4
16.5988	5598130	Chlorpyrifos Methyl		97	0.4	90	1
17.3653	7287196	Prometryn		90	1.5	84	1
18.4213	84742	Di-n-butylphthalate		99	0.4	94	1
18.9214	51218452	Metolachlor		90	0.7	87	1
20.5633	121552612	Cyprodinil		69	-0.1		
20.5633	76470252	9,9-Dimethoxy-9-sila-9, 10-dihydroanthracene				70	1
26.4247	23576241	Norflurazon, Desmethyl-		87	-4.5	69	2
26.9700	27314132	Norflurazon		87	1.5	79	1
26.9992	85687	Butyl benzyl phthalate		94	-0.5	94	1
27.3984	51235042	Hexazinone		89	0.8	83	1
28.0127	78513	Tris(2-butoxyethyl) phosphate		75	3.3	83	1
29.6537	117817	Bis(2-ethylhexyl)phthalate		98	0.3	90	3
33.9298	84764	Di-n-nonyl phthalate		65	-1.9		
33.9298	0000	Phthalic acid, 3,4-dichlorophenyl propyl ester				71	1
13.739		Phenanthrene-d10		10			

图 3. 地表水样品分析解卷积报告软件报告。粗体字表示的化合物在新的RTL农药数据库中被找到，原来的数据库由于不包括这些而没有发现

这个样品中，化学工作站在 8.941 分钟只发现了甲基苯骈三氮唑，但是 AMDIS 不能确证，包括手动也无法确证。AMDIS 以低的匹配度暂时性确证了叔丁基-4-羟基茴香醚，但是保留时间偏离了 -7.7 秒，比其它大多数命中的化合物都要多。这个化合物不在 NIST 库中，所以不能被确证。化学工作站方法要求所有三个确证离子峰在 $\pm 20\%$ 以内（相对），这对于一个复杂的样品是很严格的。这就解释了为什么化学工作站找到的化合物很少了。

AMDIS 确证了嘧菌环胺（20.563 分钟），但是 NIST 数据库没有检索出来。下面一行显示最好的 NIST 匹配是葱的衍生物，不是嘧菌环胺。当设置 AMDIS “可使用未确定峰” 时就会出现这种结果，如图 4 所示。当在解卷积报告软件化合物确证配置中关闭这个

选项时，NIST 检索出的最好的匹配物质就是嘧菌环胺。当化合物的确证中出现像嘧菌环胺这样不明确的化合物时，同时执行两种解卷积报告软件检索方式并且比较结果是很有效的一种方法。

在以前介绍的比较中 (3)，解卷积报告软件可以确证所有的 CDFA 化学家发现的 37 种农药。然而，解卷积报告软件完成 17 个样品的测试花费大约 20 分钟，而手动操作需要 8 个小时（表 2）。而且，解卷积报告软件发现了 CDFA 报告中的一个假阳性结果，并且发现了另外 34 种农药和相关化合物。

使用新的 926 种化合物数据库，只需要 32 分钟即可完成分析所有样品，解卷积报告软件发现了另外的 99 种农药、代谢物、阻燃剂和相关化合物（表 2）。

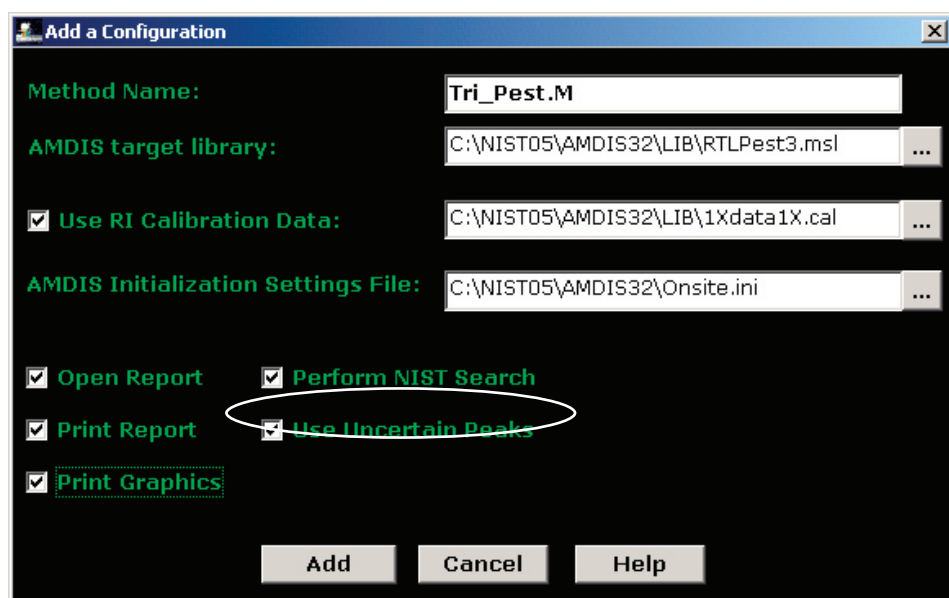


图 4. 方法名为 Tri_Pest 的解卷积报告软件配置界面。当方格中钩上“可使用未确定峰”时，AMDIS 将会使用未确定峰检索数据库。如果未钩上该项，AMDIS 就会忽略未确定峰。有时候，这个选项将会影响到与数据库的匹配质量

表 2. 采用传统方法 (CDFA) 和使用带两种数据库 (包含 567 种化合物的 G1049A 和包含 926 种化合物的 G1672AA) 的解卷积报告软件检测 17 种地表水提取物的结果比较

	CDFA	Agilent DRS (原来的 G1049A 数据库)	Agilent DRS (G1672 AA 数据库)
匹配的农药数目	37	同样的 37 种加上另外的 34 种化合物	同样的 37 种加上另外的 99 种化合物
不匹配农药数目	1	0	0
处理所需时间	~8 小时 (只用化学工作站)	20 分钟	32 分钟

立体异构体的处理

很多化合物有多个立体异构体，具有相同的质谱图。例如，氟氯氰菊酯有三个手性中心产生了四对非对映异构体。很难而且有时也不可能确定这些异构体的洗脱顺序，大部分分析工作者按异构体的总量来报告。安捷伦的 G1049A RTL 农药数据库任意将这些异构体按罗马字母分配，I 是最早流出的异构体，II 是第二个，依次类推。所有这些异构体都有着相同的 CAS 号。一般采用 CAS 号来确定“不稳定的立体化学品”。这将导致 AMDIS 的一些不兼容问题，说明如下。

AMDIS 软件利用“化学品鉴别号”来区别这些化合物。最简单的和最一致的方法是使用美国化合物的 CAS 号。AMDIS 默认的设置就是在分析 GC/MS 数据文件时，每个 CAS 号只使用一次。这样看上去更合理，要求数据库的每个条目都有一个不同的 CAS 号。在 AMDIS 的分析/设置/确证的下拉菜单中选择条目，可以允许每个化合物有多个匹配。这样，就会使多个峰具有相同的化合物名称。

在新的 RTL 农药数据库 (G1672AA) 中，仍然保留罗马数字名称，给系列中的第一个异构体真正的 CAS 号。给系列中其它的异构体一个统一的安捷伦编制的 CAS 号。真正的 CAS 号在条目中化合物的名字之后。例如，氟氯氰菊酯异构体在数据库中的条目如表 3 所示。

表 3. 新 G1672AA RTL 农药数据库中多个立体异构体的排列方法

保留时间	化合物名称*	CAS 号**
32.218	氟氯氰菊酯 I	68359-37-5
32.359	氟氯氰菊酯 II {CAS # 68359-37-5}	999028-03-4
32.477	氟氯氰菊酯 III {CAS # 68359-37-5}	999029-03-7
32.536	氟氯氰菊酯 IV {CAS # 68359-37-5}	999030-03-4

* 在一个系列中，最早流出的异构体后面加上 I，并配以真正的 CAS 号。后面的同分异构体用唯一的、但是由安捷伦编制的 CAS 号 (见注释**)。它们的实际 CAS 号在化合物名称后面的括号里。

** 氟氯氰菊酯 I 已经给出了真正的 CAS 号。氟氯氰菊酯 II 给出了唯一号，能够与实际 CAS 号区别出来，因为它们都是在第一个连字符前有 6 个数字 (共 9 个数字) 并且开头都是 999。

图 5 说明了两个数据库是如何使用 AMDIS 配置（每个化合物一对一匹配）来确证在菠菜样品中的氯菊酯的。使用旧的 567 种化合物数据库 (G1049A) 因为只用一次 CAS 号，所以只确认了一个氯菊酯异构体。使用新版的 926 种化合物 RTL 农药数据库 (G1672-AA)，确证了氯菊酯的两个异构体。不出所料，用氯菊酯 II 的编制 CAS 号在 NIST 数据库上没有匹配。因此，软件在接下来的一行打印出匹配最好的化合物。这个化合物，环丙基甲酸衍生物就是氯菊酯的异构体。

现在，只要在解卷积报告软件中开启 NIST 数据库检索，报告就会在编制 CAS 号化合物之后打印出另外一行。注意这些编制 CAS 号一般是以 999 开头的 9 位数字。

A)

RT	Cas #	Compound name	Agilent			NIST	
			ChemStation amount (ng)	AMDIS match	RT Diff (sec.)	reverse match	Hit number
31.6158	52645531	Permethrin II		88	3.9	91	3

B)

RT	Cas #	Compound name	Agilent			NIST	
			ChemStation amount (ng)	AMDIS match	RT Diff (sec.)	reverse match	Hit number
31.4127	52645531	Permethrin I		78	2.6	81	3
31.6088	999046036	Permethrin II {CAS # 52645-53-1}		65	3.5		
31.6088	51877748	Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-, (3-phenoxyphenyl)methyl ester, (1R-trans)-				95	1

图 5. A) 当 AMDIS 不允许一个化合物有多重匹配时，解卷积报告软件使用 G1049A 的 567 种化合物数据库只检测到氯菊酯的一个异构体
B) 相同环境下解卷积报告软件使用 G1672AA 的 926 种化合物数据库检测到两种氯菊酯的异构体

结论

新的 G1672AARTL 农药和内分泌干扰物数据库比它的早期版本包括了更多的目标化合物，增加了 359 种新的化合物，是目前最全面的数据库。增加了许多新的农药、代谢物和内分泌干扰物，例如重要的多氯联苯，多溴联苯，多环芳烃，人造麝香化合物，苏丹染料以及有机磷阻燃剂。此数据库包括新的日本“肯定列表”制度中所有使用 GC/MS 检测的分析物。

结合完整的解卷积报告软件方法，可以在约两分钟的时间内，在每个样品的 GC/MS 数据文件中筛选所有的 926 种化合物。对于检测食品和环境样品中的这些化合物，这是一种最快、最全面、最精确、最简单的方法。

参考文献

1. V.Giarocco, B.Quimby, 和 M.Klee, “保留时间锁定：概念和应用”，安捷伦科技，印刷号 5966-2469E, www.agilent.com/chem
2. H.Prest, P.Wylie, K.Weiner, 和 D.Agnew, “使用 6890/5973 GC/MSD 系统有效筛选农药和内分泌干扰物质”，安捷伦科技，印刷号 5968-4884E, www.agilent.com/chem
3. P.L.Wylie, M.J.Szelewski, C.-K.Meng, C.P.Sandy, “GC/MSD 使用解卷积报告软件全面筛选农药”，安捷伦科技，印刷号 5989-1157EN, www.agilent.com/chem
4. “农用化学品残留的肯定列表制度介绍，食品安全管理局，健康劳动社会安全部”
<http://www.mhlw.go.jp/english/topics/food-safety/positivelist060228/introduction.html>
5. C.P.Sandy, “使用解卷积报告软件对添加和未添加的水果提取物中农药残留的盲检”，安捷伦科技，印刷号 5989-1564EN, www.agilent.com/chem
6. C.Lesueur 和 M.Gartner, “全扫描，选择离子检测，解卷积报告软件对水果和蔬菜样品中农药多残留的常规定性和定量”，2005 *Ernährung/Nutrition*, **29** (11) 466-471
7. X.Ping, C.-K.Meng 和 M.Szelewski, “安捷伦 GC/MSD 解卷积报告数据库的应用”，安捷伦科技，印刷号 5989-2249EN, www.agilent.com/chem
8. “环境中新的污染物的分布和突发事件的方大规模研究 — 探索研究”，USGS, *Contaminant Occurrence Studies*, http://toxics.usgs.gov/topics/reconnaissance_studies.html

附录 A

数据库中化合物列表

1,2,4-三氯苯	2,6-二甲基苯胺	乙草胺
1,2-二溴-3-氯丙烷	2-[3-氯苯氧基]丙酰胺	三氟羧草醚
1,3,5-三溴苯	2-氯苯酚	苯草醚
1,3-二氯苯	2-乙基-1,3-己二醇	氟酯菊酯
17a-乙炔基雌二醇	2-乙基-6-甲基苯胺	甲草胺
1-萘酚	2-羟雌甾二醇	艾氏剂
2-(1-萘)乙酰胺	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	草毒死
2-(2-丁氧基乙氧基)乙基硫酸盐	2-甲基苯酚	莠灭津
避虫醇	2-硝基苯酚	赛果
2,3,4,5-四氯硝基苯	2-苯氧丙酸	灭害威
2,3,4,5-四氯苯酚	3,4,5-混杀威	虫螨脒
2,3,4,6-四氯苯酚	3,4-二氯苯胺	虫螨脒代谢物[甲脒, N-(2,4-二甲基苯基)-N'-甲基-]
2,3,5,6-四氯苯酚	3,5-二氯苯胺	啉啉醇
2,3,5,6-四氯对联三苯	3-氨基苯酚	敌菌灵
2,3,5-三氯苯酚	3-氯-4-氟苯胺	苯胺
2,3,5-混杀威	3-氯-4-甲氧苯胺	莎稗磷
2,3,6-三氯苯甲醚	3-氯苯胺	葱
2,3,7,8-四氯二苯吡啶喃	3-羟基吡喃丹	杀螨特 I
2,3,7,8-四氯二苯异吡喃	3-吡啶乙腈	杀螨特 II {CAS#140-57-8}
2,4,5,6-四氯间二甲苯	3-三氟甲基苯胺	阿特拉通
2,4,5-涕甲酯	4,4'-二氯苯甲酮	阿特拉津
2,4,5-三氯苯胺	4,4'-二氨基二苯醚	去乙基阿特拉津
2,4,5-三氯苯酚	4,6-二硝基-邻甲酚	戊环唑
2,4,5-三氯-对三联苯	4-氨基联苯	唑啉磷
2,4,5-三甲基苯胺	4-溴苯胺	Azibenzolar-S-methyl
2,4,6-三溴苯甲醚	4-氯-2-甲基苯胺	乙基谷硫磷
2,4,6-三溴苯酚	4-氯-3-甲基苯酚	谷硫磷
2,4,6-三氯苯甲醚	4-氯苯胺	叠氮津代谢物[2-氨基-4-异丙基氨基-6-甲硫基-1,3,5-三嗪]
2,4,6-三氯苯酚	4-氯苯基异氰酸酯	叠氮津
2,4-滴甲酯	4-异丙基苯胺	偶氮苯
2,4-滴正丁酯	4-甲基苯酚	氧化偶氮苯
2,4-滴丁酸甲酯	4-硝基苯酚	腈啉菌酯
2,4'-二氯二苯甲酮 (2,4'-三氯杀螨醇降解产物)	4-壬基苯酚	燕麦灵
2,4-二氯苯酚	5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮	Beflubutamid
2,4-二氯苯基苯磺酸酯	9,10-葱醌	苯霜灵
2,4-二甲基苯胺	威杀灵	草除灵
2,4-二甲基苯酚	威杀灵	恶虫威
2,6-二氯苯甲酰胺	乙酰甲胺磷	氟草胺
2,6-二氯氟苯	灭螨醌	
	吡虫清	

丙硫克百威	乙基溴硫磷	杀虫脒
吡草黄	溴螨酯	壤虫氯磷
麦锈灵	溴苯腈	氟唑虫清
解草酮	溴苯腈辛酸酯	杀螨醇
苯达松	糠菌唑 I	燕麦酯
苯达松甲基衍生物	糠菌唑 II {CAS # 116255-48-2}	杀螨酯
杀草丹	合杀威	毒虫畏
苯, 1,3-二(溴甲基)-	磺啉菌灵	顺式毒虫畏
苯磺酰胺	噻嗪酮	反式毒虫畏
联苯胺	丁草胺	氯甲丹
苯并[a]蒽	氟丙啉草酯	氯甲磷
苯并[a]芘	草胺磷	草枯醚
苯并[b]萤蒽	氧丁叉威	乙酯杀螨醇
苯并[ghi]花(二萘嵌苯)	地乐胺	地茂散
苯并[k]萤蒽	邻苯二甲酸丁苄酯	丙酯杀螨醇
苯甲酮	苏达灭	百菌清
苯螨特	叔丁基-4-羟基茴香醚	绿麦隆
新燕灵	硫线磷	氯苯胺灵
苯甲酸苄酯	苯酮唑	毒死蜱
β -雌二醇	咖啡因	甲基毒死蜱
α -六六六异构体	敌菌丹	敌草索
β -六六六异构体	克菌丹	草克乐
δ -六六六异构体	西维因	氯硫磷
ϵ -六六六异构体	长杀草	氯甲硫磷
联苯胼酯代谢物(5-苯基-邻-茴香胺)	呋喃丹	氯甲硫磷砒
治草醚	呋喃丹-3-酮	氯甲硫磷亚砒
氟氯菊酯	呋喃丹-7-苯酚	乙菌利
乐杀螨	三硫磷	蒞
反丙烯除虫菊	丁硫克百威	瓜菊酯 I
反丙烯除虫菊-S-环戊烯基异构体	萎锈灵	瓜菊酯 II
右旋反灭虫菊酯	氟酮唑草	吡啶酮草酯
联苯	氯环丙酰胺	顺式氯丹
二(2,3,3,3-四氯丙基)醚	香芹酮	炔草酯
邻苯二甲酸双(2-丁氧基乙)酯	Cashmeran	异恶草酮
邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯	Cekafix	喹氧乙酸
双酚 A	萨利麝香	蝇毒磷
双苯三唑醇 I	灭螨猛	鼠立死
双苯三唑醇 II {CAS # 55179-31-2}	草灭平甲酯	丁烯磷
啉酰菌胺(BAS510)	地快乐	育畜磷
除草定	氯杀螨	草净津
溴苯烯磷-(E)	氯杀螨砒	苯腈磷
溴苯烯磷-(Z)	冰片丹	杀螟腈
溴丁酰草胺	氯溴隆	环糠酰胺
溴烯杀	氯草灵	草灭特
溴硫磷	开蓬	Cyclopentadecanone
	反式六氯	环莠隆

环氟菌胺	抑菌灵代谢物 (DMSA)	敌螨普 I
氟氯氟菊酯 I	二氯萘醌	敌螨普 II {CAS # 39300-45-3}
氟氯氟菊酯 II {CAS # 68359-37-5}	抑害胺	敌螨普 III {CAS # 39300-45-3}
氟氯氟菊酯 III {CAS # 68359-37-5}	双氯酚	敌螨普 IV {CAS # 39300-45-3}
氟氯氟菊酯 IV {CAS # 68359-37-5}	2,4-滴丙酸	邻苯二甲酸二正辛酯
氟氯草酯	2,4-滴丙酸甲酯	地乐酚
氯氟氟菊酯 I (λ)	敌敌畏	地乐酯
氯氟氟菊酯 (γ)	苄氯三唑醇	地乐酚甲酯
甲基异丙苯基吡咯	双氯氟菌胺 I	地乐消酚
霜脍氰	双氯氟菌胺 II {CAS # 139920-32-4}	地乐消
氯氟菊酯 I	禾草灵	邻苯二甲酸二正丙酯
氯氟菊酯 II {CAS # 52315-07-8}	氯硝胺	恶茂醚 I
氯氟菊酯 III {CAS # 52315-07-8}	百治磷	恶茂醚 II {CAS # 63837-33-2}
氯氟菊酯 IV {CAS # 52315-07-8}	邻苯二甲酸二环己酯	杀抗松
顺式苯醚氟菊酯	双环戊二烯	二氧威
反式苯醚氟菊酯 {CAS # 39515-40-7}	狄氏剂	敌杀磷
环丙津	安塔	敌鼠
环丙唑醇	乙霉威	草乃敌
噁菌环胺	二乙基苯并噁唑 (硫逐甲酸) (EXD)	邻苯二甲酸二苯酯
酯菌胺	邻苯二甲酸二乙酯	二苯胺
灭蝇胺	二甘醇	杀草净
右旋-(顺反) 苯醚菊酯 I	乙底酚	Dipropyl isocinchomeronate
右旋-(顺反) 苯醚菊酯 II {CAS#260002-80-2}	恶醚唑 I	乙拌磷
棉隆	恶醚唑 II {CAS # 119446-68-3}	二氧乙拌磷
DDMU [1-氯-2,2-二(4'-氯苯基)]	枯莠隆	灭菌磷
十氯代联苯	吡氟草胺	氟硫草定
溴氟菊酯	邻苯二甲酸二异丁基酯	敌草隆
田乐磷	甲氟磷	敌草隆代谢物 [3,4-二氯苯异氰酸酯]
内吸磷	呱草丹	吗菌灵 I
砒吸磷	克草胺	吗菌灵 II {CAS # 1593-77-7}
去溴-溴丁酰草胺	戊草津	敌菌酮
异苯敌草	噁吩草胺	克瘟散
敌草净	噁节因	烯炔菊酯 I
氯亚磷	乐果	烯炔菊酯 II {CAS # 54406-48-3}
燕麦敌 I	烯炔吗啉-(E)	烯炔菊酯 III {CAS # 54406-48-3}
燕麦敌 II {CAS # 2303-16-4}	烯炔吗啉-(Z) {CAS # 110488-70-5}	烯炔菊酯 IV {CAS # 54406-48-3}
邻苯二甲酸二戊酯	驱蚊酯	烯炔菊酯 V {CAS # 54406-48-3}
二噁磷	甲基毒虫畏	硫丹 (α 异构体)
牛津郡二噁磷	敌蝇威	硫丹 (β 异构体)
二苯并[a,h]蒽	醚菌胺	硫丹乙酯
麦草畏	邻苯二甲酸二正丁酯	硫丹内酯
麦草畏甲酯	邻苯二甲酸二正己酯	硫丹硫酸盐
异氯磷	烯唑醇	异狄氏剂
除线磷	敌乐胺	异狄氏剂醚
抑菌灵	邻苯二甲酸二正壬酯	异狄氏剂酮
	敌螨通	

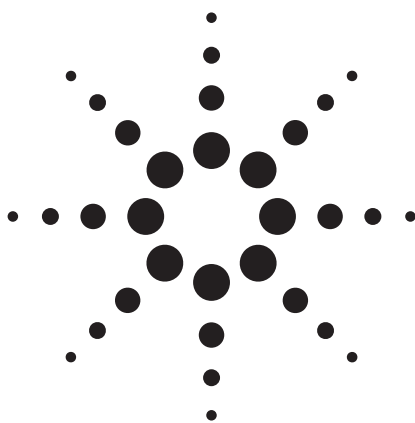
苯硫磷	2,4,5-涕丙酸甲酯	氟噻菌酯
氧唑菌	苯硫威	噻唑菌酮
扑草灭	稻瘟酰胺	抑草丁
抑草蓬	噁唑禾草灵	抑草丁甲酯
高氟戊菊酯	双氧威	氟草同
禾草畏	拌种咯	氟咯草酮 I
乙环唑	甲氧菊酯	氟咯草酮 II {CAS # 61213-25-0}
丁氟消草	苯锈啶	氟咯草酮, 去氯
噻二唑隆	除螨酯	氟草烟-1-甲基庚基酯
苯虫威	丰索磷	调啞醇
抑草威	牛津郡丰索磷	呋草酮
乙硫磷	牛津郡丰索磷砒	氟硅唑
醚菊酯	丰索磷砒	达草氟
乙呋草黄	倍硫磷	氟酰胺
乙呋草黄, 2-酮	倍硫磷亚砒	粉唑醇
灭克磷	倍硫磷砒	氟胺氟菊酯 I
氟氟草醚乙酯	非草隆	氟胺氟菊酯 II {CAS # 102851-06-9}
促长啞	氟戊菊酯 I	灭菌丹
乙撑硫脲	氟戊菊酯 II {CAS # 51630-58-1}	地虫磷
特苯噁唑	Fepropimorph	安果
氟唑灵	氟虫腈	噻唑磷 I
氟唑灵, 去氯-(5-乙氧基-3-二氯甲基-1,2,4-噻二唑)	氟虫腈, 去亚硫酰基	噻唑磷 II {CAS # 98886-44-3}
氧噻啶磷	氟虫腈硫化物	麦穗宁
丁子香酚	氟虫腈砒	呋霜灵
环十五内酯 (15-十五内酯)	强氟燕灵	呋氯丙灵
噁唑菌酮	甲氟燕灵	呋线威
伐灭磷	啞螨酯	解草呋
咪唑菌酮	精吡氟禾草灵	拌种胺
克线磷亚砒	氟啶胺	卤醚菊酯
克线磷砒	异丙吡草酯	吡氟氯禾灵
异噻菌醇	噻唑螨	七氯
抗螨唑	氟消草	环氧七氯异构体 A
抗螨唑代谢物	氟氟戊菊酯 I	环氧七氯异构体 B
啞螨醚	氟氟戊菊酯 II {CAS # 70124-77-5}	庚虫磷
腈苯唑	氟噁菌	六溴苯
解草唑乙酯	氟噻草胺	六氯苯
皮蝇磷	氟节胺	菌螨酚
牛津郡皮蝇磷	酰亚胺苯氧乙酸戊酯	己唑醇
解草啶	氟噁啶酮	六嗪同
呋菌胺	呋草隆	己烷雌酚
环酰菌胺	苋葱	蒙五一二
杀螟硫磷	苐	烯菌灵
牛津郡杀螟硫磷	消草醚	咪草酯 I
丁苯威	乙羧氟草醚	咪草酯 II {CAS#81405-85-8}
2,4,5-涕丙酸	氟菌安	酰胺唑
	菌唑灵	酰胺唑-去苐基

茚苯[1,2,3-cd]芘	2 甲 4 氯丙酸甲酯	久效磷
噁二唑虫和二氧威降解产物[苯酚, 2-(1,3-二氧戊环-2-基-)]	苯噻草胺	绿谷隆
碘苯腈	吡咯二酸二乙酯	萹子麝香
碘苯腈辛酸酯	氟草磺	麝香酮
环戊唑醇	灭蚜松	伞花麝香
异稻瘟净	醚菌胺	三甲苯麝香 (moschustibeten)
异菌脲	二噻磷	二甲苯麝香
缬霉威 I	丙氧灭绣胺	睛菌唑
缬霉威 II {CAS # 140923-25-7}	甲霜灵	N,N-二乙基-间-甲苯酰胺
Irgarol	苯噻草	N-1-萘乙酰胺
氯唑磷	甲基一零五九硫醇	二溴磷
碳氯灵	吡草胺	萘
敌稻瘟	环戊唑菌 I	萘二甲酰
丁环隆	环戊唑菌 II {CAS # 125116-23-6}	萘丙胺
水胺硫磷	噻唑隆 (降解产物)	草萘胺
异艾氏剂	虫螨畏	烟碱
异柳磷	甲胺磷	磺乐灵
牛津郡异柳磷	甲呋菌胺	氯定
噻丁草	杀扑磷	除草醚
异丙威	灭虫威	异丙消
异乐灵	灭虫威砒	N-甲基-1-萘乙酰胺
稻瘟灵	灭虫威亚砒	顺式九氯
异丙隆	灭多虫	反式九氯
异恶草胺	蒙五一五 I	达草灭
双苯恶唑酸	蒙五一五 II {CAS # 40596-69-8}	达草灭, 去甲基
异噁氟草	盖草津	氟苯嘧啶醇
异噁唑磷	甲氧滴滴涕	o,p'-DDD
茉莉菊酯 I	甲氧滴滴涕烯烴	o,p'-DDE
茉莉菊酯 II	乙酸 (2-萘氧) 甲酯	o,p'-DDT
碘硫磷	甲基对氧磷	八氯苯乙烯
蒙七七七	甲基对硫磷	邻联茴香胺
亚胺菌	乙酸-1-萘甲酯	邻二氯苯
乳氟禾草灵	苯丙隆	甲呋酰胺
环草定	秀谷隆	氧乐果
对溴磷	异丙甲草胺	邻苯基苯酚
牛津郡对溴磷	速灭威	坪草丹
林丹	又氯苯酰胺- (E)	邻氨基偶氮甲苯
利谷隆	又氯苯酰胺- (Z) {CAS # 133408-50-1}	黄草消
马拉硫磷	苯菌酮	解草腈
马拉硫磷-0-同系物	赛克津	恶草灵
2 甲 4 氯甲酯	速灭磷	噁霜灵
2 甲 4 氯丁氧基乙酯	灭蚁灵	甲氧叉威
2 甲 4 氯丁酸甲酯	草达灭	氧化萎锈灵
间甲酚	杀草利	氧化氯丹
灭蚜磷		砒吸磷
		乙氧氟草醚

p,p'-DDD	菲	猛杀威
p,p'-DDE	菲-d10	人造猛杀威 [5-异丙基-3-甲基苯酚]
p,p'-DDM [二(4-氯苯)甲烷]	芬硫磷	扑灭通
p,p'-DDT	苯酚	扑草净
p,p'-二溴苯甲酮	吩噻嗪	毒草安
p,p'-开乐散	苯醚菊酯 I	百维灵
多效唑	苯醚菊酯 II	敌稗
对氧磷	苯氧乙酸	丙虫磷
对硫磷	稻丰散	克螨特
PBB 52 四溴联苯	甲拌磷	克螨特代谢物 [环己醇, 2-(4-特丁基苯氧基)]
PBB 101	甲拌磷砒	扑灭津
PBB 15	甲拌磷亚砒	烯虫磷
PBB 169 六溴联苯	牛津郡甲拌磷	苯胺灵
PCB 101	伏杀磷	丙环唑 I
PCB 105	棉安磷	丙环唑 II {CAS # 60207-90-1}
PCB 110	亚胺硫磷	异丙草胺
PCB 118	磷胺 I	残杀威
PCB 126	磷胺 II {CAS # 13171-21-6}	拿草特
PCB 127	四氯苯酞	苜草丹
PCB 131	酞酰亚胺	丙硫菌唑-去硫基
PCB 136	毒莠定甲酯	丙硫磷
PCB 138	氟吡酰草胺	发果
PCB 153	啶氧菌酯	比锈灵
PCB 169	杀鼠酮	吡唑硫磷
PCB 170	粉病灵	氟唑草酯
PCB 180	增效醚	杀草敏
PCB 30	呱草磷	定菌磷
PCB 31	抗蚜威	苜草唑
PCB 49	乙基虫螨磷	茈
PCB 77	虫螨磷	除虫菊酯 I
PCB 81	蚊蝇灵	除虫菊酯 II
对二氯苯	对硝基甲苯	稗草畏
克草猛	扑打散	哒螨酮
戊菌唑	顺式炔酮菊酯	打杀磷
胺硝草	反式炔酮菊酯 {CAS#23031-36-9}	达草止
五氯苯胺	丙草胺	病定清
五氯苯甲醚	噻菌灵	啶斑肟 I
五氯苯	丙氯灵	啶斑肟 II {CAS # 88283-41-4}
五氯硝基苯	杀菌利	环酯草醚
五氯苯酚	氨基丙氟灵	二甲噻菌胺
蔬草灭	丙溴磷	噻胺苯醚
氯菊酯 I	丙溴磷代谢物 (4-溴-2-氯苯酚)	肟啶草 (E)
氯菊酯 II {CAS # 52645-53-1}	卡乐施	肟啶草 (Z) {CAS # 136191-64-5}
乙滴滴	茉莉酸诱导体 I	
粉檀麝香	茉莉酸诱导体 II {CAS # 158474-72-7}	
克线磷		

蚊蝇醚	四氯硝基苯	唑菌醇
咯嗉酮	顺式七氟菊酯	野麦畏
噻噁磷	双硫磷	三唑磷胺
灭藻醌	特草定	抑芽唑
噻氧灵	芽根草	唑蚜威
五氯硝基苯代谢物 (五氯苯基甲基硫化物)	特丁磷	三唑磷
噻禾灵	牛津郡特丁磷砒	磷酸三丁酯
吡咪唑菌	特丁磷砒	三硫代亚磷酸三丁酯
灭虫菊	甲氧去草净	杨菌胺
灭虫菊 I	Terbuthylazine	敌百虫
灭虫菊 II {CAS # 10453-86-8}	Terbuthylazine-desethyl	壤虫磷
鱼藤酮	Terbutryne	绿草定甲酯
S,S,S-三丁基三硫赶磷酸酯	杀虫畏	三氯生
八甲磷	氟醚唑	三氯生-甲基
另丁津	三氯杀螨砒	磷酸三甲苯酯, 间位
去乙基另丁津	特普	磷酸三甲苯酯, 邻位
密草通	四氢邻苯二甲酰亚胺, 顺式1,2,3,6-	磷酸三甲苯酯, 对位
灭虫硅醚	胺菊酯 I	三环唑
硅噻菌胺	胺菊酯 II {CAS # 7696-12-0}	十三吗啉, 4-十三烷基
西玛津	硫代二磷酸四丙基酯	灭草环
硅氟唑	杀螨仔	草达津
西草津	噻醚草胺	三乙基磷酸酯
季酮螨酯	可可豆碱	蜗螺杀
季酮甲螨酯	涕必灵	肟菌酯
螺噁茂胺 I	噻氟啉草	氟菌唑
螺噁茂胺 II {CAS # 118134-30-8}	溴氟唑菌	氟乐灵
螺噁茂胺代谢物 (4-特丁基)	特氨叉威	三苯基磷酸酯
苏丹 I	甲基乙拌磷	磷酸三 (-2-丁氧基乙基) 酯
苏丹 II	硫磷嗉	磷酸三 (-2-氯乙基) 酯
苏丹红	麝香草酚	磷酸三 (-2-乙基己基) 酯
草克死	丁草威 I	戊叉菌唑
对氨基苯磺酰胺	丁草威 II {CAS # 36756-79-3}	Tryclopyrbutoxyethyl
磺胺草啞	甲基立枯磷	Tycor (SMY 1500)
硫特普	唑虫酰胺	高烯效唑
硫	对甲抑菌灵	蚜灭多
乙丙硫磷	对甲抑菌灵代谢物 (DMST)	灭草猛
灭草灵	甲基苯骈三氮唑 [1H-苯并三唑, 4-甲基-]	烯菌酮
他莫昔芬	甲基苯骈三氮唑 [1H-苯并三唑, 5-甲基-]	XMC (3,4-Dimethylphenyl N-methylcarbama
清菌噻唑	吐纳麝香	XMC (3,5-Dimethylphenyl N-methylcarbama
戊唑醇	毒杀芬 Parlar 26	苯酰菌胺
吡螨胺	毒杀芬 Parlar 50	苯酰菌胺降解产物
噻丙磷	毒杀芬 Parlar 62	
丙戊草胺	反式氯丹	
丁唑隆	四氟菊酯	
	Traseolide	
	三唑酮	

气相色谱 / 质谱法分析食品中的丙烯酰胺 应用 (5968-2979CHCN)



食品安全

作者

Bernhard Rothweiler
Agilent Technologies
Deutschland GmbH
Hewlett-Packard Strasse 8
76337 Waldbronn
Germany

Eberhardt Kuhn
Agilent Technologies, Inc.
91 Blue Ravine Road
Folsom, CA
USA

Harry Prest
Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd.
Santa Clara, CA
USA

摘要

要揭示烹调食物中是否有丙烯酰胺,需对可疑食品进行检测。经典的方法是用水从食品中提取出丙烯酰胺,再将其转化成溴化衍生物。本文描述了这些衍生物的电子轰击和正离子化学电离响应和谱图。另外,还介绍了一种更直接、更简便的方法,包括丙烯酰胺提取和直接进样,并用正离子化学电离进行分析。这种监测方法快速、可靠、检测限低。

引言

2002年4月瑞典国家食品管理部的科学家们宣布,油炸和烤制食品中丙烯酰胺(2-propenamide)的量超过水中许可量的许多倍,说明对人体暴露量比过去预计的要大得多[1-3]。丙烯酰胺(图1),一种已知的神经毒素,对人类很可能是一种致癌物质。世界卫生组织认为水中丙烯酰胺的量最多不能超过0.5 µg/L。但是,食品如炸薯条、烤薯片、烤面包片以及其它常见烹制食品中丙烯酰胺含量却在100到1000 µg/kg。生的食品中没有发现丙烯酰胺,煮制食物中的量也没有达到检测限。最近的研究表明,丙烯酰胺是通过Maillard反应形成的,当氨基酸和糖(例如,天门冬酰胺和蔗糖)一起加热时就会发生这种反应。如此高浓度丙烯酰胺的发现,引发了对各种食品中丙烯酰胺的研究。

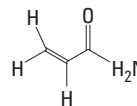


图1. 丙烯酰胺 (2-丙烯酰胺), $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$,
71.08 g/mole, CAS号 79-06-1

丙烯酰胺分析方法

已经有许多种仪器分析方法用于测定丙烯酰胺。最近

的方法是用液相色谱接串联质谱 (MS-MS) 检测, 大约能测定 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb) 或更低, 用 72 到 55 m/z 转换 (例如,[5])。这个方法由于样品制备简便, 很有吸引力。用电子轰击 (EI) 电离 MS 检测的气相色谱法, 通常因分子较小而需要衍生化。本文介绍的是另一种气相色谱 / 质谱 (GC/MS) 方法, 能够更快地进行筛查, 象常规方法一样, 最后定量也要通过衍生化。这是丙烯酰胺快速、相对简便的分析方法。

用 GC/MS-SIM 正离子化学电离进行快速筛查

丙烯酰胺 EI 电离质谱 (图 2) 得到的都是很低质量数的离子: 71、55、44 m/z 。虽然在低于 ng 水平有较高的强度, 但这些离子容易受食品样品的干扰。正离子化学电离 (PCI) 质谱图是用氨气得到的, 离子化选择性更高, 比 EI 更适合于食品基质的分析, 图 3。氨 PCI 产生两个离子: 72 m/z , 质子化分子, $[\text{M}+\text{H}]^+$, 和加合离子 89 m/z , $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 。PCI 对丙烯酰胺的分析具有良好的选择性和灵敏度 - 能检测到 pg 水平。

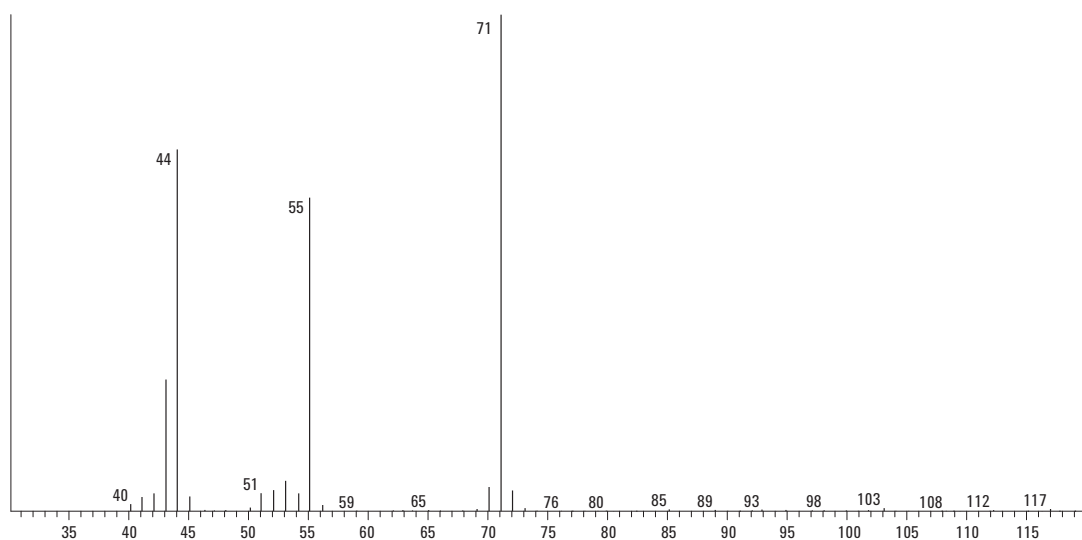


图 2. 丙烯酰胺的 EI 电离质谱图 (40-120 amu)

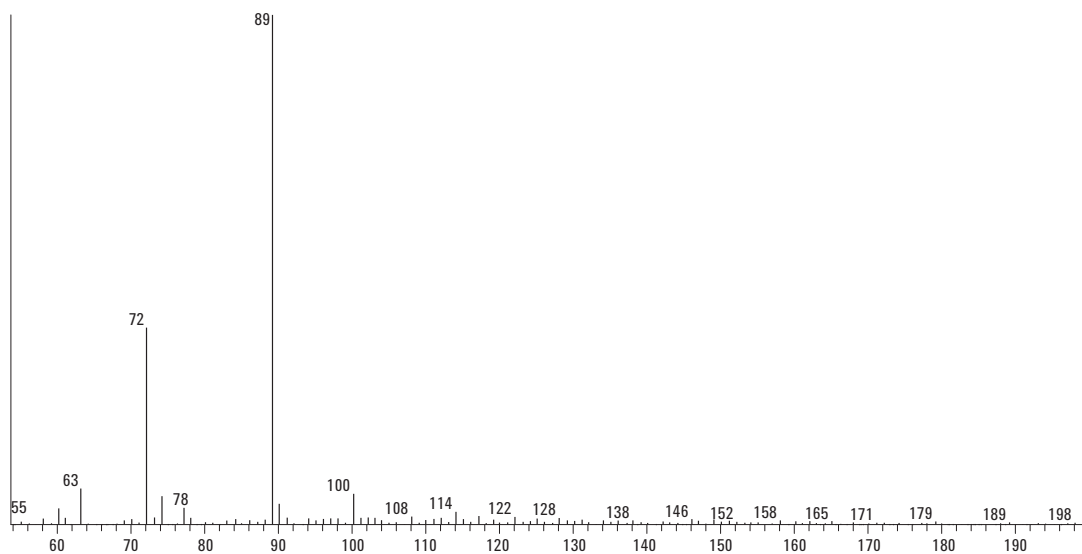


图 3. 丙烯酰胺与氨反应气 (简称氨气) 的 PCI 质谱图 (60-200 amu)

图 4 显示了仪器参数一节中提到的方法所得 100 pg- 10 ng 的校正曲线

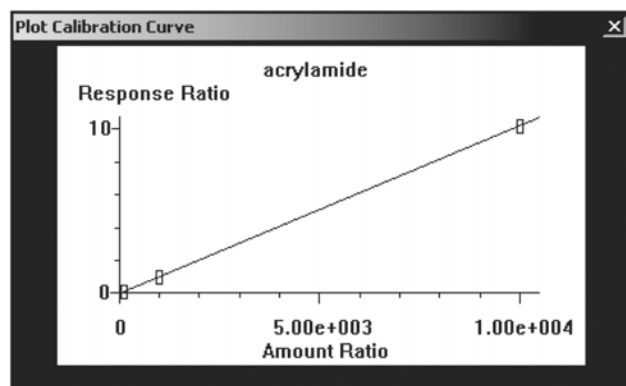


图 4. 100 pg 到 10 ng PCI- 氨 SIM 校正曲线 ($R^2=1.00$)

PCI 提高了特异性, 用这种方法可以进行快速筛查, 只需要对样品进行非常简单而快速的净化。食品样品均质、磨碎后, 取 0.4 g 样品转入离心管中。样品用 1 mL 甲醇: 水 (9:1 v/v) 溶液在超声清洗器中提取 10 分钟。超声前, 先将 1 μ g 标记的 $^{13}\text{C}_3$ - 丙烯酰胺加到 1 mL 溶液里。超声后, 样品在 8000 rpm 下离心 5 分钟。取出上清, 液转移到样品瓶中, 进样, 用 GC/MS-PCI 选择离子检测 (SIM) 分析。丙烯酰胺 PCI 监测方法的参数见表 1。

表 1. PCI 监测丙烯酰胺的 GC/MS 仪器方法参数

进样口参数		
衬管:	安捷伦部件号 5062-3587, 单锥形, 带玻璃毛	
温度:	220 °C	
模式:	脉冲不分流	
脉冲压力:	30.0 psi	
脉冲时间:	1.20 分钟	
吹扫流量:	50.0 mL/min	
吹扫时间:	1.20 分钟	
总流量:	54.7 mL/min	
省气模式:	关闭	
柱箱参数		
柱箱最高温度:	260 °C	
柱箱平衡时间:	0.20 分钟	
初始温度:	60 °C	
初始时间:	1.00 分钟	
升温速率	温度	时间
12 °C/min	230 °C	10.00 分钟
运行时间	25.17 分钟	
柱参数		
毛细管柱	安捷伦 19091X-136 HP-INNOWax	
最高温度:	260 °C	
长度:	60.0 m	
直径:	250.00 μ m	
膜厚:	0.25 μ m	
载气:	氦气	
模式:	恒流	
出口和压力:	2.0 mL/min	
	MSD 真空	
MSD 参数		
溶剂延迟	7.00 分钟	
调谐:	PCI 氦气 (1.2 mL/min)	
EM 设置:	PCI 自动调谐 + 400 V	
离子源温度:	250 °C	
四极杆温度:	150 °C	
SIM 参数		
分辨率:	高	
组离子	驻留时间 (ms)	
72.0	60	
75.0	60	
89.1	60	
92.1	60	

筛查方法结果与讨论

图 5 显示了一种白面包样品的萃取离子流图。由于 PCI 的选择性, 在丙烯酰胺附近的基线几乎没有波动。提取浓度大约为 34 ng/mL 或每克白面包 85 ng。当氨基酸和糖在一起加热时会生成丙烯酰胺, 因而有理由怀疑进样过程中在进样口内也可能生成丙烯酰胺。为了试验这种可能性, 在白面包提取物中添加 100 ng 丙烯酰胺, 再进行分析。测定结果是 135 ng/mL, 表明, 由于进样口温度相对较低或者脉冲压力进样方式使样品在内衬管中滞留时间较短, 减缓了样品中丙烯酰胺的形成, 或衬管中生成的丙烯酰胺重复性。这可能不代表所有提取物或所有相似条件下的情况。

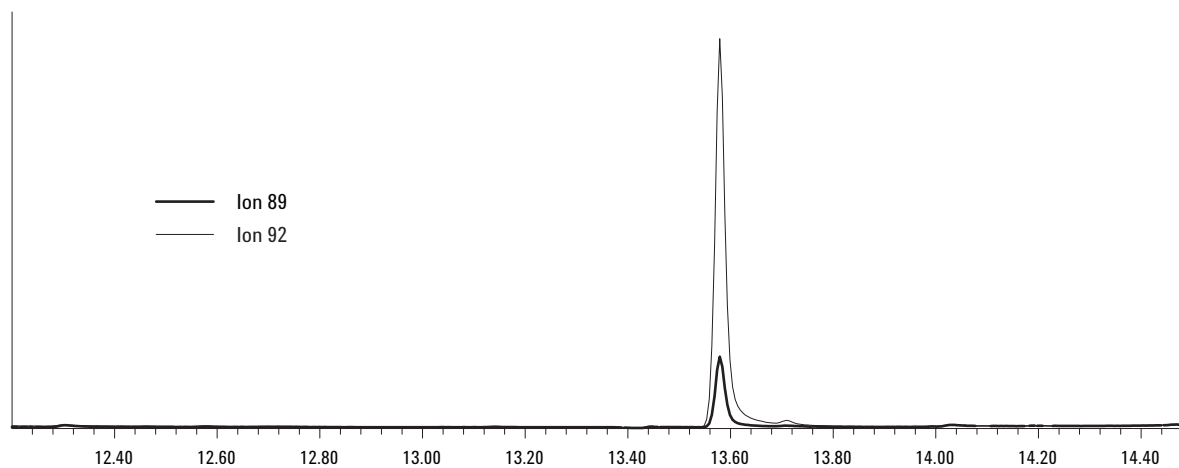
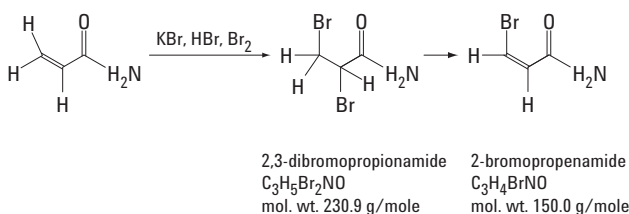


图 5. 白面包样品中丙烯酰胺 (84 ng/g) 的萃取离子流图

丙烯酰胺及其衍生物的 GC/MS 方法

另一种方法是用水从食品中提取，原位衍生，液液萃取 [6,7]。在这一方法中，用（热）水按 1 g : 10 mL 的比例从均质化样品中提取丙烯酰胺。随后加入一种强溴化试剂，使其发生反应。反应将丙烯酰胺转变成 2,3-二溴丙酰胺。加入硫代硫酸钠去除剩余的溴化试剂，并将溶液离心和/或过滤。2,3-二溴丙酰胺经提取进入乙酸乙酯层。一种选择是进一步处理这种衍生物，使其形成更稳定的分析物 2-溴丙酰胺。全部化学反应见方程式 1。甲基丙烯酰胺， $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ 常被用作回收替代物，所以这里对其行为有所报导。



方程式 1

实验

丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺纯品 (Sigma-Aldrich 公司) 溶于 HPLC 级甲醇。1 mg/mL 标记的丙烯酰胺，1,2,3- $^{13}\text{C}_3$ 丙烯酰胺，甲醇溶液 (剑桥同位素实验室, Andover, MA)。溴化剂溶液按文献 [6]，用试剂级 KBr、HBr 和溴水 (VWR 旧金山, CA) 制备。1N 硫代硫酸钠 (VWR, 旧金山, CA)。衍生化反应也按文献 [6] 进行，将 1 mL 溴化剂加至含丙烯酰胺的溶液中；衍生化过夜，用 1 滴 1N 硫代硫酸钠中和，再用 1 mL 乙酸乙酯 (农药级, VWR) 提取。二溴衍生物直接进样。加三乙胺生成单-溴衍生物。

表 2 和表 3 列出了分析二溴丙酰胺和溴化丙烯酰胺的仪器条件。所有数据是以 2 μL 进样量采集的。

表 2. 用 EI 和甲烷与氨 PCI 分析二溴丙酰胺 (丙烯酰胺的二溴化衍生物) 的 GC/MS 仪器方法参数

进样口参数		
衬管:	安捷伦部件号 5181-315, 双锥形	
温度:	250 °C	
模式:	脉冲不分流	
脉冲压力:	30 psi	
脉冲时间:	1.20 分钟	
吹扫流量:	50.0 mL/min	
吹扫时间:	1.20 分钟	
总流量:	54.7 mL/min	
省气模式:	打开	
柱箱参数		
柱箱最高温度:	325 °C	
柱箱平衡时间:	0.50 分钟	
初始温度:	50 °C	
初始时间:	1.00 分钟	
升温速率	温度	时间
45 °C/min	300 °C	2.00 分钟
运行时间	8.56 分钟	
柱参数		
毛细管柱	安捷伦 122-3832	
	DB-35 ms	
最高温度:	340 °C	
长度:	30 m	
直径:	250 μm	
膜厚:	0.25 μm	
载气:	氮气	
模式:	恒流	
出口和压力:	1.2 mL/min	
	MSD 真空	
EI 和 PCI MSD 参数		
溶剂延迟	5.00 分钟	
EI 参数		
EI 调谐	自动调谐	
EM 设置	自动调谐 + 400 V	
离子源温度	230 °C	
四极杆温度	150 °C	
EI SIM 参数		
分辨率	低	

(待续)

**表 2. 用 EI 和甲烷与氨 PCI 分析二溴丙烯酰胺
(丙烯酰胺的二溴化衍生物) 的 GC/MS
仪器方法参数 (续)**

组离子	驻留时间 (ms)
2,3-二溴丙烯酰胺	丙烯酰胺分析物
149.9	10 ms
151.9	10 ms
106.0	10 ms
¹³ C ₃ -2,3-二溴丙烯酰胺	内标
152.9	10 ms
154.9	10 ms
109.9	10 ms
2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺	辅助替代物
120.0	10 ms
122.0	10 ms
164.0	10 ms
166.0	10 ms
PCI 参数	
PCI 调谐:	PCI 自动调谐
EM 设置:	PCI 自动调谐 + 400 V
离子源温度:	250 °C
四极杆温度:	150 °C
PCI SIM 参数	
甲烷反应气 (简称甲烷气)	MFC 20% (1.0 mL/min)
分辨率:	低
组离子	驻留时间 (ms)
2,3-二溴丙烯酰胺	丙烯酰胺分析物
231.9	10 ms
233.9	10 ms
149.9	10 ms
151.9	10 ms
¹³ C ₃ -2,3-二溴丙烯酰胺	内标
234.9	10 ms
236.9	10 ms
2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺	辅助替代物
245.9	10 ms
247.9	10 ms
氨气:	MFC 20% (1.0 mL/min)
分辨率:	低
组离子	驻留时间 (ms)
2,3-二溴丙烯酰胺	丙烯酰胺分析物
248.9	10 ms
246.9	10 ms
250.9	10 ms
¹³ C ₃ -2,3-二溴丙烯酰胺	内标
251.9	10 ms
249.9	10 ms
253.9	10 ms
2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺	辅助替代物
262.9	10 ms
260.9	10 ms
264.9	10 ms

**表 3. 2-溴丙烯酰胺 (丙烯酰胺的单溴衍生物)
GC/MS EI 仪器方法参数**

进样口参数		
衬管:	安捷伦部件号 5062-3587, 单锥形, 带玻璃毛	
温度:	250 °C	
模式:	脉冲不分流	
脉冲压力:	30.0 psi	
脉冲时间:	1.20 分钟	
吹扫流量:	50.0 mL/min	
吹扫时间:	1.20 分钟	
总流量:	54.7 mL/min	
省气模式:	关	
柱箱参数		
柱箱最高温度:	325 °C	
柱箱平衡时间:	0.5 分钟	
初始温度:	50 °C	
初始时间:	1.00 分钟	
柱参数		
毛细管柱	安捷伦 122-5533 DB3-5MS	
升温速率	温度	时间
25 °C /min	140 °C	0.00 分钟
45 °C /min	300 °C	1.50 分钟
运行时间	9.66 分钟	
最高温度:	350 °C	
长度:	30.0 m	
直径:	250 μm	
膜厚:	1.00 μm	
载气:	氦气	
模式:	恒流	
出口和压力:	MSD 真空	
EI 和 PCI 的 MSD 参数		
溶剂延迟	5.00 分钟	
EI 参数		
EI 调谐	自动调谐	
EM 设置	自动调谐 + 400 V	
离子源温度	230 °C	
四极杆温度	150 °C	
EI SIM 参数		
分辨率:	低	
组离子	驻留时间 (ms)	
2-溴丙烯酰胺	丙烯酰胺分析物	
148.9	20 ms	
150.9	20 ms	
105.9	20 ms	
¹³ C ₃ -2-溴丙烯酰胺	内标	
151.95	20 ms	
153.95	20 ms	
2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺	辅助替代物	
120.0	10 ms	
122.0	10 ms	
164.0	10 ms	
166.0	10 ms	

结果和讨论

EI 离子化

图 6 和图 7 分别显示了 2,3-二溴丙烯酰胺和 2-溴丙烯酰胺的 EI 质谱图。请注意这两种丙烯酰胺溴化衍生物有相似的质谱图。在 EI 中, 2,3-二溴丙烯酰胺丢失了一个溴产生 C_3H_5ONBr 离子, 同位素丰度与其单溴同类化合物相当。在溶液中加入三乙胺 (碱), 使其失去 HBr , 产生单溴化物 C_3H_4ONBr , 比二溴衍生物少含一个氢, 在 EI 中以分子离子形式出现。质谱图共有 C_2H_3Br 离子, 归属为碎片 105.9 和 107.9 m/z 。请注意, 用 $^{13}C_3$ -丙烯酰胺作内标时, 由于有这个 C_2H_3Br 碎片, 所以不能用 107.9 离子进行丙烯酰胺定量。二溴衍生物比单溴化物的响应更大, 没有 149 碎片, 它来自溶剂和食品包装中普遍存在的邻苯二甲酸酯干扰物。这两

种化合物的 EI-SIM 在 10 到 500 $pg/\mu L$ 范围内都呈良好的线性, 见图 8 和图 9, 但较好的 EI 检测和在较高的柱箱温度流出, 使二溴衍生物比单溴衍生物更具吸引力。但是, 大家早就知道 2,3-二溴丙烯酰胺在进样口里会分解, 形成 2-溴丙烯酰胺。这种成分的转化与进样口活性有关, 因此, 分析二溴丙烯酰胺要使用双锥形衬管, 而分析溴化丙烯酰胺时则使用带玻璃棉的单锥形衬管。有必要用 ^{13}C 标记的替代物校正二溴衍生物的降解, 但甲基丙烯酰胺替代物也可以很好的校正单溴代丙烯酰胺的回收率。由于上述原因和文献中提到的用途, 图 10 中显示了溴代甲基丙烯酰胺的 EI 图谱, 离子列于方法表中。按 GC 程序, 2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺, 这一替代物正好在 2,3-二溴丙烯酰胺之前出峰, 并远在 2-溴丙烯酰胺之后。

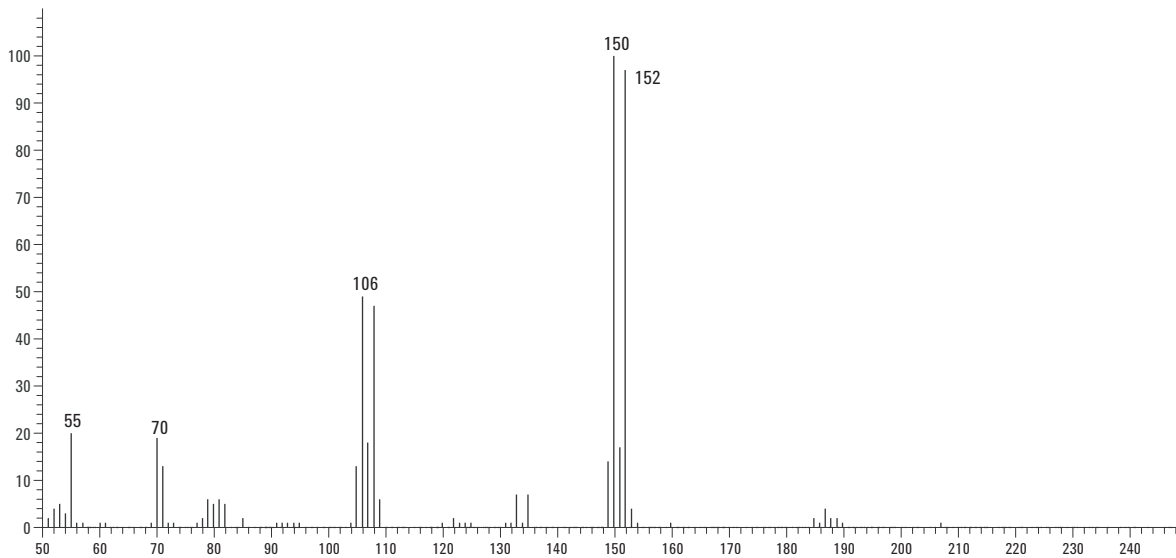


图 6. 2,3-二溴丙烯酰胺的 EI 电离谱图

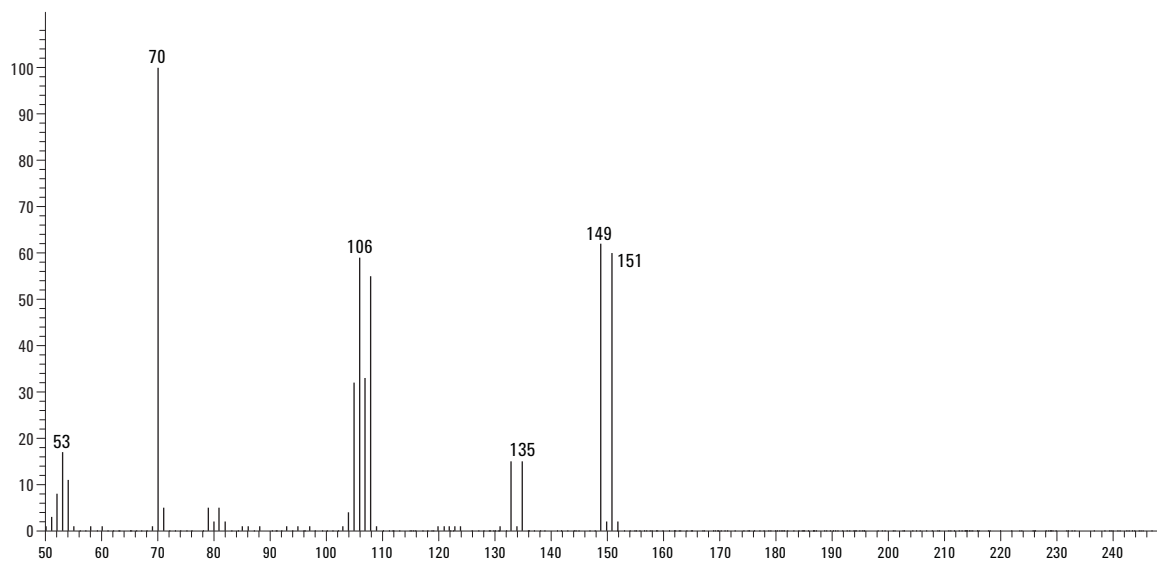


图 7. 2- 溴丙烯酰胺的 EI 电离谱图

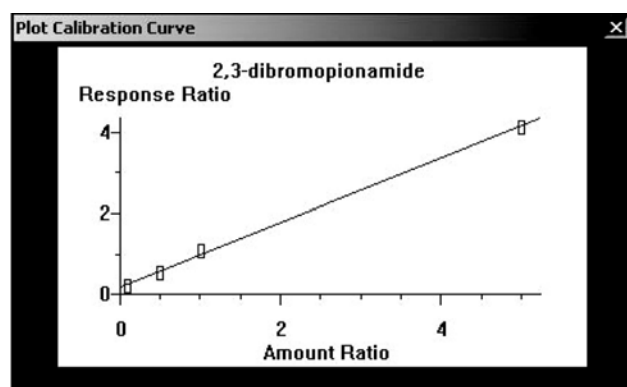


图 8. 2,3- 二溴丙烯酰胺从 10 到 500 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的校正曲线 ($R^2=0.998$)

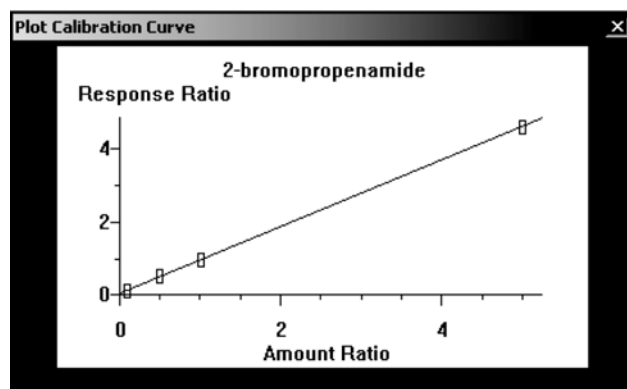


图 9. 2- 溴丙烯酰胺从 10 到 500 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的校正曲线 ($R^2=0.999$)

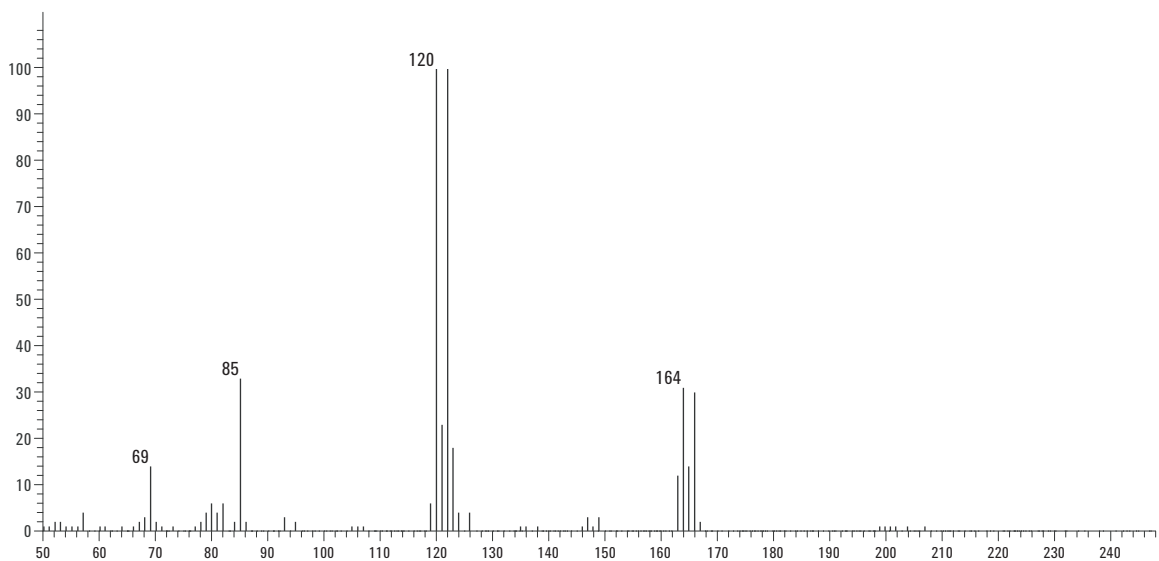


图 10. 甲基丙烯酰胺替代物, 2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺的 EI 电离谱图

PCI

用甲烷和氨气得到的 2,3-二溴丙烯酰胺 PCI 谱图见图 11 和图 12。用甲烷, 最高质量碎片是 $[M+H]^+$; 用氨气, 是 $[M+NH_4]^+$ 。用甲烷的响应比用氨要高, 如果食品样品的背景不成为问题, 丙烯酰胺定量将会有很好的选择性。用甲烷和氨气在 10-500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间的校正与 EI 相似 ($R^2 > 0.998$)。重要的是, 在甲烷和氨 PCI 中, 较低质量碎片 m/z 72 和 89, 不能用于 SIM 定量。这些很强的碎片显然是丢失 Br_2 产生的, 与上面提到的离子不同。

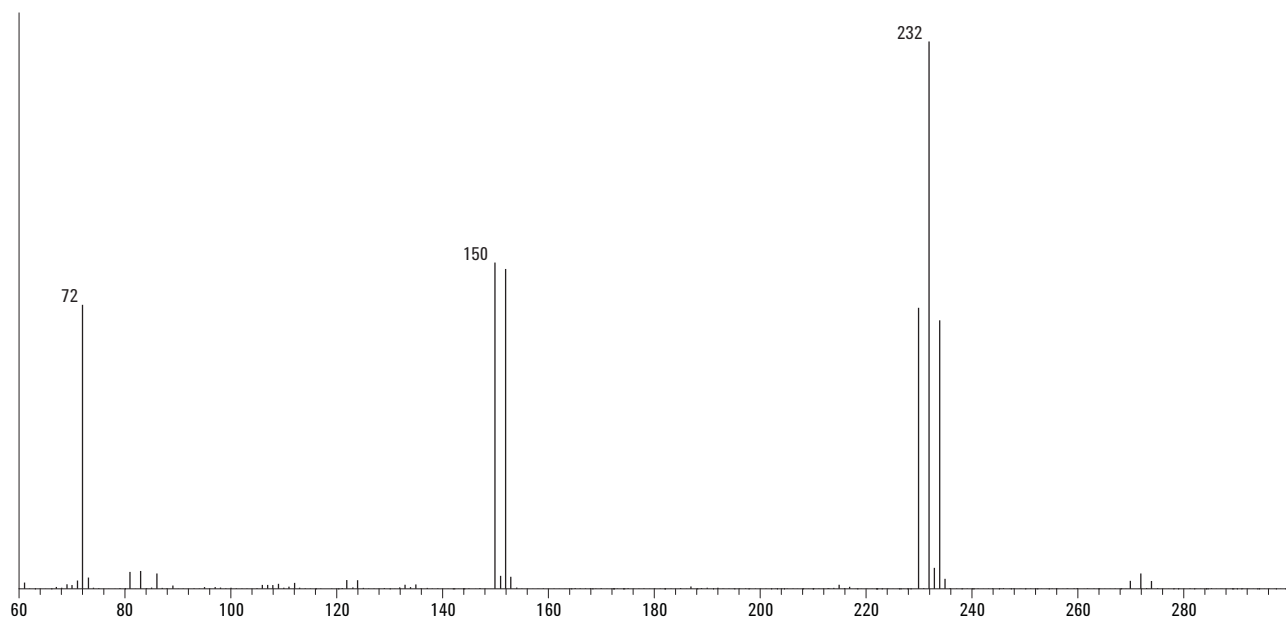


图 11. 用甲烷气体得到的 2,3-二溴丙烯酰胺 PCI 谱图 (60-300 amu)

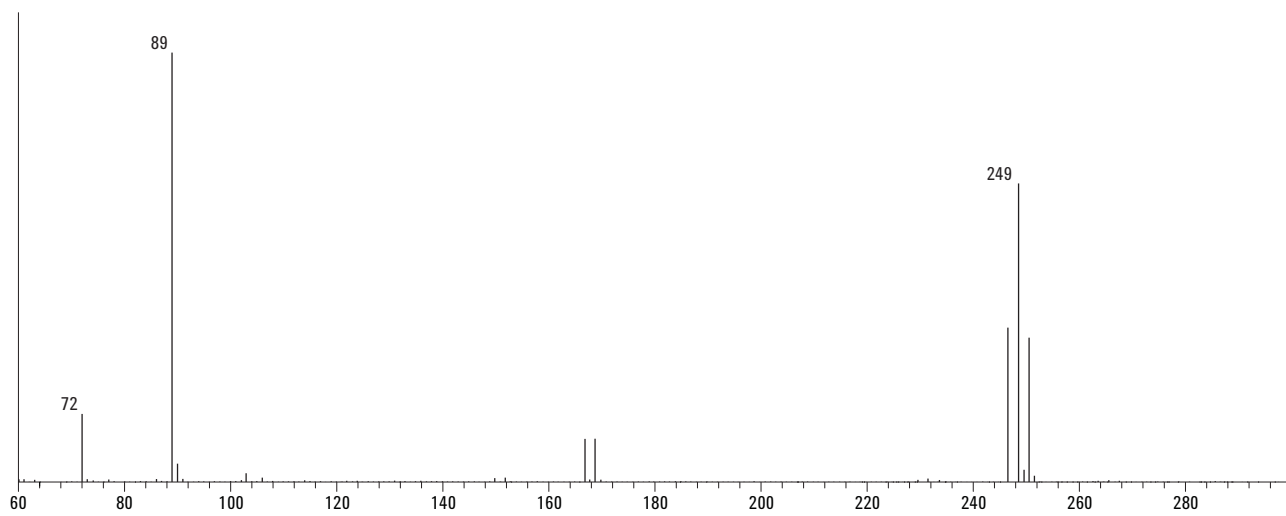


图 12. 用氨气得到的 2,3-二溴丙烯酰胺 PCI 谱图 (60-300 amu)

与 EI 的情况相似，用这两种气体 2,3- 二溴丙烯酰胺的 PCI 响应都要超过 2- 溴丙烯酰胺。用甲烷和氨得到的谱图，见图 13 和 图 14。2- 溴丙烯酰胺最高质量碎片，用甲烷也是 $[M+H]^+$ ，用氨是 $[M+NH_4]^+$ 。为了更完整，也做了溴代甲基丙烯酰胺替代物的谱图，见图 15 和图 16。

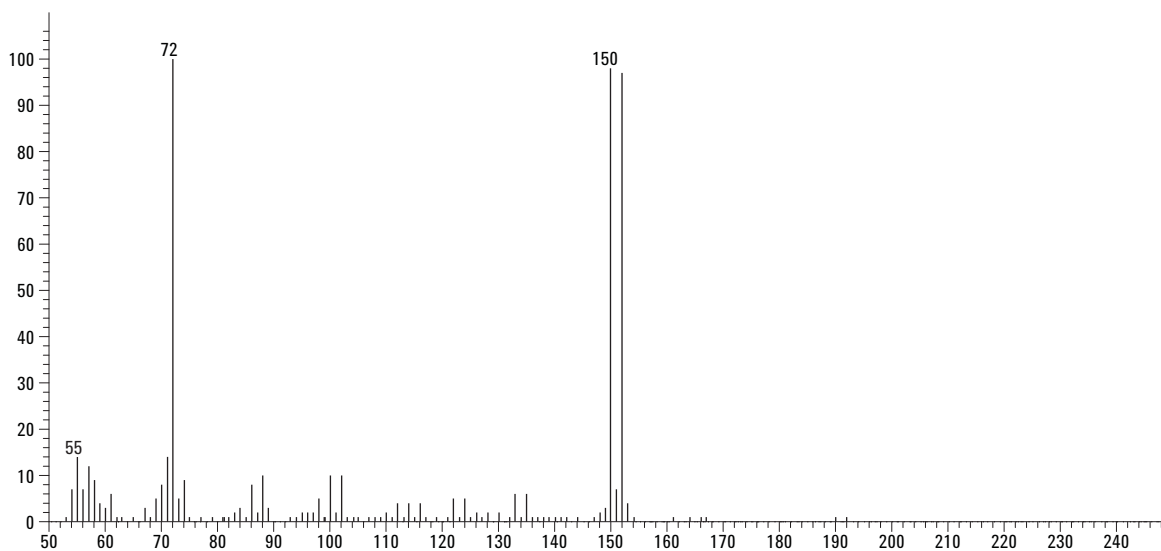


图 13. 用甲烷气体得到的 2- 溴丙烯酰胺 PCI 谱图 (50-250 amu)

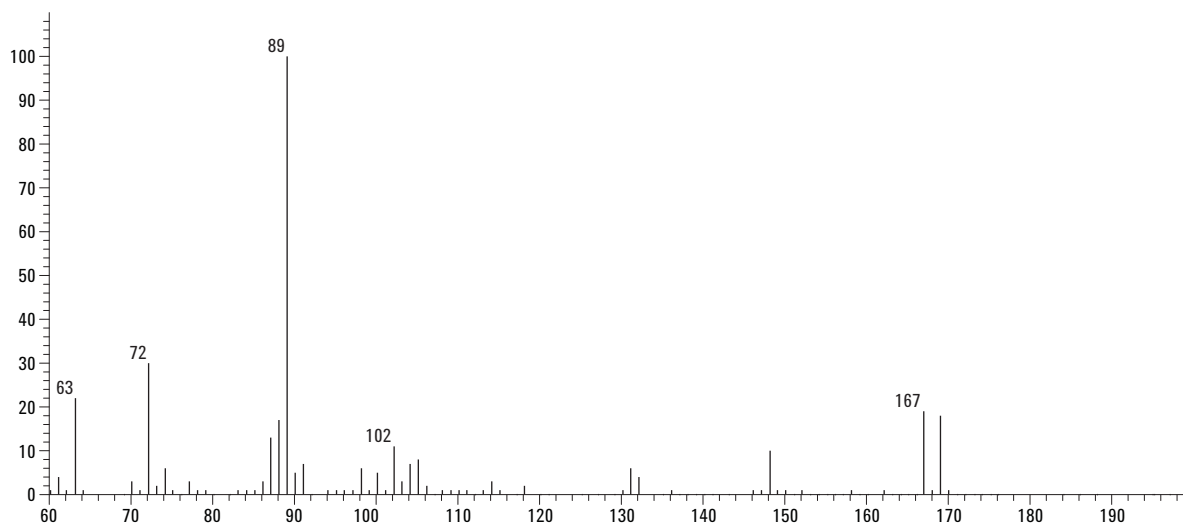


图 14. 用氨气得到的 2- 溴丙烯酰胺 PCI 谱图 (60-200 amu)

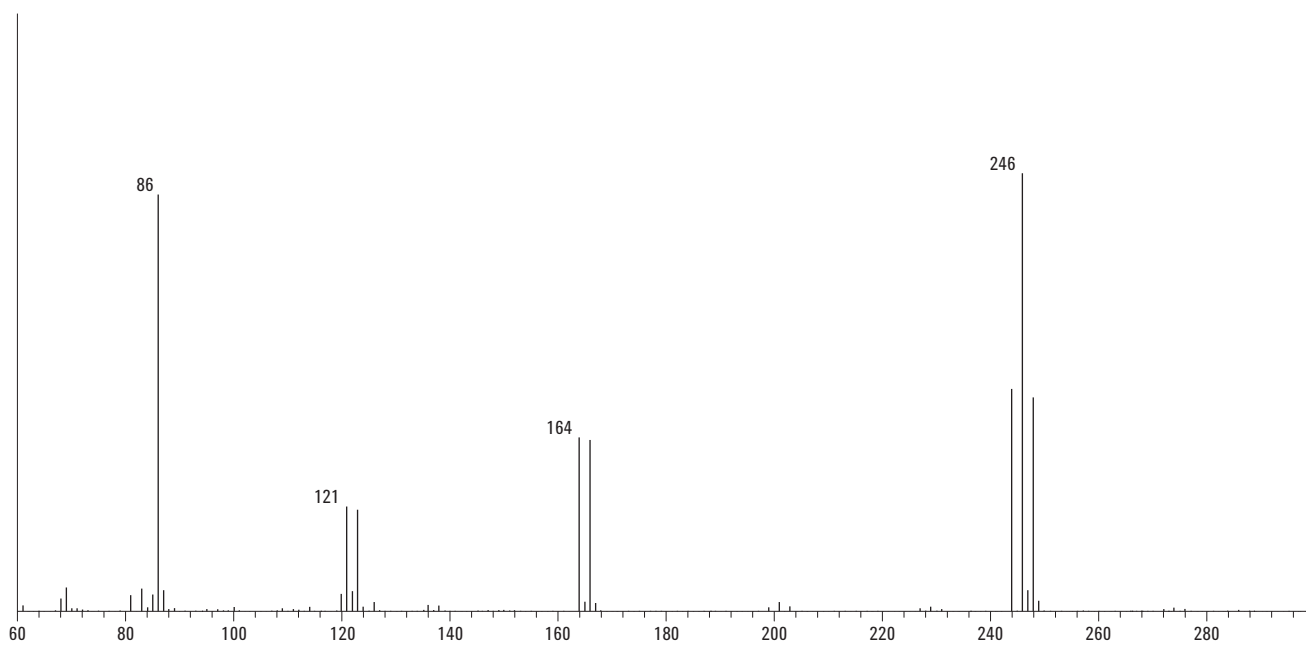


图 15. 用甲烷气体得到的 2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺 (甲基丙烯酰胺衍生物) PCI 谱图 (60-300 amu)

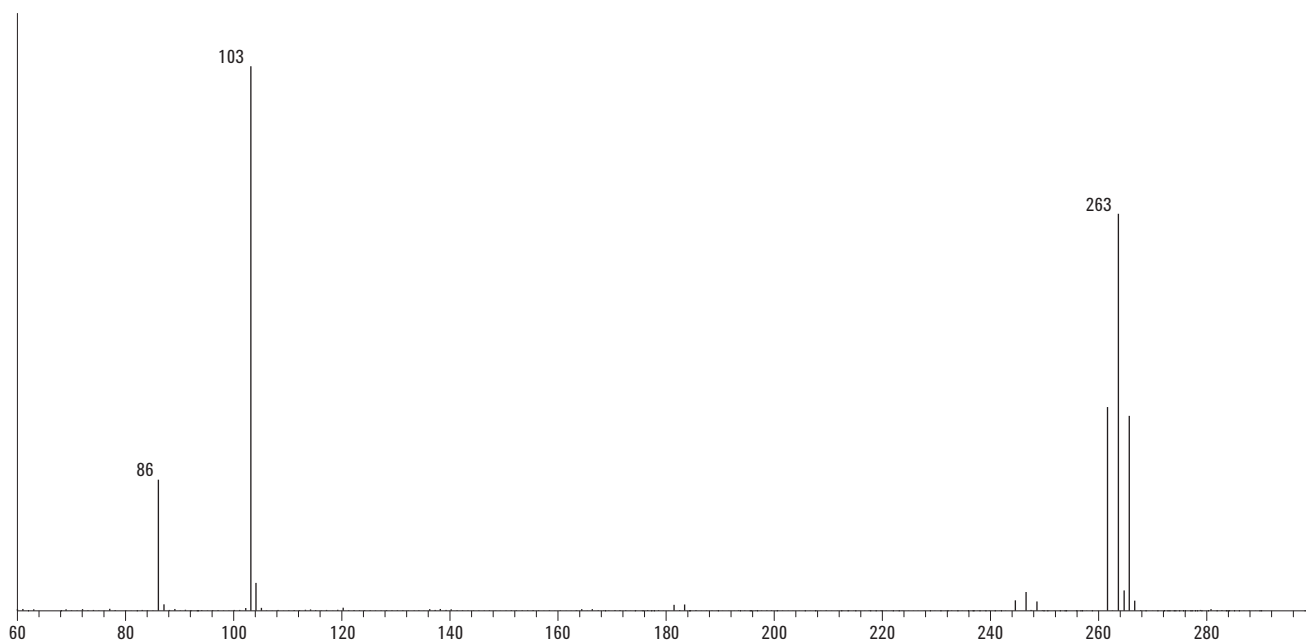


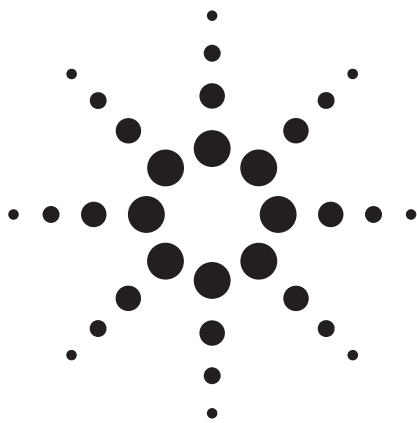
图 16. 用氮气得到的 2,3-二溴-2-甲基丙烯酰胺 PCI 谱图

结论

由于丙烯酰胺在食品中广为发现，这里介绍了多种方法。用 PCI 快速扫描丙烯酰胺是一种直接而简便的方法，检测灵敏，而且能够定量。在使用溴代衍生物的方法中，研究表明二溴代丙烯酰胺比 2-溴丙烯酰胺检测和定量效果更好。如果对某些食品使用 EI 测定出现问题，PCI 是一种值得探索的方法。甲烷气比氨气响应要高约 2 倍。二溴丙烯酰胺可能降解，必须用相应的标记内标化合物进行定量计算。甲基丙烯酰胺替代物也可用于回收率计算。用薯片做实验得到的数据，尽管没有列在这里，证实上述结论是正确的。

参考文献

1. "Swedish researchers report acrylamide found in starchy foods," (2002) *Chemical & Engineering News*, p. 38.
2. Hileman, B., "Acrylamide worries experts," (2002) *Chemical & Engineering News*, **80** (27): p. 9.
3. Hileman, B., "Acrylamide found in cooked foods." (2002) *Chemical & Engineering News*, **80**(19): p. 33.
4. Yarnell, A., "Acrylamide mystery solved." (2002) *Chemical & Engineering News*, **80**(40): p. 7.
5. Rosen, J. and K. E. Hellenas, "Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry." (200) *Analyst* (Cambridge, UK), **127**(7): p. 880-882.
6. Castle, L., M. J. Campos, and J. Gilbert, "Determination of acrylamide monomer in hydroponically grown tomato fruits by capillary gas chromatography/mass spectrometry." (1991) *J Sci Food Agric*, **54**(4): p. 549-555.
7. Castle, L., "Determination of acrylamide monomer in mushrooms grown on polyacrylamide gel." (1993) *J Agric Food Chem*, **41**(8): p. 1261-1263.



Agilent 6820 GC/NPD 分析氨基甲酸酯类 农药残留 (5989-1333CHCN)

作者

姚卫军, 涂传鸿
安捷伦科技(上海)有限公司
上海市浦东新区外高桥保税区英伦路 412 号, 200131

摘要

本应用介绍了用 Agilent 6820 气相色谱仪 / 氮磷检测器测定氨基甲酸酯农药残留的方法。七种常见的氨基甲酸酯在 HP-5 ms 毛细管柱上得到很好的分离。各个化合物在 10-1000 ppb 内有良好的线性。各个化合物的检出限均低于 10 ppb, 比国家农药残留限量所规定的浓度低 10-200 倍。

前言

氮磷检测器 (NPD) 是含氮/磷有机化合物灵敏度高, 专一性好的检测器, 广泛用于痕量有机含氮或磷农药的分析。氨基甲酸酯是常用的一类高效的有机合成农药, 广泛地用于防止农作物的病虫害。这些农药都有可能残留在农作物中进入人类的食物链中, 给人们的健康带来潜在的危害, 我国对克百威、抗蚜威和甲萘威制定

了最高残留限量。GB/T 5009.104-2003 (原 GB14877-1994) 是基于填充柱气相色谱 / 氮磷检测器测定 6 种氨基甲酸酯国家标准推荐方法¹。由于毛细管柱的分离能力远远优于填充柱, 近年来, 填充柱方法逐渐有被毛细管柱方法替代的趋势。本应用使用 Agilent 6820 毛细管柱气相色谱 / 氮磷检测器测定常见的速灭威、异丙威、仲丁威、残杀威、克百威、抗蚜威和甲萘威等 7 种氨基甲酸酯。

实验部分

本实验在配置有分流 / 不分流毛细管柱进样口, 氮磷检测器 (NPD) Agilent 6820 气相色谱仪 (GC) 上进行。分流 / 不分流进样口使用 Agilent 脱活不分流衬管 (部件号 5183-4696) 和适合手动进样的 Agilent 高级绿色进样隔垫 (部件号: 5183-4759)。Agilent Cerity NDS 色谱软件用于 6820 GC 的仪器控制, 信号采集和数据处理。10 μ L 微量注射器手动进样。色谱条件见表 1。本实验中, 所有氨基甲酸酯农药配制在丙酮溶液中。

表 1. 色谱分析条件

色谱仪	Agilent 6820
仪器控制及数据采集	Cerity NDS (中文版本)
进样口	分流 / 不分流进样口
进样口温度	250 °C
进样方式	不分流进样
进样体积	1 μ L
吹扫时间	0.75 min
色谱柱	HP-5 ms 30 m x 0.32 mm x 0.25 μ m (部件号: 19091S-413)
载气	氮气, 进样口恒定压力: 5 psi, 1.0 mL/min (50 °C)
柱温	50 °C 保持 1 min, 20 °C/min 升至 100 °C, 5 °C/min 升至 150 °C, 保持 5 min, 10 °C/min 升至 200 °C, 保持 10 min
检测器	氮磷检测器, 325 °C, 白色钨珠 (部件号: G1534-60570) 氢气: 3 mL/min; 空气: 60 mL/min;
检测器气体	尾吹气: 氮气, 10 mL/min

结果与讨论

速灭威, 异丙威, 仲丁威, 残杀威, 克百威, 抗蚜威, 甲萘威七个化合物在所用毛细管色谱柱上得到很好的分离。其中仲丁威和残杀威的结构相近, 但在该条件下也能很好的分离 (分离度 $R=1.0$) 结果见图 1。

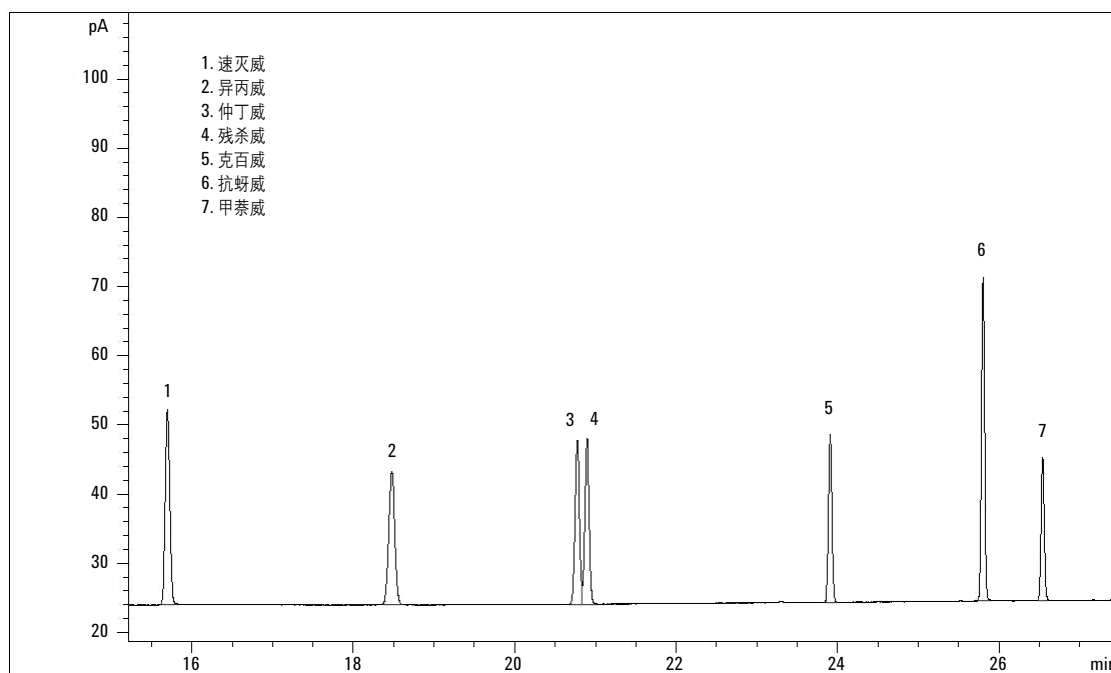


图 1. 七种氨基甲酸酯的在 Agilent 6820/NPD 上的色谱图

图 2 是抗蚜威和克百威的工作曲线。七种待测化合物在 10~1000 ppb 范围内呈现良好的线性。

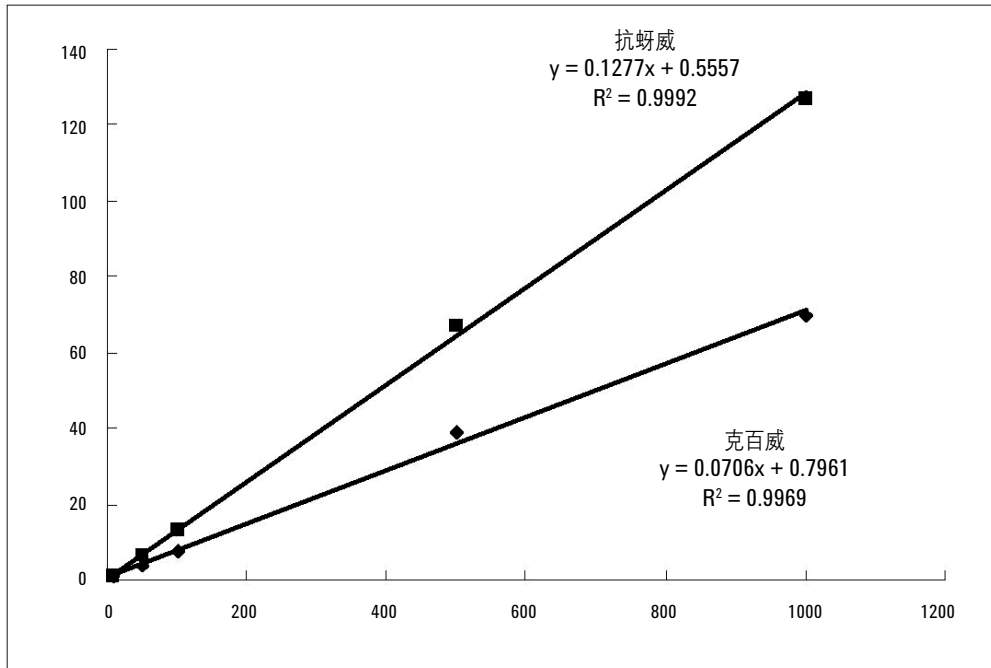


图 2. 抗蚜威和甲萘威在 Agilent 6820/NPD 上的线性

图 3 是 10 ppb 氨基甲酸酯标准溶液在氮磷检测器上的响应。10 ppb 化合物的信噪比约为 6-12。按照信噪比为 3 (S/N=3) 来计算检出限, 氨基甲酸酯在氮磷检测器上的检出限为 4-6 ppb。国家标准 GB14928.2-94、GB14928.7-94 和 GB14971-94 中规定氨基甲酸酯残留

限量为 50 ppb (粮食中的抗蚜威) -5000 ppb (粮食中的甲萘威), 所以 Agilent 6820 GC/NPD 系统的检出限比氨基甲酸酯残留限量低 10-1000 倍, 可以满足农药残留实验室的对氨基甲酸酯常规检测要求。

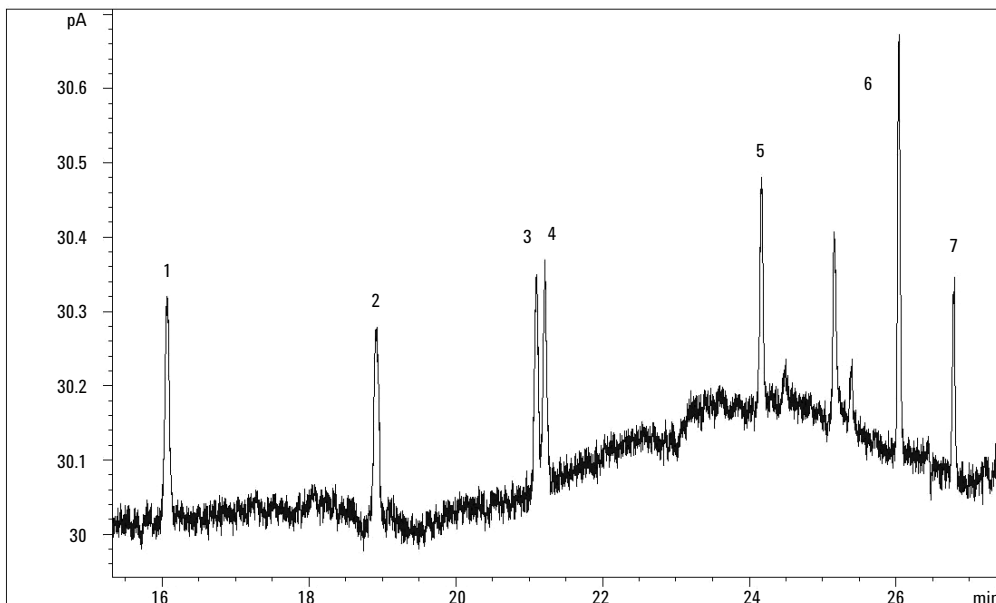


图 3. 10 ppb 氨基甲酸酯的在 Agilent 6820/NPD 上色谱图

结论

Agilent 6820 GC/NPD 系统对食品中氨基甲酸酯类农药残留的最低检出限远低于最高残留限量所规定的浓度。7 种氨基甲酸酯在 HP-5ms 毛细管柱得到良好的分离。该方法线性范围宽, 满足农药残留分析实验室的常规分析要求。

参考文献

1. GB/T 5009.104-2003 植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定。



应用 Bond Elut QuEChERS 提取试剂盒和 Agilent J&W HP - 5ms 超高惰性 GC 色谱柱分析大米中的农药残留

应用报告 (5990-8108CHCN)

食品安全

作者

Andy Zhai, Yun Zou
中国上海外高桥保税区英伦路 412
安捷伦科技有限公司 200131

摘要

本应用报告说明了一种快速、简便、有效、耐用并且安全 (QuEChERS) 的样品处理方法，欧盟委员会已经使用该样品处理 (QuEChERS) 方法对大米中 57 种农药残留物进行了提取、净化并用 GC 进行了分析。方法包括了以下步骤：在水/乙腈溶液系统中进行初步提取，然后加盐进行萃取/分层，最后使用分散固相萃取 (分散 SPE) 对样品进行净化。经上述步骤从大米中提取得到的目标农药采用 Agilent J&W HP - 5ms 超高惰性 GC 毛细管色谱柱进行分离，并用气相色谱/质谱 (GC/MS) 技术在选择离子监测 (SIM) 模式下其进行分析。采用 Agilent RTL 农药库作为辅助对农药残留的 GC/MS 分析结果进行了快速筛选和定性鉴定。通过回收率和重现性对该方法进行了验证，回收率试验的浓度加入水平分别为 50、100 和 200 ng/g，大多数加标物的回收率在 80% 和 110% 之间，其平均 RSD 为 5.53%。

前言

用于农药分析的 QuEChERS 方法在 2003 年首次被 USDA 的科学家使用 [1]。随后该方法引入了缓冲提取液用以对一些复杂农药进行提取 [2]。EN 方法 15662:2007 是 QuEChERS 方法的另一种形式 [3,4]。该方法采用乙腈提取,用无水硫酸镁 ($MgSO_4$), NaCl 和具有缓冲性能的柠檬酸盐促进液-液分层,将样品从水中通过盐析的方式分离出来。分散 SPE 法用于样品净化,其中使用伯胺和仲胺 (PSA) 一起清除其它组分中的脂肪酸,用无水 $MgSO_4$ 干燥去除提取物中剩余的水。经过混合和离心处理后,取上层清液用来分析。

GC/MS 是一种农药检测和分离的可靠分析工具。GC 和 GC/MS 使用的保留时间锁定 (RTL) 是一种简单的技术,使用这一技术可以在任何一台安捷伦气相色谱仪上获得重现的色谱保留时间 [5]。Agilent 开发的 GC 和 GC/MS RTL 的数据库中 (部件号 G1672AA), 包括了九百六十二种农药, 农药代谢物和可疑的内分泌干扰物 [6]。通过将数据库与方法锁定的方式很容易识别复杂食品提取物中的农药残留。

GC 条件

色谱柱	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m (部件号 19091S-433UI)
进样口温度	250 °C
载气	氦气, 恒压模式
保留时间锁定	甲基毒死蜱锁定于 16.596 min
进样模式	不分流进样模式, 在 0.75 min 开启吹扫, 流量 50 mL/min
进样量	1 L
柱箱温度	70 °C (保持 2 min), 以 25 °C/min 的速度升温至 150 °C (0 min), 再以 3 °C/min 的速度升温至 200 °C, 接着以 8 °C/min 的速度升温至 280 °C (保持 10 min), 后运行: 320 °C (5 min)

MS 条件

溶剂延迟	4 min
MS 温度	230 °C (离子源); 150 °C (四极杆)
传输管线	280 °C
MS 库	Agilent RTL 农药库 (G1672AA) 和 NIST08 质谱库
MS	EI, SIM/Scan
扫描模式	质量范围 (50–550 amu)

其它参数, 见表 1

表 1. 农药, CAS 号, 分子式和目标离子

化合物	CAS 号	分子式	目标离子
菲- D10* (氘代十氢菲)	1517-22-2	C14D10	188
磷酸三苯酯*	115-86-6	C18H15O4P	326
甲胺磷	10265-9-26	C2H8NO2PS	94
敌敌畏	62-73-7	C4H7Cl2O4P	109
氧化乐果	1113-02-6	C5H12NO4PS	156
久效磷	6923-22-4	C7H14NO5P	127
六六六 α 异构体	319-84-6	C6H6Cl6	181
六氯苯	118-74-1	C6Cl6	284
乐果	60-51-5	C5H12NO3PS2	87
六六六 β 异构体	319-85-7	C6H6Cl6	219
林丹	58-89-9	C6H6Cl6	181
五氯硝基苯	82-68-8	C6Cl5NO2	237
二嗪农	333-41-5	C12H21N2O3PS	179
六六六 δ 异构体	319-86-8	C6H6Cl6	181
敌稗	709-98-8	C9H9Cl2NO	161
甲基对硫磷	298-00-0	C8H10NO5PS	263
甲基毒死蜱	5598-13-0	C7H7Cl3NO3PS	286
烯菌酮	50471-44-8	C12H9Cl2NO3	212
七氯	76-44-8	C10H5Cl7	272
甲霜灵	57837-19-1	C15H21NO4	206
杀螟硫磷	122-14-5	C9H12NO5PS	277
甲基嘧啶磷	29232-93-7	C11H20N3O3PS	290
阿尔德林	309-00-2	C12H8Cl6	263
马拉硫磷	121-75-5	C10H19O6PS2	173
倍硫磷	55-38-9	C10H15O3PS2	278
毒死蜱	2921-88-2	C9H11Cl3NO3PS	197
对硫磷	56-38-2	C10H14NO5PS	291
粉锈宁	43121-43-3	C14H16ClN3O2	57
七氯环氧化物	1024-57-3	C10H5Cl7O	353
二甲戊乐灵	40487-42-1	C13H19N3O4	252
异柳磷	25311-71-1	C15H24NO4PS	213
啶硫磷	13593-03-8	C12H15N2O3PS	146
三唑	55219-65-3	C14H18ClN3O2	112
杀扑磷	950-37-8	C6H11N2O4PS3	145
丁草胺	23184-66-9	C17H26ClNO2	176
狄氏剂	60-57-1	C12H8Cl6O	79
稻瘟灵	50512-35-1	C12H18O4S2	118
p,p'-DDE	72-55-9	C14H8Cl4	246
安特灵	72-20-8	C12H8Cl6O	263
腈菌唑	88671-89-0	C15H17ClN4	179
p,p'-DDD	72-54-8	C14H10Cl4	235
o,p'-DDT	789-02-6	C14H9Cl5	235
乙硫磷	563-12-2	C9H22O4P2S4	231
p,p'-DDT	50-29-3	C14H9Cl5	235

扑海因	36734-19-7	C13H13Cl2N3O3	187
亚胺硫磷	732-11-6	C11H12N04PS2	160
联苯菊酯	82657-04-3	C23H22ClF3O2	181
甲氧菊酯	64257-84-7	C22H23NO3	97
四氯杀螨砒	116-29-0	C12H6Cl4O2S	159
伏杀磷	2310-17-0	C12H15ClNO4PS2	182
氯氟菊酯 (λ)	68085-85-8	C23H19ClF3NO3	181
氯菊酯 I	52645-53-1	C21H20Cl2O3	183
氯菊酯 II	999046-03-6	C21H20Cl2O3	183
氯氟菊酯 I	52315-07-8	C22H19Cl2NO3	181
氯氟菊酯 II	65731-84-2	C22H19Cl2NO3	181
氰戊菊酯	51630-58-1	C25H22ClNO3	167
溴氰菊酯	52918-63-5	C22H19Br2NO3	181

*内标

实验部分

实验使用配备了 5975C 惰性 MSD 以及 Agilent 7683 自动液体进样器 (ALS) 的 Agilent 7890 气相色谱仪进行。分流/不分流进样口配备长寿命隔垫 (部件号 5183-4761) 和不分流脱活衬管 (部件号 5181-3316)。使用 Agilent J&W HP - 5ms 超高惰性 GC 柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 进行化合物分离。使用 Agilent Bond Elut QuEChERS 提取试剂盒 (部件号 5982-5650) 和 Bond Elut QuEChERS 分散固相萃取试剂盒 (部件号 5982-5156) 进行萃取和净化。进样使用 5 L 进样器 (部件号 5181-1273)。下面列出了仪器条件。

化学药品和标准品

所有农药标准品均购自 Sigma – Aldrich 公司 (St. Louis, MO, USA)。所有试剂和溶剂均为 HPLC 级或分析级。

样品制备

有机种植、无农药大米购自当地超市。大米放入干净的塑料袋然后在 -20 °C 下冷冻过夜。次日, 取出需要量的冷冻大米彻底粉碎。可能的话, 在粉碎的过程中逐渐加入干燥大米; 将样品彻底粉碎, 以获得最均匀的样品。最终样品中应该没有可见的大米颗粒。

将 5 g (± 0.1g) 均匀样品加入 50 mL 离心管中。将 100 L 适当的 QC 加标溶液加入样品制得 QC 样品。空白以外的所有样品都加 100 L 内标溶液。试管加盖, 振荡 1 min 用分液器向每个试管中

加水 5 mL, 静置 30 min。试管加盖, 涡旋 1 min。用分液器向每个试管中加 10 mL 乙腈。试管加盖, 手动振摇 1 min。向每个试管中直接加入含有 4 g 无水硫酸镁, 1 g 氯化钠, 1 g 柠檬酸三钠, 0.5 g 倍半结晶水柠檬酸二钠的 Agilent Bond Elut QuEChERS 提取盐包。在倒入之前要将盐包里面的盐块揉散。尽量做到无粉末留在试管壁或试管的边缘。封紧试管, 用手剧烈振摇 1 min, 以确保溶剂与整个样品能够充分作用, 晶体聚集快被充分打散。样品试管以 4000 rpm 离心 5 min。

取上层乙腈溶液 6 mL 转移到 15 mL Bond Elut QuEChERS EN 分散固相萃取管中 (部件号 5982-5156)。封紧试管, 涡旋 1 min。后以 4000 rpm 离心 5 min。取 500 L 提取液转移到自动进样器样品瓶, 用 GC/MS 分析。

表 2 中显示了 QuEChERS EN 的样品制备过程。

表 2. Agilent Bond Elut QuEChERS EN 提取过程

- 1) 称取 5 g 粉碎大米加入 50 mL 离心管, 加水 5 mL。
- 2) 添加 IS 溶液, 如果必要的话加入 GC 分析加标溶液, 涡旋 1 min。
- 3) 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 1 min。
- 4) 加入 Bond Elut EN QuEChERS 提取盐包。
- 5) 密封, 剧烈振荡 1 min。
- 6) 4000 rpm 离心 5 min。
- 7) 移取上层的乙腈溶液 6 mL 至 15 mL Bond Elut EN 分散 SPE 试管中。
- 8) 涡旋 1 min, 然后以 4000 rpm 离心 5 min。
- 9) 移取 0.5 mL 提取液到自动进样器样品瓶中。
- 10) 用 GC-MS 分析样品。

结果与讨论

图 1 所示是浓度为 200 ng/mL 的 57 种农药的总离子流色谱图 (TIC)。这些农药包括有机氯, 有机磷和菊酯类农药。图 2 显示, 使用 Agilent J&W HP - 5ms 超高惰性毛细管 GC 色谱柱, 所有目标农药都可以获得很好的分离。

GC/MS 系统采用甲基毒死蜱的保留时间锁定 (RTL)。每种化合物的保留时间列于表 3。应使用 Agilent 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm HP-5ms 色谱柱以及 G1672AA GC 和 GC/MS RTL 农药以及干扰物数据库进行分析, 但同样尺寸的 HP - 5ms 超高惰性毛细管 GC 柱与 HP-5ms 色谱柱具有相同的选择性 (见表 3)。

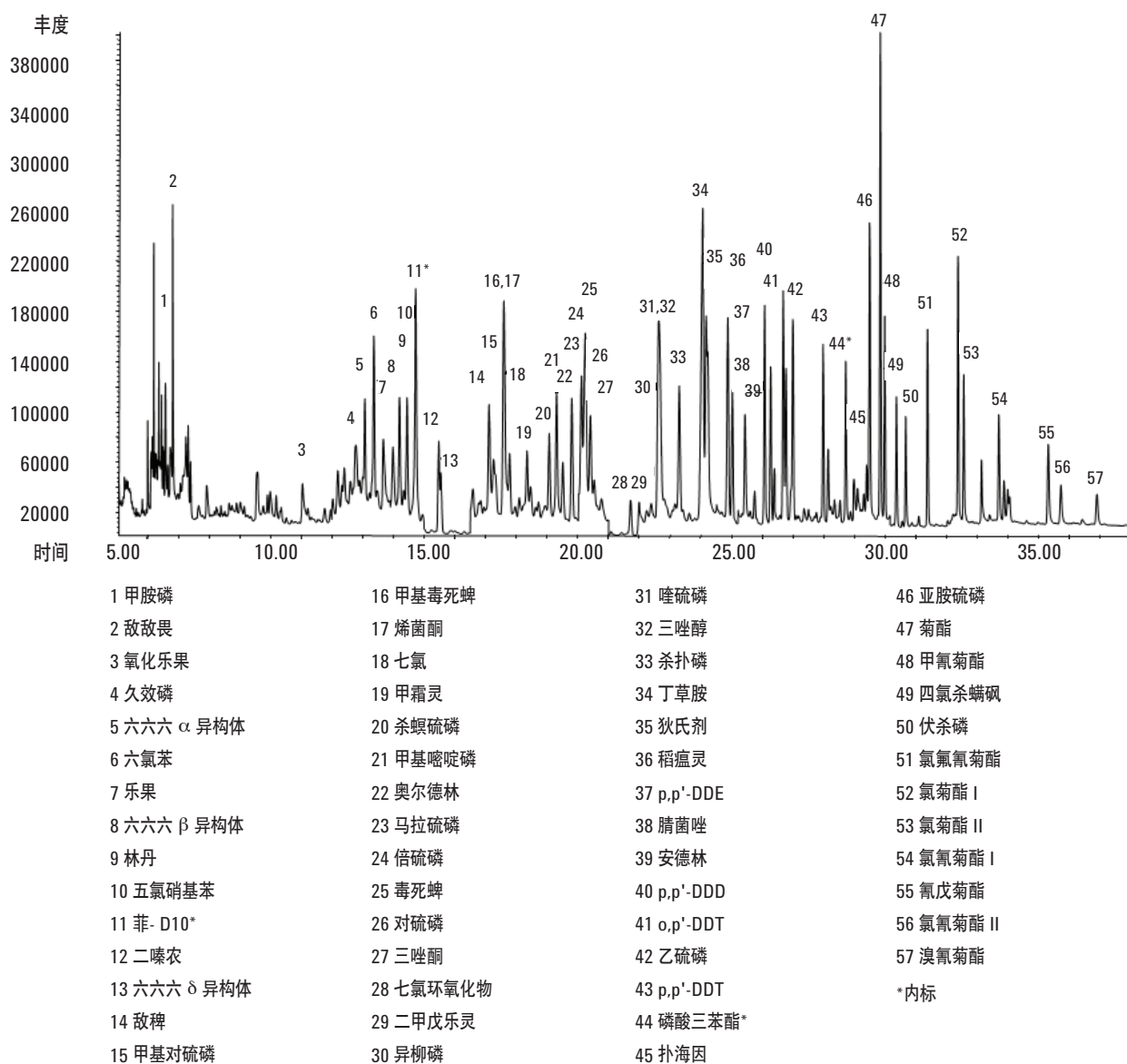


图 1. 200 ng/mL 农药的总离子流色谱图 (TIC)

大米中目标农药的线性和回收率测试

测试结果的线性情况由添加到大米基质中的标准品校正曲线确定。校正曲线根据进样 1 L 浓度分别为 50、100、200、300、400 ng/mL 的标准溶液数据绘制。每个浓度水平的标准溶液中都含有 200 ng/mL 的内标物 (ISTDs)。所有目标农药都有出色的线性范围，校正相关系数 (R^2) 大于 0.991，57 种农药的平均 R^2 为 0.9990。

制备样品前在大米基质中加入不同浓度水平的目标农药来评估 Bond Elut QuEChERS 提取试剂盒的净化效果。大米提取物和大米基质加标提取物的 GC/MS 分析 TIC 图见 2 所示。加标样品按照样品制备过程描述的步骤进行处理。加标样品的回收率数据列于表 3。所有数据均基于每个浓度水平大米基质加标样品的五次重复试验结果。浓度水平分别为 0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。大部分化合物取得了良好的回收率，其回收率范围在 80%~110%，平均相对标准偏差 (RSD) 为 5.35%。

结论

Agilent Bond Elut QuEChERS EN 提取和分散 SPE 试剂盒为大米中有代表性的挥发、半挥发农药残留的纯化和浓缩富集提供了一个简单、快速和有效的方法。J&W HP-5MS 超高惰性色谱柱以及 GC/MS 为这些农药残留的分析提供了一个良好的分离和检测方法。使用 Agilent DRS 软件和 RTL 农药库，可快速、准确地鉴别和分析五十五种农药。大米中的杂质和基质效应没有干扰到目标化合物的定量分析。由于所选农药代表了广泛的种类和属性，因此对类似食品基质中的其他农药残留，Agilent Bond Elut QuEChERS 试剂盒也是一种优异的选择。

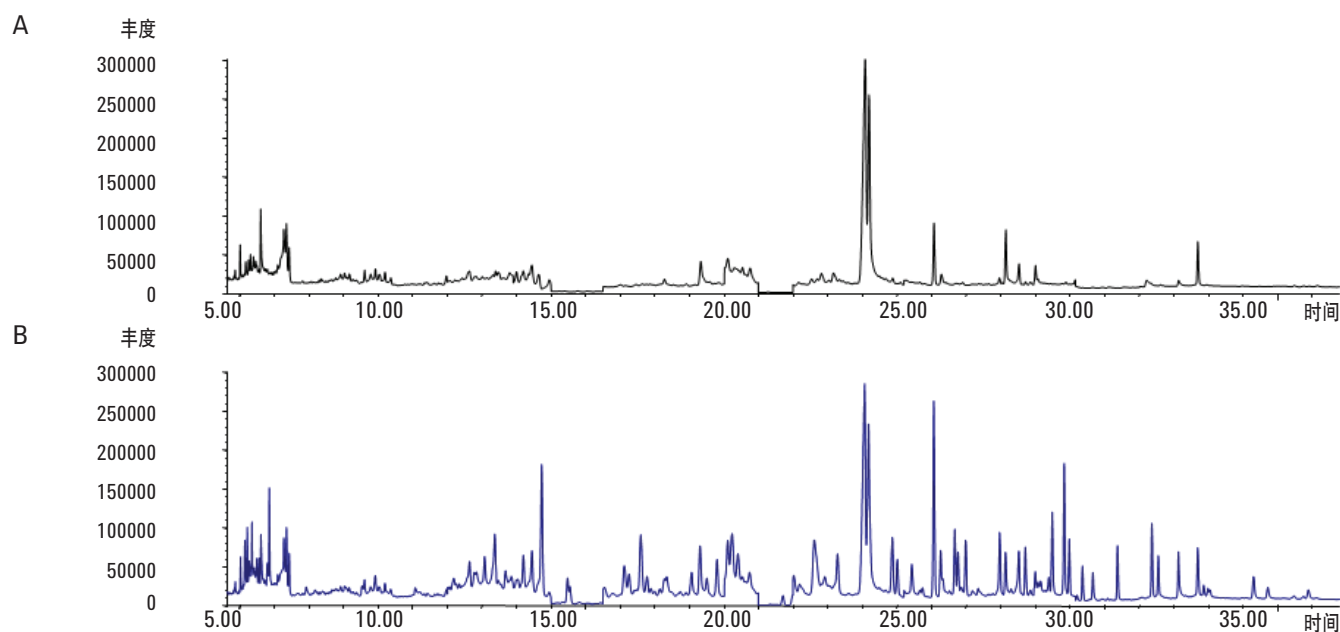


图 2. 使用 Agilent GC/MS 系统和 Agilent J&W HP-5ms 超高惰性 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 色谱柱分析大米提取物 (A) 和基质加标 (100 ng/mL) 提取物的 TIC 图

表 3. 实际样品中 57 种农药的回收率

化合物	保留时间 (min)	0.05 g/mL		0.10 g/mL		0.20 g/mL	
		(n = 5) 回收率%	RSD%	(n = 5) 回收率%	RSD%	(n = 5) 回收率%	RSD%
甲胺磷	5.70	70.8	7.6	76.3	5.3	78.9	7.9
敌敌畏	5.83	112.3	5.1	103.3	7.9	109.8	5.2
氧化乐果	10.04	78.4	3.5	97.6	4.5	97.1	6.6
久效磷	11.75	81.6	5.9	96.8	4.5	105.5	3.9
六六六 α 异构体	12.08	103.4	6.5	94.7	9.3	112.0	3.3
六氯苯	12.37	100.5	2.1	99.3	3.4	92.3	2.0
乐果	12.68	83.4	6.1	92.7	5.0	101.9	3.2
六六六 β 异构体	13.21	95.0	6.0	100.9	7.2	87.5	6.2
林丹	13.45	102.4	7.3	110.8	7.1	93.5	7.0
五氯硝基苯	13.68	86.5	3.1	93.1	2.9	101.9	2.4
二嗪农	14.48	92.4	3.3	96.0	3.4	104.9	2.3
六六六 δ 异构体	14.55	89.6	4.0	105.5	4.3	99.4	3.8
敌稗	16.12	102.9	4.5	103.8	4.9	103.6	5.3
甲基对硫磷	16.59	87.5	7.7	102.8	7.4	103.2	3.2
甲基毒死蜱	16.60	105.3	3.0	103.9	3.3	104.8	2.4
烯菌酮	16.63	116.4	4.8	115.5	4.2	115.1	4.4
七氯	16.79	102.8	1.6	96.6	3.9	96.9	3.2
甲霜灵	17.35	105.8	3.6	104.5	5.4	108.7	5.0
杀螟硫磷	18.08	81.9	2.7	92.7	6.7	106.9	4.2
甲基嘧啶磷	18.31	108.9	2.7	107.3	3.2	107.8	3.4
奥尔德林	18.51	106.0	2.3	105.0	3.5	99.9	1.4
马拉硫磷	18.81	97.6	5.0	95.1	7.4	111.8	3.3
倍硫磷	19.12	105.2	2.5	102.8	4.1	104.4	2.2
毒死蜱	19.24	105.3	2.5	104.7	3.1	102.4	4.0
对硫磷	19.27	72.8	4.6	77.6	7.3	112.9	3.3
三唑酮	19.40	99.9	6.2	93.3	7.0	102.5	4.0
七氯环氧化物	20.71	106.6	4.7	97.7	4.0	100.3	2.1
二甲戊乐灵	20.99	117.8	4.6	92.0	4.6	102.5	2.6
异柳磷	21.60	109.2	5.8	102.2	8.2	106.9	3.9
啶硫磷	21.64	111.0	6.0	110.3	7.8	105.7	4.1
三唑醇	21.71	96.6	6.2	107.3	6.4	92.0	9.4
杀扑磷	22.29	94.9	8.9	95.3	9.5	111.9	4.2
丁草胺	23.23	117.6	5.8	110.2	8.5	102.9	3.6
狄氏剂	23.85	112.3	5.0	112.4	6.7	105.5	4.7
稻瘟灵	23.88	123.7	3.9	100.5	6.6	108.5	2.4
p,p'-DDE	24.02	100.7	4.4	100.8	5.3	104.5	2.8
腈菌唑	24.44	100.5	5.1	89.8	7.9	106.2	3.7
安德林	24.74	108.6	5.2	97.2	5.9	107.4	5.6
p,p'-DDD	25.67	98.2	5.9	99.6	6.6	102.1	5.9

o,p'-DDT	25.76	90.9	5.2	90.6	6.3	108.9	3.0
乙硫磷	25.99	89.9	5.4	86.9	8.3	111.6	5.5
p,p'-DDT	26.98	87.0	5.8	88.6	7.4	106.0	3.4
扑海	28.39	99.6	5.5	108.6	5.3	98.9	6.2
亚胺硫磷	28.49	91.7	6.0	96.0	8.8	99.6	5.5
菊酯	28.84	104.8	5.0	104.2	7.9	108.5	7.1
甲氰菊酯	28.98	106.2	6.0	109.0	8.1	104.7	4.6
四氯杀螨虱	29.36	114.3	5.1	107.5	7.1	109.2	6.7
伏杀磷	29.66	97.2	6.7	91.4	8.7	105.2	4.0
氯氟菊酯	30.37	84.0	6.5	91.0	8.1	105.9	5.3
氯菊酯 I	31.37	98.2	8.1	97.6	7.6	103.3	4.3
氯菊酯 II	31.55	100.1	5.7	96.7	8.1	101.0	5.2
氯氟菊酯 I	32.70	89.3	7.7	102.9	9.3	104.4	5.2
氰戊菊酯	34.30	75.0	9.1	93.3	9.0	107.5	5.3
氯氟菊酯 II	34.71	86.4	8.5	97.2	8.6	100.1	7.7
溴氟菊酯	35.88	67.3	8.4	87.6	8.6	95.4	4.9

参考文献

1. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, Fast and Easy Multiresidue Method Employment Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *J. AOAC Int.*, 2003, 86, 412-431.
2. S. J. Lehotay, Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables, *J. AOAC. Int.*, 2005, 88, 615-629.
3. European Committee for Standardization/Technical committee CEN/TC 275 (2007), Foods of plant origin: Determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and cleanup by dispersive SPE-QuEChERS method. European Committee for Standardization, Brussels.
4. P. Payá, M. Anastassiades, Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection, *Anal Bioanal Chem.*, 2007, 389, 1697-1714.
5. V.Giarocco, B. Quimby, and M. Klee, "Retention Time Locking: Concepts and Applications," 安捷伦科技出版号 5966-2469EN, www.agilent.com/chem.
6. Philip L. Wylie, "使用具有解卷积报告软件和新农药数据库的 GC/MS 筛选 926 种农药和内分泌干扰物", 安捷伦科技, 出版号 5989-5076CHCN, www.agilent.com/chem/cn.

Low-Level Analysis of Arsenic Species

in Apple Juice by LC-ICP-MS



Trace Elements in Foods and Beverages

The presence of potentially toxic chemicals in foodstuffs is of intense public interest, and food producers and regulators strive to ensure that such chemicals are monitored and controlled at concentrations below the levels where they might be harmful.

In the case of some trace elements, such as arsenic (As), tin (Sn) and mercury (Hg), the element's chemical form (or species) has a dramatic influence on toxicity, so simple quantification of the total amount of the element does not give sufficient information to assess food safety. For example, the inorganic forms of As (arsenite (As(III)) and arsenate (As(V))) are much more toxic than the common organic forms. For these elements, chromatographic separation of the different species followed by species-specific quantification using ICP-MS is now widely accepted as the preferred analytical approach.

Arsenic in Apple Juice

Recently, concern has been expressed over the levels of inorganic As in apple juice, with some reports stating that the levels can exceed the USEPA limit for As in drinking water (10 ug/L or ppb). Arsenic in apple juice may be derived from the historical use of the As-based pesticides lead hydrogen arsenate and calcium arsenate. Widespread use of these chemicals ceased in the 1970s, but they are persistent and may still affect crops grown on contaminated land.

In this study, we used an Agilent 1200 Infinity LC coupled to an Agilent 7700x quadrupole ICP-MS to separate and measure the As species in six commercial apple juices purchased from a Japanese supermarket. The apple juice samples were prepared by simple filtration and a 2x dilution in deionized water, ensuring that species inter-conversion was minimized and detection limits were maintained. The species of interest, As(III), As(V) and the organic forms arsenobetaine (AB), dimethylarsinic acid (DMA) and monomethylarsonic acid (MMA) were separated using an Agilent anion exchange column (guard column: P/N G3154-65002, speciation column P/N G3288-80000).

Calibrations for the toxic inorganic As species are shown in Figure 1. The calibration range was from 10 to 500 ng/L (ppt) illustrating the good sensitivity and linearity at these sub-ppb levels. Overlaid chromatograms for four of the samples are shown in Figure 2, and concentrations for each species in all six apple juice samples are

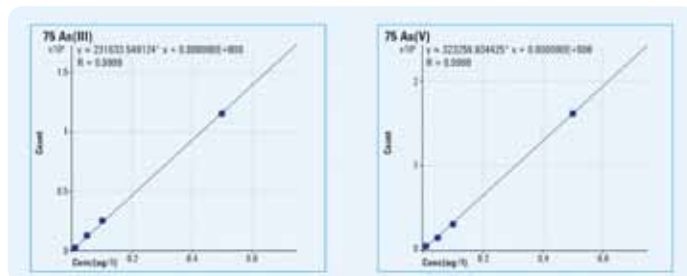


Figure 1. Calibrations for As(III) and As(V) from 10 to 500 ng/L (ppt).

shown in Table 1. The results are corrected for the 2x dilution factor applied during sample preparation. From these results, it is clear that all the samples contained some inorganic As, but the levels were low (less than half the USEPA limit for drinking water).

Concentration	AB	DMA	As(III)	MMA	As(V)	
Sample Name	Dilution	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	(ug/L)	
Apple Juice 1	2	0.036	0.189	0.724	N/D	0.651
Apple Juice 2	2	0.026	0.022	0.041	N/D	0.058
Apple Juice 3	2	0.02	0.267	0.883	1.587	0.758
Apple Juice 4	2	0.039	0.208	0.992	1.466	1.958
Apple Juice 5	2	0.043	0.209	1.256	0.785	0.709
Apple Juice 6	2	0.036	0.235	1.098	N/D	0.068

Table 1. Concentrations of five As species in six apple juice samples

Low-ppt Level Analysis of As Species

The data presented here demonstrates that the Agilent 7700x ICP-MS is suitable for the analysis of As species at low 10s ppt levels in apple juice. The simple sample preparation, low dilution and rapid, reliable chromatographic separation ensure that this method is suitable for routine monitoring of As species in beverages.

See Agilent application note 5991-0622EN relating to the same method run on the Agilent 8800 ICP-QQQ.

For more information on the 7700 Series visit the Agilent Technologies web site at: www.agilent.com/chem/icpms

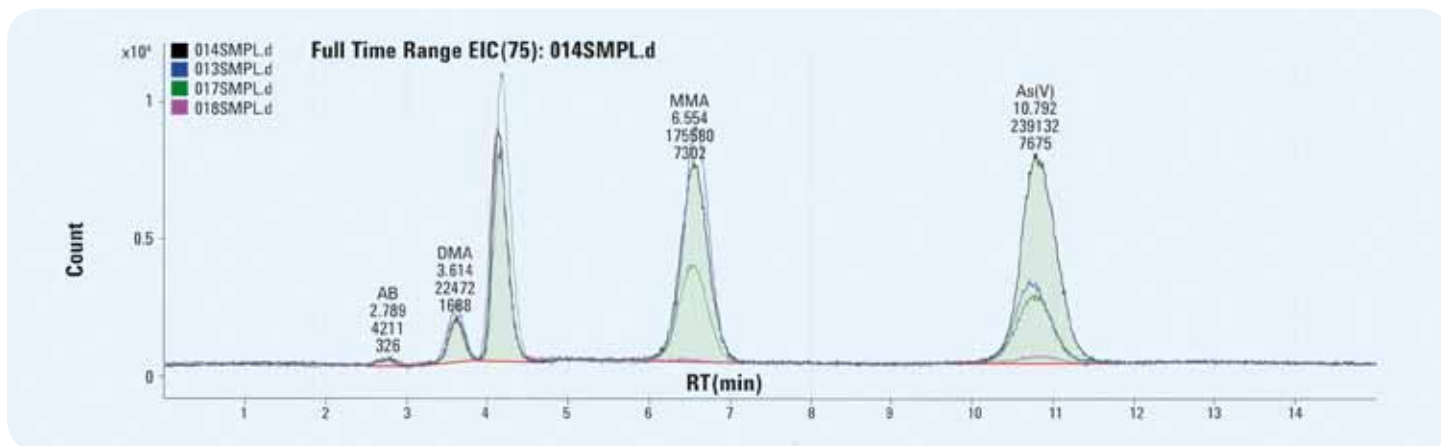
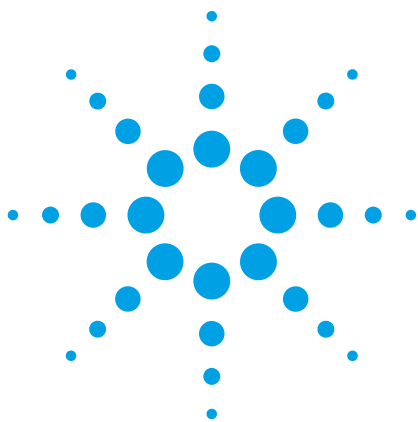


Figure 2. Overlaid chromatograms of As species in four apple juice samples



应用一种新的毛细管 HPLC-ICP-MS 接口进行富硒酵母中含硒蛋白的鉴定

应用简报 (5991-0882CHCN)

食品添加剂

作者

Juliusz Bianga 和 Joanna Szpunar

Laboratoire de Chimie Analytique
Bio-inorganique et Environnement
Pau, France



前言

饮食是人体硒 (Se) 的主要来源，该必需元素的摄入主要取决于食品中的硒含量和所消耗的食物量。由于许多国家农产品中硒的含量很低，所以硒缺乏成为了一个值得注意的问题。人们已经开发了许多提高人体硒摄入的食品添加策略；富硒酵母就是人和动物添加剂最常用的硒来源之一。

评估硒是否充分不仅需要了解硒总含量，而且还要了解各种形态硒的含量。但到目前为止，大部分研究都仅限于针对占总硒 12-20% 左右的水溶性酵母成分。酵母的不溶性硒组分很多尚未被发现，表征这类主要组分的工作非常少，其中 Chassaigne 和 Chéry [1] 曾研究过酵母蛋白的硒特异性激光消融 (LA-) ICP-MS

指纹谱，Tastet 等人 [2] 曾用实验室自制的 nanoHPLC-ICP-MS 接口对富硒多肽进行了硒选择性检测。在常规方法中，通过测定总硒代氨基酸含量（含硒蛋白含量）来评估富硒酵母的质量。

本研究提出了一个 ICP-MS 辅助的蛋白质组学方法，用于鉴定富硒酵母中的含硒蛋白。采用双向凝胶电泳分离不溶性含硒蛋白。使用 LA-ICP-MS 找出分离后的含硒蛋白斑点，经切割后，用胰蛋白酶消化；所得多肽通过毛细管 HPLC-ICP-MS 进行分析，然后用电喷雾离子化 (ESI-) MS/MS 进行表征，鉴定出富硒酵母中主要的含硒蛋白——甘油醛-3-磷酸酯脱氢酶-3。由于胰蛋白酶裂解产物量非常少，所以需要使用毛细管色谱。

实验部分

样品

硒含量为 2.3 mg/g 的市售富硒酵母样品。

样品前处理

采用过去文献 [3] 所述的标准蛋白质组学方法进行蛋白质提取、双向凝胶电泳分离和目标斑点的胰酶裂解。

HPLC-ICP-MS 和 ESI-MS/MS 分析

使用配备毛细管泵（部件号 G1376A）和手动进样阀（100 nL 定量环）的 Agilent 1100 LC。取 8 μ L 胰酶裂解产物加入到 Agilent Zorbax 300 SB-C18 35 x 0.5 mm 5 μ m 多肽卡套柱上，采用流速 20 μ L/min 的等度洗脱，流动相为 2% 乙腈 (ACN) - 0.1% 甲酸 (FA)。使用流动相冲洗样品 2 分钟，然后反冲到 Agilent Zorbax 300SB-C18 150 x 0.3 mm x 3.5 μ m 分离柱上。使用梯度洗脱分离多肽，A: 水 + 0.1% FA; B: ACN + 0.1% FA，流速 4 μ L/min。洗脱程序见表 1。

表 1. HPLC 洗脱程序

步骤	洗脱液 (%B)	时间 (分钟)
1	2	0–2
2	2–5	2–5
3	5–25	5–35
4	25–40	35–40
5	40–97	40–45
6	40–97	45–50
7	97–2	50–55

分离柱的出口与 ICP-MS 或 ESI-MS/MS 仪器连接。ICP-MS 操作条件见表 2。

表 2. Agilent 7700x ICP-MS 操作条件

参数	值
光谱仪	
雾化器/雾化室	毛细管 LC 接口套件（部件号 G3680A）
炬管 ID	1 mm
接口锥	铂
等离子体	
RF 功率	1560 W
取样深度	7.5 mm
载气流速	780 mL/min
可选气体 (O ₂) 流速	39 mL/min
透镜	
提取电压 1	3.2 V
提取电压 2	-200 V
反应池	
八极杆偏置电压	-100 V
氦气流速	10 mL/min
动能歧视	7 V

使用 20 ppb Y、Li、Tl、Ce 的 2% 硝酸溶液优化等离子体条件和检测参数。使用高能量氦碰撞池模式排除对硒同位素的多原子干扰。使用各 250 ms 的驻留时间采集 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 。

ESI LTQ Orbitrap Velos 质谱仪采用正离子模式；加热器和毛细管温度分别为 50 °C 和 280 °C。采用碰撞诱导解离 (CID) 在 MS SIM 模式下 (15% 标准化碰撞能量) 对 300–1100 m/z 质量范围进行测量；碰撞能量设置为 55% 时 HCD 池中产生子离子。

结果和讨论

蛋白质在凝胶上的分离结果如图 1 所示。选择用于证明 ICP-MS 辅助蛋白质组学方法可行性的斑点用圆圈标出。根据 LA-ICP-MS 测量结果，该蛋白斑点在胶上所有斑点中硒含量最高。

对该目标蛋白斑点进行胰酶裂解后的分离色谱图见图 2。毛细管 HPLC-ICP-MS 检测了 6 个峰 (图 2a)，其中 5 个可以用 ESI Orbitrap MS/MS 进行鉴定。ICP-MS 检测对确定硒肽的保留时间非常重要，可帮助找到质谱图中较小的硒形态，如图 2d 所示。使用基线 20 点标准差的 3 倍计算检测限 (LOD)。将该值与 1 ppm SeMet 信号进行比较。所得到的硒同位素 80 的 LOD (30% ACN, 0.1% FA 条件下) 为 0.2 pg。氨基酸缩写列表见表 3。

鉴定出的硒肽序列见表 4。使用 ICP-MS 检测所得信号与 ESI Orbitrap MS 在已鉴定硒肽对应的 m/z 值的选择离子模式 (图 2c) 所得的保留时间完全匹配。通过所得数据鉴定出了含硒的甘油醛-3-磷酸酯脱氢酶-3 (表 5)。证明由于蛋白链中的硫-硒取代途径而引入硒，存在于蛋氨酸 (M) 和半胱氨酸 (C) 残基中，后者在酵母样品中首次发现。

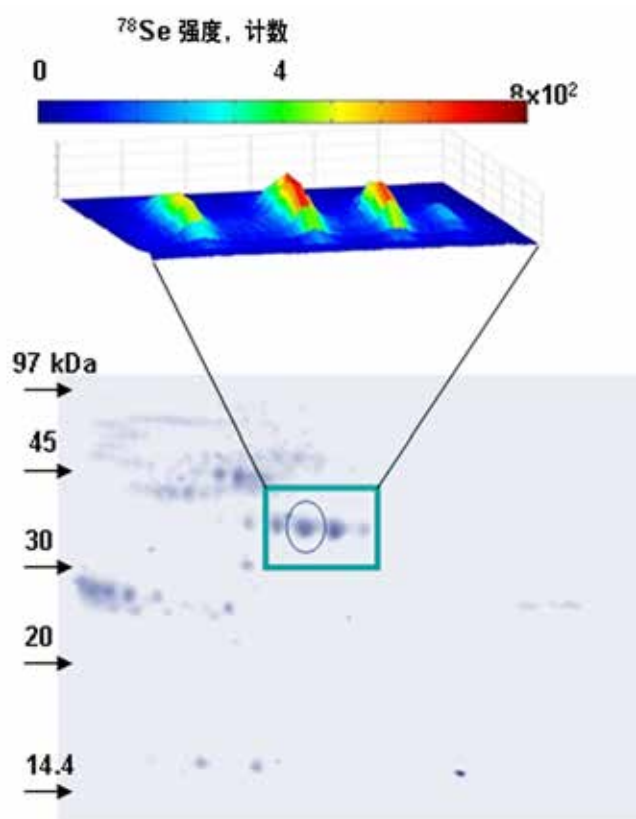


图 1. 含硒酵母蛋白的双向凝胶电泳分离 (凝胶上显示了 LA-ICP-MS 强度图像)

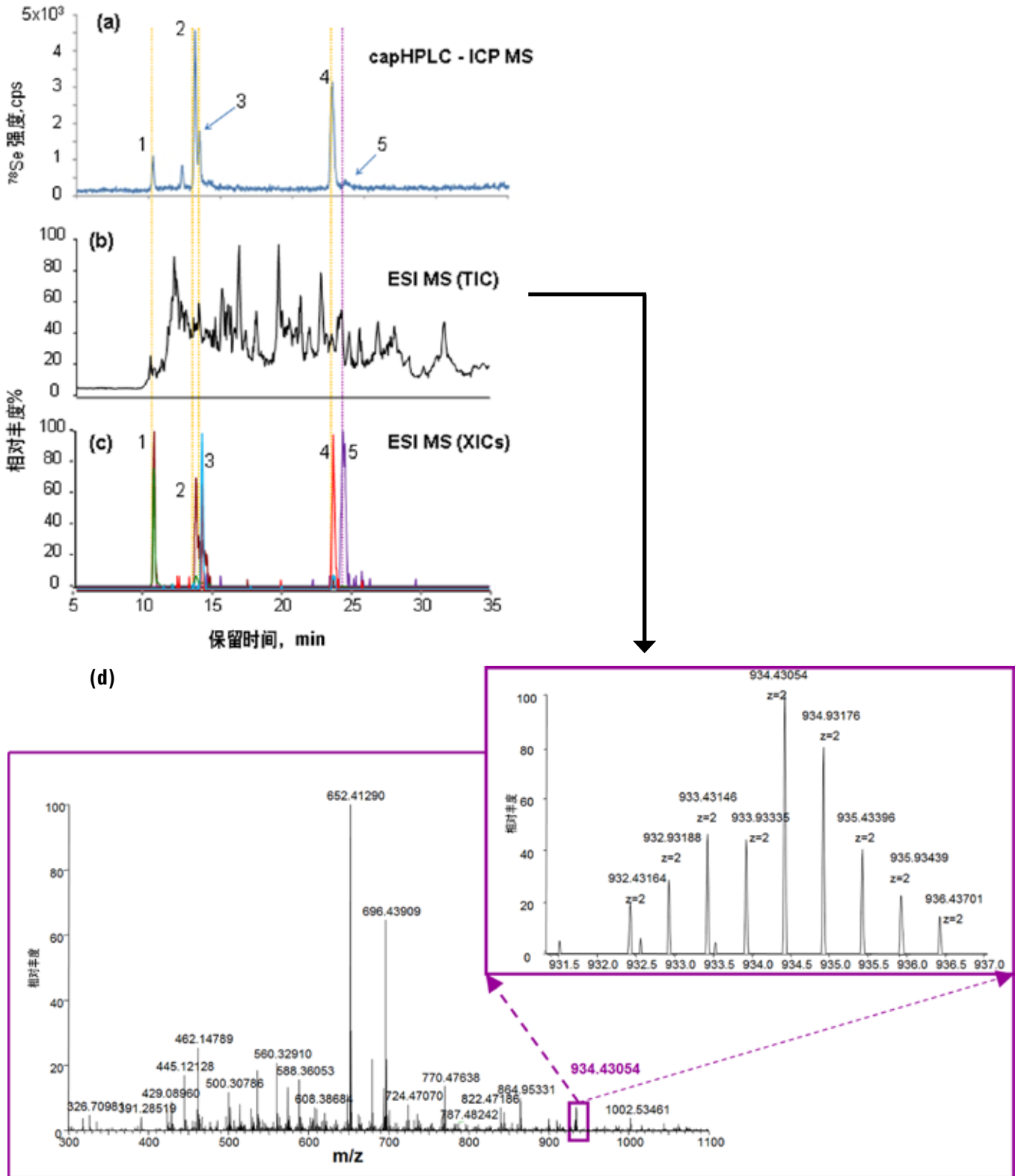


图 2. 图 1 标记的蛋白斑点胰酶裂解物中含硒多肽的毛细管 HPLC 分离。a) ICP-MS 检测，b) ESI Orbitrap MS 检测 (TIC)，c) ESI Orbitrap MS 检测 (选择离子色谱)，d) (少量) 硒形态的 ESI 质谱图。峰的鉴定结果见表 4

表 3. 氨基酸缩写

名称	缩写
丙氨酸	A
精氨酸	R
天门冬酰胺	N
天门冬氨酸	D
半胱氨酸	C
谷氨酸	E
谷氨酰胺	Q
甘氨酸	G
组氨酸	H
异亮氨酸	I
亮氨酸	L
赖氨酸	K
蛋氨酸	M
苯丙氨酸	F
脯氨酸	P
丝氨酸	S
苏氨酸	T
色氨酸	W
酪氨酸	Y
缬氨酸	V

表 4. 图 1 标记的蛋白斑点胰酶裂解物鉴定出的含硒多肽序列

色谱峰	序列	理论质量	实验质量	Δ 质量
1	LVSeM(ox)R	582.2523	582.2513	-0.00104
2	LVSeMR	566.2573	566.2564	-0.00094
3	LTGSeM(ox)AFR	430.1793	430.1837	0.004395
4	LTGSeMAFR	422.1822	422.1859	0.00369
5	IVSNASCTTNSeCLAPLAK 或 IVSNASSeCTTNCLAPLAK	934.4278	934.4279	0.00013

表 5. 图 1 标记的蛋白斑点中所鉴定的含硒蛋白甘油醛-3-磷酸酯脱氢酶-3 的序列。粗体标记的多肽对应于色谱图 (图 2) 中检测到的和表 4 所列出的含硒肽

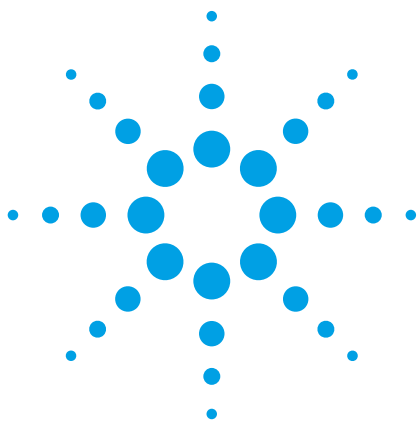
多肽
1 MVRVAINGFG RIGRL V MRIA LSRPNVEVVA LNDPFITNDY AAYMFKYDST
51 HGRYAGEVSH DDKHIIVDVGK KIATYQERDP ANLPWGSSNV DIAIDSTGVF
101 KELDTAQKHI DAGAKKVIT APSSTAPMFV MGVNEEKYTS DLK I VSNASC
151 T TN C LAP L AK VINDAFGIEE GLMTTVHSLT ATQKTVDGPS HKDWRGGRTA
201 SGNIIPSSTG AAKAVGKVLV ELQG K L T GMA FRVPTVDVSV VDLTVLKNKE
251 TTYDEIKKVV KAAAEGLKG VLGYTEDAVV SSDFLGDSHS SIFDASAGIQ
301 LSPKFVKLVV WYDNEYGYST RVVDLVEHVA KA

结论

本文建立了有效的 ICP-MS 辅助蛋白质组学方法, 用于鉴定市售富硒酵母样品不溶性硒组分中的含硒蛋白。采用双向凝胶电泳分离含硒蛋白, 并用胰蛋白酶进行裂解。采用 LA-ICP-MS、毛细管 HPLC-ICP-MS 和 ESI MS/MS 组合方法对裂解产物进行鉴定、分析和表征。由于胰酶裂解产物量非常少, 所以需要使用毛细管色谱。采用本方法鉴定出了甘油醛-3-磷酸酯脱氢酶-3, 这是富硒酵母中的主要含硒蛋白。证明由于蛋白链中的硫-硒取代途径而引入硒, 存在于蛋氨酸 (M) 和半胱氨酸 (C) 残基中, 后者在酵母样品中首次发现。

参考文献

1. Chassaing, H., Chery, C. C., Bordin, G., Vanhaecke, F. & Rodriguez, A. R. (2004). *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 85.
2. Tastet, L., Schaumlöffel, D. & Lobinski, R. (2008). *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 309.
3. Von Hage, J. (2008). *Proteomics Sample Preparation*. Wiley-VCH, Weinheim.



Speciation of zinc in microliter volumes of plant sap by capillary HPLC-ICP-MS

Application note (5991-2415EN)

Environmental

Author

Paulina Flis, Laurent Ouerdane,
Ryszard Lobinski

CNRS-UPPA, Laboratoire de
Chimie Analytique Bio-inorganique
et Environnement, UMR5254,
Hélioparc, 2, Av. Angot, 64053 Pau,
France



Introduction

Many metals are very important for normal plant growth and development. One of these metals is zinc – typically the second most abundant transition metal in organisms and a substantial micronutrient that plays different roles in plant physiology. Zinc is an essential component of over 300 enzymes. It is responsible for gene regulation and stabilization of protein structure including Zn fingers, Zn clusters and RING finger domains. It is also involved in essential processes such as photosynthesis and CO₂ fixation. Excess or deficiency of zinc in plants leads to high plant mortality, reduced and stunted growth, chlorosis, necrosis, small leaves and delay in flowering. All of these symptoms may cause serious implications for food security because of the significant reduction of crop yields that is correlated to zinc availability [1-3].

Better understanding of plant physiology through the identification of low molecular weight metal-containing compounds present in plant saps, and the determination of their exact function will further inform nutritional, agricultural and environmental studies. However, the study of complex biological matrices such as plant samples may cause several issues during sample preparation or chromatographic separation. The main challenges relate to the low concentrations of metal complexes and their huge diversity. In addition, metal complexes are often unstable and can be degraded during extraction, off-line preconcentration steps or even during chromatographic separation. Of the chromatographic techniques that have been investigated thus far, size exclusion chromatography (SEC), hydrophilic interaction chromatography (HILIC) and reverse phase (RP) chromatography have proved to be the most suitable techniques to avoid degradation of the metal complexes during analysis [4]. A chromatographic system consisting of a preconcentration column and HILIC or RP separation column seems to be ideal for this kind of application.

This work proposes an ICP-MS-assisted metallomic approach to the separation of zinc species present in post-phloem of *Pisum sativum*. The embryo sac liquid was analyzed by capillary HPLC-ICP-MS with on-line preconcentration. The use of capillary chromatography was essential due to the low amount of plant sap available.

Experimental

Sample

Embryonic sac liquid (post-phloem) obtained from the developing pods of *Pisum sativum* (green pea) was studied.

Sample preparation

The pods were perforated with a glass capillary and the liquid endosperm was extracted using a peristaltic pump and put into an Eppendorf tube kept on ice. After collection, the samples were immediately frozen in liquid nitrogen and stored at -20 °C until further analysis. Just before analysis, the samples were

thawed, diluted with acetonitrile to obtain a 1:2 ratio (sample:acetonitrile) and then centrifuged for 2 minutes at 10000 rpm. The supernatant was collected and analyzed immediately.

HPLC-ICP-MS system

An Agilent 1100 LC fitted with a capillary pump and manual valve (loop size: 100 µL) was used. 30 µL of supernatant was loaded on the SeQuant zwitterionic (ZIC-)HILIC guard column (Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 5 mm x 1 mm i.d., 5 µm) using an isocratic flow of 20 µL/min of 90% acetonitrile and 10 mM ammonium formate buffer (pH 5.5). The sample was washed with the mobile phase for 4 min and then back-flushed onto the SeQuant ZIC-HILIC capillary column (Merck KGaA, Darmstadt, Germany, 150 mm x 0.3 mm i.d., 3.5 µm) that was used for compound-separation. Gradient elution, at a flow rate of 4 µL/min, was carried out using eluent A, 10 mM ammonium formate buffer (pH 5.5), and eluent B, acetonitrile. The gradient program is given in Table 1.

Table 1. HPLC elution program

Step	Eluent [%B]	Time [min]
1	90	0-5
2	90-65	5-17
3	65-52	17-47
4	52-35	47-53
5	35	53-65
6	35-90	65-70
7	90	70-75

HPLC-ICP-MS and ESI-MS/MS

The outlet of the separating column was connected to the Agilent 7700x ICP-MS (via the Agilent capLC interface, G3680A, Figure 1) or ESI-MS/MS.



Figure 1. Agilent capillary LC interface kit (G3680A) which consists of a total consumption nebulizer inside a small quartz spray chamber

ICP-MS conditions were auto-optimized at the start of each day, using a tune solution containing 20 ppb of Y, Li, Tl, Ce in 2% nitric acid. The ORS³ collision/reaction cell of the 7700x was operated in high energy helium mode to exclude polyatomic interferences that may occur on Zn isotopes. Signals for ⁶⁴Zn and ⁶⁶Zn were acquired using a dwell time of 60 ms. The ICP-MS operating conditions are given in Table 2.

Table 2. Agilent 7700x ICP-MS operating conditions

Parameter	Value
Nebulizer/spray chamber	Capillary LC Interface G3680A
Torch i.d.	1 mm
Cones	Platinum
RF power	1560 W
Sampling depth	7.5 mm
Carrier gas flow rate	0.78 L/ min
Optional gas (O ₂) flow rate	0.04 L/ min
Lenses	
Extract 1	2.7 V
Extract 2	-180 V
Cell	
Octopole bias	-100 V
He flow	10 mL/ min
Kinetic energy discrimination	7 V

The ESI LTQ Orbitrap Velos mass spectrometer was operated in the positive ion mode at 3.0 kV. The vaporizer temperature of the source was set to 120 °C and the capillary temperature to 280 °C. The resolution in full MS mode was set at 100,000 (FWHM at *m/z* 400).

Results and discussion

The chromatogram obtained for ⁶⁴Zn for green pea post-phloem sample is shown in Figure 2. The use of capillary ZIC-HILIC ICP-MS with on-line preconcentration allowed us to obtain sharp and intense peaks and enabled the separation and detection of two zinc species (Figure 2a and 2b). Both metal complexes were identified using ESI Orbitrap MS/MS. ICP-MS detection was essential to determine the retention times of the different zinc species and to estimate the mass balance. This simplified the search for the zinc complexes in the ESI-MS mass spectra. The expanded parts of the mass spectra (Figure 2d and 2e) clearly show two ions containing the isotopic pattern for zinc. The retention

times of these extracted ion chromatograms (EIC) are in agreement with the two zinc peaks observed via capillary ZIC-HILIC ICP-MS (Figure 2c). The data obtained allowed us to identify two zinc complexes: zinc-nicotianamine (NA) and zinc-(histidine)₂ (Table 3).

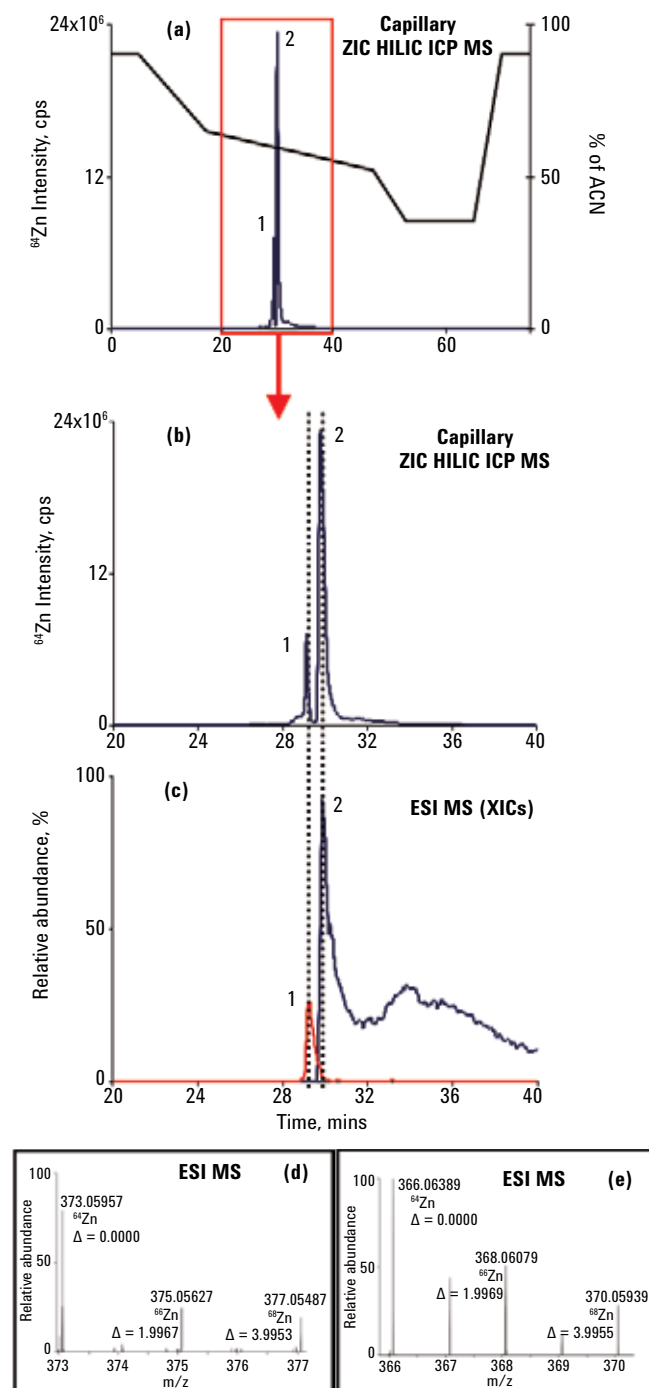


Figure 2. Chromatograms obtained by a) capillary ZIC-HILIC-ICP-MS; b) capillary ZIC-HILIC-ICP-MS – zoomed in section of chromatogram; c) capillary ZIC-HILIC-ESI-MS (selected ion chromatograms). d) and e) Zoomed in section of the ESI-MS spectrum containing zinc isotopic pattern.

Table 3. List of zinc containing complexes identified in post phloem of *Pisum sativum* (green pea)

	Peak 1	Peak 2
Ligand	Histidine	Nicotianamine
Complex	(His) ₂ -Zn	NA-Zn
Formula (neutral form)	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ N ₆ Zn	C ₁₂ H ₁₉ O ₆ N ₃ Zn
Theoretical mass	373.05973	366.06381
Experimental mass	373.05957	366.06389
Delta ppm	-0.437	0.216

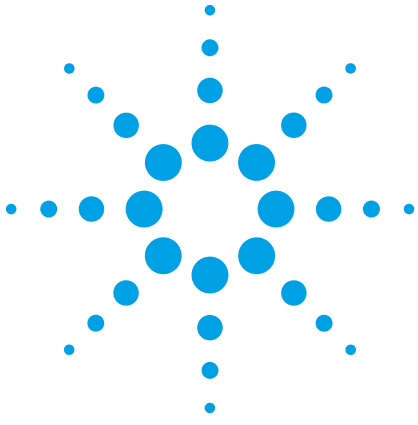
The chromatographic system consisting of capillary HPLC and ICP-MS allowed us to achieve a detection limit of 75 ng/L for ⁶⁴Zn (~ 6 fmol of Zn-NA complex), calculated as 3x the standard deviation of 20 points of the base line. This value was compared with the signal of Zn-NA complex in respect to column recovery obtained for ⁶⁴Zn which was 70-80%.

Conclusions

The study shows an effective ICP-MS assisted metallomic approach for the separation and identification of zinc complexes present in post-phloem of *Pisum sativum*. The zinc species were preconcentrated using a ZIC-HILIC pre-column and then separated via a ZIC-HILIC capillary column. The combination of data obtained by coupling capillary HPLC to ICP-MS and ESI MS/MS instruments allowed the identification of different zinc complexes. The use of capillary chromatography was essential due to the low amount of plant sap available. Additionally the chromatographic system with on-line preconcentration is ideal to work with biological samples containing low concentrations of metal species that may also sometimes be unstable. This approach has been successfully used to identify two zinc species: zinc-nicotianamine (NA) and zinc-(histidine)₂ complexes proving that NA and histidine are two major ligands that complex zinc in post-phloem of green pea.

References

1. M.R. Broadley, P.J. White, J.P. Hammond, I. Zelko, A. Lux, *New Phytologist*, 2007, 173, 677-702
2. T.C. Fox, M.L. Guerinot, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 1998, 49, 669–696
3. C.A. Blindauer, R. Schmid, *Metallomics*, 2010, 2, 510–529
4. L. Ouerdane, S. Mari, P. Czernic, M. Lebrun, R. Lobinski, *JAAS*, 2006, 21, 676-683



应用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行食品中汞形态分析的优势

应用简报 (5991-0066CHCN)

食品检测

作者

Sébastien Sannac, Yu-Hong Chen,
Raimund Wahlen, Ed McCurdy

Agilent Technologies
Manchester, UK



前言

汞是对生物体具有较强毒性的元素之一。环境中汞的浓度相对较低，但是食物链传递过程会使其浓度增大，最终导致一些食品中汞含量很高。此外，其毒性不仅与其总含量有关，还与其存在形态相关。因此研究食品中汞的存在形态对全面评价其对人体的潜在危害至关重要。

由于汞形态分析需要较低的检出限，因此 GC-ICP-MS 联用是首选方法。然而，随着现代 ICP-MS 系统灵敏度的提高，HPLC 也已开始应用到形态分析中。HPLC 与 ICP-MS 的联用由于其简单快速的技术连接而备受瞩目。此外，与 GC 分析相比，HPLC 可以对萃取的样品溶液直接进样，不需进行各形态的柱前衍生，大大简化了样品前处理，节省了总分析流程所需的成本。

本研究工作中,对采用 HPLC-ICP-MS 联用技术进行食品中汞的形态分析进行了评估。从毒理学角度来说无机汞 (Hg^{2+}) 和一甲基汞是主要的目标分析物,但本工作对可能遇到的乙基汞 (EtHg^+) 和苯基汞 (PhHg^+) 也作了研究。通过有机溶剂的梯度洗脱可将各形态分离开来。Agilent 7700x ICP-MS 系统中采用了独特的快速频率匹配的固态射频 (RF) 发生器,允许在水相和有机相之间轻易转换而不会影响等离子体的稳定性。通过分析认证标准物质 (CRM) 验证了本方法的可靠性。结果表明,安捷伦的 HPLC-ICP-MS 联用系统是进行食品中汞形态分析的完整、全面集成和有效的解决方案。

实验部分

仪器

色谱分离采用 Agilent 1260 HPLC。1260 HPLC 最大允许压力可达 600bar,可使用极小粒径的色谱柱进行快速分离。本工作使用 1.8 μm 粒径的 Zorbax C-18 色谱柱 (安捷伦)。色谱条件见表 1。该分离基于 High 等人的之前的工作进行了优化[1]。

表 1. Agilent 1260 HPLC 系统操作条件

参数	数值
流速	1 mL/min
进样量	50 μL
流动相: A 通道	0.5 g/L L-半胱氨酸
B 通道	0.5 g/L L-半胱氨酸、HCl、H ₂ O, HCl 调节 pH 至 2.3 甲醇

采用 Agilent 7700x ICP-MS 通过汞同位素 ^{201}Hg 测定汞,通过 7700x 可选的第 5 个质量流控制器往载气中加入氧气 (含有 20% 氧气的氩气)。等离子体中加入氧气确保有

机物可直接进入 ICP-MS,而不会造成接口锥的积碳。使用铂锥防止氧气加入造成的氧化,同时使用有机分析常用的内径为 1.0mm 的矩管。ICP-MS 7700x 仪器操作参数见表 2。

表 2. Agilent 7700x ICP-MS 操作参数

参数	数值
射频功率	1600 W
载气流速	0.54 L/min
补偿气流速	0.10 L/min
辅助气 (含 20% 氧气和氩气)	0.06 L/min
雾化室温度	-5 $^{\circ}\text{C}$
采样深度	8.0 mm

7700 系列 ICP-MS 的 Mass Hunter 工作站能同时控制常见的安捷伦 LC 和 GC 模块,可以在 ICP-MS Mass Hunter 软件中直接运行 1260 HPLC 方法和序列 (图1)。该特性不但简化了 HPLC-ICP-MS 的联用操作,还增加了此类分析的安全性,因为双向通讯可保证 HPLC 或 ICP-MS 任何一方停止运行的时候,该软件可自动停止另一方的运行。

样品前处理

选用两个 CRM 标准物质对方法进行了验证。取自金枪鱼肌肉组织的标准物质 BCR-464 (比利时 IRMM) 甲基汞标准值为 $5.12 \pm 0.16 \text{ mg/kg}$ (以汞计),占总汞的 97%。由角鲨肝脏制成的 Dolt-4 标准物质 (加拿大 NRC) 中甲基汞标准值为 $1.33 \pm 0.12 \text{ mg/kg}$ (以汞计),占总汞的 52%。

样品萃取过程参考前人的工作[2]。称取 150 mg 样品,加入 20 ml 流动相 A,在 140 w 条件下微波消解 11 min,取表上层清液过 0.45 μm 滤膜后直接进样 HPLC。

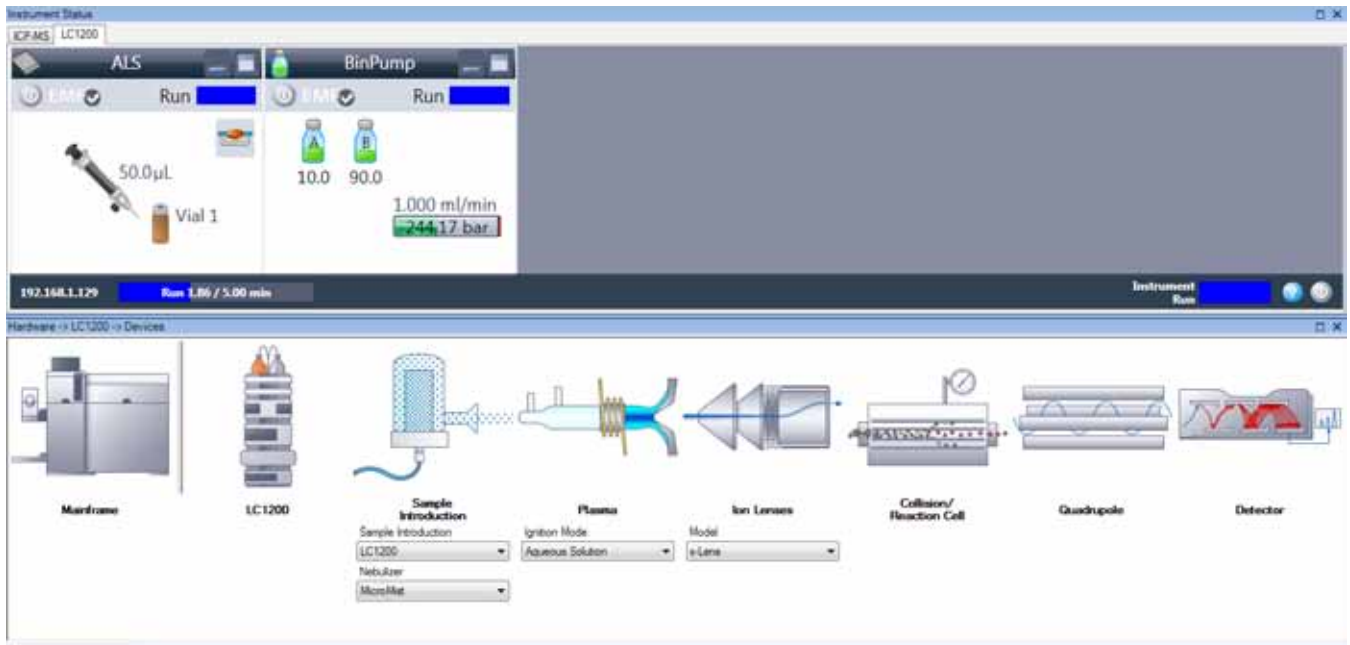


图 1. HPLC-ICP-MS 详细配置的 ICP-MS Mass Hunter 软件屏幕截图

结果和讨论

色谱条件优化

初始的汞形态色谱分离条件采用 L-半胱氨酸 (A 通道) 中加入 2% 甲醇 (B 通道) 的等度条件。色谱分离图如图 2 所示。

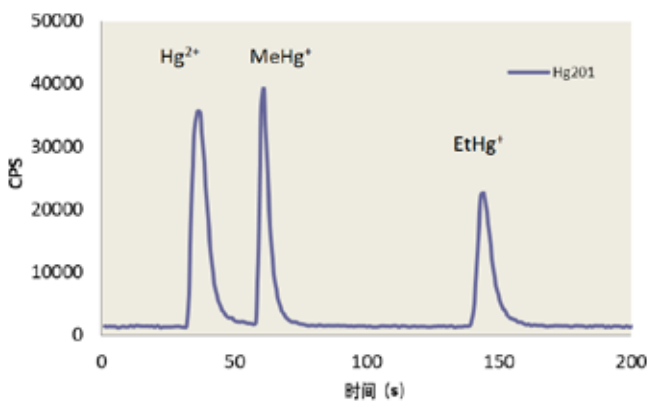


图 2. 等度条件下的汞形态分离

如图所示, 在等度条件下, 三种汞形态在三分钟内即可得到分离, 并且 Hg^{2+} 和 MeHg^+ 在两分钟内即可分离。但是苯基汞却被柱子保留无法检测。因此, 为了增强流动相的洗

脱能力, 试验了梯度洗脱方法。图 3 显示了分离过程中使用的梯度洗脱程序: 初始用 2% 甲醇洗脱, 在 1 min 内升高到 90%。

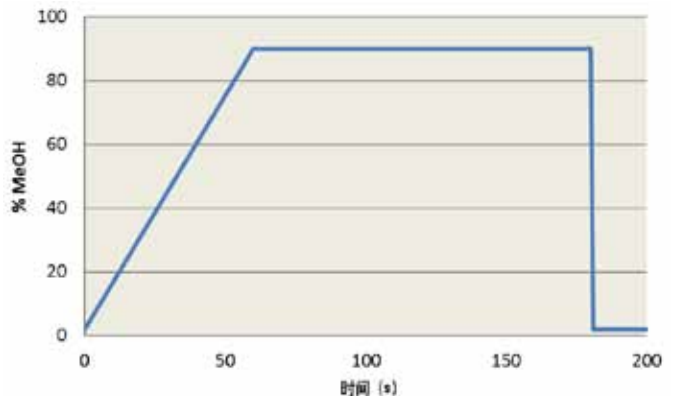


图 3. 分离过程中使用的梯度洗脱程序

通过使用梯度洗脱, 在 3 分钟内四种汞形态可以完全分离出来 (图 4)。此外, 由于 7700 ICP-MS 的等离子体射频发生器具有快速频率匹配能力, 使得甲醇梯度洗脱并没有影响等离子体的稳定性。当分离结束时流动相迅速恢复为 2% 的甲醇, 没有出现等离子体稳定性问题。

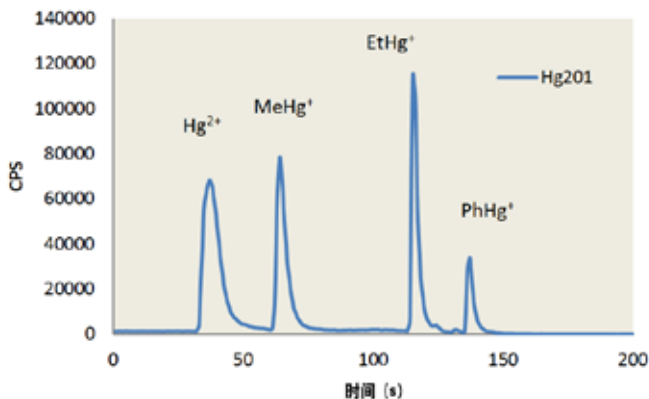


图 4. 梯度条件下的汞形态分离

HPLC-ICP-MS 系统的性能

在测定样品提取物之前，系统经由 4 个汞形态物质混标进行了校准，混标的浓度范围从大约 100 ng/L (ppt) 到 10 $\mu\text{g/L}$ (ppb)。校准曲线如图 5 所示。

校准曲线展现了该分析方法优异的线性度：每种形态物质在其整个浓度范围内都能被完美校准。另外，流动相的背景等效浓度 (BEC) 测定结果如图 5 中所示。所有形态物质的背景等效浓度皆低于 20ng/L。这么低的背景等效浓度值意味着本检测几乎不存在流动相污染，并且也说明了该检测系统具有卓越的低浓度汞检出能力。

样品分析

两种 CRM 提取物通过优化的梯度洗脱方法进行分析。每个 CRM 重复提取三次。空白样品也通过相同的提取过程进行制备，分析结果显示空白中不含有任何可测得的污染。表 3 中所示是样品的测定结果。

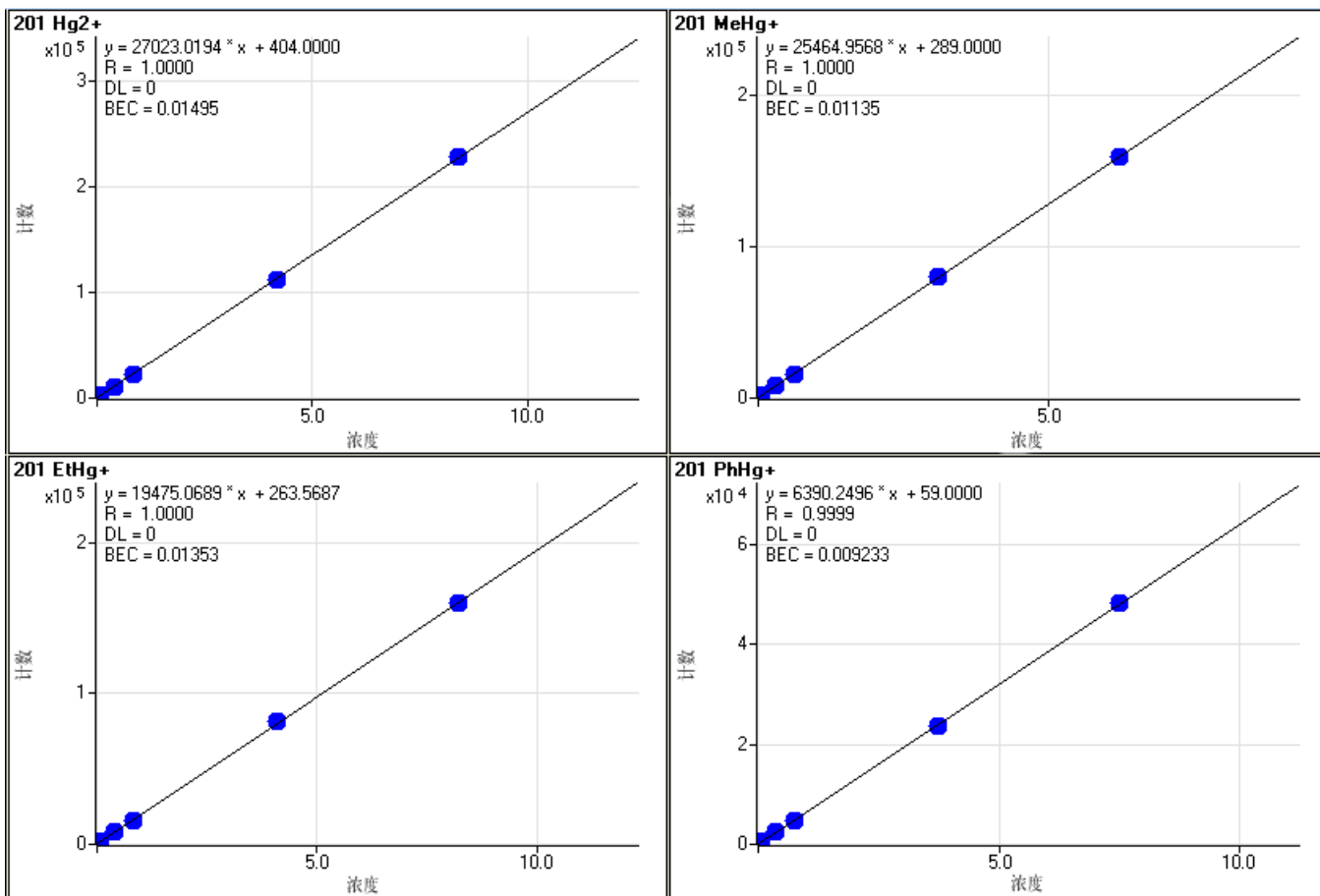


图 5. 4种汞形态分析的校准曲线

表 3. 认证标准物质样品分析结果——浓度以 mg/kg 汞表示

* 未认证浓度

	BCR-464	Dolt-4	
	201 MeHg ⁺	201 Hg ²⁺	201 MeHg ⁺
结果	4.93	1.17	1.34
RSD (%)	8	8	10
认证值	5.12 ± 0.16	(1.25)*	1.33 ± 0.12
回收率 (%)	96	94	101

由于这些样品中的无机汞含量是无参考值的，因此无法评估实测值的准确度。只有样品中的甲基汞和总汞浓度是有准确参考值的。表 3 中括号里的浓度值是假设 Dolt-4 样品中仅存在二价汞和甲基汞（样品色谱图中未观察到乙基汞或苯基汞）的情况下获得的。在这种假设下，Dolt-4 样品中测得的无机汞含量结果与参考值相一致。

两种样品中甲基汞形态的测得值与参考值都非常的一致，验证了该新方法对食物样品中甲基汞形态分离测定的准确性。尤其是 Dolt-4 标样中的甲基汞含量仅占总汞的 52%，该甲基汞实测值与标准参考值的高度一致证明了样品制备阶段的提取操作过程充分保持了甲基汞形态，而未发生转化。

结论

本研究针对食物样品中的汞形态分析开发了快速有效的梯度洗脱 HPLC-ICP-MS 方法。该方法能够在 3 分钟内将样品中的 4 种目标汞形态物质完全分离出来。用标准物质测定对该方法进行了验证，与标准物质参考值相比较，汞各形态回收率良好。另外，若无需分离测定苯基汞，该方法则可进一步简化为等度分离。

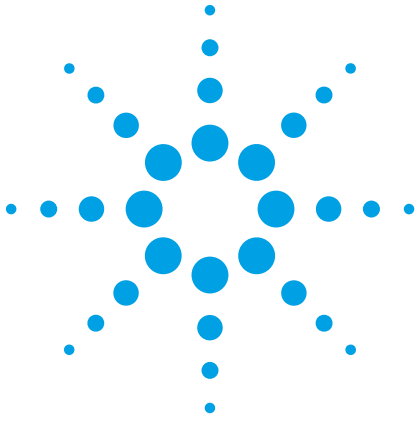
7700x ICP-MS 的射频发生器所具有的快速频率匹配特性允许流动相由水相快速转换为 90% 甲醇，因此可以在不影响等离子体稳定性的前提下实现汞形态的分离。这种特性为有机溶剂流动相 HPLC 分离和 ICP-MS 联机应用带来了新的可能。

致谢

感谢法国国家计量学实验室 (LNE, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais) 的 Guillaume Labarraque 和 Caroline Oster 提供 CRM 提取物。

参考文献

1. Hight, S. C. & Cheng, J. (2006). *Anal. Chim. Acta.* 567:160–172.
2. Sannac, S., Labarraque, G., Fiscaro, P., Pannier, F. & Potin Gautier, M. (2009). *Accred. Qual. Assur.* 14:263–267.



液相色谱 — 电感耦合等离子体质谱法联用测定白酒中的无机砷

应用简报

食品检测

作者

林立¹ 陈光¹ 陈玉红²

1. 国家食品质量监督检验中心, 北京, 100083;
2. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

摘要

采用液相色谱 (HPLC) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 联用测定白酒中砷的形态, 各种砷形态的方法检出原 (以砷计) 分别为: AsB 0.02 ppb, DMA 0.02 ppb, As (III) 0.04 ppb, MMA 0.04 ppb, As (V) 0.06 ppb)。以加标回收的方式评价方法的准确性, 无机砷的加标回收率为 85.1%-103.2%, 相对标准偏差为 2.52% -5.52% (n=6)。根据所建立的方法, 分析了市售部分白酒样品, 其中无机砷的含量均未超出国家标准限量。

砷是一种广泛分布于自然界的元素, 在环境、食品和人体中都可能存在微量砷。由于各种不同的砷形态具有不同的物理及化学性质, 导致其毒性各不相同, 其中无机砷的毒性最大, 如 As_2O_3 (砒霜) 或亚砷酸盐 (AsIII)、砷酸盐 (AsV), 有机砷的毒性较小些, 如 MMA 和 DMA, 而 AsB 和 AsC 与砷糖通常被认为是无毒的^[1,2]。近年来, 由于采煤及其它工业污染, 使地下水中砷的浓度不断增加, 砷污染已经成为一个潜在的公共卫生问题。砷污染无可避免地被引入食物链中, 对人类的身体健康造成危害。国家标准 GB2762-2005《食品中污染物限量》^[3]根据不同食品的特性、可能受污染的途径以及对人体危害等诸方面因素, 制定了各种食品中总砷或无机砷的限量, 其中对白酒中无机砷的限量为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。现行国家标准无机砷的检测方法^[4]采用 1:1 盐酸作为提取液, 根据氢化物原子荧光光谱法直接测定提取液中的砷总量, 易导致食品样品中其它的砷形态也被萃入提取液中, 使测定结果偏高。因此, 需建立准确、有效的分离测试手段, 以便正确地了解砷对于环境、人类的危害及其在环境中的循环、转化机制。

本文采用液相色谱进行不同形态砷的分离,并与高灵敏度的电感耦合等离子体质谱仪联用,实现了白酒中无机砷的测定。该方法具有灵敏度高、准确、实时和快速等优点。采用加标回收的方式进行了方法验证,结果令人满意。

分析方法

取 10 ml 白酒样品置于小烧杯中, 80°C 挥发至近干, 水定容于 10 ml 比色管中, 0.45 μm 水相滤膜过滤后测定。

分别用超纯水将砷甜菜碱、一甲基砷、二甲基砷、砷酸根和亚砷酸根(以下简称五种砷)的标准贮备溶液逐级稀释, 配制成浓度为 110, 210, 510, 2010 和 10010 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的混合标准溶液系列, 超纯水作为标准空白。在优化的实验条件下, 采集空白及标准溶液系列。采用等离子体色谱软件计算各色谱峰的积分面积, 并自动绘制校准曲线。

调谐溶液: 10 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ 锂、钴、钇、铈和铊混合标准溶液(2% 硝酸介质)(Agilent, Part#5184 - 3566); 内标溶液: 110 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 锗(2% 硝酸介质); 超纯水(1812 $\text{M}\Omega$), 用于配制所有标准溶液与样品溶液。水相滤膜: 0145 μm 。

Agilent 1200 高效液相色谱仪, 四元梯度泵。Milli-Q 超纯水系统(Millipore, Element)。Agilent 7500a/ce 电感耦合等离子体质谱仪。玻璃同心雾化器; 石英雾化室: 半导体控温于 $2\pm 0.1^\circ\text{C}$; 矩管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 屏蔽矩; 样品锥: Ni 锥。

色谱柱: 阴离子保护柱 IonPac AG 19 (50 mm \times 4 mm, 11 μm); 阴离子分析柱 IonPac AS 19 (250 mm \times 4 mm, 715 μm)。

流动相: A 相(2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钠/0.12 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸铁钠/10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 无水乙酸钠/3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸钾, $\text{pH}=10.5-11.3$); B 相(无水乙醇); A+B (99+1) 混合等度淋洗; 流速 1.0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量: 5-50 μl 。

功率: 1550 W; 雾化器: 玻璃同心雾化器; 柱后在线加入内标, 内标溶液提升速率: 0.2 rps; 载气流量: 0.7 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 辅助气流量: 0.132 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 采样深度: 915 mm; 采集质量数: 砷 75, 氯 35, 锗 72。调谐等离子体及透镜参数使仪器达到超高灵敏度: 中质量数(Y) > 500 Mcps/ppm, 同时使 $\text{CeO}/\text{Ce} < 3\%$ 。

样品前处理

白酒中砷主要以离子的形式直接存在于溶液中, 但是白酒中存在较多乙醇, 若直接进样易产生溶剂效应, 造成色谱峰扩散或偏移。据文献报导^[5], As(V) 在 150°C 时仍可稳定存在, 而 As(III) 在 120°C 时回收率仅为 70%。为避免溶剂效应的影响, 实验中采用挥发法除去白酒中的乙醇。在保证砷的各种形态不发生变化、尽量提高工作效率的原则下, 选择 80°C 为挥发的温度。

色谱条件的选择与优化

目前不同砷形态的分离通常采用离子交换机理, 不同形态的砷之所以能够被离子交换分离, 主要原因在于大多数砷化物在选定的分离条件下多是以离子型化合物形式存在。考虑到样品中若含有其它砷形态, 可能会影响到无机砷的分离与测定, 实验中同时考察了 AsB, DMA, MMA, As(III) 以及 As(V) 共五种常见的砷形态。

由于无机砷为阴离子, 而磷酸盐通常作为阴离子分离的淋洗液, 选择磷酸二氢钠作为基础淋洗液。乙酸钠的加入可在一定程度上改善 AsB, DMA 以及 As(III) 之间的分离度; EDTA 的加入则主要为防止阴离子柱的重金属中毒; 硝酸盐的加入主要在于改变样品中可能存在的氯离子的保留时间, 以避免其对 As 造成干扰, 另一个作用是改善 As(V) 的保留时间。pH 值对各种砷形态在阴离子交换柱的保留时间与分离度影响最大。

经过对以上影响因素进行详细优化, 实验选择流动相为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钠 (PBS)/ $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸铁钠 (EOTA)/ $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 无水乙酸钠/ $3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸钾, $\text{pH}=10.5-11.3$ 。此外, 乙醇的加入在 ICP-MS 对砷的检测会产生较明显的增敏效应, 因此, 在淋洗液中加入 1% 的乙醇。

图 1 为流动相流速为 $1.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 五种砷形态的分离色谱图。由图 1 可知, 五种砷形态可完全地基线分离, 保留时间在 12 min 之内。

工作曲线和方法检出限

对浓度分别为 0.0, 1.0, 2.0, 5.0, 20.0 和 $100.0 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的砷形态混合标准溶液进行 HPLC-ICP-MS 分析, 以各砷形态

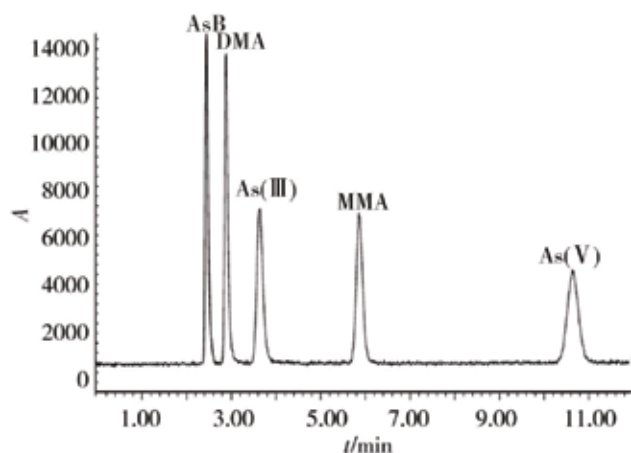


图 1. 砷形态的分离色谱图 (砷浓度: $5 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$; 进样量: $10 \mu\text{l}$)

样品中无机砷的回收率见表 1。由表 1 可知, 各加标水平的回收率在 85.1%-103.2%, 相对标准偏差为 2.52%-5.52% ($n = 6$)。

的峰面积对浓度进行线性回归。结果表明, 在给定的浓度范围内, 各种砷形态的线性回归方程相关系数均在 0.999 以上。计算得到各种砷形态的方法检出限为: AsB 0.02 ppb, DMA 0.02 ppb, As (III) 0.04 ppb, MMA 0.04 ppb, AS (V) 0.06 ppb。

回收率测定

选取市售白酒并准确称取多份平行样品, 分别定量加入 As (III) 与 As (V) 标准溶液, 添加不同的浓度水平, 使最终定容溶液中 As (III) 与 As (V) 的浓度分别为 1.0, 5.0 和 $25.0 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。图 2 为白酒阳性样品中的砷形态以及无机砷、砷甜菜碱加标的色谱分离图。

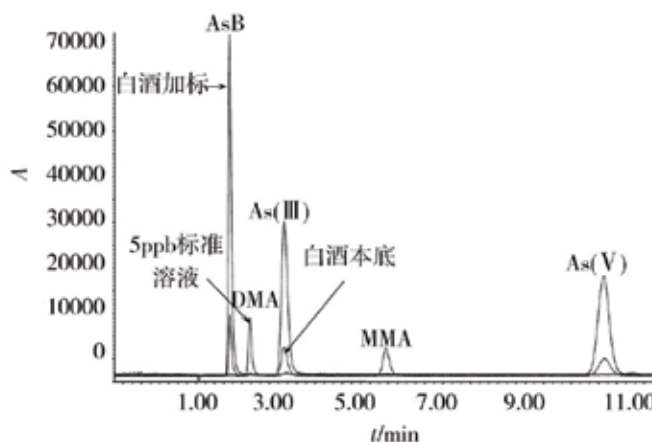


图 2. 白酒样品中的砷形态及无机砷与砷甜菜碱加标的色谱分离图

表 1. 白酒中无机砷加标回收率测定结果 ($n = 6$)

平行次数	加标 $1.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	加标 $5.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	加标 $25.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$
1	88.7	101.4	102.8
2	97.8	101.2	101.9
3	94.3	97.3	103.2
4	85.1	96.7	97.4
5	85.6	97.1	98.2
6	89.9	93.9	98.9
平均回收率 %	90.2	97.9	100.4
相对标准偏差 %	5.52	2.94	2.52

实际样品分析

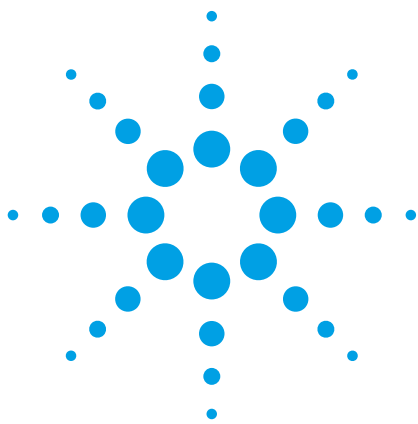
选取 5 种市售白酒, 按所建立的 LC-ICP-MS 分析方法考察其中砷的形态, 结果见表 2。表 2 结果显示, 市售白酒样品中无机砷的含量均远低于国家食品标准的限量。

表 2. 市售白酒的检测结果 (单位: $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $n = 3$)

样品名称	AsB	DMA	MMA	As(III)	As(V)
酒1 #	N.D.	N.D.	N.D.	0.0015	N.D.
酒2 #	N.D.	0.00034	N.D.	0.0015	N.D.
酒3 #	N.D.	0.00063	N.D.	N.D.	0.0023
酒4 #	0.00021	N.D.	N.D.	N.D.	0.0029
酒5 #	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

参考文献

- [1] Beard H C, Lyerly A, Separation of Arsenic from Antimony and Bismuth by Solvent Extraction [J] *Anal. Chem.*, 1961, 33 (12): 1781—1782
- [2] Zhang X, Vanderbiesen V, Cubber A D, Accumulation of Arsenic Species in Serum of Patients with Chronic Renal Disease [J]. *Clin. Chem.*, 1996, 42 (8): 1231—1237
- [3] GB 2762 - 2005, 食品中污染物限量
- [4] GB /T5009.11 - 2003, 食品中总砷及无机砷的测定
- [5] Schmidt A , Resser W, Mattusch J et al., Evaluation of Extraction Procedures for the ion Chromatographic Determination of Arsenic Species in Plant Materials [J]. *J. Chrom atgr. A*, 2000, 889: 83291.



4100 微波等离子体原子发射光谱仪对食品中主量、微量和痕量元素的经济型分析

应用简报 (5990-8685CHCN)

食物和饮料

作者

Tran Nham 和 Craig Taylor*

安捷伦科技
墨尔本, 澳大利亚

* 通讯作者



引言

无论我们的目标是食品安全、质量保证还是确定产地, 测定日常食物和饮料中的痕量元素极其重要。尽管一些元素在低浓度下对我们的健康是必不可少的, 但像铅和铬等剧毒元素, 在自然界中不可降解, 并与病毒性疾病、神经系统疾病和其他疾病相关联。污染或劣质食物引起的食品恐慌不仅对健康造成危害, 同时破坏了消费者的信心。销量的降低会减少盈利, 而负面的公众形象会让公司失去信誉。

虽然原子光谱对食品中金属元素的分析方法手段丰富, 但实际方法的采用通常取决于应用的需求, 如感兴趣的元素、预期的浓度和数量及样品的类型。其它影响仪器选择的重要采购因素还包括有耗材、气体、电力、劳动力以及服务和维护的成本等。

随着实验室预算面临越来越大的压力，安捷伦研发并拓展了其原子光谱的系列产品，首先推出了 4100 微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES)。MP-AES 是一项使用氮气微波等离子体进行元素分析的新型分析技术，通过使用氮气作为其等离子体气体，显著降低了运行成本。

实验

本实验对以下各类标样及标准参考物质进行了比对分析：

- NIES CRM No.7 Tea Leaves 茶叶：来自日本国家环境研究所 (NIES)
- NIES CRM No.10c 米粉：来自日本国家环境研究所 (NIES)
- NIST SRM 1577 牛肝：来自美国国家标准与测试研究所
- CRM- 小麦粉：来自美国高纯度标准
- CRM- 奶粉：来自美国高纯度标准品公司
- CRM- 牡蛎组织：来自美国高纯度标准品公司

样品制备

三种样品分别采用酸消解法进行制备处理。分别称取 0.25 克茶叶 CRM、0.5 克牛肝 SRM 和 1 克米粉 CRM，置于 250 毫升烧杯中。分别加入 10 毫升硝酸并加盖表面皿。加热盘上加热直至完全溶解。冷却至室温后，转移至 100 毫升容量瓶中，Milli-Q 纯水定容待测。

CRM 标准的小麦粉，奶粉及牡蛎样品，来源于 High Purity Standards, USA。为制备好的溶液样品，4% 硝酸介质。

工作曲线及空白与样品匹配一致。

仪器

创新性 4100 MP-AES，采用专利微波激发系统，快速顺序扫描式原子发射光谱技术设计，利用氮气等离子体光源，可进行快速、无人值守的多元素分析。独特的微波激发系统，将微波能量聚集到炬管周围形成强大的轴向磁场，因而产生出稳健的环形等离子体，使得样品的引入更加有效、稳定。MP-AES 中心通道的温度约为 5000 K，由于其能够产生高强度原子发射谱线，因此极其适用于光谱分析。与火焰原子光谱仪相比，4100 MP-AES 光谱简单干扰少，同时无需使用昂贵和高度易燃气体，如乙炔，这将大大降低运行成本并增强实验室安全性。

本文采用安捷伦 4100 MP-AES 标配炬管、同心雾化器和玻璃旋流雾室进行了相关分析研究。

操作参数见表 1。

表 1. 安捷伦 4100 MP-AES 操作参数

仪器参数	设置
雾化器压力	160–180 kPa
读数时间	3 s (10 s, MDL)
重复次数	3 (10, MDL)
稳定时间	15 s
背景校正	自动

结果

方法检出限

通过消解空白样品的分析测定方法检出限。选择的分析波长和方法检出限 (3σ) 见表 2。

表 2. 安捷伦 4100 MP-AES 元素波长和方法检出限 (ppb)

元素	波长 (nm)	检出限 (ppb)
Al	396.152	0.5
Ba	455.403	0.02
Ca	445.478	14
Cd	228.802	1.2
Co	340.511	4
Cr	425.433	0.5
Cu	327.396	0.4
Fe	371.993	3
K	769.897	3
K	404.414	280
P	213.618	100
Pb	405.781	5
Pb	368.343	12
Mg	518.361	4
Mn	403.076	0.5
Mo	379.825	1.5
Na	589.592	3
Na	568.821	140
Ni	341.476	2
Ni	352.453	2
Sr	407.771	0.01
Zn	213.857	4

食品分析

表 3 至表 8 列出了六种不同食品中主量、微量和痕量可萃取元素的分析结果。对于所有的 CRM 和 SRM 样品，其测量值（重复三次获得）与验证值匹配良好。

表 3. NIES No.7 茶叶的检测结果

元素	测量值	验证值
	wt%	wt%
Ca	0.314 ± 0.013	0.320 ± 0.012
Mg	0.150 ± 0.004	0.153 ± 0.006
K	1.861 ± 0.074	1.86 ± 0.07
	mg/kg	mg/kg
Ba	5.76 ± 0.57	5.7*
Cd	nd	0.03 ± 0.03
Co	nd	0.12*
Cr	nd	0.15*
Cu	7.13 ± 0.81	7 ± 0.3
Pb	nd	0.8 ± 0.03
Ni	6.03 ± 0.63	6.5 ± 0.3
Sr	3.63 ± 0.43	3.7*
Zn	34 ± 3	33 ± 3

* 仅作为参考值

表 4. NIES No.10c 米粉的检测结果

元素	测量值	验证值
	wt%	wt%
Mg	0.127 ± 0.006	0.125 ± 0.008
K	0.279 ± 0.012	0.275 ± 0.010
P	0.300 ± 0.010	0.335 ± 0.008
	mg/kg	mg/kg
Al	1.49 ± 0.13	1.5*
Ca	95.4 ± 7.0	95 ± 2
Cd	1.83 ± 0.14	1.82 ± 0.06
Co	nd	0.007*
Cr	nd	0.08*
Cu	4.03 ± 0.32	4.1 ± 0.3
Fe	10.6 ± 0.15	11.4 ± 0.8
Mo	nd	1.6 ± 0.1
Ni	nd	0.30 ± 0.03
Sr	0.2	0.2*
Zn	21.8 ± 1.0	23.1 ± 0.8

* 仅作为参考值

表 5. NIST 1577 牛肝的检测结果

元素	测量值	验证值
	wt%	wt%
Na	0.247 ± 0.006	0.243 ± 0.013
K	1.00 ± 0.08	0.97 ± 0.06
	mg/kg	mg/kg
Ca	131	123*
Cd	nd	0.27 ± 0.04
Co	nd	0.18*
Cu	185 ± 6	193 ± 10
Fe	266 ± 5	270 ± 20
Pb	nd	0.34 ± 0.08
Mg	625 ± 45	605*
Mn	10.4 ± 1.41	10.3 ± 1
Mo	nd	3.2*
Sr	0.15 ± 0.07	0.14*
Zn	125 ± 4	130 ± 10

* 仅作为参考值

表 6. CRM 小麦粉的检测结果

元素	测量值 (mg/kg)	验证值 (mg/kg)
Al	0.83 ± 0.02	0.85 ± 0.01
Ca	9.64 ± 0.97	9.5 ± 0.1
Cd	nd	0.0015*
Co	nd	0.001*
Cr	0.013 ± 0.001	0.014*
Cu	0.09 ± 0.008	0.1 ± 0.002
Fe	0.81 ± 0.04	0.90 ± 0.01
K	62.5 ± 0.5	65 ± 0.7
P	61.1 ± 1.7	65 ± 0.7
Pb	0.05 ± 0.001	0.050 ± 0.003
Mg	20.8 ± 0.1	20.0 ± 0.2
Mn	0.36 ± 0.02	0.4 ± 0.008
Ni	nd	0.009 ± 0.001
Zn	0.47 ± 0.05	0.50 ± 0.01

* 仅作为参考值

表 7. CRM 奶粉的检测结果

元素	测量值 (mg/kg)	验证值 (mg/kg)
Al	nd	0.020 ± 0.002
Ca	131 ± 9	130 ± 1
Co	nd	0.0004*
Cr	nd	0.0003*
Cu	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.001
Fe	0.018 ± 0.002	0.020 ± 0.001
K	178 ± 6	170 ± 2
P	98.7 ± 1.3	100 ± 1
Pb	nd	0.002*
Mg	11.9 ± 0.2	12 ± 0.1
Mn	0.003 ± 0.002	0.003*
Na	48.7 ± 2.6	50 ± 1
Zn	0.48 ± 0.05	0.50 ± 0.01

* 仅作为参考值

表 8. CRM 牡蛎组织的检测结果

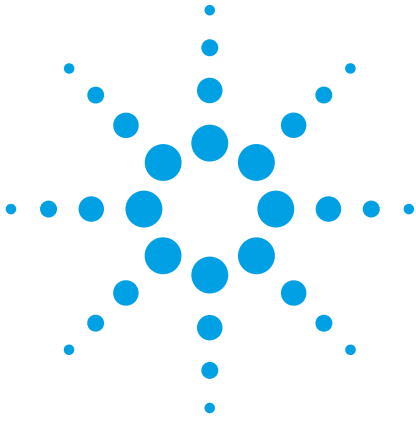
元素	测量值 (mg/kg)	验证值 (mg/kg)
Al	2.92 ± 0.07	3*
Ca	15.0 ± 0.49	15*
Cd	nd	0.03*
Co	nd	0.004*
Cr	nd	0.007*
Cu	0.56 ± 0.05	0.6*
K	100 ± 0.96	100*
P	79.1 ± 0.9	80*
Pb	nd	0.005*
Mg	12.1 ± 0.2	12*
Mn	0.18 ± 0.01	0.2*
Na	48.9 ± 0.8	50*
Ni	nd	0.01*
Zn	8.3 ± 0.4	9*

* 仅作为参考值

结论

安捷伦 4100MP-AES 通过采用氮气作为工作气体，降低了运行成本并增强了实验室及环境安全，可替代依赖乙炔气体工作的食品检测仪器，其在灵敏度、多元素分析能力和分析速度方面极具优势。

本研究通过简单、快速的酸消解样品制备程序（要求使用六种不同食物样品中的三种），使用 MP-AES 对所有六种标准参考物质进行主量、痕量元素的分析。采用安捷伦 4107 氮气发生器能够大幅降低气体消耗，对于气源获取困难或气源昂贵的边远地区，具有十分重要的意义。



采用 Agilent 4100 MP-AES 对葡萄酒中金属元素进行精确、低成本的检测

应用简报

食品检测

作者

Neli Drvodelic 和 John Cauduro

安捷伦元素光谱应用化学家

前言

金属元素可对葡萄酒的酿造过程产生不良影响,因此,生产商需要在整个生产过程中对痕量金属元素含量进行严格的分析控制。例如,钾、钙和铁等金属元素能产生沉淀,引起浑浊或影响口感。许多传统分析技术都能成功地对葡萄酒中的金属元素进行分析,但 Agilent 4100 微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 可提供一种更安全、更低成本的替代方法。

为了保证葡萄酒的品质,生产商必须对生产过程进行适当的控制。检测酿酒过程中的痕量元素最为重要,而样品周转时间以及影响相对较小的样品通量也因此变得很重要。大部分葡萄酒实验室为中小型实验室,因此他们非常看重仪器使用的方便性并希望降低对设施的要求。

葡萄酒中金属元素的检测最常用的技术是火焰原子吸收 (FAA),而那些要求更大样品通量的大型中央实验室有时也会使用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES)。ICP-OES 的不足之处在于,酿酒厂在酿酒过程中通常更喜欢在酒厂附近进行元素分析。

降低操作成本

Agilent 4100 MP-AES 是一种体积小巧的台式微波等离子原子发射光谱仪。由于 MP-AES 可使用由氮气发生器供应的氮气运行,因此,与 FAA 和 ICP-OES 相比,它能大幅度降低持续运行成本。而不需要持续进行气体的再供应。同时,不再需要易燃气体(而 FAA 则需要),从而提高了安全性,并能实现无人值守的过夜运行。对基础设施的要求也有所降低,使得 MP-AES 非常适合高价、专用气体供应困难的偏远地区使用。

4100 MP-AES 的检测能力、动态范围和分析速度处在 FAA 与 ICP-OES 之间。对于这些关键的性能指标,MP-AES 是 FAA 和 ICP-OES 独一无二的替代之选。4100 MP-AES 技术对于许多中小型实验室(尤其是位置偏远的实验室)以及要求持续操作成本尽可能低的实验室非常具有吸引力。

性能强大

近期,我们使用杜瓦瓶供应的氮气在 Agilent 4100 MP-AES 上检测了很多红、白葡萄酒样品以及两个认证参比物质。4100 MP-AES 利用磁效应产生强大的氮等离子体。使用选配的 Agilent 4100 氮气发生器进一步降低了操作费用。

为了比较,我们还使用了径向观测的 Agilent 725 ICP-OES 和 Agilent 240FS AA 光谱仪进行样品检测。表 1 给出了两种葡萄酒的检测结果,其他检测结果参见安捷伦应用简报 5991-1586EN 这三种技术在所有的检测中均提供类似的结果。

MP-AES 的方法检测限 (MDL) 也非常低。MDL 的计算方法为 10 次空白样品重复检测结果标准偏差的三倍。表 2 列出了所用的分析波长以及 MDL。

通过对已确定的红、白葡萄酒参比物质进行分析,我们验证了 MP-AES 对葡萄酒样品中金属元素检测的精确度。检测值与标准值非常一致,回收率在 94 % 和 110 % 之间。

表 1. 采用三种技术检测葡萄酒样品所得出的质量相当的结果

样品	元素	浓度 (mg/L)		
		4100 MP-AES	240FS AA	725 ICP-OES
葡萄酒 1	Ca	52	52	54
	K	1205	1116	1112
	Na	37	37	35
	Mg	148	149	150
	Fe	1.2	1.1	1.0
葡萄酒 5	Ca	32	31	34
	K	689	627	661
	Na	48	48	45
	Mg	121	125	134
	Fe	1.8	1.7	1.7

表 2. MP-AES 的方法检测限非常理想

元素	波长 (nm)	MDL (µg/L)
Ca	396.847	8
K	769.897	110
Na	589.592	15
Mg	285.213	11
Fe	371.993	15

具有多种优势的替代技术

对于葡萄酒中金属元素的检测而言,Agilent 4100 MP-AES 是一种精确可靠的仪器,是 FAA 和 ICP-OES 的理想替代品。认证样品的检测结果与标准值非常一致,而三种技术对各种葡萄酒样品的检测结果也非常吻合。

相比于常用的 FAA, 4100 MP-AES 还具有其他重要优势。
包括:

- 样品前处理过程的极大简化以及无人值守的多元素分析提高了生产率
- 更低的检测限和更大的线性动态范围增强了仪器的性能
- 使用氮气进行操作, 降低了仪器的购置成本和操作费用
- 无需使用乙炔、一氧化二氮等可燃气体

如果您对上述优势感兴趣, 请阅读完整的应用简报 5991-1586EN 了解更多有关使用 Agilent 4100 MP-AES 进行葡萄酒分析的信息。

GFAAS 测定大米中的重金属镉的方法

应用

食品 (镉米)

作者

倪英萍, 欧阳昆

摘要

GB 1354-2009 大米标准中规定了卫生指标和检验按 GB2715-2005 规定执行。粮食卫生标准 GB2715-2005 中规定了污染物限量指标及方法, 其中稻谷包括大米中的有毒有害元素 $Cd \leq 0.2 \text{ mg/kg}$ 。本实验根据国标 GB5009.15-2010 规定的方法, 采用 Agilent AA240Z 石墨炉原子吸收测定大米中的毒害元素镉。Agilent 石墨炉原子吸收具有灵敏度高, 稳定性好, 精密度高, 重复性好等优点, 此方法准确可靠, 操作简单, 解决了准确定量测定的问题, 取得了令人满意的结果。

2011年2月14日《新世纪》财新网的一篇名为《镉米杀机》的报道揭露了重金属镉正通过污染土壤侵入稻米; 学者抽样调查显示中国多地市场上约10%大米镉超标; 镉主要与锌矿、铅锌矿、铜铅锌矿等共生。在焙烧上述矿石及湿法取矿时, 镉被释放到废水废渣中。如开矿过程及尾矿管理不当, 镉就会主要通过水

源进入土壤和农田。除此之外, 在工业用途上, 镉也是提炼锌的副产品, 主要是用来作为镍镉电池、染料、涂料色素以及制造塑胶的稳定剂, 但其具强烈的毒性。此外, 镉本身亦运用于制造合金、电镀金属用来达到防锈的目的, 其化合物又可用于制造燃料以及电池。故工业废水处理不当任意大肆排放会污染灌溉农田的水源, 而导致植物的污染。美国农业部专家研究表明, 水稻是对镉吸收最强的大宗谷类作物。已有研究表明, 镉主要在肝、肾部积累, 并不会自然消失, 经过数年甚至数十年慢性积累后, 人体将会出现显著的镉中毒症状。镉使人中毒的最通常路径是, 损坏肾功能, 导致人体骨骼生长代谢受阻, 从而引发骨骼的各种病变。上世纪60年代日本富山县神通川流域的骨痛病患者, 影响人群达数百人。

本文采用安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪准确的测定大米粉中镉, 铅, 铬等有毒有害元素。安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪结构坚实稳定, 测定大米中的毒害元素稳定性好, 灵敏度高, 检出限低, 精度高, 重复性好, 获得令人满意的、可靠的结果。

实验部分

实验仪器

石墨炉原子吸收仪：Agilent AA240Z；
平板加热电板；
微波消解仪（屹饶）；
分析天平；
effendorf 移液枪；

实验试剂及器皿

纳克单元素标准溶液：镉 1000 mg/kg、
铅 1000 mg/Kg，Cr 1000 mg/Kg；
生物成分大米粉标准物质 GBW10010；
硝酸 (HNO₃)：65% HNO₃ (优级纯)；
25 ml，50 ml 容量瓶若干个；

实验条件

样品处理方法

称取 0.5g 大米粉（精确到 0.0001 g）置于用硝酸蒸煮过的消解罐中，缓慢加入 6 mL 硝酸，在平板加热电板上加热预消解 20 min 左右，冷却后移入微波消解炉中设置升温程序消解大米样品。消解完成后，待消解罐内温度降至室温，取出，冷却后转移至 25 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，待测。消解后的溶液，均一，透明。微波消解程序升温条件见下表 1。

表 1. 微波消解程序

步骤	温度 (°C)	时间 (min)
1	120	5
2	140	10
3	160	8
4	180	5

按以上步骤，对同一试样同时进行平行试验测定。

除不加试样外，其它均按试样处理和测定步骤进行，准备一个制备空白。

仪器及样品分析条件

作为世界上第一个推出原子吸收分光光度计的仪器公司，美国安捷伦一直保持着在该领域的技术领先优势，Agilent AA 240Z 是一款高性能，高可靠的原子吸收光谱仪，结构坚实稳固，稳定性极好；灵敏度高、检出限低、稳定性好和极佳的重复精度。获奖的软件操作系统，操作方便灵活，并可提供中、英文操作软件，以及提供在线帮助功能。

大米样品的分析条件见表 2。

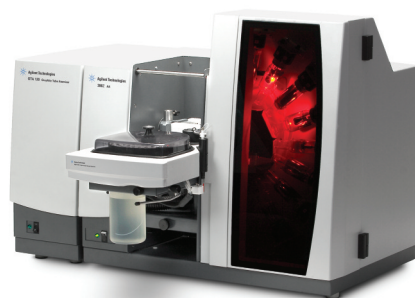


表 2. Agilent AA240Z 的分析条件

元素	灯电流 (mA)	波长 (nm)	狭缝宽度 (nm)
Cd	4.0	228.8	0.5
Cr	7.0	357.9	0.2
Pb	10	283.3	0.5

石墨炉程序升温条件见表 3。

表 3. Agilent AA240Z 程序升温条件

元素	Cd		Cr		Pb	
	进样体积 μL	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
步骤	°C	sec	°C	sec	°C	sec
1	85	5.0	85	5.0	85	5.0
2	95	40.0	95	40.0	95	40.0
3	120	10.0	120	10.0	120	10.0
4	250	5.0	1000	5.0	400	5.0
5	250	1.0	1000	1.0	400	1.0
6	250	2.0	1000	2.0	400	2.0
7	1800	0.8	2600	0.8	2100	0.9
8	1800	2.0	2600	2.0	2100	2.0
9	1800	2.0	2600	2.0	2100	2.0

校准曲线浓度及相关系数

本实验采用安捷伦石墨炉自动进样器自动配置标准溶液。浓度见下表 4。

表 4. 标准溶液浓度

母液浓度	Cd/ppb	Cr/ppb	Pb/ppb
标样 1	1.0	4.0	4.0
标样 2	2.0	8.0	10.0
标样 3	3.0	12.0	16.0
标样 4	4.0	16.0	20.0

标样和样品谱图及校正曲线：

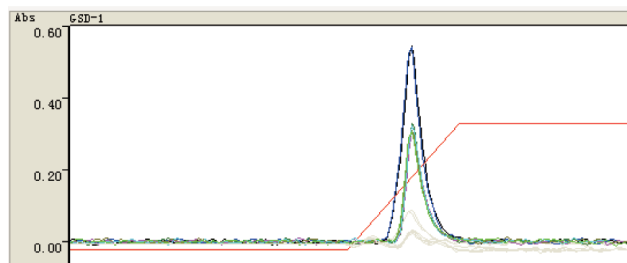


Figure 1. Cd 标样和样品的叠加谱图

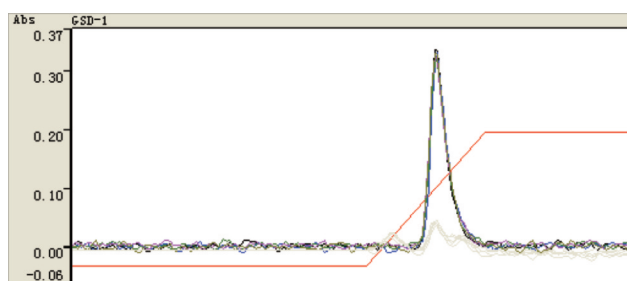


Figure 2. Cd 样品 5 次进样叠加谱图 (RSD=0.3%)

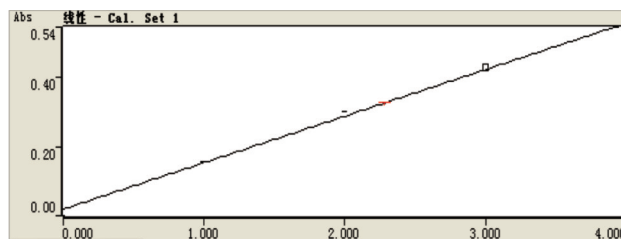


Figure 3. Cd 校正曲线 (相关系数 $r=0.9998$)

结果与讨论

方法检出限、样品结果及重复性

方法检出限、样品结果及重复性见表 5。

表 5. 方法检出限、结果、重复性、精密度

	Cd 测定值 ppb	Cd 证书值 ppb	方法检出限 ppb
GBW10010	89		
GBW10010	93		
GBW10010	92		
GBW10010	91	87±5	0.05
GBW10010	88		
重复性 (n=25)	2.3		

结论

安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪拥有专利的适用于全波长范围的塞曼背景校正技术，可进行结构背景、光谱干扰和高背景吸收的校正。稳定温度区域控制 (CTZ) 技术保证石墨炉具有卓越的 ppb 级性能；安捷伦独特的磁场校正技术使其具有最精确的校正能力，采用多项式插入法拟合采样数据，该技术比纵向塞曼仪器背景校正的响应速度提高了一倍；设置简单，操作方便。T-CAM 石墨炉摄像系统和表面响应技术 (SRM) —— 石墨炉优化向导帮助您进行方法开发，帮助您选择分析的最佳条件。安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪结构坚实稳定，测定大米中的毒害元素稳定性好，灵敏度高，检出限低，精度高，重复性好，获得令人满意的、可靠的结果。

参考文献

1. GB 1354-2009 大米标准
2. GB2715-2005 粮食卫生标准
3. GB5009.15-2010 食品中镉的测定
4. 镉米杀机 《新世纪》财新网

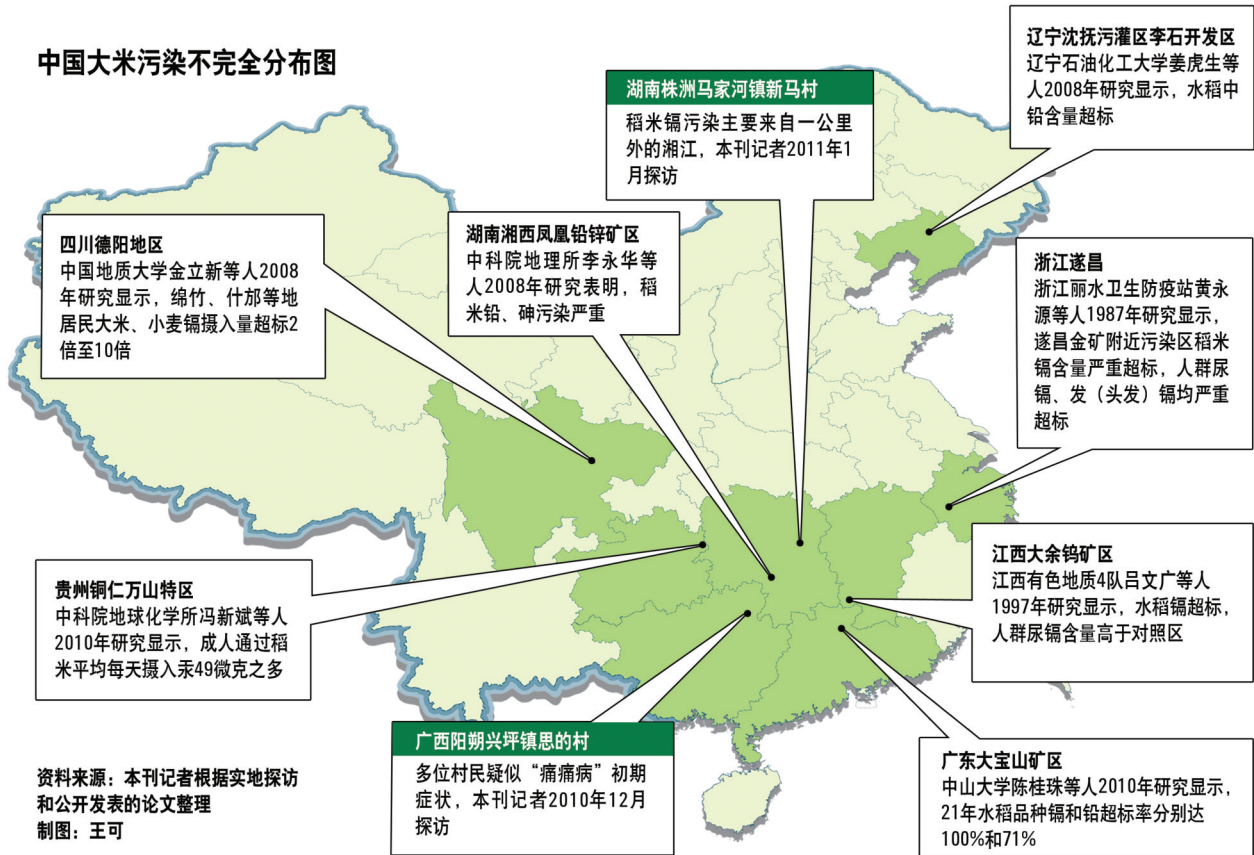


安捷伦土壤污染大米重金属 检测整体解决方案

大米重金属超标事件



中国大米污染不完全分布图



中国食品法规规定的重金属限量

中国食品法规：GB 2762-2012

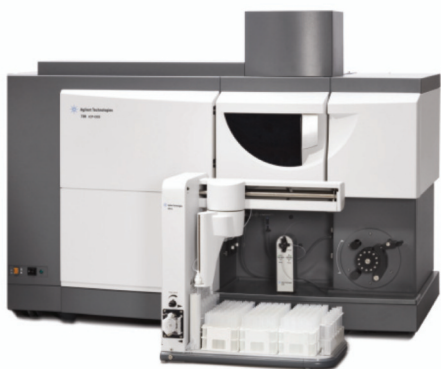
涉及水\谷物、肉禽类、蔬菜、水果、水产、乳品、酒类、果汁、酱油等种类

元素或化合物	最高浓度限量 (mg/kg)	原有国标推荐分析方法 GB/T 5009	Agilent Solution
Pb	0.01~3	石墨炉原子吸收光谱法/氢化物原子荧光光谱法/ 火焰原子吸收光谱法/二硫腈比色法/单扫描极谱法	AAS, ICP-MS
Cd	0.003~2	石墨炉原子吸收光谱法/萃取分离-火焰 原子吸收法/比色法/原子荧光法	AAS, UV-Vis, ICP-MS
Hg	0.001~0.1	原子荧光光谱法/冷原子吸收法/二硫腈比色法	AAS (with VGA), UV-Vis, ICP-MS
甲基汞	0.5~1.0	气相色谱法/酸提取巯基棉-冷原子吸收法	LC-ICP-MS/GC-ICP-MS
As	0.01~0.5	氢化物原子荧光光谱法/银盐法 砷斑法/硼氢化钾还原比色法	AAS (with VGA), UV-Vis, ICP-MS
无机砷	0.1~0.5	氢化物原子荧光光谱法/银盐法	LC-ICP-MS
Sn	50-250	光度法/氢化物原子荧光	GFAAS, UV-Vis, ICP-MS
Ni	1.0	石墨炉原子吸收光谱法	AAS, ICP-OES, ICP-MS
Cr	0.3~2.0	石墨炉原子吸收光谱法/示波极谱法	AAS, ICP-OES, ICP-MS
REE	0.5~2.0	分光光度法	UV-Vis, ICP-OES, ICP-MS

安捷伦土壤污染大米重金属检测整体解决方案

光谱部分

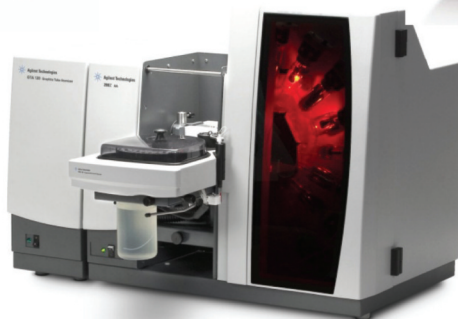
ICP-OES



ICP-MS



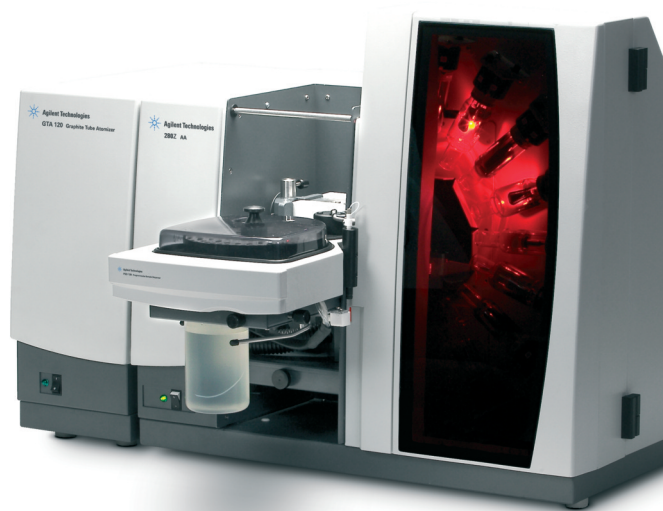
AA



大米重金属检测方法标准

安捷伦土壤污染大米重金属检测整体解决方案

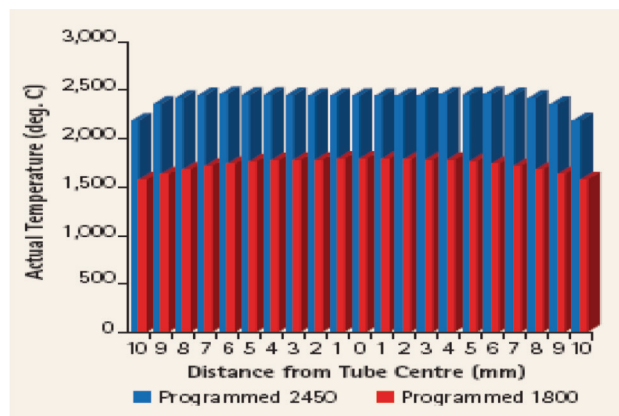
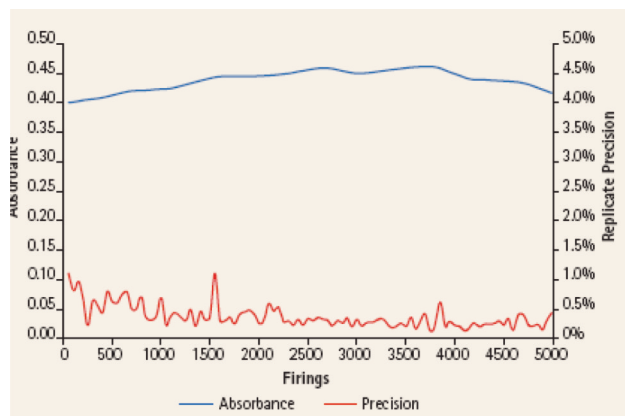
石墨炉原子吸收 (GFAAS) 部分



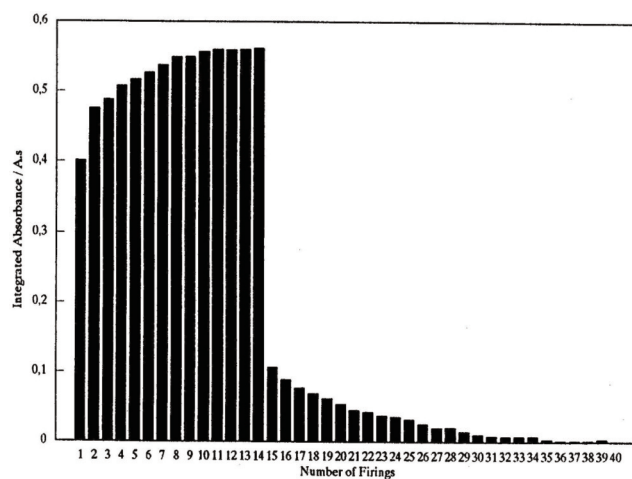
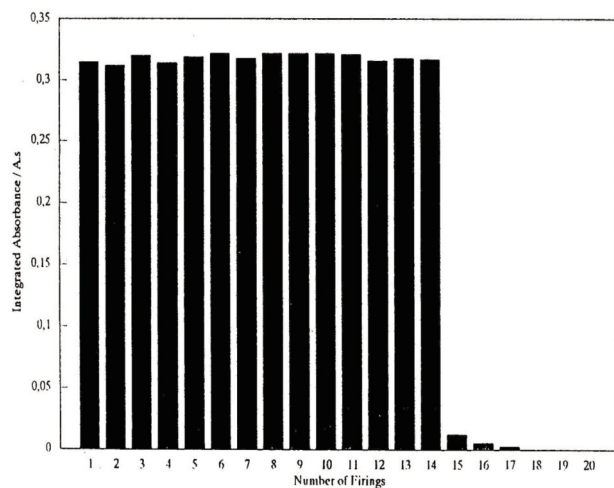
世界上灵敏度最高的石墨炉

杰出的石墨炉性能

延长石墨管使用寿命 Cu 2300 °C



杰出的石墨炉性能—温度稳定技术记忆效应小



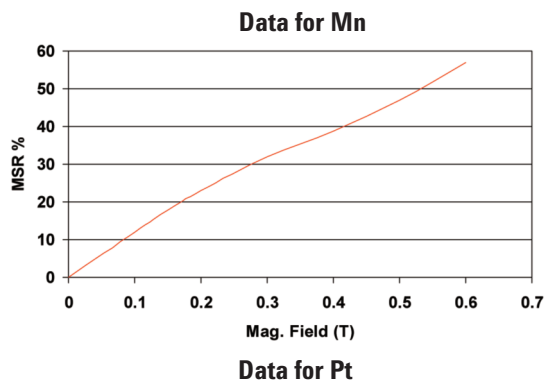
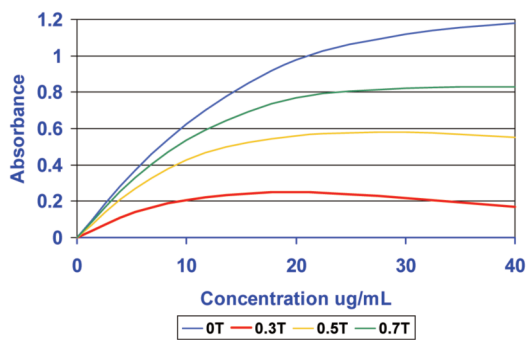
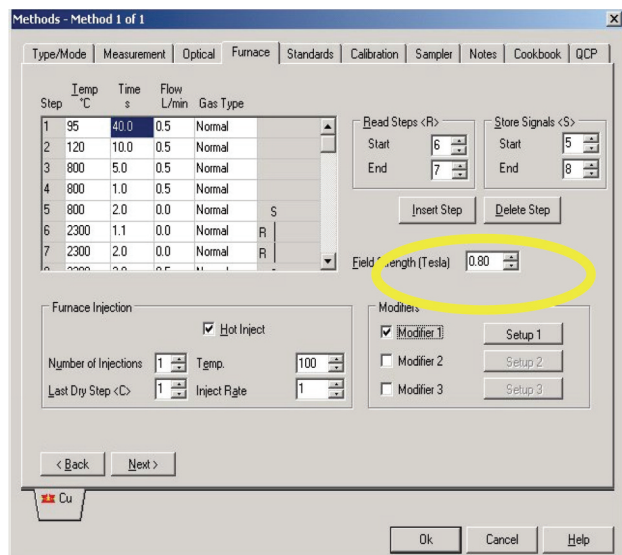
稳定温度区域技术加热的记忆效应小

0.8 ng 的 Mo，吸光度为 0.33A，记忆效应仅 0.01A 为 3.3%。原子化温度 2500°C，测定 14 次后，不加样空烧石墨管，只有很小的吸光度，且烧三次后就没有残留。

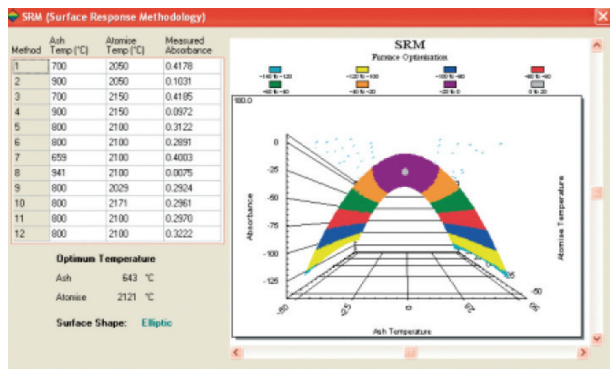
传统纵向加热方式有严重的记忆效应

0.8ng 的 Mo，吸光度为 0.55A，记忆效应为 0.1A 为 18%。（使用管壁）原子化温度 2650°C，测定 14 次后不加样空烧石墨管有较大的吸光度，空烧 20 次后才没有残留的 Mo。

可变磁场强度



石墨炉自动优化功能



石墨炉自动优化功能



- 1、在调整或操作期间观察石墨管内的状态：设置馈液高度在方法开发时，检查石墨炉条件例如：优化干燥条件等
- 2、监测分析过程

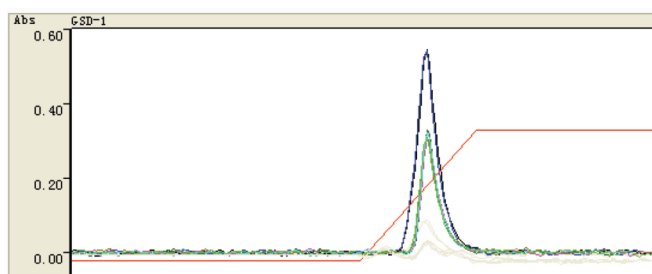
AA240Z 测定大米粉中重金属镉的方法

样品前处理过程如下：

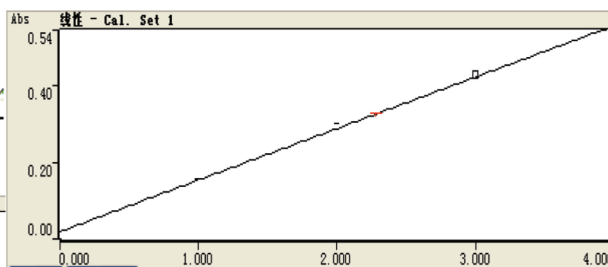
- 称取 0.5 g 大米粉（精确到 0.0001g）置于用硝酸蒸煮过的消解罐中，缓慢加入 6 mL 硝酸，在平板加热电板上加热预消解 20 min 左右，冷却后移入微波消解炉中设置升温程序消解大米样品。消解完成后，待消解罐内温度降至室温，取出，冷却后转移至 25 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。



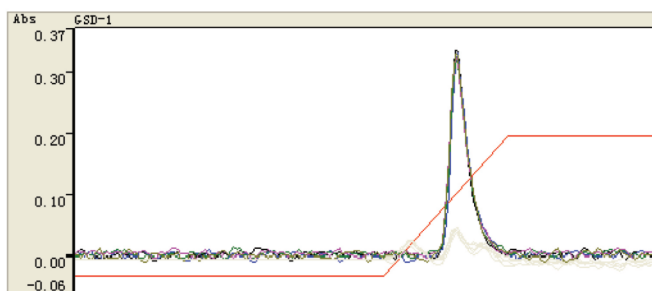
AA240Z 测定大米粉中重金属镉的分析数据



Cd 标样和样品的叠加谱图



Cd 校正曲线（相关系数 $r=0.9998$ ）



Cd 样品 5 次进样叠加谱图 (RSD=0.3%)

AA240Z 测定大米粉中重金属镉的分析数据

	Cd 测定值 ppb	Cd 证书值 ppb	方法检出限 ppb
GBW10010	89		
GBW10010	93		
GBW10010	92		
GBW10010	91	87±5	0.05
GBW10010	88		
重复性 (n=25)	2.3		

安捷伦土壤污染大米重金属检测整体解决方案

电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 部分



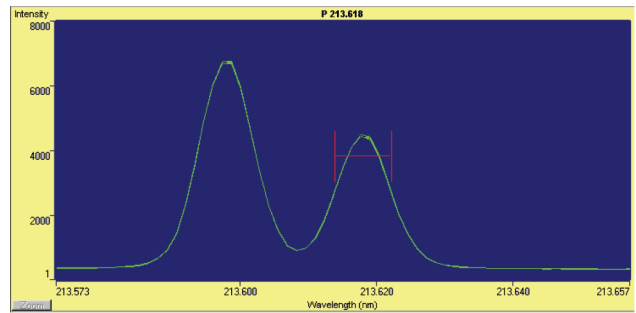
世界上产能最大的真正的全谱直读型 CP-OES

ICP-OES700 系列分析的元素

1、ICP-OES 能分析 73 种元素
2、能实现一次进样，同时获得所有被测元素的浓度，真正实现全谱直读功能。

元素	类型	波长	内标
Ag	被测物	328.068	无
Al	被测物	396.152	无
Ar	被测物	737.212	无
As	被测物	100.500	无
Au	被测物	242.794	无
B	被测物	249.772	无
Ba	被测物	455.403	无
Be	被测物	313.042	无
Bi	被测物	223.061	无
Br	被测物	734.851	无
C	被测物	193.027	无
Ca	被测物	396.847	无

极高的光学分辨率



P 213.618nm 和 Cu 213.598nm 完全分离

友好的工作界面

谱线的信号及背景情况

测量数据或结果

方法使用记录表

试样	样品名称	Al 396.152	As 188.980	B 249.772	Ca 396.847
1	Blank	0.100000	0.000000	0.100000	0.100000
8	Standard 7			5.0000	
10	Sample 1	0.085279	0.081106	0.041180	0.221956
11	Sample 2	0.111813	0.086609	0.220680	0.278284
12	Sample 3				
13	Sample 4				

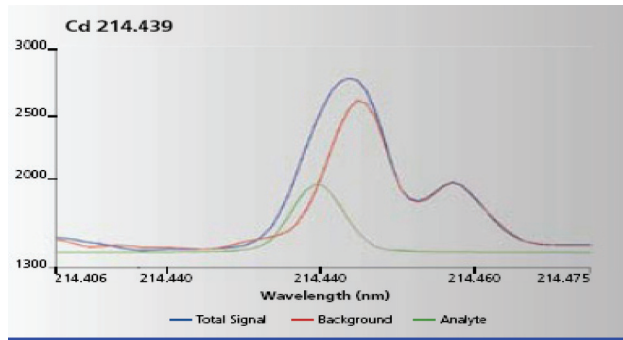
多种背景校正技术

Fitted: 独特的扣背景方式

Fitted 峰侧背景校正-左和右
峰侧背景校正-仅左侧
峰侧背景校正-仅右侧

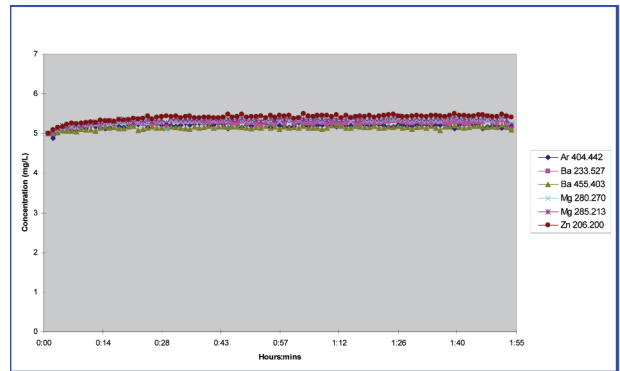
背景校正模式
每峰点数

FACT 功能应用实例



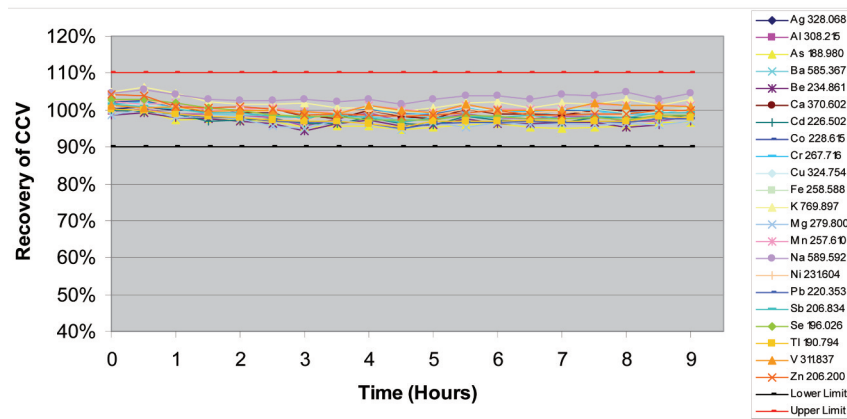
FACT 功能应用：有效地消除土壤中 Fe 对痕量 Cd214.439 的干扰

极短的稳定时间



稳定时间不超过 10 分钟，即可进行正常分析

优异的长期稳定性



长期稳定性 (RSD) < 1%

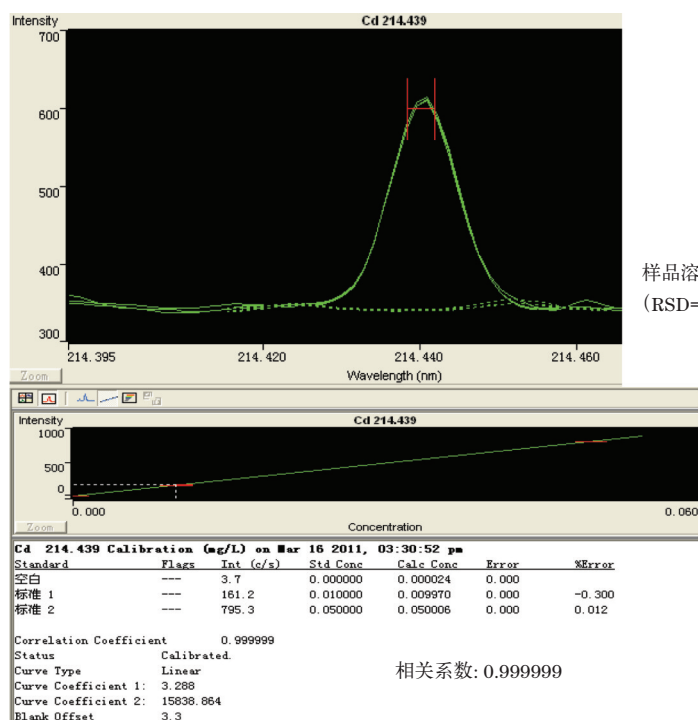
ICP-OES 测定大米粉中重金属镉的方法

样品前处理过程如下：

- 称取 2 g 大米粉（精确到 0.0001 g）置于瓷坩埚中，与可调电炉上缓慢碳化
- 碳化完全后，将其移入马弗炉中，490 °C 灰化 2 h，取出，加入数滴硝酸于电炉上蒸干，再放入马弗炉中灰化 2 h，如此反复，直至样品碳化完全
- 取出灰化完全的样品，加入 3 mL 硝酸和 1 mL 高氯酸于电炉上加热溶解残渣并蒸至白烟冒尽，溶液近干，取下，冷却后转移至 10 mL 容量瓶中，用水定容至刻度



ICP-OES 测定大米粉中重金属镉的分析数据



样品溶液 Cd 谱图
(RSD=0.7%)

ICP-OES 测定大米粉中重金属镉的分析数据

	Cd 测定值 ppb	Cd 证书值 ppb	方法检出限 ppb
GBW10010	86	87±5	0.08
GBW10010	85		
重复性 (n=3)	0.69		

安捷伦土壤污染大米重金属检测整体解决方案

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 部分



ICP-MS 的检出限相当于或低于 GFAAS，而分析速度可与 ICP-AES 媲美

什么是 ICP-MS? — 一种无机 (元素) 分析技术

ICP - Inductively Coupled Plasma 电感耦合等离子体

质谱的高温离子源

样品蒸发、解离、原子化、电离等过程

MS - Mass Spectrometer, 质谱

- 四极杆快速扫描质谱仪
- 通过高速顺序扫描分离测定所有元素 (Li to U...)
- 高速双通道模式检测器对四极杆分离后的离子进行检测
 - ppt 至 ppm
 - 可提供同位素信息

ICP-MS 能测食品中什么元素?

1. 有毒元素

As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cr(VI) - low level analysis (ppt to ppb)

2. 常量元素、超量有毒

Al, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, etc.

3. 必须常量营养元素(100 ppb to 1000 ppm)

Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe

4. 必须微量元素(100 ppt to 10 ppb)

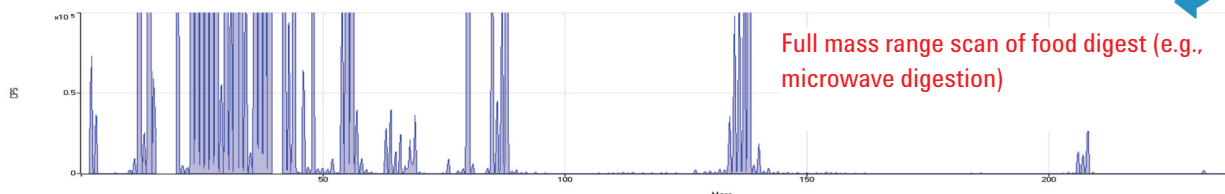
V, Cr(III), Co, Se, I

5. 某些元素根据化学形态决定其生物毒性和生物有效性

Chromatographic separation before ICP-MS analysis

6. 半定量分析，全谱图扫描

ICP-MS can measure almost every element at ng/L levels and is virtually free from interferences – ideal screening tool



7700x – 线性范围最宽的 ICP MS

校准曲线范围

Hg (10 –200ppt) –He Mode

As (10 –200 ppt) –He Mode

Se (10 –200 ppt) –He Mode

Na (0.05 –1000 ppm) –He Mode

同一方法下同时测定 10ppt(Hg, As, Se) 至 1000 ppm (Na)

– 无需为扩大线性工作范围而降低离子传输效率

Na

若不改变四极杆分辨率或离子透镜设置, ICP MS 通常不能测定 200ppm 以上的 Na

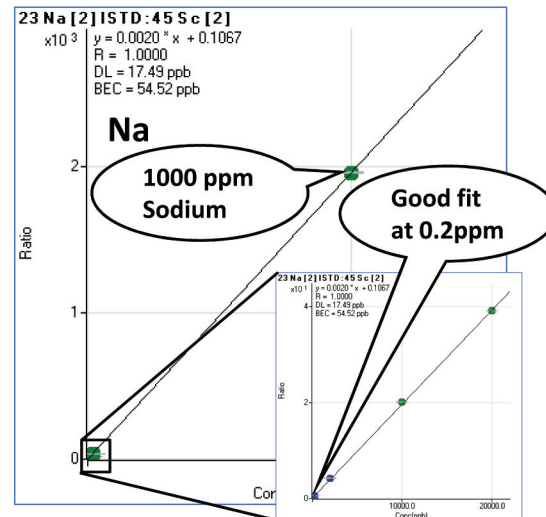
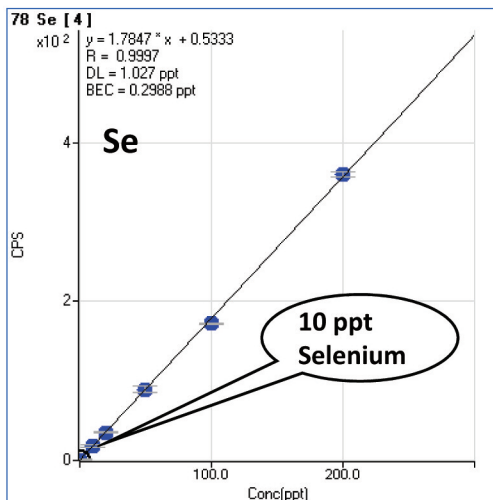
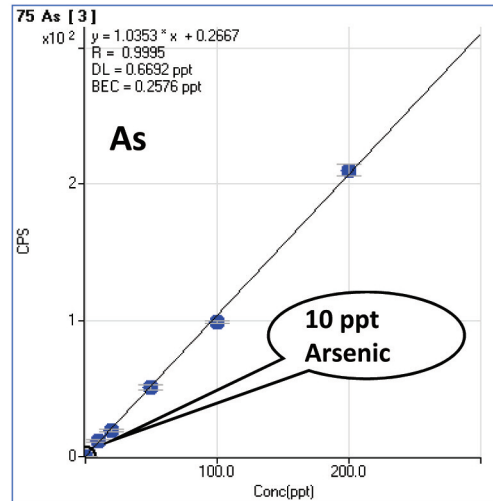
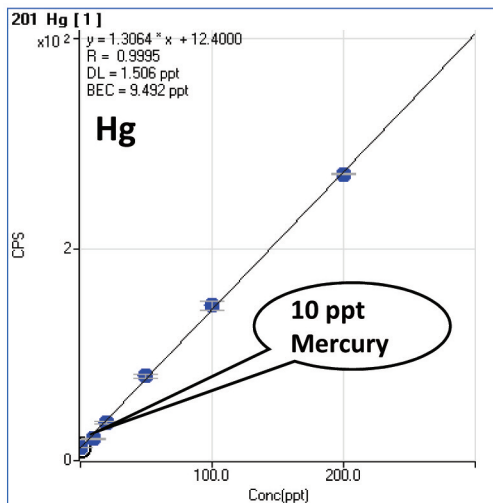
Hg

7700x 对 Hg 的检出限约 2ppt – 7700x 可准确定量

10ppt!

7700x 一次测定即可实现上述元素的同时分析!

These 4 plots were obtained under the same analytical conditions on the 7700x



Analysis of Food CRM Digests Using Agilent 7700 with He Mode Only (单模式)

样品前处理过程如下：

- 食品标准品加入 6ml HNO₃ + 2ml H₂O₂ 后进行微波消解
- 加入少量 HCl，稳定某些元素
- 最后定容到 100 mL
- 最终酸含量为：6% nitric 1% HCl



Single analysis by 7700x ICP-MS for all analytes in helium mode only

ICP-MS 分析数据

	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	检出限
GBW(E)080684-大米粉成分分析标准物质	0.009	0.004	0.008	
GBW08502-大米粉成分分析标准物质	0.020	0.002	0.021	
GBW08511-大米粉中镉成分分析标准物质	0.504	0.018	0.499	
GBW08512-大米粉中镉成分分析标准物质	0.0069	0.0014	0.00058	1.6 $\mu\text{g/kg}$
GBW08510-大米粉中镉成分分析标准物质	2.062	0.052	2.087	
实际样品 (检出样品 1)			0.083	
实际样品			0.032	

土壤分析方法： 分析标准参考物质：

两种标准物质分析方法：

- BCR-144R Domestic Sewage Sludge, IRMM, Belgium
- FeNeLab River Clay, FeNeLab, Netherlands

标准物质按照土壤标准方法进行处理：

传统上不需要样品全消解，一般需要评定有毒元素

- 一般样品处理过程是王水回流浸出液
(eg amount of acid in final preparation and even the ratio of the HCl and HNO₃)
- 浸出液： 3:1 HCl to HNO₃ 基本步骤如下：
 - 1g soil + 21mL HCl + 7mL HNO₃
 - 1/2 小时电热板
 - 过滤，定容到 100mL (一般的 TDS 最大达到 1%)
 - 稀释 10 倍一般可达到 0.1% TDS (and 2.1% HCl)
 - 稀释 5 倍一般达到 0.2% TDS (and 4.2% HCl)
 - 这些 TDS 在 ICP-MS 上都可运行

Certified Reference Material Analysis FeNeLab

FeNeLab River Clay (mg kg ⁻¹)				
Analyte	ORS Mode	Measured (ave, n=10)	Certified	Rec. % (ave)
Be 9	He	1.6		
V 51	He	59.6		
Cr 52	He	191.9	187	103
Co 59	He	19.8	18.7	106
Ni 60	He	55.7	52.9	105
Cu 63	He	153.9	156	99
Zn 66	He	1031.6	970	106
As 75	He	44.7	44	102
Se 78	H ₂	2.0		
Se 78	He	2.4		
Mo 95	He	1.3		
Ag 107	He	2.9		
Cd 114	He	8.5	8.07	105
Sn 118	He	0.02		
Sb 121	He	1.6		
Te 125	He	0.3		
Ba 135	He	828.3	817	101
Hg 201	He	4.1	3.83	107
Tl 203	He	1.1		
Pb 208	He	297.0	274	108

Replicate (n=10)
analyses (mg kg⁻¹) of
FeNeLab Reference Clay
Recoveries 99 – 108%
Regulatory requirement
80 - 110%.

By permission
Wim Proper
Eurofins Analytica
Barneveld
Netherlands

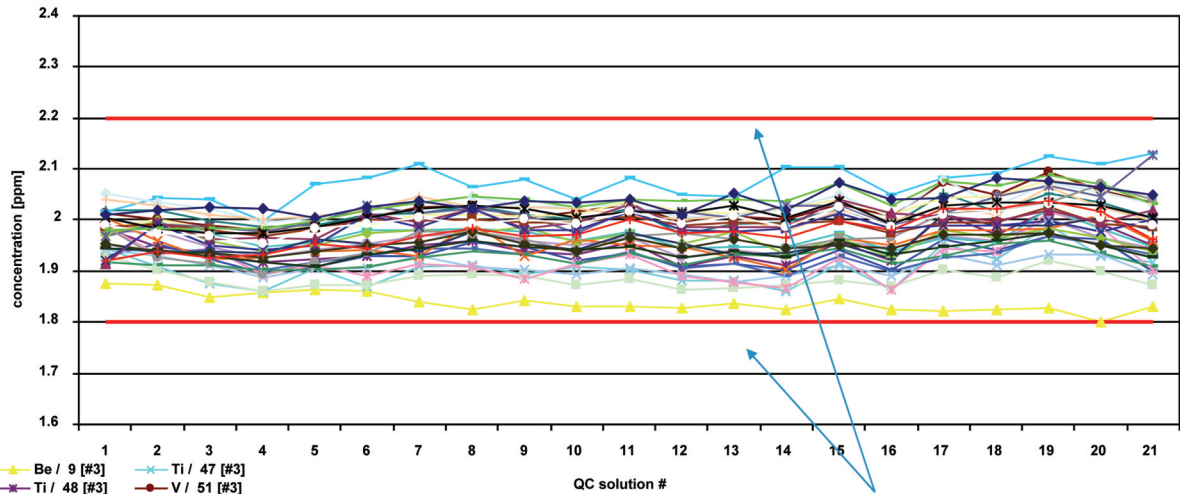
Certified Reference Material Analysis BCR144R

BCR144R Sewage Sludge				
Analyte	ORS Mode	Measured (ave, n=10)	Certified	Rec. % (ave)
Be 9	He	0.2		
V 51	He	13.9		
Cr 52	He	88.8	90	99
Co 59	He	13.6	13.3	102
Ni 60	He	40.7	44.9	91
Cu 63	He	270.0	300	90
Zn 66	He	825.1	919	90
As 75	He	3.2		
Se 78	H ₂	1.7		
Se 78	He	1.5		
Mo 95	He	6.9		
Ag 107	He	8.2		
Cd 114	He	1.7	1.84	90
Sn 118	He	36.0	40.8	88
Sb 121	He	2.8	3.05	92
Te 125	He	0.1		
Ba 135	He	319.2	367	87
Hg 201	He	3.2	3.11	102
Tl 203	He	0.1	0.14	
Pb 208	He	94.9	96	99

Replicate (n=10)
analyses (mg kg⁻¹) of
BCR144R Reference
Sewage Sludge
Recoveries 87 – 102%
Regulatory requirement
80 - 110%.

By permission
Wim Proper
Eurofins Analytico
Barneveld
Netherlands

CCV Stability – 235 Soil Samples



- ▲ Be / 9 [#3]
- ▲ Ti / 47 [#3]
- ▲ V / 51 [#3]
- ▲ Cr / 52 [#3]
- ▲ Cr / 53 [#3]
- ▲ Mn / 55 [#2]
- ▲ Mn / 55 [#3]
- ▲ Ni / 58 [#3]
- ▲ Co / 59 [#3]
- ▲ Ni / 60 [#3]
- ▲ Ni / 61 [#3]
- ▲ Cu / 63 [#3]
- ▲ Zn / 64 [#3]
- ▲ Cu / 65 [#3]
- ▲ Zn / 66 [#3]
- ▲ Zn / 68 [#3]
- ▲ Se / 77 [#3]
- ▲ Se / 78 [#2]
- ▲ Se / 78 [#3]
- ▲ Se / 82 [#3]
- ▲ Mo / 95 [#3]
- ▲ Mo / 98 [#3]
- ▲ Cd / 111 [#3]
- ▲ Cd / 114 [#3]
- ▲ Sn / 118 [#3]
- ▲ Sn / 120 [#3]
- ▲ Sb / 121 [#3]
- ▲ Sb / 123 [#3]
- ▲ Ba / 135 [#3]
- ▲ Ba / 137 [#3]
- ▲ Pb / 208 [#3]

#2: H2 mode, #3: He mode

Control limits +/- 10%

All Elements 2 mg kg⁻¹

By permission
Wim Proper
 Eurofins Analytico
 Barneveld
 Netherlands

Service and Applications Support



Extensive Worldwide teams of Hardware and Applications Support staff, covering all time zones and with extensive industry expertise

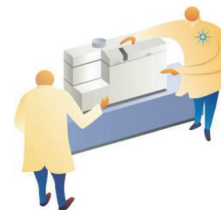
Communication and updates via Web Site. Web-based training tools also utilized.

Agilent is World #1 in ICP-MS units supplied since 1994. Largest user base community gives unprecedented expertise and support for new users

Agilent ICP-MS Journal - the only regular ICP-MS users newsletter - produced 4 times/year featuring applications techniques, user stories, news, features and product information



Agilent ICP-MS training - extensive schedule of training classes and customized on-site training available



Agilent ICP-MS Website - www.chem.agilent.com



Products
Literature
Service
Applications
Support
User Forum
Much more

结论

安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪拥有专利的适用于全波长范围的塞曼背景校正技术，可进行结构背景、光谱干扰和高背景吸收的校正。稳定温度区域控制 (CTZ) 技术保证石墨炉具有卓越的 ppb 级性能；安捷伦独特的磁场校正技术使其具有最精确的校正能力，采用多项式插入法拟合采样数据，该技术比纵向塞曼仪器背景校正的响应速度提高了一倍；设置简单，操作方便。T-CAM 石墨炉摄像系统和表面响应技术 (SRM) —— 石墨炉优化向导帮助您进行方法开发，帮助您选择分析的最佳条件。安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪结构坚实稳定，测定大米中的毒害元素稳定性好，灵敏度高，检出限低，精度高，重复性好，获得令人满意的、可靠的结果。

参考文献

1. GB 1354-2009 大米标准
2. GB2715-2005 粮食卫生标准
3. GB5009.15-2010 食品中镉的测定
4. 镉米杀机 《新世纪》财新网

更多信息

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦客户服务中心:

免费专线: **800-820-3278**

400-820-3278 (手机用户)

在线询价:

www.agilent.com/chem/quote:cn

本资料中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2013

2013年7月15日, 中国印刷



Agilent Technologies