



Agilent 食品安全应用技术专集

—— LC-MS/MS 在食品安全分析中的解决方案

Our measure is your success.

产品 | 应用 | 软件 | 服务



Agilent Technologies

食品安全领域面临的严峻挑战

国以民为本，民以食为天，食以安为先。食物是人类赖以生存和发展的物质基础。随着世界贸易、国际旅游的不断增长，食品、人口在各国之间的流动不断增加，使得食品安全问题越来越全球性。往往在世界一端发生的某类因食品安全问题而爆发的疾病，会很快蔓延到世界的另一端。食品安全已经成为全球关注的重要问题之一，食品安全问题不仅影响人民的生命安全和健康，还涉及到经济的发展、社会的稳定以及国际间的纠纷问题。

随着国内市场连续出现的“红心鸭蛋和鸡蛋中苏丹红事件”、“猪肉和多宝鱼中硝基呋喃抗生素超标事件”、“桂花鱼含孔雀石绿事件”、“酱油风波”、“月饼风波”、“瘦肉精事件”、“奶粉事件”，对食品生产厂商和食品的安全性信心不足。

近几年，我国出口日本的鳗鲡鱼及制品已经多次因抗生素超标而被日方退货或销毁；出口欧盟的冻虾仁产品中检出氯霉素而被拒收；出口到美国、日本和欧盟等国有的茶叶、蘑菇、肉类等农产品和食品因出现食品卫生问题；纷纷被进口国退货；我国的冻鸡长期因兽药残留出口欧盟受阻；酱油也由于氯丙醇污染问题影响了向欧盟和其他国家的出口。这一形势依然严峻，货物被扣或被退货不仅使我国蒙受了巨大的经济损失，而且也使得我国食品丧失了良好的信誉。据报道，我国 2003 年我国因食品安全问题受贸易技术壁垒影响的出口额达 95 亿美元。随着日本新的肯定列表制和欧盟新的农副产品进口标准的出台，此类数据近年来还有增加。

目前，针对日益严重的食品安全问题，发达国家一般都制定有比较完善的农药残留限量标准和检验方法标准。如世界卫生组织（FAO）、/世界卫生组织（WHO）已经正式颁布了 200 多种农药的 3000 多项 MRL（最大残留水平）值标准；欧盟已制定了 17000 多项农产品的 MRL 值标准；美国共制定了 9000 多项 MRL 值标准；德国已经制定了 200 种农药活性成分的 3400 项 MRL 值标准；日本也制定 200 多种农药的近 10000 项 MRL 值标准。德国科研联合会（DFG）制定的多种残留检测方法可检测 325 种农药；美国食品与药品监督管理局（FDA）的多种残留检测方法可检测 360 种农药；加拿大多种残留分析方法可检测 251 种农药。与发达国家相比，我国农、兽药残留限量标准的制定工作相对滞后。

目前，液相色谱三重串联四极杆质谱联用（LC-MS/MS）技术将高效分离和高灵敏的检测合二为一，成为业界公认的对复杂基质中痕量目标化合物的定量分析的首选仪器。该技术在全球食品分析领域，已被广泛地接受和运用。

安捷伦科技一直致力于分析技术及应用的开发，并始终坚持不懈地为用户提供分析解决方案。

本应用文集，涵盖了安捷伦 1200LC/6410 QQQ MS 在涉及食品安全分析领域内的最新方法和数据，并籍此希望能为广大用户在食品分析方面提供参考和帮助。



提高食品安全分析的可靠性和通量 ——确保从农场到餐桌上的食品安全

食品安全是全球性问题。消费者想保证他们餐桌上的食品是质量最好而无污染的。很多法规机构，如欧盟、日本卫生劳动和福利省、美国食品和药品管理局，正在针对进口、出口和国产食品强化各种食品标准。

如果您感到有压力，您并不是孤立无援

如果您在食品行业或法规机构的测试实验室或研发部门工作，您可能需要检测、鉴定和定量整个生产线的食品中的痕量化学成份。随着允许限量的降低和每天需要分析的样品数量的增加，您会要求提高分析技术的灵敏度、准确度和分析速度。

安捷伦可以提供帮助

就像在您的实验室一样，安捷伦的仪器在最苛刻的操作条件下的可靠性和长时间正常运行的性能已经赢得了国际声誉。采用安捷伦行业领先的可靠仪器，质量认证的备件和容易使用的软件解决方案，我们能够使您对分析结果充满信心，提高您的工作效率，降低您的分析成本。我们还能帮助您解读对法规条款和法定方法的迷惑。

灵活、易用的软件包

安捷伦的软件能保证最高的性能和最大的工作效率，同时提供满足繁忙的实验室测试任务要求的使用方便、灵活性和耐用性。

应用支持和深入的法规知识

安捷伦的技术支持人员与重要的食品实验室和法规机构密切合作，以预测快速变化的市场需求。这种丰富的经验也是您实验室的宝贵资源，能帮助您应对当今最严峻的分析和工作效率方面的挑战。

食品安全的 分析解决方案

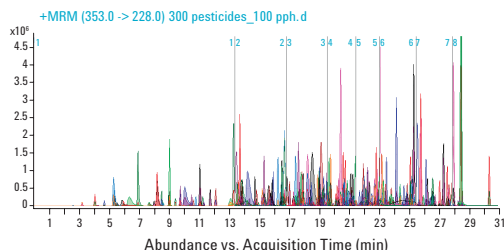


农药残留

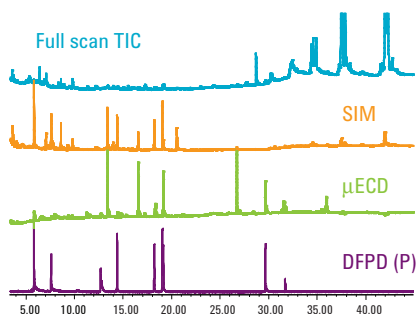
我们购买的大部分水果和蔬菜是在保护植物免受病虫害的化学品的帮助下生产的。为了人类的安全，对于食品和水样中的农药残留要进行常规监测。

农残检测有两个挑战：目标农药的筛选和鉴定（世界范围内使用的农药有850多种），以及对非目标未知物的鉴定。没有单一的技术可以有效监测如此种类繁多的化合物。但是，采用安捷伦的气相色谱、气相色谱/质谱、液相色谱和液相色谱/质谱系统，您可以可靠地进行常规筛选，对所有法规限定的痕量农药进行鉴定和定量分析。采用先进的技术，比如我们的GC微板流路控制技术、省时的软件工具和超快速高分离度RRLC，您可以比过去更快更容易地实现这些分析。

安捷伦的三重串联四极杆液质联用系统(QQQ)提供高的选择性，实现目标化合物的灵敏检测和定量分析。对于非目标化合物或未知农药的筛选和鉴定，我们的液相色谱/飞行时间质谱具有获得质量准确度优于2 ppm的全扫描谱图的功能和灵敏度；四极杆-飞行时间质谱系统提供MS/MS功能，还有用于微量检测和鉴定准确质量碎片离子的选择性和降噪功能。



LC/MS: 采用LC/MS/MS多反应监测(MRM)方法，单次运行筛选300种农药。食品提取物中加入300种农药的MRM色谱图显示每种化合物有两个transitions，这显示了安捷伦LC/QQQ MS的筛选和鉴定微量农药的能力。



GC/MS: 单次运行，多检测器分析牛奶提取物。微板流路控制装置通过分流色谱柱流出物到多个检测器（质谱检测器、双通道火焰光度检测器和微池电子捕获检测器）提高了工作效率；全扫描总离子流图提供定量和确认；元素选择性气相信号明确显示了质谱鉴定的微量化合物。

安捷伦的微板流路装置还提供反吹功能，以显著缩短分析周期，防止记忆效应，延长色谱柱寿命。

MSD Deconvolution Report
 Sample Name: Strawberry Extract
 Data File: C:\MSData\May 02_07\Leheta\Extracts\Jap Meth\Strawberry Extract-1.D\Strawberry Extract-1.htm
 Date/Time: 05:06 PM Tuesday, Jun 5 2007

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

R.T.	Case #	Compound Name	Agilent ChemStation Amount (ng)	AMDIS Match	R.T. Diff sec.	NIST Reverse Match	Hit Num.
11.4914	258022	Phorate		93	-0.4	89	1
12.3620	13071799	Terbufos		95	-0.6	89	1
12.4632	333415	Diazinon		89	-0.7	81	1
12.5796	1517222	Phenanthrene-d10		89	-0.2	84	2
12.7125	258044	Diazofen		84	-0.3	89	1
14.0919	2032667	Methiocarb		90	1.0	81	1
14.4542	65369	Fenitrothion		97	-0.4	89	1
16.0165	22224526	Fenamphos		92	0.7	82	1
12.582		Phenanthrene-d10	10				

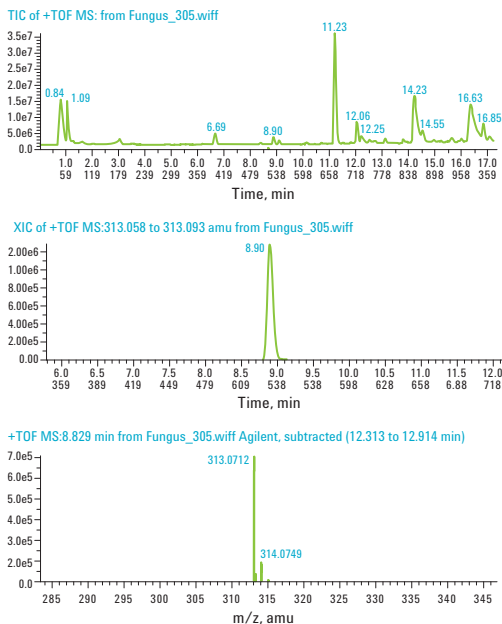
采用安捷伦的解卷积报告软件(DRS)农药库，在2分钟的数据处理时间内就鉴定了草莓提取物中的7种农药。如果没有DRS，分析人员就要用约30分钟的时间才能鉴定和确认样品中所有的农药。



真菌毒素

真菌毒素是真菌产生的强毒性化合物。当储存条件有利于真菌生长时，真菌毒素就会污染食品。

由于已知的真菌毒素有100种化合物，所以难以进行单一真菌毒素的分析；任何单一的毒素在复杂的有机介质中很可能以极低的浓度存在。安捷伦RRLC的快速和高分离能力，常常与质谱结合起来，已经被证明是检测和定量分析这些严格限制的污染物的快速而可靠的方法。



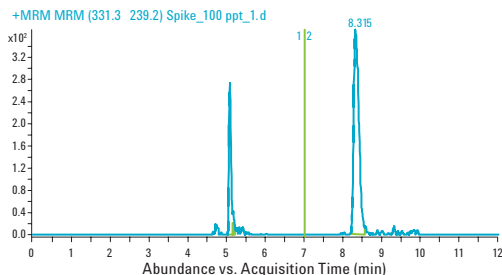
LC/MS: 原始真菌提取物二次代谢物的快速分析。新的LC/TOF方法能够实现非目标未知化合物和二次代谢物分析。真菌毒素和从农产品中分离得到的其他感兴趣的化合物的鉴定。



兽药

由病毒、细菌、原生动物和真菌引起的动物疾病要用如抗生素这样的药物来预防和治疗。家禽家畜和农田养鱼也可能食用生长刺激药物。

由于这些兽药可能残留到食品中，如牛奶、鸡蛋、鱼、肉和蜂蜜，世界各国的政府机构都采取严格的监管和监测措施。安捷伦高灵敏的质谱解决方案提供复杂样品基质中兽药残留或其代谢物的快速而可靠的分析。



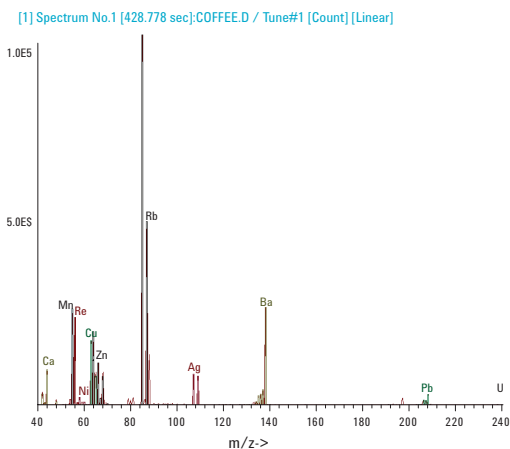
LC/MS: 罗非鱼提取物中孔雀石绿和隐色孔雀绿的MRM分析。正模式电喷雾离子化(ESI+)和LC/MS/MS MRM方法实现了确认和定量，而不用费时的 PbO_2 氧化处理。定量限为 $0.01 \mu g/Kg$ ，很容易满足日本和欧盟设定的 $2 \mu g/Kg$ 的进口要求。



微量金属元素

某些微量金属在人体营养中起着很重要的作用，而另一些金属则是强毒性的。因此，在食品生产的几乎每一步骤都要进行监测。元素含量还可以提供食品地理来源和真假的信息。

碰撞/反应池(CRC)技术消除了很多多原子干扰，拓宽了ICP-MS可以监测的元素范围。此外，采用惰性氦气反应池气体和安捷伦的八极杆反应池系统(ORS)可以筛选多种元素，比如ArC、OCI、ArCl和ArAr，这可能影响微量元素，如Cr、V、As和Se的测量。



ICP-MS: 采用八极杆反应系统(ORS)采集的浓咖啡的质谱图。在氦气碰撞模式下操作ORS是一种消除对被分析离子的多原子干扰的简单而有效的方法。结果是简化的质谱图清楚地显示咖啡样品中存在各种微量元素。

Agilent 2100生物分析仪使从产品开发到QA/QC的工作流程顺畅如流

用于蛋白质和DNA分析的方便经济的芯片实验室技术将样品处理、混合、稀释、电泳、标记和检测集成到一个小型化系统中。灵活的分析平台很适合于各种食品安全应用，包括：

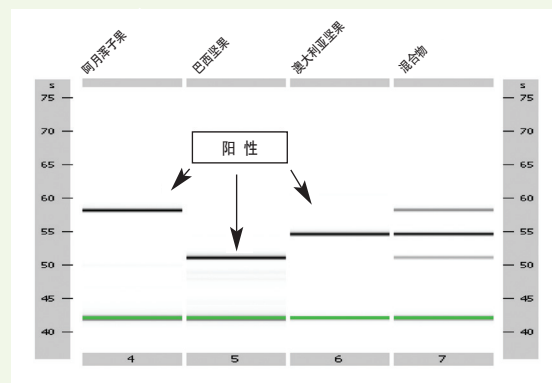
- 食品过敏原
- 肉和鱼的真伪鉴别
- 遗传变异微生物的多元筛选
- 牛奶中蛋白质质量和含量
- 小麦品种的遗传识别和小麦蛋白的含量
- Basmati水稻的真伪鉴别



过敏原

最近美国、欧盟、日本、加拿大和澳大利亚的法规和政策变化要求标注食品中多种过敏原。

由于所分析基质的复杂性，现行的方法在一次测试中一般只能检测单一过敏原。2100生物分析仪与标准多元PCR技术相结合，可以在一次运行中低成本地筛选多种过敏原。



单次运行同时检测三种坚果。2100生物分析仪的类似凝胶电泳的数字输出显示下列坚果为阳性结果：阿月浑子果(条带4)，巴西坚果(条带5)和澳大利亚坚果(条带6)，以及小麦中这三种坚果的混合物(条带7)。

资料来源：Campden and Chorleywood Food Research Association Group, Gloucestershire, UK.

完整的技术平台

我们提供当今最齐全的食品安全分析中目标化合物和非目标化合物分析的解决方案。采用安捷伦的各种高质量分析仪器，我们可以帮助您选择足能满足您的需求和预算的技术平台和方法，并且您还可以从单一可靠供货商享受到实验室管理的便利。我们的技术包括：



气相色谱和气-质联用仪更快的柱箱冷却速度、独有的微板流路控制技术、先进的自动化功能和更快的气相色谱/质谱柱箱升温速率能够使您以最低的样品分析成本在更短的时间内分析更多的样品。微量离子检测技术降低了复杂基质样品的检测限，而功能强大的解卷积报告软件(DRS)可节省数据分析时间。



电感耦合等离子体质谱为高效元素分析设定了新的标准。痕量多元素快速分析具有无可比拟的基质耐受性和消除干扰的能力。



液相色谱、液相色谱/质谱和液相色谱/质谱/质谱的分析速度快、分离能力强，简化了样品处理过程，可用于目标化合物的高灵敏度分析和未知物的准确鉴定。Agilent 1200高分离度快速液相色谱系统将运行时间缩短到以秒计，飞行时间质谱、四极杆-飞行时间质谱、三重串联四极杆质谱和离子阱质谱系统具有行业领先的性能，可每周7天、每天24小时可靠地工作。



2100生物分析仪和芯片实验室生物分析系统可准确而重复地测定1 μ L样品中的蛋白质和核酸含量，用于食品形态分析、加工食品分析、食品鉴别、GMO测试和过敏测试。

Agilent 1200 系列高分离度快速液相色谱系统 (RRLC)

功能齐全

强实分析

- 比 HPLC 快 20 倍
- 比 HPLC 分离度高 60%
- 每天分析 2000 个样品
- 30 分钟内峰容量高达 500
- 与常规 HPLC 方法完全兼容
- 安捷伦智能化服务提供全面保障

世界上速度最快、效率最高、灵活性最大的液相色谱系统

提高效率、增强分析结果的置信度以及成本效率是当今分析实验室最至关重要的目标。

安捷伦 1200 系列高分离度快速液相色谱系统 (1200 系列 RRLC 系统) 的设计, 旨在用一个通用系统满足上述所有要求。该系统在 0.05-5 ml/min 的分析流速范围内工作, 在兼具常规 1200 仪器系统所有能力的同时, 又能够实现 RRLC 和 RRLC/MS 的全新性能。不仅如此, 安捷伦 1200 系列高分离度快速液相色谱系统使仪器的耐用性、运行时间和法规依从性达到了前所未有的新水平。

速度

安捷伦 1200 系列 RRLC 系统采用第二代 ZORBAX 快速分离高通量之 1.8 μm 色谱柱 (RRHT), 在保持 HPLC 高质量分离度、精密度和灵敏度的同时, 分析速度最快可比 HPLC 高 20 倍之多。



分离度

与同样规格常规 HPLC 色谱柱相比, 150 mm 长 ZORBAX RRHT 色谱柱可以提供比 HPLC 色谱柱高 60% 的分离度。如此高分离度使 RRLC 比以往任何时候都更有能力分离出更多的杂质, 实现高达 600 的色谱峰容量。

灵活性

RRLC 系统全面支持多种规格的色谱柱应用。系统可使用柱长 10-300 mm 的窄柱和标准分析柱, 其内径范围 1-4.6 mm、粒径范围 1.5-10 μm 。用户既可使用粒径小于 2 μm 的色谱柱进行 RRLC 分离, 亦可使用大于 2 μm 的色谱柱进行 HPLC 分析而不受任何限制。这一独特的灵活性为用户的安全投资提供了信心

保障: 仪器不仅可以完全满足当今的需求, 而且能够随时面对未来的挑战。

可靠性和兼容性

60,000 余台安装系统已使 1100 系列液相色谱系统誉满全球。新的安捷伦 1200 系统基于成功的 1100 系统构建。该系统能够在实现最高分析速度和分离度的同时, 将系统的压力控制到最低。因此, 1200 RRLC 保持了常规 HPLC 仪器和方法的耐用性、性能和操作原则。熟悉 HPLC 操作的用户无需再进行培训就能很快接受 RRLC 系统。

灵活性达到新水平——最大的方法自由度和最低的投资成本

两个任务——一个系统

1200 系列 RRLC 系统不仅适合新的 RRLC 应用，而且适用于传统 HPLC 方法。如此兼容性给予用户安全投资的信心——系统既能适应当前的需要，又可面对未来的挑战。系统可使用柱长 10–300 mm 的窄柱和标准分析柱，其内径范围 1–4.6 mm、粒径范围 1.5–10 μm。1200 二元泵延迟体积的可调节性、仪器流路和 UV 检测池的可优化能力，使系统具有适于任何分析条件的独特的灵活性和可扩展能力。

标准延迟体积配置使系统能够在单一仪器系统上运行使用标准色谱柱的 RRLC 和 HPLC 方法——性能毫无折衷，且无需重新进行方法认证。

120 μL 的低延迟体积配置则为高速、LC 和 LC/MS 窄柱应用而优化。

方法开发的灵活性

ZORBAX 1.8 μm RRHT 色谱柱有 80 多个规格，其中涵盖不同种类的键合相，柱长由 20 mm 到 150 mm，内径从 1 mm 到 4.6 mm。上述为方法开发的最大灵活性提供了选择性和效率保证。

RRHT 使用与 ZORBAX 3.5 和 5 μm 粒径色谱柱相同的填料。故所有相同品牌不同粒径 (1.8, 3.5, 5 μm) 皆具有完全相同的选择性，使得从 HPLC 与 RRLC 之间方法的相互转换快速、简便、且有保障。

1200 RRLC 系统的标准延迟体积配置在运行 HPLC 方法时，其保留时间仅比 HPLC 仪器相差小于 2%，这不仅使色谱峰追踪和鉴定准确无误，而且无需重新认证 HPLC 方法。

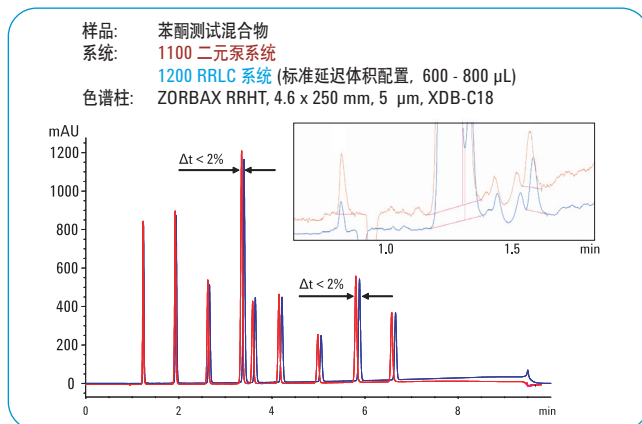
		1200 RRLC	标准 HPLC
RRLC 窄柱	超快	完全兼容	有限兼容
	高分离度	完全兼容	有限兼容
RRLC 标准柱	超快	完全兼容	有限兼容
	高分离度	完全兼容	有限兼容
HPLC – 窄柱		完全兼容	有限兼容
HPLC – 标准柱		完全兼容	有限兼容

窄柱:	1 – 2.1 mm 内径	完全兼容	有限兼容
标准柱:	3 – 4.6 mm 内径		
超快:	15 – 50 mm 长		
高分离度:	100 – 150 mm 长		

安捷伦 1200 系列 RRLC 系统为标准色谱柱与窄柱的 RRLC 和 HPLC 方法提供了毫无折衷的保障

内径	窄柱		标准柱		
	1 mm ID	2.1 mm ID	3.0 mm ID	4.6 mm ID	
↑ 高分离度	150	150	150	150	1200 RRLC
	100	100 供应商 B	100	100	
↓ 超快	50	50	50	50	1100 二元泵
		30	30	30	
		20	20	20	

不同系统对亚-2 μm 不同规格色谱柱的兼容性。安捷伦 1200 系列 RRLC 系统全面支持柱长 20 mm 到 150 mm 的 RRHT 标准分析柱与窄柱



标准延迟体积配置不仅使系统能够运行 RRLC，而且能够使用传统 HPLC 方法，且毫无性能折衷和色谱分离模式的变化

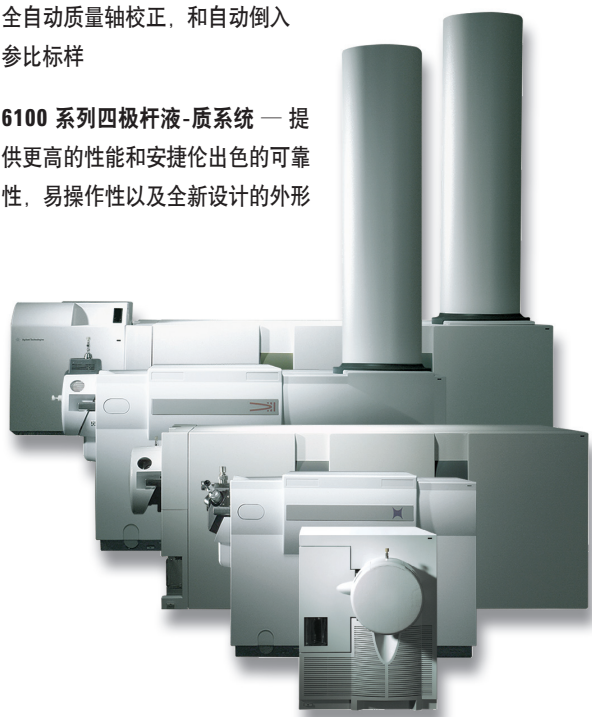
液-质联用家族的扩展

全新的 Agilent 6000 系列液-质联用系统的推出表达了安捷伦对液-质联用客户的承诺：设计生产出具有出色分析性能同时可靠易用的液-质联用系统。

液-质联用系统

6000 系列液-质联用系统包括全新的单四极杆质谱、三重串联四极质谱 (QQQ) 及四极杆-飞行时间串联质谱 (QTOF)，和已被业界认可的安捷伦飞行时间质谱和离子阱质谱仪。

- **6510 四极杆-飞行时间串联质谱 (QTOF)** — 具有出色的 QTOF 灵敏度，可以获得所有离子的精确质量数，大大提高结果的可靠性。整体设计紧凑，为台式质谱类型
- **6410 三重串联四极质谱 (QQQ)** — 在三重串联四极质谱的价值方面建立了新的标准：出色的灵敏度，操作简单以及高可靠性和性能价格比
- **6300 系列离子阱系统** — 超高灵敏度和可靠性 XCT ultra 还可以配备全新的电子转移裂解 (ETD) 功能，可以大大提高后转移修饰蛋白质的分析结果的质量
- **6210 飞行时间质谱** — 出色的质量精度、质量分辨率和动态范围，除此之外，还具有全自动调谐，全自动质量轴校正，和自动倒入参比标样
- **6100 系列四极杆液-质系统** — 提供更高的性能和安捷伦出色的可靠性，易操作性以及全新设计的外形



共享已被证明的和创新的技术

6000 系列液-质联用系统通过采用成熟的技术和新发明来提高整体的性能。全新的 6510 QTOF 具有出色的质量精度、分辨率和动态范围。6410 QQQ 和 6510 QTOF 都采用创新的高压，线性加速碰撞反应池设计，因此可以获得最优化的 MS/MS 解离能量，而且消除记忆效应。安捷伦的离子源在 6000 系列液-质联用仪之间可以方便转换。

多种离子源适合每一种应用

在 6000 系列液-质联用上，安捷伦提供最广泛的离子化技术以满足更宽的应用。安捷伦的离子源采用交叉直角喷雾和可控温反吹干燥气设计，这样最大程度地提高分析性能，可靠性和使用方便性。最近，安捷伦又推出了革命性的组合离子源，它可以同时进行电喷雾 (ESI) 和大气压化学电离源 (APCI) 离子化，而不损失灵敏度。



液-质联用仪用于食品安全分析

安捷伦是化学分析领域中液相色谱，气相色谱和气-质联用仪的最大厂商。随着包括液-质联用仪分析市场的发展，安捷伦的液-质联用解决方案将为用户提供更高的分析效率和更高的性能可靠性。

定性分析

6510 四极杆-飞行时间串联质谱仪 (QTOF)

6510 四极杆-飞行时间串联质谱仪 (QTOF) 的精确质量数的 MS/MS 信息用于复杂基体样品中的化合物的鉴定。



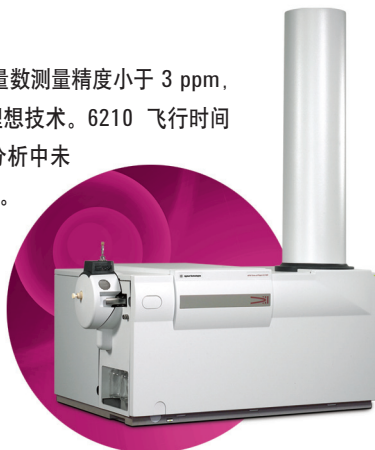
6300 系列离子阱质谱系统



自动的和数据相关的 MS/MS 功能，6300 系列质谱是用于未知化合物鉴定和结构解析的可靠手段。

6210 飞行时间质谱

6210 飞行时间质谱的质量数测量精度小于 3 ppm，是小分子化合物分析的理想技术。6210 飞行时间质谱是食品、环境法医分析中未知化合物鉴定的首选技术。



定量分析

6410 三重串联四极质谱 (QQQ)

对于复杂基体样品中目标化合物的确认定量，三重串联四极质谱的多反应监测分析 (MRM) 是黄金标准。6410 三重串联四极质谱具有出色的灵敏度和可靠性，可以保证快速而准确地分析大量的样品。



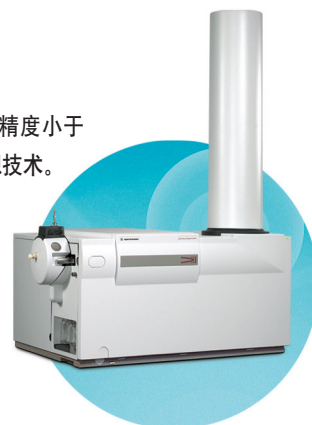
6100 系列四极杆液-质系统

全新的 6100 系列液-质具有更高的性能，出色的可靠性和操作 simplicity，以及更小的外观尺寸。组合源为多种离子源之一，使 6100 系列可以同时采集电喷雾、大气压化学电离、正离子模式、负离子模式的质谱数据，同时不损失灵敏度。



6210 飞行时间质谱

6210 飞行时间质谱的质量数测量精度小于 3 ppm，是小分子化合物分析的理想技术。6210 飞行时间质谱是食品、环境、法医分析中未知化合物鉴定的首选技术。



目录

食品安全领域面临的严峻挑战	2
Agilent 1200 液相色谱 / 6410 串联四极质谱联用测定苹果、谷类、蜂蜜、肉类中 403 种多农药残留量	13
Agilent 6410 串联四极杆质谱分析罗非鱼中的硝基咪唑代谢物	29
Agilent 6410 串联四极质谱检测食品中的孔雀石绿和隐性孔雀石绿	32
乳制品中双氯青霉素、氨苄青霉素、阿莫西林、萘夫西林、苯唑西林、青霉素 G、青霉素 V 残留量检测方法	36
Agilent 6410 串联四极质谱检测食品中的丙烯酰胺	39
Agilent 6410 串联四极杆质谱检测食品中的 β_2 -受体激动剂	43
Agilent 6410 LC/MS 串联四极质谱分析蜂蜜中的氯霉素	51
安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极质谱联用测定饲料中苏丹红 (Sudan Red) 含量	58
安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极质谱仪测定二甘醇 (Diethylene Glycol, DEG) 含量	61
安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极质谱仪测定邻苯二甲酸酯 (Phthalate, DIDP 和 DINP) 含量	63
安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极杆质谱仪测定湖水中的微囊藻素 (Microcystin, RR、YR 和 LR)	65
安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四级杆质谱仪测定三聚氰胺 (Melamine) 和氰尿酸 (Cyanuric Acid) 含量	69
液相色谱 / 串联质谱法 (LC/MS/MS) 分析宠物食品中三聚氰胺	71
Agilent 食品安全应用信息	74
食品安全相关法规资料及网址	75
中国有关食品安全的部分国家标准	76

Agilent 1200 液相色谱 / 6410 串联四极质谱联用测定苹果、谷类、蜂蜜、肉类中 403 种多农药残留量

1. 范围

本方法介绍了谷物、蜂蜜、苹果、肉类等食品介质中 403 种多农药残留量液相色谱-串联四极质谱测定方法。

2. 试剂

2.1 所有试剂均为色谱纯；C18 SPE 柱 (Supelclean LC-18, 3 ml Tubes, Supelco)；微孔滤膜过滤：0.45 μm 。

2.2 标准溶液

2.2.1 标准储备溶液

分别称取适量（精确至 0.1 mg）每种农药标准物质分别至于 10 mL 容量瓶中，根据标准物质的溶解度选甲醇、乙腈等溶剂溶解并定溶至刻度。

2.2.2 混合标准溶液（混合标准溶液 A、B、C、D、E 和 F）

按照农药及相关化学品的性质和保留时间，将 403 种农药及相关化学品分成 A、B、C、D、E、F 六个组。并根据每种农药在仪器上的响应灵敏度，确定其在混合标准溶液中的浓度。

依据每种农药的分组、及其标准储备液的浓度，移取一定量的单个农药的标准储备液于 100 mL 容量瓶中，用甲醇定容至刻度。混合标准溶液避光 4℃ 保存，可使用一个月。

3. 仪器

Agilent 1200 RRLC (Rapid resolution liquid chromatography, 高分离度快速液相色谱)；

Agilent 6410 QQQ (三重串联四极杆质谱)。

震荡仪；旋转蒸发仪；氮气吹干仪；梨形瓶；分液漏斗。

4. 测定步骤

4.1 提取与净化

称取 10 g 样品（谷物、肉类、苹果或蜂蜜）至 300 mL 三角瓶中，加入 100 mL 乙腈并震荡 30 分钟，过滤乙腈提取液至 100 mL 梨形瓶中，于 40℃ 水浴浓缩至 5 mL 左右。100 mL 4% 氯化钠水溶液分三次溶解浓缩液，并将其全部转移至分液漏斗中，加入 50 mL 二氯甲烷震荡提取 10 分钟（重复二次）。下层有机相过装有无水硫酸钠的漏斗于 100 mL 梨形瓶中，40℃ 水浴旋转浓缩蒸干后用 5 mL 甲醇溶解，上 C18 SPE 柱 (Supelclean LC-18, 3 mL Tubes, Supelco；SPE 柱预先用 5 mL 甲醇洗脱，然后用 5 mL 洗脱进行预处理)，用 5 mL 甲醇洗脱，全部甲醇洗脱液在氮气下吹干，残留物用甲醇：水（15:85）定容至 1 mL，0.45 μm 微孔滤膜过滤后供 LC-MS/MS 分析。

4.2 测定

4.2.1 色谱条件

- a) 谱柱：Agilent SB-C18, 2.1 x 100 mm, 1.8 μm ；
- b) 柱温：50℃；
- c) 进样量：20 μL ；
- d) 流动相及流速见表 1；
- e) 后运行时间：8 min；

4.2.2 质谱条件

- a) 电离源模式：电喷雾离子化；
- b) 电离源极性：正模式；
- c) 雾化气：氮气；
- d) 雾化气压力：40 psi；
- e) 离子喷雾电压：4000 V；
- f) 干燥气温度：350℃；
- g) 干燥气流速：10 L/min；
- h) 分辨率：Q1 (unit) Q3 (unit)；

表 1. 流动相及流速选择

步骤	总时间 /min	A: 水 (0.1% 甲酸 + 10 mM 乙酸铵) / (%)	B: 乙腈 / (%)	流速 / (ml/min)
1	0	99	1	0.3
2	4	50	50	0.3
3	15	40	60	0.3
4	20	20	80	0.3
5	25	1	99	0.3
6	30	1	99	0.3
7	30.1	99	1	0.3

4.2.3 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定时，如果样品中检出色谱峰的保留时间与基质标准中某种农药及相关化学品色谱峰的保留时间一致，并且在扣除背景后所选择的二对离子及丰度比也一致，则可判定为样品中存在这种农药残留。

4.2.4 定量测定

本方法中 LC-MS/MS 采用外标校准曲线法定量测定。为减少基质对定量测定的影响，定量用标准溶液采用基质混合标准工作溶液绘制，并且所测样品中农药残留的响应值均在线性范围内。

4.2.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验。

4.2.4 空白试验

除不称取试样外，均按上述步骤进行。

5. 结果计算

LC-MS/MS 测定采用标准曲线法定量，标准曲线法定量结果由 Mass Hunter 定量软件 Quantitative Analysis 计算生成。线性浓度范围 0.5-500 ng/mL, $R > 0.99$ 。

403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差，见表 2。

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
A 组									
1	烯啶虫胺	nitenpyram	5.99	271/237	271/237;271/224	100	15;15	2.29	0.07
2	丁酮威亚砷	butocarboxim sulfoxide	5.34	207/75	207/75;207/132	80	5;10	1.47	0.03
3	砒吸磷	demefon-S-methyl sulfoxide	5.87	247/169	247/169;247/109	100	10;30	1.20	0.03
4	久效磷	monocrotophos	5.97	224/127	224/127;224/193	100	205	2.76	0.03
5	砒吸磷	demeton-S-methyl sulfone	6.20	263/169	263/169;263/125	80	15;20	4.08	0.04
6	乙硫苯威亚砷	ethiofencarb sulfoxide	6.35	242/107	242/107;242/185	80	15;5	2.11	0.07
7	抗蚜威	pirimicarb	7.96	239/72	239/72;239/182	120	20;15	1.51	0.07
8	速灭磷	mevinphos	6.69	225/193	225/193;225/127	80	1;15	1.96	0.08
9	噻嗪隆	ethidimuron	6.63	265/208	265/208;265/162	80	10;25	2.97	0.08
10	吡虫啉	imidacloprid	6.73	256/209	256/209;256/175	80	10;10	3.21	0.13
11	密草通	secbumeton	8.34	226/170	226/170;226/142	120	20;25	1.27	0.03
12	西草净	simetryn	8.20	214/124	214/124;214/96	120	20;25	1.22	0.03
13	噻虫啉	thiacloprid	7.35	253/126	253/126;253/186	120	20;10	1.67	0.08
14	盖草津	methoprotryne	9.07	272/170	272/170;272/198	140	30;25	1.52	0.02
15	对氧磷	paraoxon methyl	7.67	248/202	248/202;248/90	120	20;30	1.83	0.12
16	螺环菌胺	spiroxamine	10.89	298/100	298/100;298/144	120	35;20	1.98	0.12
17	氰草津	cyanazine	7.80	241/214	241/214;241/174	120	15;15	2.66	0.06
18	甲基硫菌灵	thiophanate methyl	7.87	343/151	343/151;343/311	120	20;10	2.83	0.15
19	马拉氧磷	malaoxon	8.10	315/99	315/99;315/127	80	20;10	1.26	0.04
20	倍硫磷亚砷	fenthion sulfoxide	8.21	295/280	295/280;295/109	140	20/35	1.16	0.03
21	环莠隆	cycluron	8.68	199.4/72	199.4/72;199.4/89	120	25;15	1.17	0.09
22	扑草净	prometryne	10.60	242/158	242/158;242/200	120	20;20	1.41	0.03
23	甲基毒死蜱	chlorpyrifos methyl	15.75	322/125	322/125;322/290	80	15;15	5.3—5	1.7—
24	吡咪唑	rabenzazole	8.64	213/172	213/172;213/118	120	25;25	1.68	0.03
25	绿谷隆	monolinuron	8.62	215/126	215/126;215/148	100	15;10	3.58	0.08
26	异丙威	isoprocarb	8.94	194/95	194/95;194/137	80	20;5	3.71	0.08
27	乙基托布津	thiophanat ethyl	9.22	371/151	371/151;371/325	120	15;10	2.10	0.2
28	噁唑隆	dimefuron	9.42	339/72	339/72;339/167	120	20;20	1.60	0.05
29	苯胺灵	propham	9.17	180/120	180/120;180/138	80	15;5	1.30	0.4
30	异噁草松	clomazone	9.53	240/125	240/125;240/89	100	20;50	1.25	0.09
31	三唑醇	triadimenol	9.70	296/70	296/70;296/99	80	10;10	8.11	0.7
32	多效唑	paclobutrazol	9.67	294/70	294/70;294/125	100	15;25	1.62	0.16
33	噻菌环胺	cyprodinil	12.26	226/93	296/93;296/108	120	40;30	1.93	0.09
34	甲胺基阿维菌	emametin benzoate	20.40	886.7/158	886.7/158;886.7/126	150	40;40	1.74	0.24

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
35	甜菜胺	desmedipham	9.79	301/182	301/182;301/136	80	5;20	3.12	0.16
36	伐灭磷	famphur	9.84	326/217	326/217;326281/	100	20;10	1.59	0.07
37	杀扑磷	methidathion	9.94	303/85	303/85;303/145	80	10; 5	0.76	0.12
38	氯苯嘧啶醇	fenarimol	10.76	331/268	331/268; 331/81	120	25;30	3.09	0.33
39	丙森锌	iprovalicarb	10.68	321/119	321/119;321/203	100	25;5	2.20	0.05
40	二甲酚草胺	dimethenamid	10.46	276/244	276/244;276/168	120	10;15	1.93	0.03
41	腈菌唑	myclobutanil	10.57	289/70	289/70; 289/125	120	15;20	3.19	0.07
42	异噁氟草	isoxaflutole	10.40	360/251	360/251;360/220	120	10;45	4.54	0.08
43	乙环唑	etaconazole	10.97	328/159	328/159;328/205	80	25;20	1.61	0.16
44	苄氯三唑醇	diclobutrazole	11.45	328/70	328/70;328/159	120	30;35	1.61	1.7
45	敌草胺	napropamide	11.51	272/171	272/171;272/129	120	15;15	1.76	0.07
46	氟硅唑	flusilazole	11.74	316/165	316/165;316/247	120	20;15	1.37	0.03
47	联苯三唑醇	bitertanol	12.12	338/70	338/70;338/269	60	5;1	4.23	0.17
48	戊菌唑	penconazole	12.11	284/159	284/159;284/70	120	20;15	3.75	0.03
49	氟酰胺	flutolanil	12.08	324/262	324/262;324282	120	20;10	2.71	0.03
50	乙草胺	acetochlor	12.24	270/224	270/224;270/148	80	5;20	3.73	0.09
51	杀螟硫磷	fenitrothion	10.43	278/246	278/246;278/125	140	15;15	2.42	0.14
52	益棉磷	azinphos ethyl	12.54	346/233	346/233;346/261	120	10;5	3.70	0.15
53	敌瘟磷	edifenphos	13.03	311/109	311/109;331/283	100	35;10	3.12	0.03
54	丁噻草酮	isomethiozin	13.20	269/200	269/200;269/172	120	15;25	4.28	0.17
55	溴苯烯磷	bromfenvinfos	13.66	403/170	403/170;403/127	100	35;20	4.37	0.06
56	苯霜灵	benalaxyl	13.70	326/148	326/148;326/294	120	10;5	5.06	0.03
57	苯氟磺胺	dichofluanid	13.41	333/123	333/123;333/224	80	20;10	—	1.7
58	杀铃脲	triflumuron	13.77	359/139	359/139;359/156	120	30;15	3.14	0.13
59	吡草醚	pyraflufen ethyl	14.57	413/339	413/339;413/289	120	20;30	1.73	0.04
60	炔草酸	clodinafop propargyl	14.58	350/266	350/266;350/238	120	15;20	4.16	0.06
61	二嗪磷	diazinon	15.02	305/169	305/169;305/153	160	20;20	1.76	0.11
62	吡菌磷	pyrazophos	14.93	374/222	374/222;374/194	120	20;30	0.86	0.02
63	特草灵	terbucarb	16.04	278/166	278/166;278222	100	10;1	3.15	0.17
64	甲基立枯磷	tolclofos methyl	15.67	301/125	301/125;301/269	120	20;15	4.00	1.0
65	氟吡甲禾灵	haloxyfop methyl	16.76	376/316	376/316;376/288	120	15;20	1.60	0.02
66	丙草胺	pretilachlor	16.85	312/252	312/252;312/176	100	15;30	0.88	0.15
67	吡氟酰草胺	diflufenican	16.79	395/266	395/266;395/246	120	25;30	2.00	0.05
68	茚虫威	indoxacarb	17.69	528/150	528/150;528/218	120	20;20	3.37	0.1
69	解草酯	cloquintocet mexyl	18.21	336/238	336/238;336/192	120	15;20	1.73	0.04

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
70	氯亚胺硫磷	dialifos	17.12	394/208	394/208;394/187	100	5;20	6.32	0.14
71	噻禾灵	7quizalofop ethyl	17.64	373/299	373/299;373/271	120	15;25	1.11	0.03
72	胺菊酯	tetramethirn	19.25	332/135	332/135;332/164	100	15;15	4.93	0.08
73	吡氟禾草灵	fluazifop butyl	20.47	384/282	384/282;384/328	120	20;15	0.70	0.04
74	敌噁磷	dioxathion	21.04	479/97	479/97;479/125	100	15;10	8.16	3.0
75	烯丙菊酯	allethrin	19.77	303/135	303/135;303/123	60	10;20	5.30	0.13
76	氟虫脲	flufenoxuron	20.85	489/158	489/158;489/141	80	10;15	4.13	0.25
77	噻螨酮	hexythiazox	20.44	353/168	353/168;353/228	120	20;10	2.64	0.04
78	野麦畏	triallate	21.20	304/143	304/143;304/86	120	25;15	4.78	0.3
79	酞酸二环己基酯	phthalic acid, dicyclohexyl ester	17.65	313/149	313/149;313/205	100	5;1	1.84	0.16
80	丙硫磷	prothiophos	23.57	345/241	345/241;345/269	60	20;10	4.12	0.3
B 组									
81	矮壮素	chlormequat	0.86	122/58	122/58;122/63	100	35;20	1.5	0.13
82	烟碱	nicotine	1.17	163/130	163/130;163/117	100	25;30	6.3	0.4
83	脱甲基抗蚜威	oirmicarb-desmethyl	5.70	225/72	225/72;225/168	100	25;10	1.5	0.13
84	乙酰甲胺磷	acephate	1.46	184/143	184/143;184/95	60	5;20	1.8	0.14
85	多菌灵	carbendazim	3.86	192/160	192/160;192/132	80	15;20	3.1	0.13
86	蚜灭多砒	vamidothion sulfone	1.44	178/87	178/87;1178/60	100	15;10		0.17
87	甲氟磷	dimefox	5.00	155/110	155/110;155/135	120	20;10	2.2	0.17
88	噻虫嗪	thiamethoxam	4.89	292/181	292/181;292/211	80	20;10	3.7	0.084
89	噻虫胺	clothianidin	5.63	250/169	250/169;250/132	80	10;15	2.2	0.047
90	非草隆	fenuron	5.78	165/72	165/72;165/120	120	15;15	0.54	0.057
91	野燕枯	difenzoquat-methyl sulfate	7.25	249/193	249/193;249/130	140	30;40	2.0	0.084
92	安硫磷	formothion	6.03	230([M+H- H ₂ O] ⁺)/199	230/199;230/125	80	5;20	3.5	0.05
93	特普	TEPP-A	7.03	291/179	291/179;291/99	100	20;35	6.0	0.4
94	脱乙基另丁津	desethyl sebuthylazine	6.87	202/146	202/146;202/104	100	15;30	3.6	0.023
95	磷胺	phosphamidon	7.10	300/127	300/127;300/174	120	20;10	3.4	0.022
96	脱苯甲基亚胺唑	imibenzonazole-des-benzyl	7.15	271/174	271/174;271/70	120	25;25	4.6	0.17
97	地胺磷	mephosfolan	7.24	270/140	270/140;270/168	100	25;15	1.0	0.017
98	异噁隆	isouron	7.31	212/167	212/167;212/72	120	15;25	3.2	0.044
99	氯甲硫磷	chlormephos	8.39	235/75	235/75;235/125	60	10;10	—	—
100	畜婢磷	cythioate	7.39	298/217	298/217;298/125	100	15;25	8.2	1.7
101	残杀威	propoxur	7.72	210/111	210/111;210/168	80	10;5	2.5	0.064
102	噁虫威	bendiocarb	7.70	224/109	224/109;224/167	80	10;5	3.8	0.12

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
103	粉唑醇	flutriafol	8.08	302/70	302/70;302/123	120	15;20	1.4	0.084
104	久效威	thiofanox	8.23	241/57	241/57;241/184	120	15;5	3.5	1.7
105	精甲霜灵	mefenoxam	8.44	280/192	280/192;280/220	100	10;15	4.6	0.04
106	敌草隆	diuron	8.30	233/72	233/72;233/160	120	20;20	0.65	0.05
107	枯莠隆	difenoxuron	8.49	287/72	287/72;287/123	120	20;15	1.3	0.057
108	溴谷隆	methobromuron	8.54	259/148	25/148;259/170	80	15;15	1.5	0.084
109	硫赶内吸磷	demeton-(S)	8.90	259/89	259/89;259/61	60	10;35	2.4	0.04
110	二甲草胺	dimethachlor	9.05	256/224	256/224;256/148	120	10;20	4.7	0.037
111	发硫磷	Prothoate	9.03	286/227	286/227;286/199	100	5;15	3.1	0.12
112	扑灭津	propazine	9.38	230/146	230/146;230/188	120	20;15	0.69	0.084
113	乙拌磷砷	disulfoton sulfone	9.19	307/97	307/97;307/125	100	30;10	0.69	0.17
114	甜菜宁	phenmedipham	9.47	301/136	301/136;301/168	80	20;5	3.4	0.13
115	呋霜灵	furalaxyl	9.82	302/242	302/242;302/270	100	15;5	4.5	0.04
116	特丁津	terbutylazine	9.71	230/174	230/174;230/132	120	15;20	1.8	0.019
117	呋草酮	flurtamone	9.87	334/247	334/247;334/303	120	30;20	4.3	0.13
118	糠菌唑	bromuconazole I&II	10.36 11.04	376/159 376/70	376/159;376/70	80	20;20	2.9	0.11
119	禾草敌	molinate	10.51	188/83	188/83;188/126	120	15;10	3.7	1.7
120	环酯草醚	pyrifthalid	10.31	319/139	319/139;319/179	140	35;35	1.8	0.14
121	氯炔灵	chlorbufam	10.27	224/154	224/154;224/172	120	15;5	7.9	1.7
122	异噁酰草胺	isoxaben	11.21	333/165	333/165;333/150	120	15;50	1.1	0.054
123	乙氧酰草黄	ethofume sate	10.91	287/121	287/121;287/161	80	10;20	7.6	0.09
124	联苯吡脂	bifenazate	11.26	301/170	301/170;301/198	60	20;5	6.7	0.24
125	联苯二胺	diphenylamin	11.43	170/93	170/93;170/152	120	30;30	7.5	0.16
126	麦草氟甲酯	flamprop methyl	11.30	336/105	336/105;336/304	80	20	1.0	0.044
127	异稻瘟净	iprobenfos	11.70	289/91	289/91;289/205	80	25;5	1.3	0.06
128	叶菌唑	metconazole	11.95	320/125	320/125;320/70	140	55;35	2.3	0.07
129	杀虫畏	tetrachlorvinphos	11.83	365/127	365/127;365/239	120	15;15	2.7	0.094
130	三唑磷	triazophos	11.73	314/162	314/162;314/286	120	20;10	—	0.04
131	丙环唑	propiconazole (I&II)	12.51	342/159	342/159;342/69	120	20;20	1.3	0.017
132	草不隆	neburon	12.27	275/88	275/88;275/57	120	15;20	2.5	0.017
133	氟噻乙草酯	fluthiacet methyl	12.88	404/215	404/215;404/274	180	50;10	5.6	0.15
134	苯草醚	aclonifen	12.75	265/248	265/248;265/193	120	15;15	5.5	0.08
135	噻嗪酮	buprofezin	20.11	306/116	306/116;306/201	120	15;10	6.9	0.019
136	三苯基磷酸盐	triphenyl phosphate	14.37	327/152	327/152;357/215	160	35;30	2.3	0.094

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
137	对硫磷	parathion ethyl	13.90	292/236	292/236;292/264	120	10;5	4.4	0.06
138	乙嘧硫磷	Etrimfos	13.97	293/125	293/125;293/265	120	20;15	7.1	0.023
139	麦草氟异丙酯	flamprop isopropyl	14.68	364/105	364/105;364/304	80	20;5	1.7	0.030
140	甲基嘧啶磷	pirimiphos methyl	16.16	306/164	306/164;306/108	120	20;30	4.2	0.09
141	苯腈磷	cyanofenphos	15.12	304/276	304/276;304/157	100	10;20	4.7	0.13
142	甲拌磷	phorate	15.41	261/75	261/75;261/199	80	10;5	3.8	0.4
143	氟铃脲	1hexaflumuron	15.98	461/144	461/144;461/158	120	35;20	2.6	0.4
144	噻草酮	cycloxydim	16.62	326/180	326/180;326/280	120	15;10	4.3	0.12
145	我脐菌治	trifloxystrobin	17.77	409/186	409/186;409/206	120	15;10	3.3	0.04
146	氟酰胺	novaluron	17.52	493/141	493/141;493/158	80	35/15	2.6	0.87
147	烯草酮	clethodim	18.06	360/164	360/164;360/268	120	20;10	2.7	0.17
148	氟吡啶草胺	picolinafen	18.57	377/238	377/238;377/359	120	20;20	4.9	0.037
149	生物烯丙菊酯	bioallethrin	19.64	303/135	303/135;303/107	80	10;20	2.2	0.1
150	吡丙醚	pyriproxyfen	19.89	322/96	322/96;322/227	120	15;10	1.9	0.04
151	啶螨醚	fenazaquin	20.11	307/57	307/57;307/161	120	20;15	2.3	0.14
152	炔螨特	propargite	21.96	368/175	368/175;368/231	100	15;15	5.3	0.47
153	脱叶磷	DEF	22.91	315/169	315/169;315/113	100	10;20	1.2	0.054
154	生物苯呋菊酯	bioresmethrin	23.78	339/143	339/143;339/171	100	25;15	4.2	0.17
155	氟胺氰菊酯	tau fluvalinate	24.72	503/181	503/181;503/208	80	25;15	4.6	1.2
C 组									
156	甲胺磷	Methamidophos	2.48	142/94	142/94;142/125	80	15;10	0.89	0.13
157	杀线威	Oxamyl	5.91	242/72	242/72;242/121	120	15;10	0.99	0.3
158	西玛通	Simeton	7.04	198/100	198/100;198/128	120	25;20	1.6	0.08
159	敌百虫	Trichlorphon	6.44	257/109	257/109;257/221	120	20;10	5.8	0.4
160	甲拌磷亚砷	phorate sulfoxide	8.46	277/143	277/143;277/199	80	5;15	2.6	0.17
161	溴莠敏	brompyrazon	6.82	266/92	266/92;266/104	120	30;30	2.7	0.1
162	啶虫脒	acetamiprid	6.94	223/126	223/126;233/56	80	15;15	0.71	0.02
163	扑灭通	prometon	8.55	226/142	226/142;226/184	120	20;20	1.3	0.024
164	咪草酸	imazamethabenz-methyl	7.71	289/86	286/89;286/229	120	25;15	5.1	0.08
165	苯线磷亚砷	fenamiphos sulfoxide	7.42	320/171	320/171;320/292	140	25;15	3.5	0.06
166	氧化莠锈灵	1oxycarboxin	7.27	268/175	268/175;268/147	100	10;20	1.4	0.05
167	甲氧隆	metoxuron	7.44	229/72	229/72;229/156	120	20;20	1.1	0.05
168	除草定	bromacil	7.59	261/205	261/205;261/188	80	10;20	2.9	0.1
169	灭草隆	monuron	7.67	199/72	199/72;199/126	120	15;15	0.85	0.09
170	苯线磷砷	fenamiphos sulfone	7.95	336/266	336/266;336/188	120	20;30	5.2	0.017

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
171	灭藻醌	quinoclamine	7.75	208/105	1208/105;208154	120	30;20	0.6	1.7
172	乙拌磷亚砷	disulfoton-sulfoxide	8.44	291/185	291/185;291/157	80	10;20	2.5	0.17
173	噻霉胺	pyrimethanil	9.74	200/107	200/107;200/183	120	25;25	2.5	0.1
174	甲基乙拌磷	thiometon	8.51	247/89	247/89;247/171	100	10;10		1.7
175	甲霜灵	metalaxyl	8.77	280/192	280/192;280/220	120	15;20	4.0	0.03
176	呋酰胺	ofurace	8.61	282/160	282/160;280/254	120	20;10	2.1	0.017
177	丰索磷	fensulfothion	9.04	309/157	309/157;309/253	120	25;15	3.0	0.17
178	异戊乙净	dimethametryn	11.91	256/186	256/186;256/96	140	20;35	2.1	0.017
179	内吸磷	demeton (O+S)	9.23	259/89	259/89;259/61	100	5;30	3.8	0.08
180	敌婢	propanil	9.43	218/127	218/127;218/162	120	20;15	2.4	0.3
181	灭菌唑	triticonazole	10.18	318/70	318/70;318/125	120	15;35	2.6	0.04
182	呋啶草酮	fluridone	9.92	330/309	330/309;330/259	160	40;55	3.6	0.017
183	噻鲜胺	prochloraz	13.33	376/266	376/266;36/308	80	10;10	7.1	0.17
184	甲硫威	methiocarb	9.84	226/121	226/121;226/169	80	10;5	3.1	0.08
185	咯菌腈	fludioxonil	9.97	266/185	266/185;266/229	80	25;5	11.5	1.7
186	解草嗪	benoxacor	10.34	260/149	260/149;260/134	120	15;20	4.1	0.8
187	氯硫磷	chlorthion	8.81	298/109	298/109;298/125	100	20;15		0.8
188	氟环唑	epoxiconazole	10.93	330/121	330/121;330/141	120	20;20	2.3	0.17
189	氟啶唑	fluquinconazole	11.13	376/307	376/307;376/272	140	25;35	11.7	0.7
190	噻菌胺	mepanipyrim	11.37	224/106	224/106;224/77	120	25;30	1.7	0.09
191	甲氧虫酰肼	methoxyfenozone	11.86	313/149	313/149;313/91	100	10;35	2.6	0.09
192	灭锈胺	mepronil	11.70	270/119	270/119;270/228	100	30;15	5.0	0.017
193	胺磺乐灵	oryzalin	11.80	347/198	347/198;347288	120	25;20	—	0.33
194	苯氧威	fenoxycarb	20.02	362/288	362/288;362/244	120	20;20	—	—
195	噻吩草胺	thienylchlor	12.40	324/127	324/127;324/59	80	10;45	1.4	0.04
196	氟咯草酮	fluorochloridone	12.14	312/292	312/292;312/89	100	25;25	5.2	0.3
197	氟丙嘧草胺	Butafenacil	13.44	492 ([M+ NH ⁺]+)/331	492/331;492/180	120	35;25	5.9	0.07
198	噻啶磷	Pyrimitate(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	14.87	306/170	306/170;306/154	120	20;20	3.1	1.3
199	溴丁酰草胺	Bromobutide(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	13.32	312/199	312/119;312/194	80	25;5	—	0.17
200	氟菌胺	fenoxanil	13.52	329/189	329/189;329302	80	30;5	6.1	0.04
201	庚酰草胺	monalide	13.16	240/85	240/85;240/57	120	15;35	2.5	0.3
202	亚胺菌	kresoxim-methyl	13.76	314/267	314/267;314/206	80	5;5	7.3	0.09
203	噻硫磷	quinalphos	13.53	299/147	299/147;299/163	120	20;20	2.6	0.04
204	倍硫磷	fenthion (I&II)	14.15	279/169	279/169;279/247	120	15;10	2.6	0.3

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的检测方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
205	新燕灵	benzoylprop-ethyl	15.08	366/105	366/105;366/77	80	15;35	1.8	0.06
206	地虫硫磷	fonofos	15.12	247/109	247/109;247/137	80	15;5	4.7	0.3
207	蝇毒磷	coumaphos	15.49	363/227	363/227;363/307	120	20;15	1.7	0.09
208	伏杀硫磷	phosalone	16.16	368/182	363/182;363/322	80	10;5	2.1	0.03
209	辛硫磷	phoxim	16.23	299/77	299/77;299/129	80	20;10	2.4	0.07
210	哌草磷	piperophos	16.91	354/143	354/143;354/171	100	30;20	2.2	0.07
211	氯辛硫磷	chlorphoxim	17.06	333/125	333/125;333/163	80	5;5	4.2	0.17
212	2-甲-4-氯丁 氧乙基酯	MCPA-butoxyethyl ester	17.84	301/227	301/227;301/59	80	5;15	—	—
213	乙羧氟草醚	fluoroglyphen-ethyl	19.15	344/300	344/300;344/233	120	15;20	—	—
214	增效醚	piperonyl butoxide	19.00	356/177	356/177;356/119	100	10;35	2.3	0.02
215	氟硫草定	dithiopyr	19.28	402/354	402/354;402/272	120	20;30	4.2	0.7
216	胺氟草酯	flumiclorac-pentyl	20.13	441/308	441/308;441/354	100	25;10	5.8	0.03
217	乙氧氟草醚	oxyfluorfen	20.01	362/237	362/237;362/316	120	25;10	—	—
218	丁草胺	butachlor	19.90	312/162	312/162;362/238	80	20;10	5.5	0.3
219	碘硫磷	iodofenphos	19.74	413/125	413/125;413/381	100	20;20	—	—
220	双硫磷	temephos	20.90	467/125	467/125;467/155	160	30;30	2.9	0.2
221	二甲戊灵	pendimethalin	20.34	282/212	282/212;282/194	80	5;10	4.8	0.1
222	除虫菊素	pyrethrin	22.14	329/161	329/161;329/133	100	5;15	5.0	0.3
223	甲氰菊酯	fenpropathrin	22.92	350/125	350/125;350/97	120	5;20	4.4	3.0
224	丙硫特普	aspon	23.41	379/115	379/115;379/210	80	30;15	2.1	0.03
225	螺螨酯	spirodiclofen	23.47	411/71	411/71;411/313	100	10;5	—	—
226	溴苯磷	leptophos	23.36	411/171	411/171;411/379	100	20;15	5.7	1.0
227	苯醚菊酯	phenothrin	24.54	351/183	351/183;351/237	100	15;5	—	—
D 组									
228	灭蝇胺	cyromazine	2.74	167/85	167/85;167/125	120	25;20	2.8	1.7
229	久效威亚砷	thiofanox-sulfoxide	6.44	235/104	235/104;235/57	60	5;20	7.9	0.024
230	乙嘧酚	ethirimol	7.05	210/140	210/140;210/98	120	25;30	1.8	0.12
231	百治磷	dicrotophos	6.25	238/112	238/112;238/193	80	10;5	1.2	0.07
232	苯噻草酮	metamitron	6.58	203/175	203/175;203/104	120	15;20	3.6	0.17
233	鼠立死	crimidine	7.37	172/107	172/107;172/136	120	30;25	6.2	0.17
234	乐果	dimethoate	6.82	230/171	230/171;230/199	80	10;5	2.2	0.17
235	特丁通	terbumeton	8.83	226/170	226/170;226/114	120	15;20	1.0	0.29
236	敌草净	desmetryn	8.31	214/172	214/172;214/82	120	15;30	2.3	0.032
237	抑霉唑	imazalil	8.88	297/159	297/159;297/255	120	20	2.4	0.17

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
238	丁噻隆	tebuthiuron	7.50	229/172	229/172;229/116	120	15;20	2.4	0.05
239	环嗪酮	hexazinone	7.56	253/171	253/171;253/71	120	15;20	1.6	0.04
240	双酰草胺	carbetamide	7.46	237/118	237/118;237/192	80	10;5	3.1	0.17
241	十二环吗啉	dodemorph	10.43	282/116	282/116;282/98	120	20;30	1.1	0.08
242	威菌啉	triamiphos	8.04	295/135	295/135;295/92	100	25;35	—	—
243	甲基内吸磷	demeton-S-methyl	7.89	253/89	253/89;253/61	80	10;35	2.5	0.4
244	绿麦隆	chlorotoluron	8.36	213/72	213/72;213/140	80	25;25	1.9	0.07
245	甲萘威	carbaryl	8.40	202/145	202/145;202/117	80	5/10	1.8	0.03
246	氟草隆	fluometuron	8.43	233/72	233/72;233/160	120	20;20	1.7	0.09
247	噻唑啉	fosthiazate	8.55	284/104	284/104;284/228	80	20;5	1.2	0.06
248	4,4'-二溴二苯甲酮	4,4'-dibromobenzophenone	11.22	341/155	341/155;341/185	80	25/35	—	1.7
249	异丙隆	isoproturon	8.71	207/72	207/72;207/165	120	15;15	1.8	0.019
250	莠锈灵	carboxin	8.60	236/143	236/143;236/87	120	15;20	0.9	0.008
251	甲呋酰胺	fenfuram	8.66	202/109	202/109;202/83	120	20;20	2.7	0.08
252	氟草敏	Norflurazon	8.91	304/284	304/284;304/160	140	25;35	4.4	0.029
253	3,4,5-混杀威	3,4,5-trimethacarb	9.03	194/137	194/137;194/122	80	5;25	2.4	0.09
254	丙苯磺隆	propoxyoarbazone-sodium	7.54	421/180	421/180;421/138	80	15;30	7.7	0.17
255	氟苯嘧啶醇	nuarimol	9.55	315/252	315/252;315/81	120	25/30	4.9	0.4
256	双苯酰草胺	diphenamid	9.47	240/134	240/134;240/167	120	20;25	1.2	0.05
257	炔草隆	buturon	9.32	237/126	237/126;237/84	120	30;15	4.3	0.04
258	虫线磷	thionazin	9.54	249/97	249/97;249/193	80	30;10	—	0.06
259	麦锈灵	benodanil	9.54	324/231	324/231;324/203	120	40;25	—	0.017
260	拌种咯	fenpiclonil	9.58	237/202	237/202;237/167	140	15;35	—	0.1
261	环丙唑醇	cyproconazole	10.09	292/70	292/70;292/125	120	15;15	2.3	0.17
262	仲丁威	fenobucarb	9.93	208/95	208/95;208/152	80	10;5	4.0	0.06
263	虫螨畏	methacrifos	10.03	241/209	241/209;241/125	60	5;20	5.5	0.13
264	硅氟唑	simeconazole	10.58	294/70	294/70;294/135	120	15;15	1.7	0.1
265	敌菌灵	anilazine	10.27	275/153	275/153;275/214	120	25;20	2.9	1.7
266	育畜磷	Cruformate(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	10.77	292/236	292/236;292/108	120	20;30	5.6	0.4
267	叠氮津	aziprotryne	10.50	226/156	226/156;226/198	100	10;10	2.0	0.014
268	嘧菌酯	azoxystrobin	10.80	404/372	404/372;404/344	120	10;15	4.6	0.004
269	三唑酮	triadimefon	11.03	294/69	294/69;294/197	100	20;15	5.4	0.17
270	灭线磷	ethoprophos	11.17	243/173	243/173;243/215	120	10;10	2.3	0.11
271	哒嗪硫磷	pyridaphenthion	11.22	341/189	341/189;341/205	120	20;20	3.6	0.14
272	腈苯唑	fenbuconazole	11.70	337/70	337/70;337/125	120	20;20	3.1	0.025

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
273	草达津	trietazine	11.62	230/202	230/202;230132	160	20;20	6.0	0.07
274	炔醚菊酯	imiprothrin	11.69	319/123	319/123;319/151	80	15;5	4.7	0.4
275	稻瘟灵	isoprothiolane	11.86	291/189	291/189;291/231	80	20;5	2.2	0.01
276	牧草胺	tebutam	12.29	234/91	234/91;234/192	120	20;15	1.1	0.07
277	氟菌唑	triflumizole	15.33	346/73	346/73;346/278	80	10;5	6.7	0.023
278	氟噻草胺	flufenacet	12.49	364/152	364/152;364/194	80	10;5	2.7	0.019
279	胺丙畏	propetamphos	12.33	282/138	282/138;282/156	80	15;10	7.4	0.17
280	茵草敌	EPTC	12.97	190/128	190/128;190/86	100	10;10	10.3	1.7
281	虫酰肼	Tebufenozide	13.49	297 /133	297/133;197/105	80	15;35	3.4	0.07
282	毒虫畏	chlorfenvinphos	13.27	359//127	359/127;359/155	120	15;10	5.2	0.14
283	苯醚甲环唑	difenoconazole (I&II)	14.37	406/251	406/251;406/337	160	20;15	8.2	0.1
284	氟虫腴	fipronil	13.61	437/263	437/263;437/368	120	40;30	22.4	17
285	三异丁基磷酸盐	tri-iso-butyl phosphate	14.43	267/99	267/99;267/155	80	20;5	2.1	0.17
286	吡唑硫磷	Pyraclfos(10ug/ml)	14.39	361/257	361/257;361/138	120	25;35	2.9	0.015
287	地散磷	bensulide	14.73	398/158	398/158;398/314	80	20;5	7.6	4
288	菜草畏	sulfallate	14.37	224/116	224/116;224/88	100	10;20	10.9	4
289	敌草素	thiobencarb	15.23	258/125	258/125;258/89	80	20;55	0.8	0.09
290	吡唑解草酯	mefenpyr-diethyl	15.71	373/327	373/327;373/160	80	15;35	7.6	0.09
291	戊菌隆	pencycuron	15.94	329/125	329/125;329/218	120	20;15	2.7	0.006
292	灭草敌	vernolate	15.58	204/128	204/128;204/175.5	100	10;10	8.7	0.4
293	治螟磷	sulfotep	15.82	323/171	323/171;323/143	120	10;20	5.3	0.04
294	丙溴磷	profenefos	16.79	373/303	373/303;373/345	120	15;10	8.1	0.1
295	4,4-二氯二苯甲酮	4,4-dichlorobenzophenone	16.54	251/111	251/111;251/139	100	35;20	11.7	1.7
296	异柳磷	isofenphos	17.40	346/217	346/217;346/245	80	20;10	—	1.7
297	氯甲酰草胺	clomeprop	9.54	324/203	324/203;324/120	120	10;15	—	0.017
298	特丁硫磷	terbufos	19.79	289/57	289/57;289/103	80	20;5	—	1.7
299	乳氟禾草灵	lactofen	20.86	479/344	479/344;479/223	120	15;35	6.4	0.17
300	毒死蜱	chlorpyrifos	20.51	350/97	350/79;350/198	100	35;20	4.7	0.17
301	乙硫磷	ethion	21.21	385/171	385/171;385/199	80	15;5	4.5	0.1
302	硫丙磷	sulprofos	21.28	323/219	323/219;323/247	120	15;10	7.0	0.09
303	仲丁灵	butralin	21.59	296/240	296/240;296/222	100	10;20	5.6	0.09
304	乙基溴硫磷	bromophos-ethyl	22.93	393/162	393/162;393/336.7	100	30;20	7.0	1.7
E 组									
305	助壮素	mepiquat chloride	0.90	114/58	114/58;114/98	140	30;30	4.1	1.7
306	噻菌灵	thiabendazole	6.49	202/175	202/175;202/131	120	30;30	2.0	0.07

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
307	二甲嘧酚	dimethirimol	7.16	210/71	210/71;210/140	120	25;20	0.9	0.13
308	2,6-二氯苯甲酰胺	2,6-dichlorobenzamide	6.22	190/173	190/173;190/145	100	20;30	1.7	0.17
309	莠去通	atratone	7.80	212/170	212/170;212/100	120	15;30	0.68	0.03
310	丁咪酰胺	isocarbamid	6.68	186/87	186/87;186/130	80	20;5	4.3	0.12
311	氯草敏	chlorigazon	6.71	222/92	222/92;222/104	120	30;25	0.9	0.3
312	三环唑	tricyclazole	7.26	190/136	190/136;190/163	120	30;25	1.6	0.01
313	硫环磷	phosfolan	7.19	256/140	256/140;256/228	100	10;25	1.9	0.04
314	莠灭净	ametryn	8.68	228/186	228/186;228/68	120	20;35	1.7	0.14
315	丁苯吗啉	fenpropimorph	11.50	304/147	304/147;304/130	120	30;30	1.3	0.03
316	甲基吡嘧磷	azamethiphos	7.85	325/183	325/183;325/139	80	15;25		
317	环草定	lenacil	8.00	235/153	235/153;235/136	80	10;15	3.2	0.14
318	硫双威	thiodicarb	8.10	355/88	355/88;355/163	80	15;5		
319	嗪草酮	metribuzin	7.93	215/187	255/187;255/131	120	15;20	1.5	0.17
320	双氟环草胺	Florasulam 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$	8.02	360/129	320/129;320/192	120	30;15	9.1	1.7
321	啶斑肟	pyrifenoxy	11.79	295/93	295/93;295/263	120	15;15	3.1	1.5
322		DMST	8.39	215/106	215/106;215/151	80	10;5	2.2	0.05
323	氧环唑	azaconazole	8.79	300/159	300/159;300/231	100	30;15	1.2	0.02
324	莠去津	atrazine	8.67	216/174	216/174;216/132	120	15;20	2.1	0.16
325	环丙津	cyprazine	8.68	228/186;	228/186;228/108	120	15;25	1.7	0.14
326	乙硫苯威	ethiofencarb	8.64	226/107	227/107;227/164	80	5;5	0.96	0.11
327	庚烯磷	heptanophos	8.94	251/127	251/127;251/109	80	10;30	—	—
328	异丙净	dipropetryn	12.53	256/144	256/144;256/214	140	30;20	1.3	0.03
329	吡唑草胺	3metazachlor	9.22	278/134	278/134;278/210	80	20;5	1.0	0.03
330	烯酰吗啉	dimethomorph I	9.63	388/301	388/301;388/165	120	20;25	3.8	0.03
		dimethomorph II	9.89		同上			2.8	0.04
331	另丁津	sebutylazine	9.60	230/174	230/174;230/104	120	15;30	1.6	0.05
332	乙嘧酚磺酸酯	bupirimate	13.12	317/166	317/166;317/272	120	25;20	1.8	0.1
333	甲拌磷砷	phorate sulfone	9.63	293/171	293/171;293/143	60	5;15	2.0	0.02
334	乙霉威	diethofencarb	10.32	268/152	268/152;268/226	80	20;5	4.5	0.13
335	利谷隆	linuron	10.02	249/160	249/160;249/182	100	15;15	6.1	1.7
336	烯效唑	uniconazole	10.76	292/70	292/70;292//125	120	30;30	—	—
337	亚胺硫磷	phosmet	10.36	318/160	318/160;318/133	80	10;35	1.4	0.02
338	苯噻酰草胺	mefenacet	10.93	299/120	299/120;299/148	100	25;15	1.9	0.07
339	四氟醚唑	tetraconazole	11.25	372/159	372/159;372/70	120	35;35	1.5	0.02
340	戊唑醇	tebuconazole	11.54	308/70	308/70;308/125	100	25;25	1.8	0.2

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

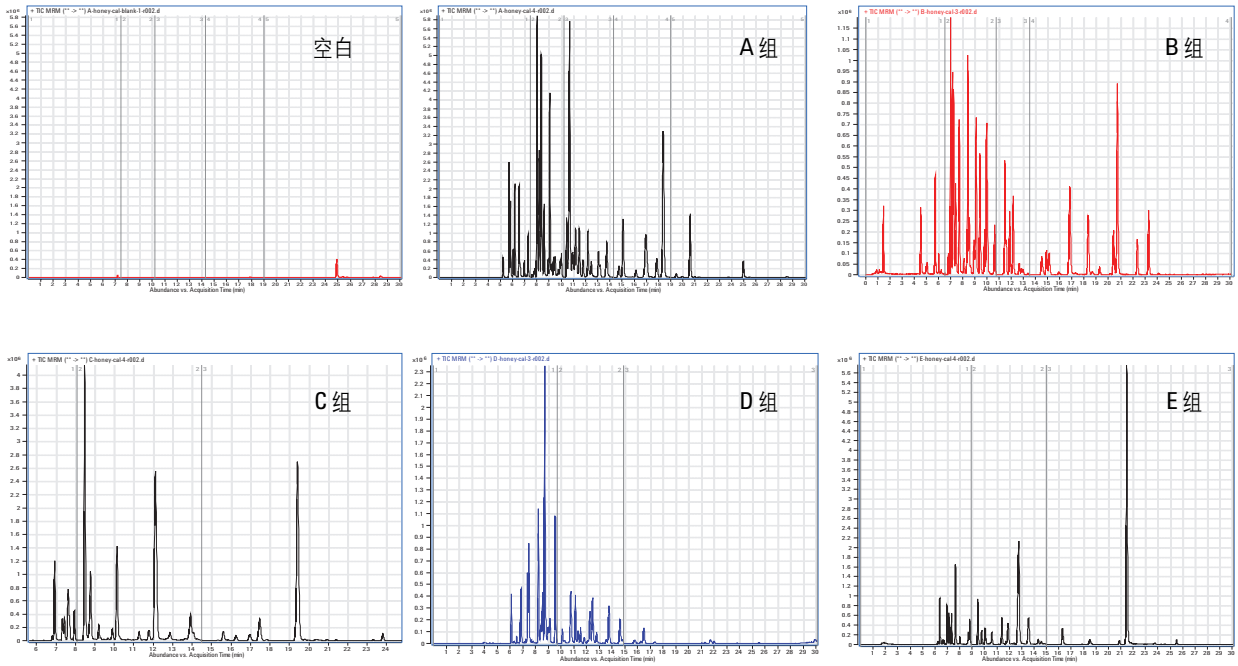
序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
341	炔苯酰草胺	3propyzamide	11.00	256/173	256/173;256/190	120	20;10	5.7	3.0
342	甲基对硫磷	methyl parathion	10.88	264/232	264/232;264/125	120	15;20	1.6	0.07
343	己唑醇	hexaconazole	11.96	314/70	314/70;314/159	120	20;20	3.4	0.03
344	异丙甲草胺	metolachlor	12.24	284/176	284/176;284/252	120	15;10	1.6	0.03
345	马拉硫磷	malathion	11.89	331/99	331/99;331/127	80	10;5	4.3	0.2
346	甲草胺	alachlor	12.26	270/162	270/162;270/238	80	20;10	3.9	0.17
347	烯唑醇	diniconazole	12.60	326/70	326/70;326/159	120	25;30	2.0	0.05
348	拌种胺	furmecyclox	13.01	252/170	252/170;252/110	100	10;25	9.0	1.2
349	烯唑醇	nitralin	13.53	346/262	346/262;346/304	100	20;10	1.3	0.03
350	驱虫特	dibutyl succinate	13.90	231/101	231/101;231/157	60	10;1	3.0	0.17
351	三正丁基磷酸盐	tri-n-butyl phosphate	14.84	267/99	267/99;267/155	80	15;5	1.2	0.2
352	硫线磷	cadusafos	14.69	271/131	271/131;271/159	80	20;10	1.7	0.1
353	稻丰散	phenthoate	14.58	321/163	321/163;321/247	80	10;5	7.9	1.7
354	α -六六六	alpha-HCH (MW.= 290.8)	10.76	292/70	292/70;292/56.7	120	20;35	6.1	1.7
355	吡唑醚菊酯	pyraclostrobin	15.37	388/163	388/163;388/194	120	20;10	1.6	0.03
356	克草敌	pebulate	15.64	204/72	204/72;204/128	100	10;10	7.3	0.7
357	茉莉酮	3Prohydrojasmon(10ug/ml)	15.86	255/153	255/153;255/237	80	10;5	—	—
358	环草敌	cycloate	15.73	216/83	216/83;216/154	120	15;10	1.7	0.17
359	炔丙菊酯	prallethrin	16.94	301/105	301/105;301/169	80	5;20	5.3	1.6
360	本虫醚	diofenolan	16.78	301/253	301/253;301/225	100	10;5	14.2	3.0
361	苯硫磷	EPN	17.38	324/157	324/157;324/296	120	20;10	4.4	0.5
362	苄草丹	prosulfocarb	17.61	252/9	252/91;252/128	120	10;15	2.9	0.2
363	噁啶磷	pirimiphos-ethyl	20.94	334/198	334/198;334/182	120	20;25	1.3	0.07
364	三甲苯草酮	tralkoxydim	20.25	330/138	330/138;330/284	100	20;10	0.55	0.01
365	稗草丹	pyributicarb	20.85	331/181	331/181;331/108	120	10;20	10.2	0.07
366	乙丁氟灵	benfluralin	21.38	336/57	336/57;336/236	100	15;15	3.0	0.01
367	氟啶脲	chlorfluazuron	21.90	540/383	540/383;540/158	120	15;15	—	—
368	虫螨磷	chlorthiophos	21.62	361/305	361/305;361/225	100	10;15	4.7	0.8
369	乙丙乐灵	isopropalin	23.13	310/207.7	310/207.7;310/225.7	120	20;15	2.6	0.3
370	醚菊酯	etofenprox	24.88	394/177	394/177;394/359	100	15;5	19	2.3
F 组									
371	多效威砵	thiofanox sulfone	6.92	251/57	251/57;251/76	80	5;5	7.8	0.4
372	吡喃草酮	Tepaloxymid	11.44	342/250	342/250;342/166	120	10;25	4.4	0.11
373	咪唑乙烟酸	imazethapyr	7.30	290/177	290/177;290/245	120	25;20	5.2	0.06
374	乙撑硫脲	Ethylene thiourea	0.96	103/60	103/60;103/86	100	35;10	—	—

表 2. 403 种农药及相关化学品中英文名称、保留时间、监测离子对、源内碎裂电压、碰撞气能量以及以谷物基质中 403 种农药及相关化学品的的方法检出限、相对标准偏差(续)

序号	中文名称	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂 电压 /V	碰撞气 能量 /V	相对标准 偏差(%)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
375	氰霜唑	Cyazofamid	13.67	325/108	325/108;325/261	80	15;5	3.9	0.5
376	四氟苯菊酯	Transfluthrin	21.99	371/163	371/163;371/190.7	80	10;5	33.7	4.0
377	醚苯磺隆	Triasulfuron	8.18	402/141	402/141;402/167	120	20;15	4.2	0.17
378	环酰胺	Fenhexamid	11.06	302/97	302/97;302/55	80	25;30	4.8	0.17
379	氟蚁腓	Hydramethylnon	21.75	495/323	495/323;495/171	100	35;50	—	—
380	氯嘧磺隆	chlorimuron ethyl	10.46	415/186	415/186;415/213	120	10;10	4.8	0.03
381	6-氯-4-羟基-3-苯基吡嗪	6-chloro-4-hydroxy-3-phenyl-pyridazin	6.97	207/77	207/77;207/104	120	25;35	4.8	0.4
382	灭菌磷	Ditalimfos	12.16	300/148	300/148;300/244	80	15;10	3.5	4.0
383	乙氧嘧磺隆	Ethoxysulfuron	10.35	399/218	399/218;399/261	120	25;10	6.5	0.12
384	噻吩磺隆	thifensulfuron-methyl	7.75	388/167	388/167;388/141	120	10;10	4.2	0.06
385	咪唑喹啉酸	Imazaquin	7.71	312/199	312/199;312/267	160	25;20	5.4	0.11
386	抑芽丹	maleic hydrazide	1.42	113/85	113/85;113/67	100	20;20	—	—
387	三甲唑菌胺	Methfuroxam	10.22	230/137	230/137;230/111	120	20;15	1.5	0.029
388	烯禾啶	Sethoxydim(10ug/ml)	19.33	328/178	328/178;328/282	100	15;10	9.2	1.7
389	涕灭威砜	aldicarb sulfone	5.81	223/76	223/76;223/148	80	5;5	12.0	0.24
390	棉隆	Dazomet	9.06	163/77	163/77;163/120	80	35;10	5.6	1.7
391	杀鼠醚	coumatetralyl	10.98	293/175	293/175;293/107	140	25;35	2.5	0.06
392	丙硫克百威	Benfuracarb	9.18	411/195	411/195;411/252	100	20;10	—	—
393	吡氟禾草灵	438. fluazifop butyl	20.71	384/282	384/282;384/328	120	15;20	1.9	0.06
394	氟苯绝胺	439. Flubenzimine	20.78	417/167	417/167;417/397	100	25;10	—	—
395	吡嘧磺隆	440. pyrazosulfuron-ethyl	9.99	415/182	415/182;415/369	120	15;10	4.1	0.012
396	醚磺隆	441. Cinosulfuron	7.99	414/183	414/183;414/157	120	10;20	4.7	0.011
397	二氧威	442. Dioxacarb	8.23	224/167	224/167;224/123	80	5;15	8.4	0.14
398	唑菌嗪	443. Triazoxide	8.37	248/68	248/68;248/95	100	35;25	5.0	0.17
399	草毒死	444. Allidochlor	7.76	174/81	174/81;174/8	100	15;10	—	—
400	磺草唑胺	446. metosulam	8.55	418/175	418/175;418/354	120	25;20	4.4	0.08
401	苄嘧磺隆	448. bensulfuron-methyl	9.19	411/149	411/149;411/182	120	20;15	3.4	0.09
402	棉铃威	449. Alanycarb	8.56	422 ([M+Na ⁺])/142	422/142;422/199	220	20;15	33	17
403	唑嘧磺草胺(阔草清)	450. Flumetsulam	7.06	326/129	326/129;326/262	120	30;20	4.7	0.07

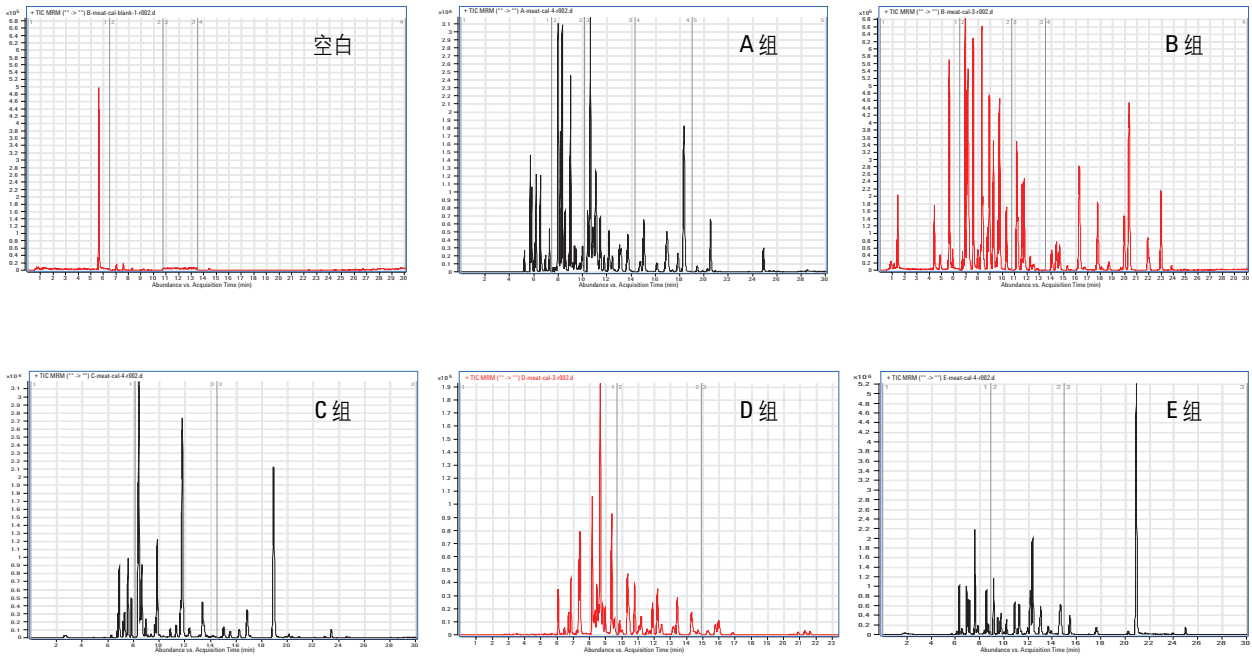
蜂蜜基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图，见图 1

图 1. 蜂蜜基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图



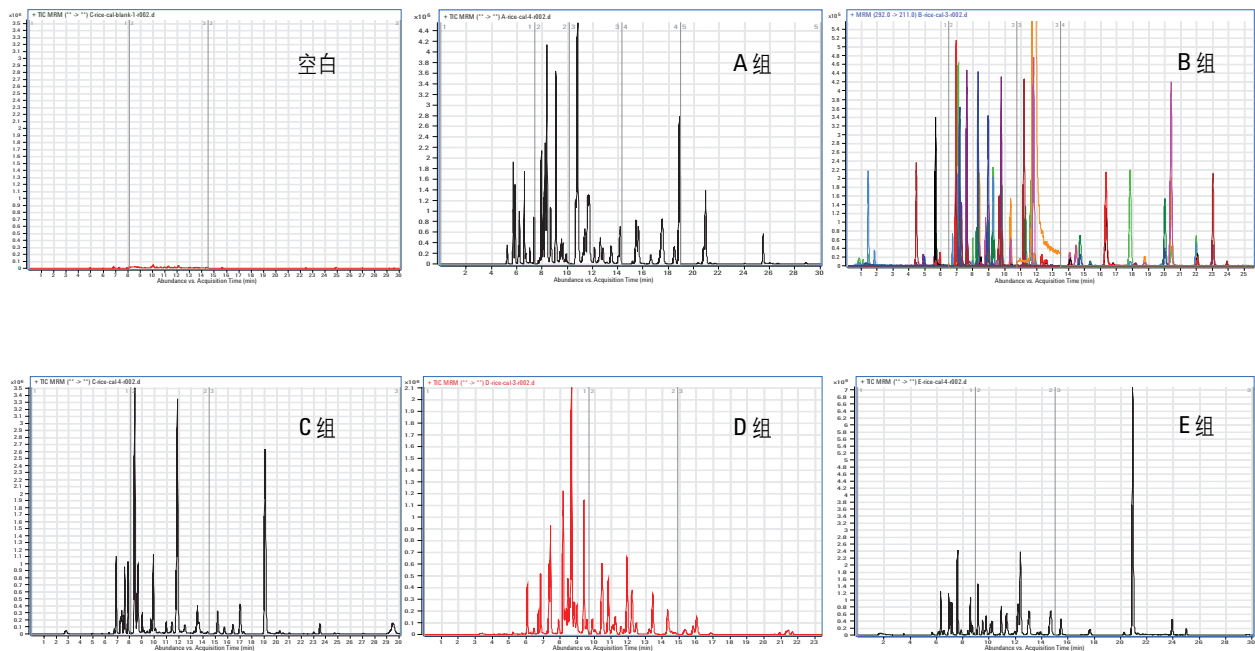
肉类基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图，见图 2

图 2. 肉类基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中分别的总离子流图



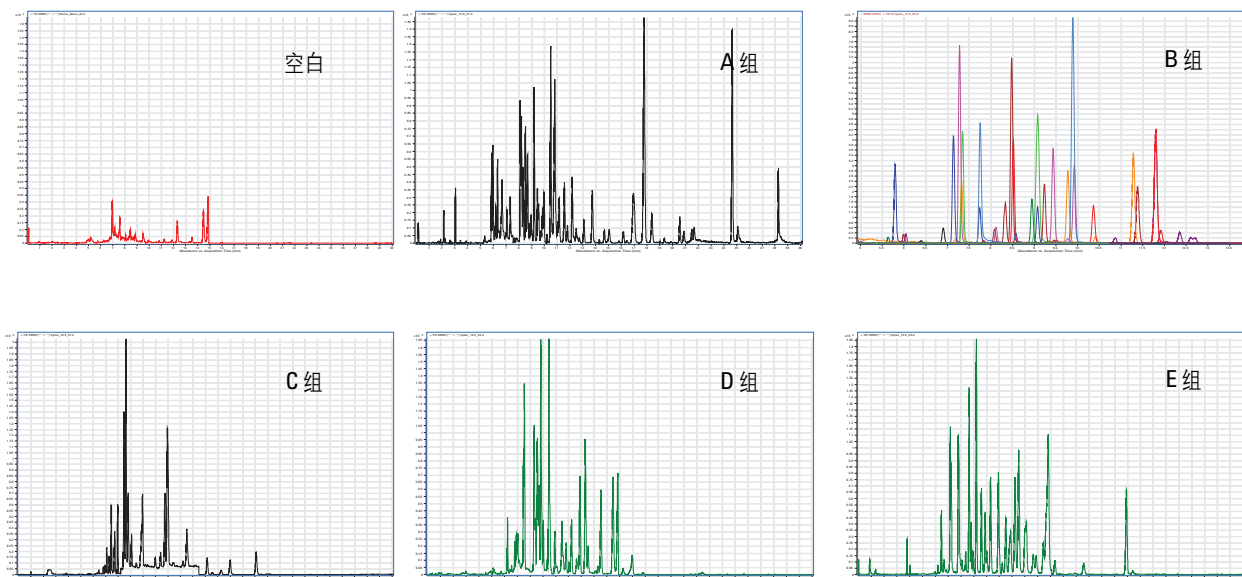
谷物基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图，见图 3

图 3. 谷物基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图



苹果基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图，见图 4

图 4. 苹果基质中 403 种农药及相关化学品在空白、A、B、C、D 和 E 组中的总离子流图



Agilent 6410 串联四极杆质谱分析罗非鱼中的硝基呋喃代谢物

摘要

本文使用 Agilent 6410 串联四极杆质谱对肉类和肉制品中的禁用物质硝基呋喃类抗生素进行 LC/MS/MS 分析, 所建立的方法对选用的四个化合物具有很高的灵敏度。最低检测限达到 0.01 ppb (10 ppt)。研究按照欧盟的分析方法指标认证标准, 建立了 0.05 ppb ~ 10 ppb 浓度范围的标准定量曲线。以罗非鱼提取物为研究对象, 考察 LC/MS/MS 技术用于水产品中分析硝基呋喃的性能。

引言

硝基呋喃类药物是一种革兰氏阳性和阴性菌的抗生素, 价格低廉, 用于治疗牲畜和鱼类的肠道和皮肤感染。此类药物因其母体及其代谢物都有致癌作用, 因此在全世界范围内被禁止使用。但是, 2005 年食品与饲料快速警报系统的年报 [1] 显示, 在很多的食物样品中仍检测到了这类物质的存在。它们所带来的食品安全问题依旧是需要关注的。呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥英和呋喃西林的代谢迅速, 且代谢物都与肌肉组织结合紧密, 因此, 需要在动物源的样品中检测这些药物的代谢产物。

欧盟 (EU) 制订的动物及动物制品中的兽药检测和认证标准 [2] 已被世界上的大部分国家和地区所接受。该标准要求分离技术和光谱测定技术进行联用。对于禁用物质如硝基呋喃类化合物, 该标准不设定残留量上限 (MRL), 每个代谢物的最低性能极限要求 (MRPL) 设为 1 µg/kg [3]。能够满足这一标准的只有 LC/MS 技术, 并且也有多篇相关的文献报道 [4-6]。但是, 目前此类研究应用最多的是三重串

联四极杆质谱技术。本文将首次采用新型 Agilent 串联四极杆 LC/MS 系统进行这些代谢物的分析。

实验部分

化学品

硝基呋喃代谢物的衍生物对照品以及样品制备中使用的化学药品均来自一家食品生产公司。乙腈 (HPLC 级) 和甲酸 (Reagent 级) 均来自 Merck 公司 (Darmstadt, 德国)。

样品制备

将 2 g 罗非鱼置入 15 mL 0.125 M 的盐酸中, 混匀。加入 50 µL 的 50 mM 硝基苯乙醛 (2-NBA) 的 DMSO 溶液, 震荡后将溶液在 37°C 条件下加热 16 小时。然后以 NaOH 和 K₂HPO₄ 中和至 pH ~ 7。中和后的衍生化样品以乙酸乙酯提取, 浓缩至干, 再以 100 µL 的起始液相色谱流动相溶解。将四种代谢物加入 0.125 M 的盐酸中, 以上述方法进行衍生化和提取, 得标准样品用于定量曲线的测定。

LC/MS/MS 方法

LC 条件

仪器:	Agilent 1100 LC
色谱柱:	C18, 2.1 mm × 150 mm, 3 µm
柱温:	40°C
流动相:	A = 0.1% 甲酸水溶液 B = 乙腈
洗脱梯度:	起始 22% B, 6 min 99%B, 9 min 99% B
流速:	0.3 mL/min
进样量:	50 µL

MS 条件

仪器:	Agilent 6410 型 LC/MS 三重串联四极杆系统
离子化方式:	ESI 正离子模式
干燥气流速:	10 L/min
雾化器:	35 psig
干燥气温度:	350 °C
Vcap:	4000 V

结果与讨论

考虑到四个代谢物, Aminohydantoin (AH)、3-amino-5-morpholinomethyl-2-oxazolidinone (AMOZ), 3-amino-2-oxazolidinone (AOZ) 的衍生化和提取都必须满足 1 ppb 的检测限, 仪器的灵敏度是该方法中重要的性能参数。本文分析了 0.01 ppb 的各代谢物的 2-NBA 衍生物, 见图 1。图中列出了

各代谢物的衍生物的结构, 每个信噪比都大于 3。

本分析方法的另一个重要指标是线性。图 2 是每个代谢物的 50 ppt 到 10 ppb 浓度范围的标准曲线。

含硝基咪唑类药物的鱼的处理一直是食品安全和欧盟成员国进口的难题。为了测试 Agilent 三重串联四极杆 LC/MS 在该检测中的应用, 本文将四种代谢物注入罗非鱼中, 经水解, 衍生化和提取后进行分析。图 3 是 500 ppt 罗非鱼提取物的图谱。由图可见, 所得信号远远低于 MRPL。除了满足灵敏度要求外, 本研究还必须达到认证标准, 要求保留时间与对照品一致, 并且定性离子的相对强度比在规定的偏差范围内。偏差范围的设定通过分析对照品, 根据其强度比的增减获得。范围从 20% 到 50%, 前者对应于相对强度比大于 0.5% 的离子, 相对强度比低于 0.1% 的离子则适用于后者。

串联质谱的参数

多反应监测模式参数

化合物	转换	驻留时间 (ms)	碰撞电压 (V)	碰撞能量 (V)	MS2 分辨率
AMOZ	335.1 → 291.4	60	100	5	Unit
	335.1 → 262.4	60	100	5	Unit
SC	209.1 → 192.3	60	100	5	Unit
	209.1 → 166.3	60	100	5	Unit
AM	249.1 → 134.2	60	100	5	Unit
	249.1 → 104.2	60	100	5	Unit
AOZ	236.0 → 134.1	60	100	5	Unit
	236.0 → 104.1	60	100	5	Unit

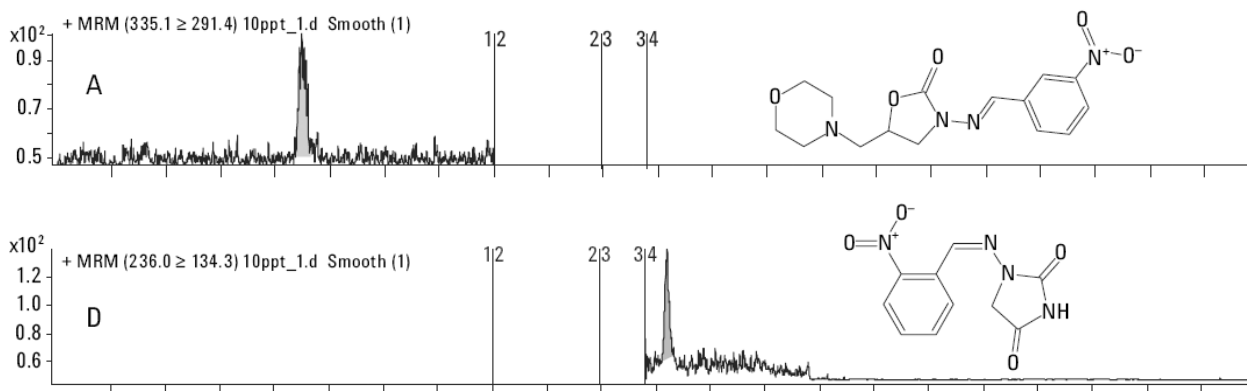


图 1. 含量分别 10 ppt MRM 提取离子流图 A) 2-NBA AMOZ, D) 2-NBA-AOZ

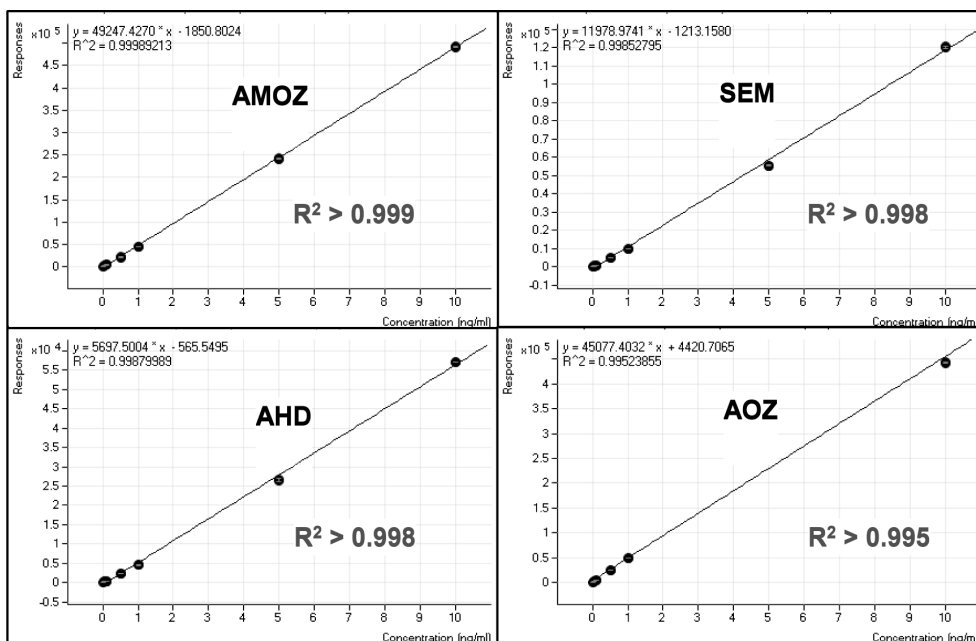


图 2. 硝基咪唑类代谢物的定量标准曲线，线性范围 50 ppt – 10 ppb

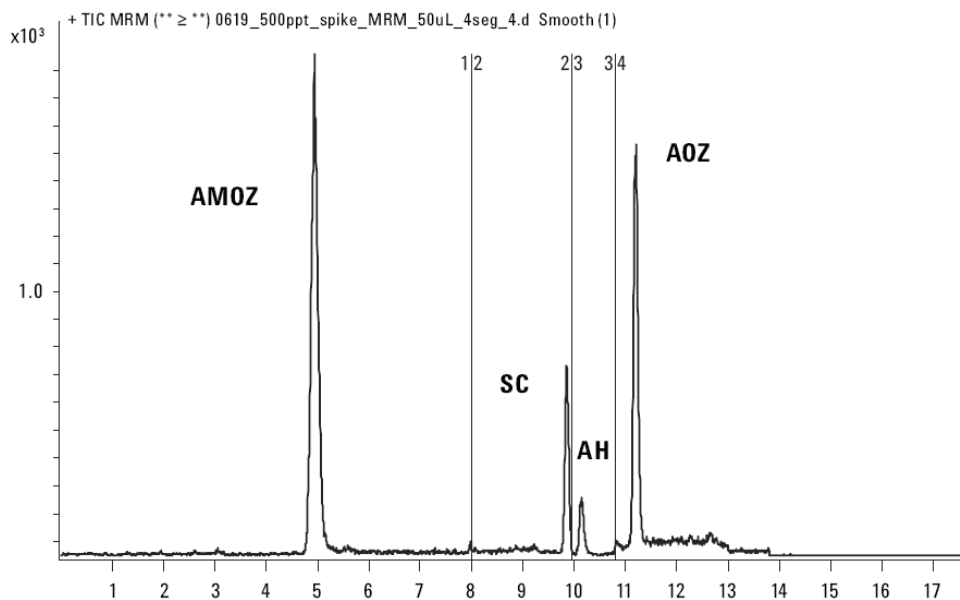


图 3. 加标罗非鱼样品提取物，每种代谢物 0.5 ppb

结论

本研究表明, Agilent 6410 串联四极杆质谱可以快速高灵敏度地分析鱼肉中的硝基咪唑代谢物, 其系统性能完全满足欧盟委员会的要求。同时, 该系统配置了先进的定量计算软件, 能够按照欧盟委员会的规定, 计算验证指标并提供相关报告。

更多信息

如需了解本公司产品和服务的更多信息, 请访问本公司网站 www.agilent.com/chem/cn。

Agilent 6410 串联四极质谱检测食品中的孔雀石绿和隐性孔雀石绿

利用安捷伦高效液相色谱6410/串联质谱(LC/MS/MS)方法快速、准确地测定孔雀石绿(MG)和隐性孔雀石绿(LMG)的残留量。串联质谱在电喷雾(ESI+),多反应监测(MRM)模式下,进行质谱定性和定量分析,无需采用传统的 PbO_2 氧化柱,比液相检测方法灵敏、快速。该方法的定量限(LOQ)为 $0.01 \mu\text{g}/\text{kg}$,完全可以达到出口欧盟和日本残留限量的要求。

1 概述

孔雀石绿($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$)为金属光泽的结晶体,极易溶于水,水溶液呈蓝绿色。它可用作杀菌、驱虫剂,是药用染料中抗菌效力较强的一类,属于三苯甲烷类染料。一般用于鱼类防治水霉病、烂鳃病以及寄生虫病等。

孔雀石绿具有潜在的致癌性,美国、日本以及英国等许多国家已禁止用于水产养殖业。中华人民共和国农业行业标准无公害食品渔用药物使用准则(NY5071-2002)中已将孔雀石绿列为禁用药物。由于孔雀石绿在水产养殖业中抗菌效果较好、价格低廉,宣传力度不够等原因,使得不少用户还在小范围使用,因此对于孔雀石绿的监控就显得格外重要。近

几年我国因药物残留出口的动物性食品屡遭禁运。欧盟派到中国的专家组,曾多次强烈要求中国政府对孔雀石绿残留进行监控。本文在已有的方法基础上改进了仪器方法^[1, 2, 3],利用Agilent 6410串联质谱同时测定孔雀石绿和隐性孔雀石绿。实验证明该方法快速、简单,灵敏度高,完全达到了出口欧盟和日本的检测要求。

2 试剂

2.1 试剂

孔雀石绿标准品购买于Sigma-Aldrich公司(CAS 569-64-2, USA),隐性孔雀石绿购买于Dr. Ehreastorfer实验室(纯度99%, D-86199 Augsburg, Germany),化合物的结构见Fig 1。乙腈购买于Burdick & Jackson公司(CAS 75-05-8, Muskegon, USA),乙酸购买于Merck公司(Germany),乙酸铵购买于Acros Organics公司(CAS 631-61-8, New Jersey, USA)。水为Milli Q。

准确称取适量的孔雀石绿和隐色孔雀石绿,用乙腈分别配制成 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准贮备液, -18°C 避光保存。使用前,用乙腈/水=50:50的溶液稀释至所需要的浓度。

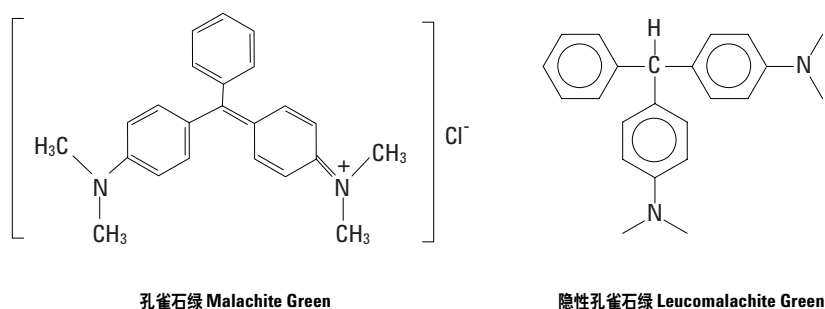


图 1. 孔雀石绿和隐性孔雀石绿的结构

实际样品的前处理参见国标 GB/T 19857-2005。

2.2 液相条件

采用 Agilent 1100 系列的液相色谱仪，配置有 G1379A 脱气机，G1311A 四元泵，G1367A 自动进样器，G1314 紫外检测器。色谱柱：Inertsil ODS-3, 2.1 × 150 mm, 5 μm。流动相组成 A 为 10mmol/L 乙酸铵水溶液（用乙酸调节 pH 值 4.5），B 为乙腈溶剂。流速 0.3 mL/min，柱温 40 °C。梯度条件为：

2.3 质谱条件

Agilent 6410 串联四极杆质谱仪，配置了 ESI 离子源。在 (+) ESI 模式下，采集数据，设定质谱参数如下：Capillary 4000 V，Drying Gas 11 L/min，Neb Press 35 psi，Gas Temp 350 °C，Fragmentor 90，Skimmer 15，OctDe1 (Skim2) 45 V，Oct RF 500 V，碰撞气为高纯氮气，Q1 和 Q3 的分辨率均为单位质量分辨。MRM 模式下的参数如下：

表 1. 液相色谱梯度条件

Time	A 相	B 相
0	70	30
1	50	50
2	5	95
8	5	95
8.01	70	30
13	70	30

表 2. MRM 模式下的质谱参数

Time	Compound	Precursor	Product	Dwell (ms)	Fragmentor (V)	Collision Energy (V)
0	孔雀石绿	329.3	313.3	40	100	40
		329.3	208.2	40	100	40
7	隐性孔雀石绿	331.3	316.3	40	100	30
		331.3	239.2	40	100	30

3 结果和讨论

3.1 化合物的质谱参数优化

孔雀石绿在保留时间 5.5 分钟左右，隐形孔雀石绿在保留时间 8.3 分钟左右。

不同碰撞能量条件下，孔雀石绿和隐性孔雀石绿的 MS/MS 谱。孔雀石绿和隐性孔雀石绿由于结构上的差异，各自产生碎片离子所需要的碰撞能量都不相同。对于孔雀石绿而言，碰撞能量为 40 V 时，发生裂解反应，得到最大离子强度的碎片离子。孔雀石绿丢失一个甲基离子得到了 m/z 313 离子，或者丢失一个 N,N-2 甲基苯胺得到了 m/z 208 离子。对于隐性孔雀石绿，碰撞能量为 30 V 时，发生裂解反应，得到最大离子强度的碎片离子。隐性孔雀石绿丢失一个甲基离子得到 m/z 316 离子，然后继续丢失一个苯离子生成 m/z 239 离子。

3.2 标准曲线和线性范围

用乙腈/乙酸铵缓冲液 = 50: 50 的溶液配制成

相当于浓度为 10, 50, 100, 500, 1000, 5000, 10000 fg/μL 的孔雀石绿和隐性孔雀石绿混合样品的系列标准溶液。按照前面的方法进行 LC/MS/MS 分析，建立标准曲线。以待测物质浓度 (C) 为横坐标，待测物的质谱峰面积 (Y) 为纵坐标，忽略原点且无权重因子进行回归计算，求得的直线回归方程即为标准曲线。孔雀石绿的直线回归方程为 $Y=23363.3374X-1766.9951$ ，相关系数 R² 为 0.999461，线性范围为 100 ~ 100000 fg，最低定量浓度为 10 fg/μL，色谱图见 Fig 3-a。隐性孔雀石绿的直线回归方程为 $Y=93199.4712X-7543.3588$ ，相关系数 R² 为 0.999426，线性范围为 100 ~ 100000 fg，最低定量浓度为 10 fg/μL，色谱图见 Fig 3-b。

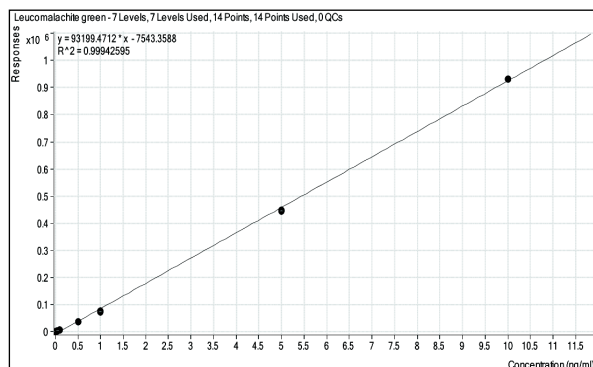
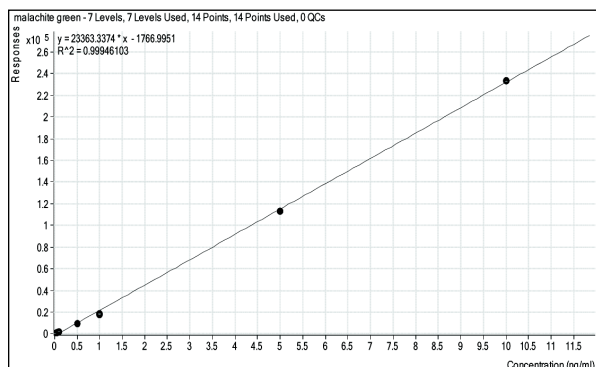


图 3. 孔雀石绿以及隐性孔雀石绿的校准曲线

3.3 方法的精密度和准确度

用乙腈/乙酸铵缓冲液=50: 50 的溶液配制成相当于浓度为 100 fg/μL 的孔雀石绿和隐性孔雀石绿混合物待测样品，进行 LC/MS/MS 分析，每一浓度进行 8 样本分析，所得的 RSD 孔雀石绿是 3.52% (S/N>20)，隐性孔雀石绿是 2.25% (S/N>40)。

3.4 实际应用

根据中华人民共和国国家标准 GB/T19857-2005 中有关水产品的前处理方法，实际添加了 100 ppt 的孔雀石绿和隐性孔雀石绿样品，经萃取、净化等步骤，最后测得的质谱图见 Fig 4。

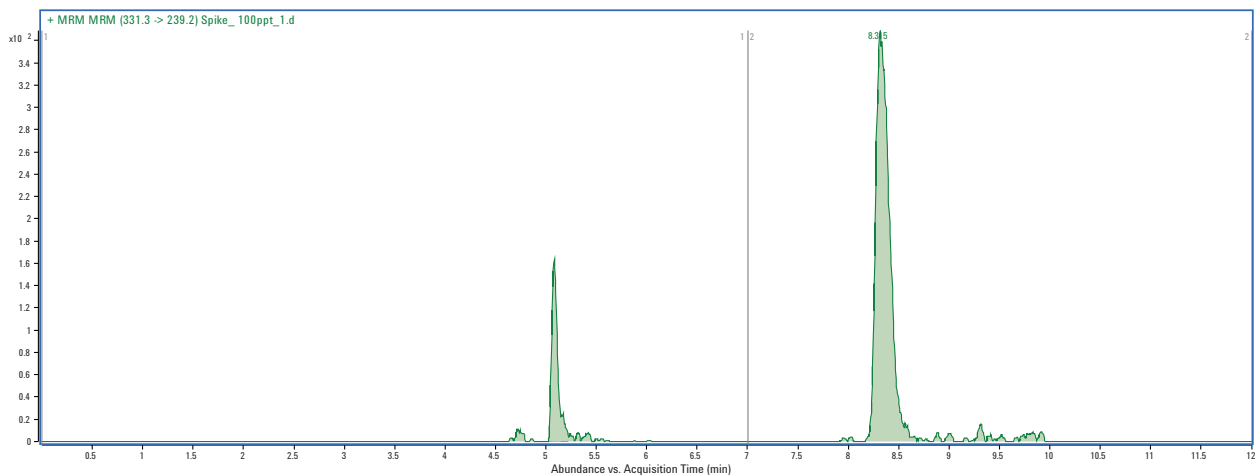


Fig 4. 添加了 100 ppt 的孔雀石绿和隐性孔雀石绿样品测得的质谱图

4 结论

利用安捷伦 6410 串联质谱 (LC/MS/MS) 方法可以快速、准确地测定孔雀石绿和隐性孔雀石绿的残留量，完全可以达到出口欧盟和日本残留限值的要求。有文献报道利用 APCI 进行该类化合物的测定[4]，可以在今后的实验中进行比较。

5 致谢

感谢北京市海淀区质量监督检验所刘艳琴博士提供了隐性孔雀石绿的标准品以及完成了实际样品前处理。

参考文献

1. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局国家标准化管理委员会，水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定，GB/T19857-2005，2005;
2. K. Halme, E. Lindofors, K. Peltonen. Food Additives and Contaminants. 21 (7), 641;
3. Aldert A. Bergwerff. Peter Scherpenisse. J. Chromatogr B. 788(2003), 351;
4. Luis Valle, Cecilia Diaz, Antonio L Zanocco etc. J. Chromatogr. A. 1067(2005), 101

乳制品中双氯青霉素、氨苄青霉素、阿莫西林、萘夫西林、苯唑西林、青霉素 G、青霉素 V 残留量检测方法

—— LC-MS/MS 法

1 概述

牛奶中的抗生素残留会使人被动地接受，并积累抗生素，对抗生素产生耐药性，患者用抗生素治疗时，效果下降。有些“过敏”体质的人，长期饮用甚至会造成“休克”。经常饮用抗生素残留超标的牛乳会破坏人体的肠道菌群平衡。牛乳中残留抗生素还会对人体产生直接或间接毒性。

因为抗生素的影响，酸奶、奶酪等一些高质量牛奶产品无法加工生产，造成很多原料奶的浪费，致使企业经济受到很大损失。

根据国家有相关规定和卫生规范，1990 年在乳与乳制品管理办法第四条明确规定 乳牛在应用抗生素期间和停药后 5 天内的牛乳不得食用。近期，又多次规定在婴儿配方奶粉、学生奶及绿色食品中不得含有抗生素。2001 年 9 月农业部发布的《无公害食品生鲜牛乳》行业标准中明确规定“抗生素不得检出”。

2 试剂与材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，水为去离子水。

2.1 甲醇，色谱纯

2.2 乙腈，色谱纯

2.3 磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4)

2.4 氢氧化钠

2.5 磷酸盐缓冲液：称取 20g NaH_2PO_4 溶于 1L 水中，用 10mol/L NaOH 调节 pH=8.5 ± 0.1

2.6 固相萃取柱：Waters Oasis™ HLB (300 mg /6 mL)

3 仪器与设备

3.1 液相色谱-质谱/质谱联用仪，配有电喷雾 (ESI) 源

3.2 匀浆机

3.3 高速冷冻离心机

3.4 氮吹仪

3.5 固相萃取器

4 测定步骤

4.1 提取

称取试样 10 g (± 0.01g) 于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中，加入 20 mL 乙腈均质 2 min，10000 rpm 离心 10 min，上清液转移至 100 mL 梨形瓶中；再向残渣中加入 20 mL 乙腈重复操作一次，合并两次上清液于 100 mL 梨形瓶中。提取液在 40℃ 水浴中减压浓缩除去乙腈有机相。

4.2 净化

向上述浓缩液中加入 5 mL 的磷酸缓冲液 (1.5) 稀释溶解，全部转移到 HLB 柱上 (HLB 预先依次用 5 mL 甲醇，5 mL 水，5 mL 磷酸缓冲液活化)。上样液全部通过后，用 2 mL 水淋洗抽干，最后用 5 mL 乙腈洗脱并接收至 10 mL 离心管中，40℃ 条件下氮气吹干溶剂，用 1 mL 乙腈/0.1% 甲酸水溶液 (2/8) 溶解定容，上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤，HPLC-MS/MS 测定。

4.3 仪器测定

液相色谱:	Agilent 1200 LC
色谱柱:	Agilent SB-C18, 2.1 × 150, 3.5 μm
进样体积:	10 μL
流量:	0.3 mL/min
柱温:	30℃
流动相:	A-0.3%Acetic Acid; B-100% ACN+ 0.3% Acetic Acid

表 1. 梯度洗脱时间表

时间	A	B	流量 (ml/min)
0	90	10	0.3
2	90	10	0.3
2.01	35	65	0.3
8.0	35	65	0.3
8.01	5	95	0.3

表 2. 质谱多反应检测表

时间	化合物	母离子	子离子	Dwell (ms)	Fragmentor(V)	碰撞能(V)
0	amoxicillin	366	114	100	110	15
			208	100	110	5
	ampicillin	350	160	100	100	5
			192	100	110	10
6.	dicloxacillin	470	311	70	110	10
			160	70	110	10
	Yiyannai penicillin	415	256	70	110	15
			199	70	110	10
	oxacillin	402	243	70	110	10
			160	70	110	10
	Penicillin V	351	192	70	100	5
			160	70	100	10
	Penicillin G	335	176	70	100	10
			160	70	100	5

5 结果和讨论

5.1 方法优化

经过对不同 Fragmentor 电压、不同碰撞能量 MRM 的比较，我们选定了以上条件（见表 2）。

10 ppb 和 50 ppb 的回收率表如下：

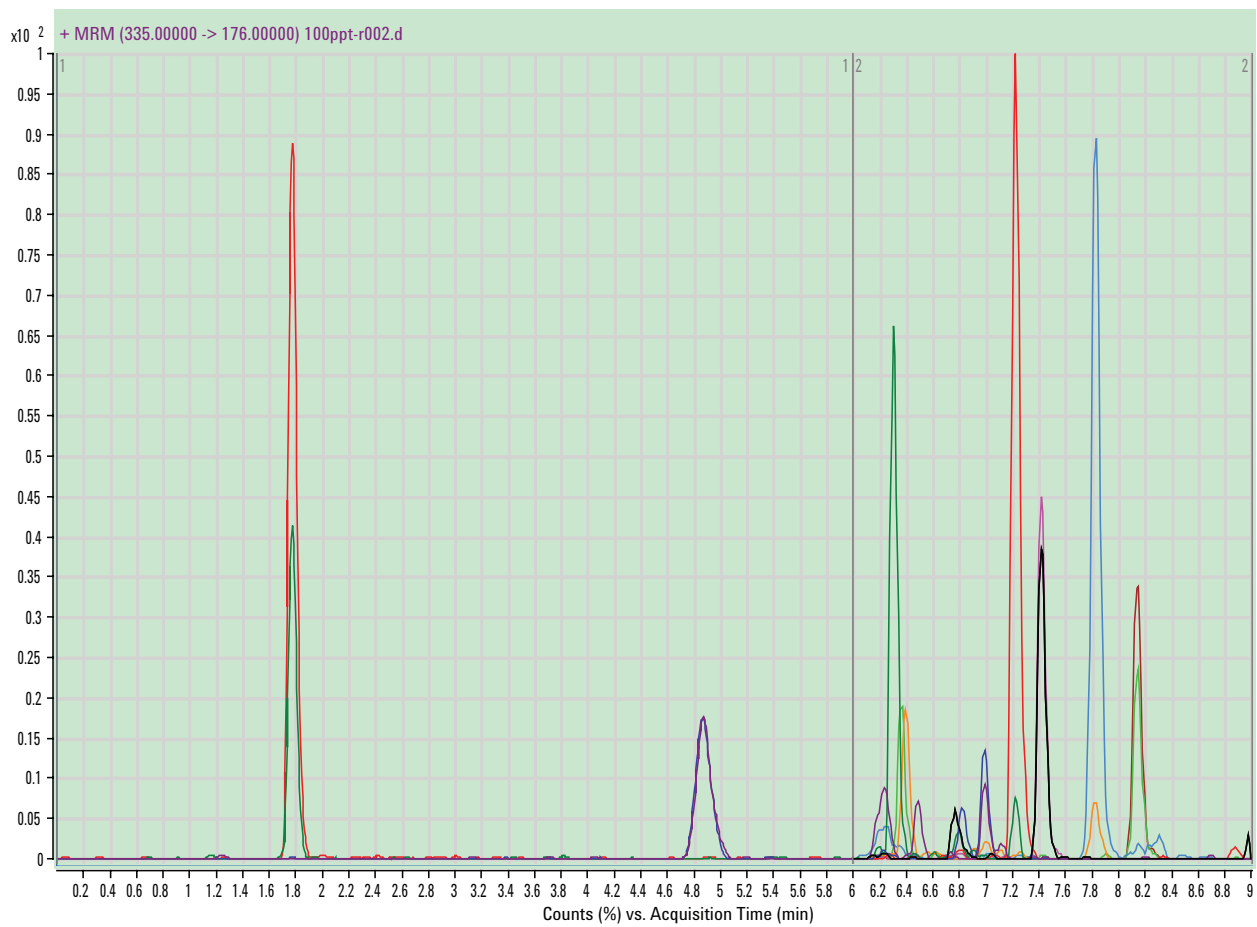
化合物	回收率%(10ppb)	回收率%(50ppb)
amoxicillin	96.8	110
ampicillin	58	70.6
Penicillin G	75.2	86
Penicillin V	125.4	122.8
Oxacillin	140	137
Yiyannai Penicillin	105	91.3
dicloxacillin	141	141.6

5.2 线性范围及回收率

在 0.1-50 ppb 范围内，其线性良好。因为样品含量较低，均采用 1/y 平方权重。

5.3 灵敏度

在 0.1ppb 时，提取离子色谱图及信噪比:



化合物	信噪比
amoxicillin 366-114	224
ampicillin 350-160	61.6
dicloxacillin 470-160	48.5
Yiyannai penicillin 415-199	52.6
oxacillin 402-160	70.9
Penicillin V 351-160	225.9
Penicillin G 335-160	33.2

Agilent 6410 串联四极质谱检测

食品中的丙烯酰胺

摘要

串联质谱仪具有的高灵敏度检测性能使得对于小分子的丙烯酰胺具有快速、准确地测定。分析定量限设定为 10 ng/mL, 检测限可以达到 1 ng/mL, 完全满足实际食品的测定。对于实际不同的中国食品进行测定中发现了不同茶叶由于品种、工艺的不同, 其可能表现出丙烯酰胺含量的不同。

1 概述

丙烯酰胺是一种具有神经毒性的小分子化合物, 它主要由游离的天门冬酰胺在食品加工过程中通过美拉德反应形成。^[1]天门冬酰胺和碳水化合物是形成丙烯酰胺必需的物质基础, 高温 (高于 120°C) 则是丙烯酰胺形成的关键条件, 加工方式、水活度、pH 值等因素也影响其形成。目前食品中丙烯酰胺的分析主要采用气相色谱质谱法 (GC-MS) 与液相色谱-串联质谱联用技术 (LC-MS/MS)。^[2,3,4]

2 实验

2.1 试剂

丙烯酰胺标准品购买于 Sigma-Aldrich 公司 (USA), 乙腈购买于 Burdick & Jackson 公司 (CAS 75-05-8, Muskegon, USA), 甲酸购买于迪马公司, 水为 Milli Q。

精确称量 10 mg 的丙烯酰胺, 用水溶解于 10 mL 的容量瓶中, 配制成 1 mg/mL 浓度的标准品, 放置于冰箱中保存。用水逐步稀释, 配制成 10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL 的标准溶液进行测定。

2.2 样品前处理

1. 手工碾碎样品放在烧杯中。
2. 称 1 克碾碎的样品放到 15 ml 带盖的聚丙烯锥形管中。
3. 将 10 mL 水加到样品中。
4. 在搅拌器中混合 40 分钟。
5. 在 9000 转/分离心管 30 分钟, 迅速取出上清液过滤。
6. 将 2 mL 样品放置大旋转过滤管中, 0.45 μm PVDF, 9000 转/分离心 30 分钟。
7. 用 2 mL 甲醇, 随后通过 2 mL 水调制 SPE 柱。使用 SPE 柱排除甲醛和水。
8. 用 2 mL 提取液加入 SPE 柱, 让提取物完全通过吸附物质, 然后用 2 mL 水冲洗。
9. 用 2 mL 提取液从 SPE 柱提取丙烯酰胺 (10% 甲醇: 90% 水: 0.1% 蚁酸)。

2.3 液相色谱条件

Agilent 1100 系列液相色谱仪, 配置有 G1311A 四元泵, G1379A 脱气机, G1367A 自动进样器。色谱柱: Eclipse Plus C18, 2.1 × 150 mm, 3.5 μm。流动相为乙腈: 0.2% 甲酸水溶液 = 5: 95, 流速 = 0.3 mL/min。设定泵的停止时间为 3 分钟。

2.4 质谱条件

Agilent 6410 串联四极杆质谱仪, 配置了 ESI 离子源。在 (+) ESI 模式下, 采集数据, 经实验优化设定质谱参数如下: Capillary 4000 V, Drying Gas 11 L/min, Neb Press 35 psi, Gas Temp 350°C, Fragmentor 100, Skimmer 15, OctDe1 (Skim2) 45 V, Oct RF 500 V, 碰撞气为高纯氮气, Q1 和 Q3 的分辨率均为单位质量分辨。MRM 模式下的参数如下: transition 为 72->55, 碰撞能量 10 V。

3 结果和讨论

3.1 标准曲线和线性范围

将用户配制的系列浓度丙烯酰胺溶液,按照前面的方法进行 LC/MS/MS 分析,建立标准曲线。以待测物质浓度 (C) 为横坐标,待测物的质谱峰面积(Y)为纵坐标,忽略原点且设定权重因子为 1/C 进行回归计算,求得的直线回归方程即为标准曲线,见图 1。丙烯酰胺的直线回归方程为 $Y = 43.8290X + 137.6837$, 相关系数 R^2 为 0.9977, 线性范围为 10 ~ 500 ppb, 最低定量浓度为 10 ng/mL。

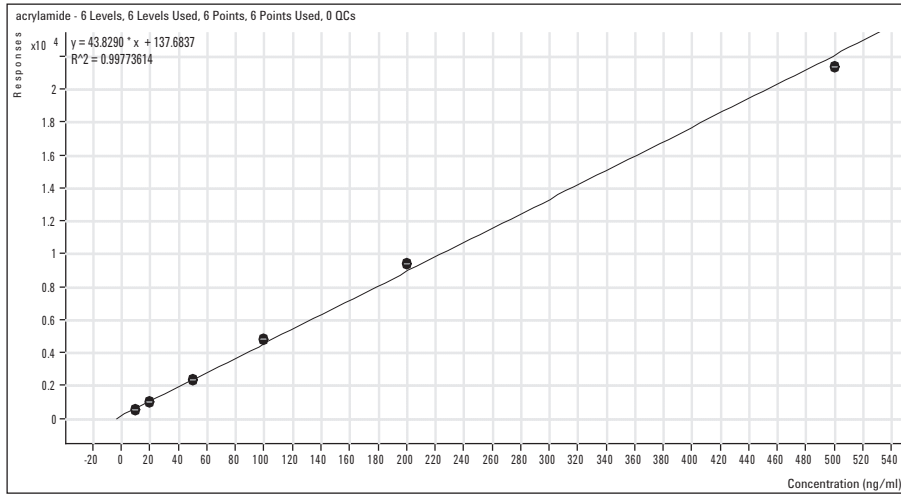


图 1. 丙烯酰胺的校正曲线

3.2 方法的精密度和准确度

对于 10, 50, 100, 500 ng/mL 浓度的丙烯酰胺溶液进行 LC/MS/MS 分析,每一浓度进行 5 样本分析,所得的 RSD 见表 1。实验结果由 Agilent 的 Mass Hunter 软件进行计算。从结果可以看出,标准品的日内偏差均小于 10%。

3.3 实际应用

对于不同品种的 6 个实际样品进行了测试、分析,结果见表 1。

表 1. 不同浓度丙烯酰胺测定的精密度结果

Compounds	Concentration (ng/mL)	RSD (%)
丙烯酰胺	10	6.9
	50	3.15
	100	4.17
	500	3.31

表 2. 不同食品中的丙烯酰胺含量

食品种类	Amount Average (ppb)
腐乳	ND
普洱熟茶	42
红茶	1.6
红茶 2	0.7
红茶 3	ND
红茶 4	1

图 2 为腐乳中丙烯酰胺的测定结果。丙烯酰胺的保留时间在上述液相色谱条件下为 1.5 分钟左右。从实际样品看, 在保留时间 1.3 分钟处有一个明显的色谱峰, 怀疑为丙烯酰胺。添加 5 ppb 水平的丙烯酰胺, 可以看见在保留时间 1.55 分钟出现了一个色谱峰, 该色谱峰为丙烯酰胺, 从而判断保留时间 1.3 分钟的色谱峰为腐乳中的一个干扰峰。

图 3 为红茶 4 中丙烯酰胺的测定结果。在保留时间 1.55 分钟左右为丙烯酰胺, 为了进一步确证, 添加 5 ppb 水平的丙烯酰胺。从添加丙烯酰胺强后的结果可以看出, 未添加前, 色谱峰的离子强度为 14counts, 添加后变为 45counts, 信号强度明显增强, 说明该色谱峰确实为丙烯酰胺。由测定的含量计算可知, 其低于 10 ppb 水平, 对于人体的危害很小。

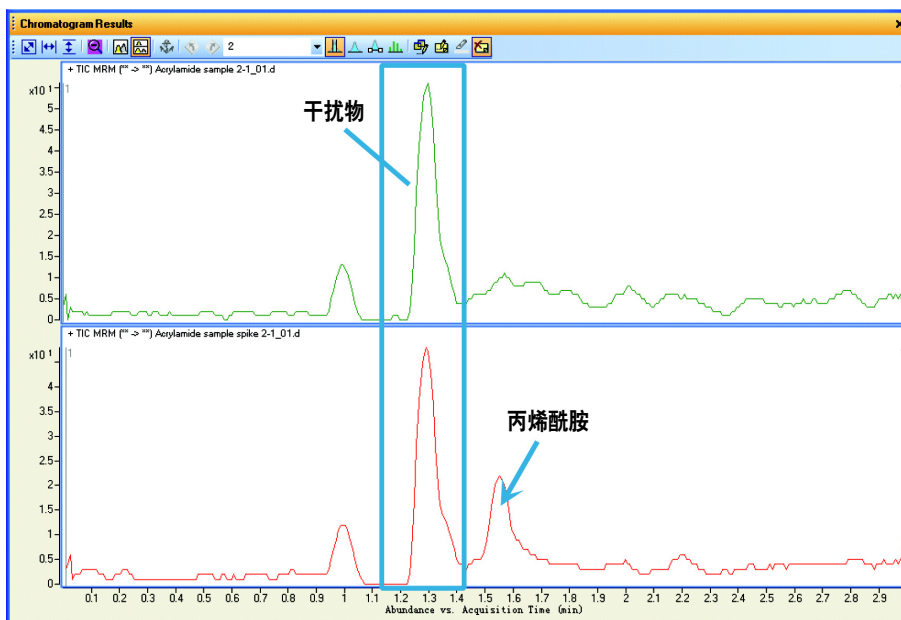


图 2. 腐乳中丙烯酰胺的 MRM 图: 上为实际样品的测定结果; 下图为添加 5 ppb 丙烯酰胺水平后测定的 MRM 图

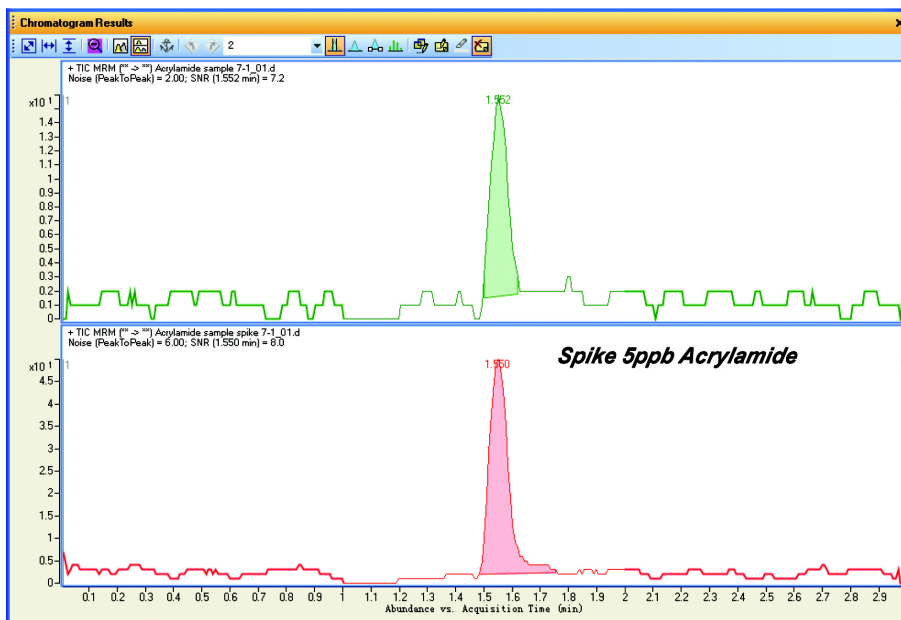


图 3. 为红茶 4 中丙烯酰胺的 MRM 图: 上为实际样品的测定结果; 下图为添加 5 ppb 丙烯酰胺水平后测定的 MRM 图

6 结论

利用安捷伦 6410 串联质谱 (LC-MS/MS) 方法可以快速、准确地测定食品中的丙烯酰胺的含量。

7 致谢

感谢中国农业大学食品与工程学院赵广华教授和陈芳副教授完成了实际样品的前处理工作。

参考文献

5. Yu Zhang, Genyi Zhang, Ying Zhang. J. Chromatogr. A. 1075(2005):1
6. H. Ono, Y. Chuda, M. Ohnishi-Kameyama etc. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(3):215
7. Thierry Delatour, Adrienne Perisset, Till Goldmann etc. J. Agric. Food Chem., 2004, 52(15):4625
8. Denis Andrzejewski, John A. G. Roach, Martha L. Gay etc. J. Agric. Food Chem., 2004, 52(7):1996

Agilent 6410 串联四极杆质谱检测 食品中的 β_2 -受体激动剂

利用安捷伦 6410 高效液相色谱串联质谱 (LC/MS/MS) 方法快速、准确地测定多种 β_2 -受体激动剂的残留量。串联质谱在电喷雾 (ESI+), 多反应监测 (MRM) 模式下, 进行质谱定性和定量分析, 比液相检测方法灵敏、快速。该方法的定量限 (LOQ) 大多在 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以下, 完全可以达到出口欧盟和日本残留限量的要求。

1 概述

β_2 -受体激动剂是指含氮激素中的苯乙胺类药物 (phenethylamines, PEAs) 苯乙胺类药物具有苯乙醇胺结构母核, 苯环上连接有碱性的 β -羟胺侧链。

盐酸克伦特罗属于运动员药物管制的 β_2 -受体激动剂, 目前, β_2 -受体激动剂已有 30 多种, 我国禁止所有 β_2 -受体激动剂用于养殖业。农业部 235 号公告《动物性食品中兽药最高残留限量》规定在所

有食用动物的所有可食组织中不得检出此类药物。近年来, 非法使用盐酸克伦特罗 (非法用于养殖时俗称“瘦肉精”) 饲养生猪事件屡禁不绝, 严重危害食品安全和人民群众身体健康。一些不法养殖户转向购买人用盐酸克伦特罗或其他 β_2 -受体激动剂直接饲喂生猪。本文在已有的方法基础上改进了仪器方法, 利用 Agilent 6410 串联质谱同时测定九种 β_2 -受体激动剂。实验证明该方法快速、简单, 灵敏度高, 完全达到了出口欧盟和日本的检测要求。

2 试剂

2.1 试剂

标准品化合物的结构见 Fig 1。乙腈购买于 Burdick & Jackson 公司 (CAS 75-05-8, Muskegon, USA), 甲酸购买于 Merck 公司 (Germany), 甲酸铵购买于 Acros Organics 公司。水为 Milli Q。

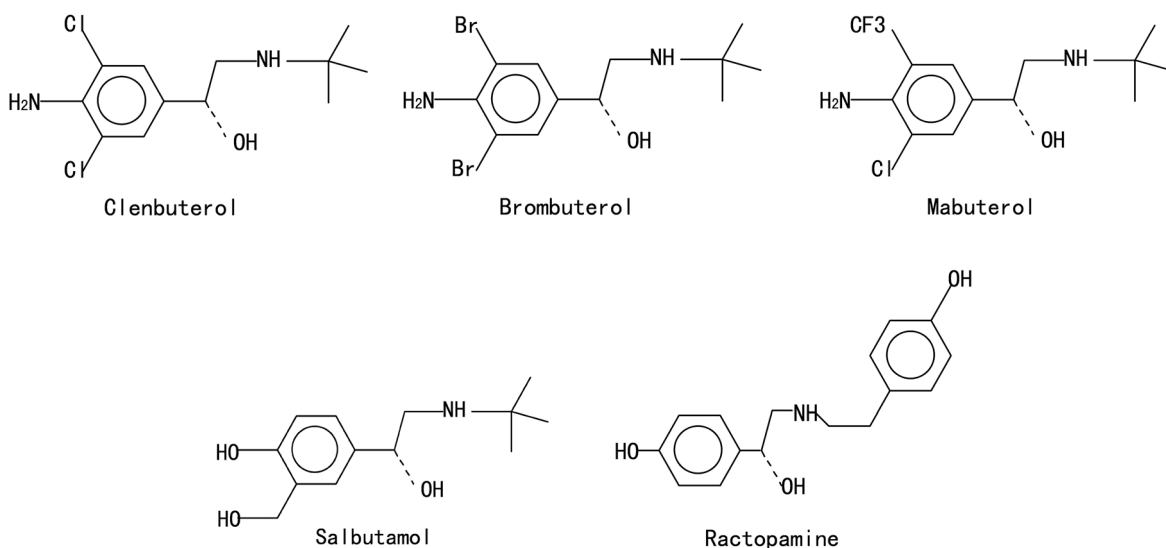


Fig 1. 几种 β_2 -受体激动剂的结构

准确称取适量的标样，用乙腈分别配制成标准贮备液，-18℃避光保存。使用前，用起始流动相的溶液稀释至所需要的浓度。

实际样品的前处理参见国标。

2.2 液相条件

采用 Agilent 1200 RRLC 液相色谱仪，配置有 G1379B 脱气机，G1312B 二元泵，G1367A 自动进样器。色谱柱: Agilent SB-C18, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm。流动相组成 A 为 A-10mM Ammonium Formate+0.1% Formic Acid 水溶液 (用乙酸调节 pH 值 4.5)，B 为乙腈溶剂。流速 0.3 mL/min，柱温 40℃。梯度条件为表 1:

2.3 质谱条件

Agilent 6410 串联四极杆质谱仪，配置了 ESI

表 1. 液相色谱梯度条件

Time	A	B	Flow-Rate (mL/min)
0	99	1	0.3
5	10	90	0.3
8	10	90	0.3
8.1	99	1	0.5
14	99	1	0.5
14.1	99	1	0.3

离子源。在 ESI 正离子化模式下，采集数据，设定质谱参数如下: Capillary 4000 V, Drying Gas 11 L/min, Neb Press 35 psi, Gas Temp 350 °C, 碰撞气为高纯氮气，Q1 和 Q3 的分辨率均为单位质量分辨。MRM 模式下的参数如下表 2:

表 2. MRM 模式下的质谱参数

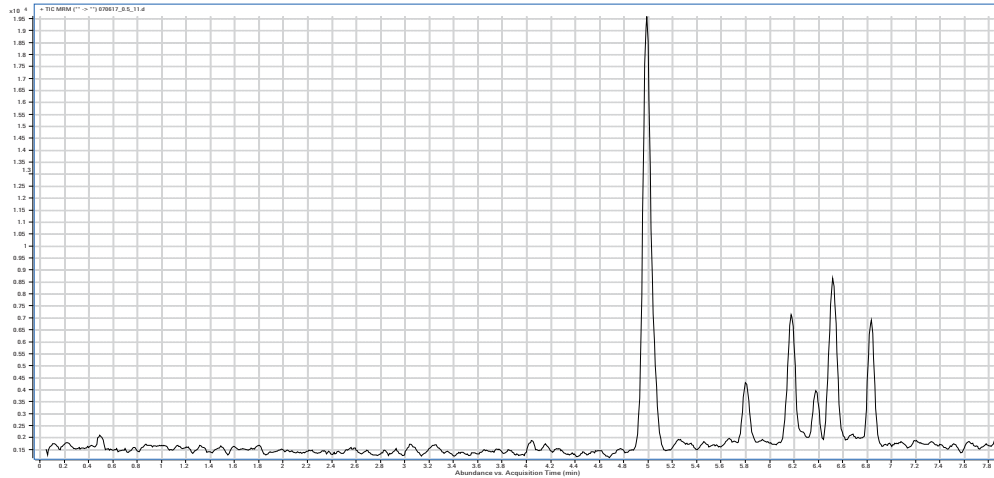
Time	Compound	Precursor	Product	Dwell (ms)	Fragmentor (V)	Collision Energy (V)
4.95	Terbutaline	226	152	10	100	15
			170	10	100	30
4.98	Zilpaterol	262	244	10	100	10
			185	10	100	25
4.98	Salbutamol	240	222	10	100	5
			148	10	100	15
5.04	Cimaterol	220	202	10	80	5
			160	10	80	15
5.80	Ractopamine	302	284	10	100	10
			164	10	100	15
6.15	Tulobuterol	228	119	10	100	30
			172	10	100	10
6.18	Clenbuterol	277	203	10	100	10
			259	10	100	5
6.37	Bromobuterol	367	349	10	100	10
			293	10	100	15
6.49	Clenpenterol	291	203	10	100	15
			273	10	100	5
6.52	Mabuterol	311	237	10	100	15
			293	10	100	10
6.83	Mapenterol	325	237	10	100	15
			217	10	100	25

3 结果和讨论

3.1 化合物的质谱参数优化

标样在不同 Fragmentor 下的 EIC 比较其响应值，确定优化的 Fragmentor 值。

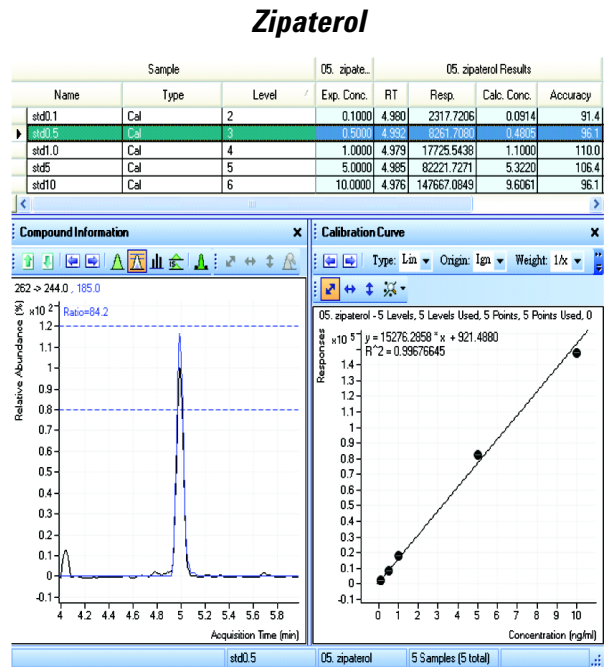
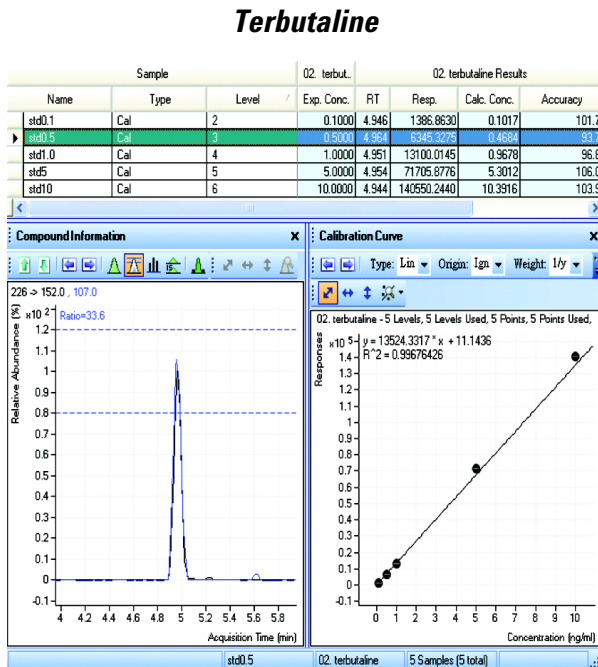
标样在不同碰撞能量条件下，做 MS/MS 谱。由于结构上的差异，各自产生碎片离子所需要的碰撞能量都不相同。



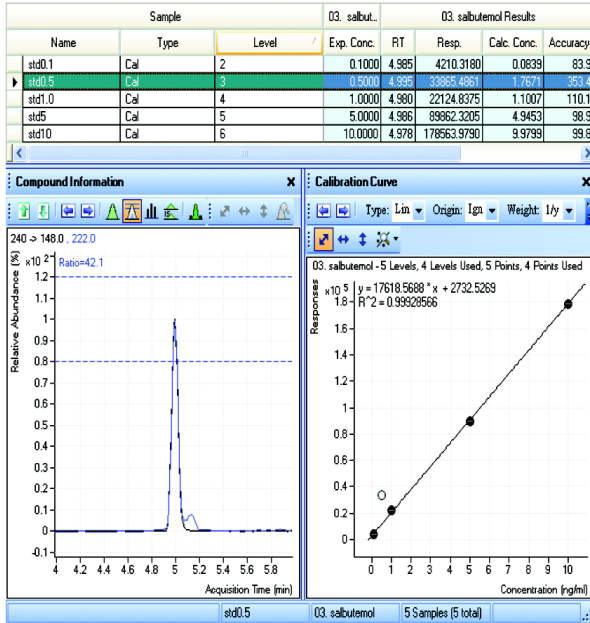
3.2 标准曲线和线性范围

用配制成相当于浓度为 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 的混合样品的系列标准溶液。按照前面的方法进行 LC/MS/MS 分析，建立标准曲线。以待测物质浓度 (C)

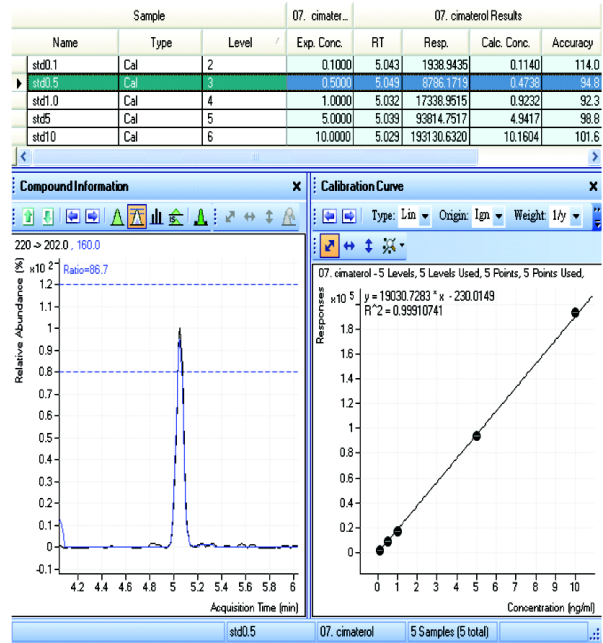
为横坐标，待测物的质谱峰面积 (Y) 为纵坐标，忽略原点,以 1/y 权重进行回归计算，求得的直线回归方程即为标准曲线。相应的的线性回归方程见下图。



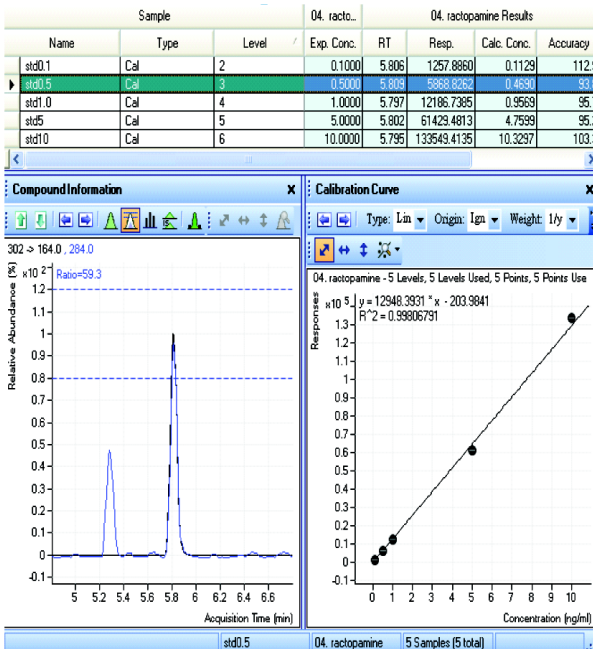
Salbutamol



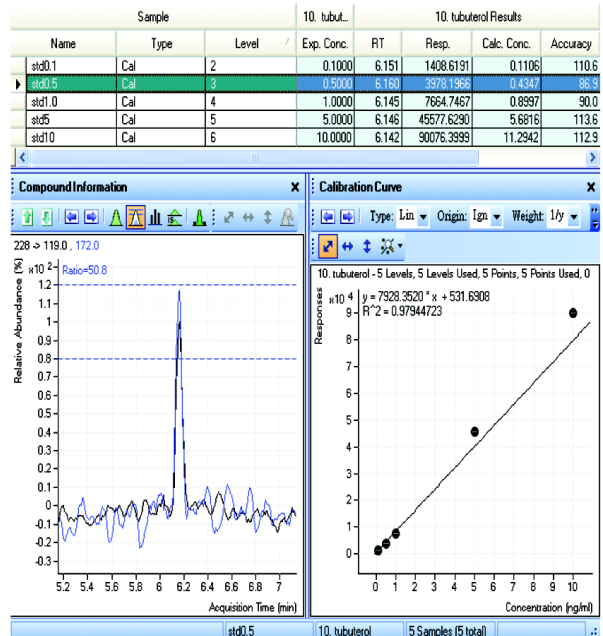
Cimaterol



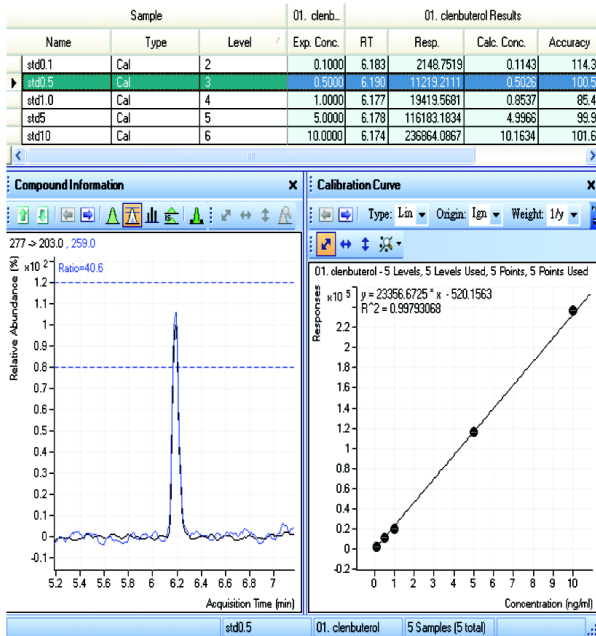
Ractopamine



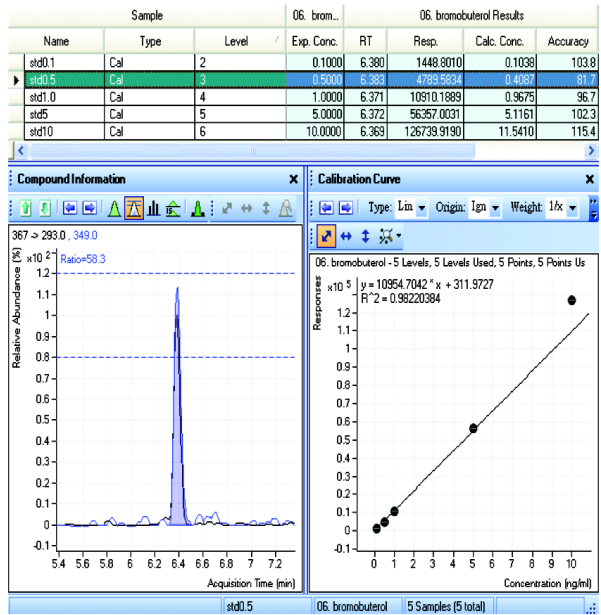
Tulobuterol



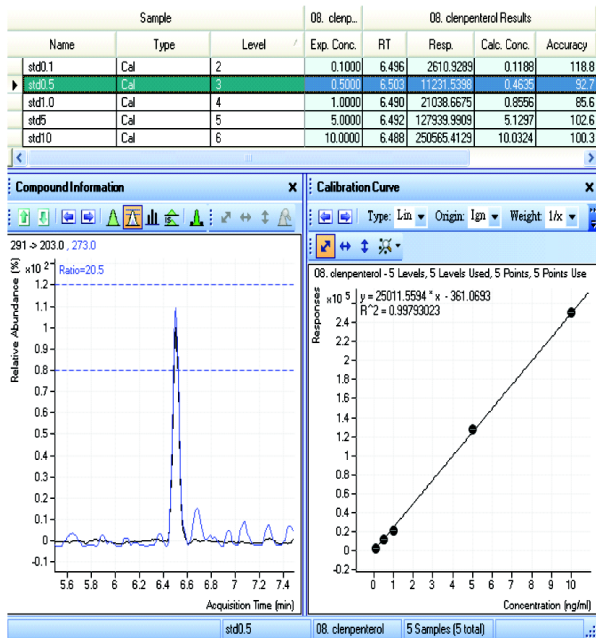
Clenbuterol



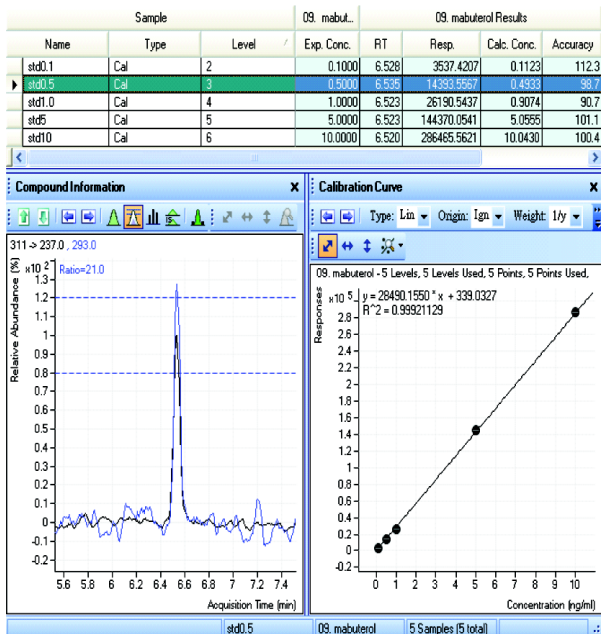
Bromobuterol



Clenpenterol



Mabuterol



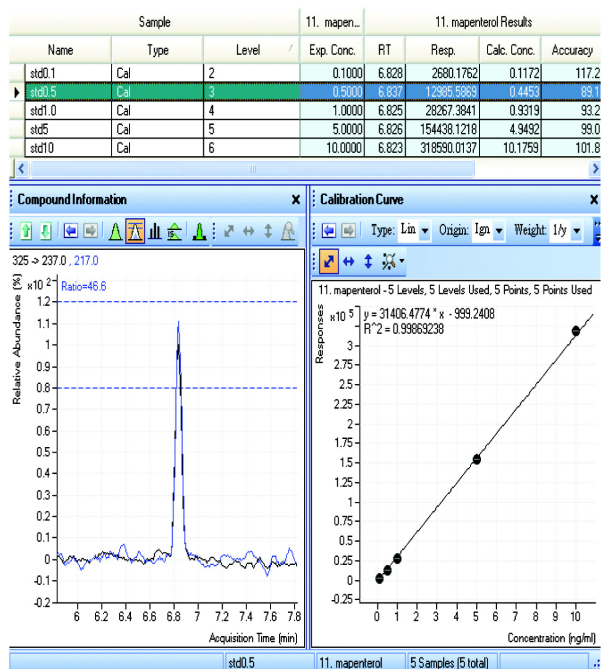
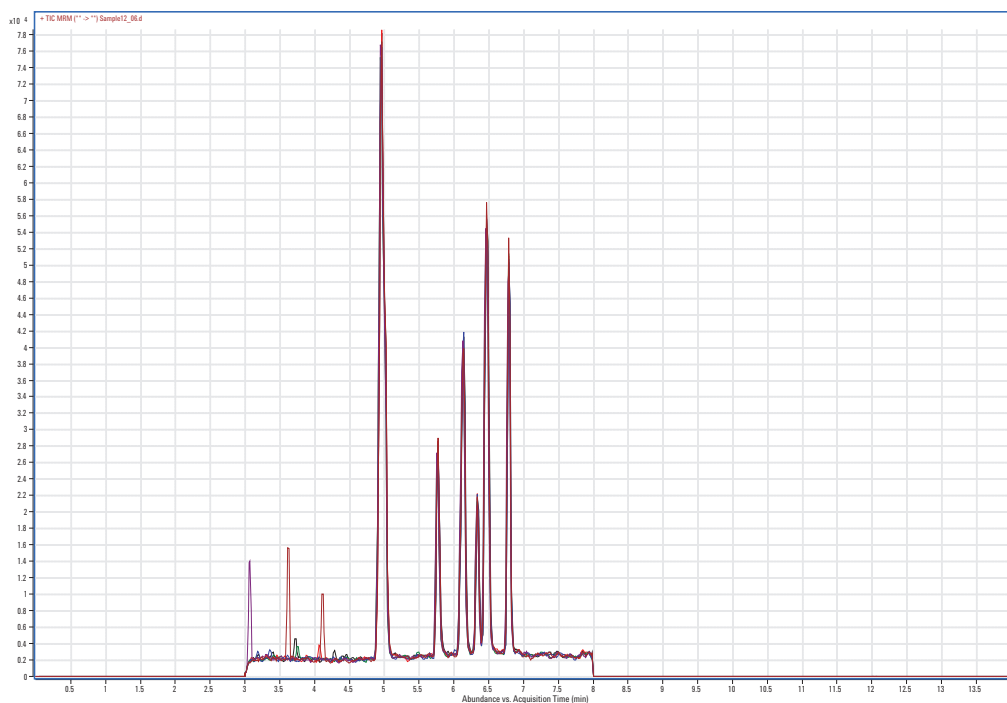


Fig 3. 校准曲线

3.3 方法的精密度和准确度

用起始流动相溶液配制成相当于浓度为 4 ng/mL 的混合物待测样品, 进行 LC/MS/MS 分析, 每一浓度进行 6 次分析, 所得的 RSD 均小于 5%。

Compound	RSD, %
Terbutaline	1.44
Zilpaterol	1.99
Sabutemol	2.50
Cimaterol	2.03
Ractopamine	2.18
Tulobuterol	3.44
Clenbuterol	1.90
Bromobuterol	1.75
Clenpenterol	2.22
Mabuterol	2.55
Mapenterol	1.42



3.4 实际应用

根据中华人民共和国国家标准中有关的前处理方法，实际添加了 4 ppb 的样品，经萃取、净化等步骤，最后测得的回收率见下表。

Compound	Recovery (%)
Terbutaline	78.8
Zilpaterol	87.4
Sabutemol	110.2
Cimaterol	96.4
Ractopamine	92.7
Tulobuterol	88.8
Clenbuterol	101.7
Bromobuterol	93.0
Clenpenterol	90.7
Mabuterol	100.0
Mapenterol	99.6

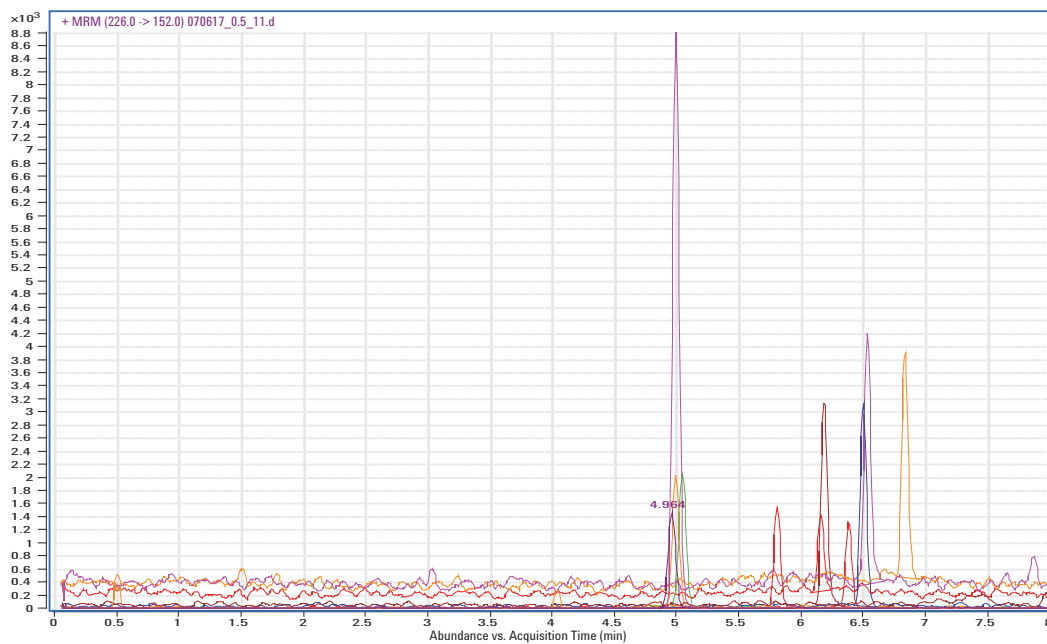


Fig 4. 0.5 ppb 的 β_2 -受体激动剂测得的谱图

Compound	S/N (p-p)
Terbutaline	374.6
Zilpaterol	39.0
Sabutemol	1759.8
Cimaterol	48.8
Ractopamine	1539.0
Tulobuterol	7.1
Clenbuterol	30.2
Bromobuterol	53.8
Clenpenterol	43.0
Mabuterol	15.8
Mapenterol	58.5

0.5ppb 的 β_2 -受体激动剂的信噪比

3 结论

利用安捷伦 6410 高效液相色谱串联质谱 (LC/MS/MS) 方法可以快速、准确地测定 β_2 -受体激动剂的残留量, 完全可以达到出口欧盟和日本残留量的要求。

参考文献

Agilent 6410 LC/MS 串联四极质谱分析蜂蜜中的氯霉素

由于农、兽药的残留可引起人类的癌症、畸形、抗药性及某些中毒现象，所以国家对食品安全极为重视。美国 FDA 公布的禁止在进口动物源性食品中使用的 11 种药物名单，具体包括磺胺类药物，1999 年 10 月开始，欧盟对不少磺胺类抗球虫药也颁布了禁令。氯霉素 (CAP) 是一种高效广谱抗生素，在美国、加拿大和欧盟，氯霉素严禁用于产肉动物，蜂蜜和动物饲料中。其浓度应在 0.3 ppb 以下。

在目前所有的检测氯霉素残留的方法中，LC/MS/MS 以其无须衍生化，样品的制备简便，灵敏度高等特点而成为氯霉素残留的主要测试方法。为了满足越来越高的检测要求，需要开发出与之相应的检测方法，LC/MS/MS 成为其最有效的方法之一。

而采用电喷雾负离子模式，以五氘代氯霉素作为内标，可以校准由于样品提取过程以及基质带来的误差。应用内标法，可以准确的定量检测 50 ppt 的浓度。样品经过固相萃取，流动相只用甲醇水以减少质谱的维护频率。

实验

试剂

Agilent AccuBond SPE ENV PS DVB 萃取柱 (P/N 188-3060)

乙酸乙酯 (Burdick and Jackson, Morristown, NJ)

甲醇 HPLC 级 (Burdick and Jackson)
水 (18 MW) Milli-Q 级

氯霉素 (CAP) (Aldrich Chemical Co. Milwaukee, WI)

氘代氯霉素(d5) CAP 内标 (Cambridge Isotope Laboratories CIL, Andover, MA, U.S.)

针头式过滤器 (0.2 μm , PTFE) (Agilent P/N 5185-5843)

方法概述

内标配制

1. A 100- $\mu\text{g}/\text{mL}$ (100 ppm) CAP-d5 标准甲醇溶液购自 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

(Lot SCCE-005)

2. 以甲醇 1:100 稀释得到 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1 ppm) 或 1000 ng/mL CAP-d5 的内标溶液

3. 再以甲醇 1:100 稀释得到(用于加入样品中) 10 ppb CAP-d5 的内标溶液

4. 每一克样品加入 25 μL CAP-d5 内标溶液, 使得内标最终浓度为 0.25 ppb

标样制备

1. 称重, 以甲醇溶解制备 100- $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准 CAP 溶液, 5.0 mg CAP 加入 50 mL 甲醇

2. 以甲醇 1:100 稀释得到 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (1 ppm) CAP

3. 加入 25 μL CAP-d5 稀释液

4. 配制: 1 ppb, 0.2 ppb, 0.1 ppb, 0.02 ppb, 和 0.01 ppb, 内标浓度为 0.25 ppb

样品制备

所有 SPE 小柱用 2 mL 活化

1. 蜂蜜, 1 g 样品用 5 mL 水稀释并加入 25 μL 10 ppb 内标液。此溶液转入 SPE 小柱放置 5 min 后以 10 mL 乙酸乙酯洗脱, 收集洗脱液。40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹挥干溶剂, 残渣以 1 mL 甲醇超声 1 min 溶解。以针头式过滤器过滤, 进样分析。

2. 虾, 1 g 虾样解冻混匀, 加入 3 mL 水和 25 μL 10 ppb 内标液, 离心 5 min (8,000 rpm)。上清液上柱静置 5 min, 以 5 mL 乙酸乙酯洗脱, 收集洗脱液。40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹挥干溶剂, 残渣以 1 mL 甲醇超声 1 min 溶解。以针头式过滤器过滤, 进样分析。

LC/MS 条件

液相色谱为 Agilent 1200-SL 二元泵带自动进样器。质谱为 Agilent 6410 LC/MS 三重串连四极杆质谱。参数如下:

表 1. LC/MS 条件

HPLC

色谱柱	ZORBAX SB-C18, 2.1 x 50 mm, 1.8 μ m (p/n 827700-902)
流量	0.4 mL/min
流动相	A: 水 B: 甲醇
梯度	0-5 min, 30~70% B 5-6 min, 70~100% B 8 min, 100% B

后运行时间 4 min

柱温 45 $^{\circ}$ C

进样体积 5 μ L

MS 源设置

离子源 ESI

极性 负极性

干燥器温度 350 $^{\circ}$ C

干燥器流量 10 L/min

雾化器压力 45 psi

毛细管电压 3500 V

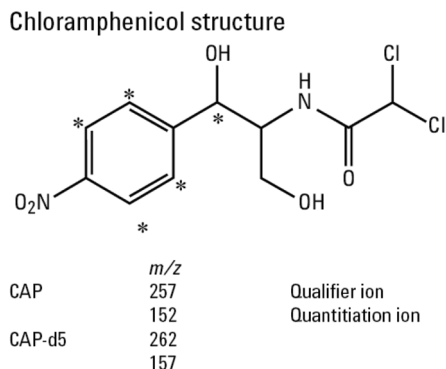
Fragmentor 100 V

碰撞能 m/z 257(定性离子) 10 V

m/z 152 (定量离子) 15 V

表 2. 结构及碎裂离子 CAP and CAP-d5

(*CAP-d5 内标氘代位置)



结果及讨论

谱图质量及标样灵敏度

表 2 列出了鉴定计分系统中所用氯霉素的结构和用于定量和确认的碎片离子 [6]

为得到最高灵敏度, 只需优化仪器的两到三个参数, 即 fragmentor 电压, 以获得母离子最高的传输效率; 碰撞能, 以使得定量、定性离子信号最强, 以及 V_{cap} 毛细管电压, 保证产生最大的离子数目。

质谱条件优化

图 1 结果随 V_{cap} 的变化, 此参数的影响很小, 只在 3,500 V 时有少许增加, 最后采用此值。

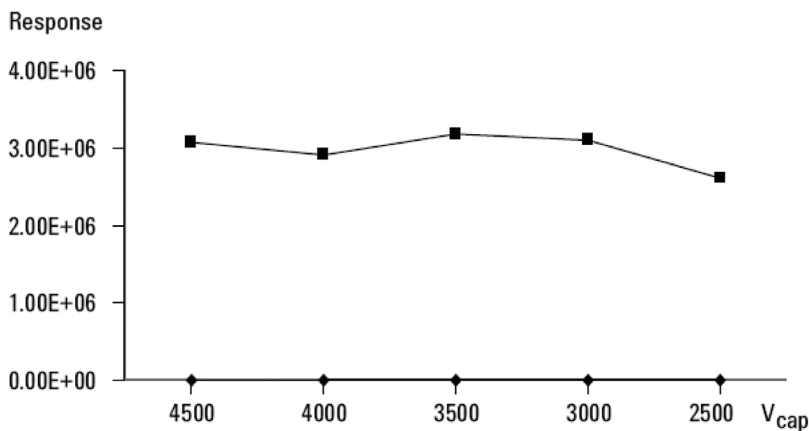


图 1. Plot of V_{cap} voltage vs. response of precursor ion at m/z 321.

fragmentor 变化范围为 90 V-160 V, 120 V 以上, 可观察到碎片离子并且母离子信号明显降低。160 V 时, 没有 m/z 321 离子观察。结果表明, fragmentor 100 V 时, 母离子信号最强。最终, 用子离子扫描测母离子 m/z 321 随不同碰撞能 (CE) 的变化, 碰撞能自 2 V, 5 V, 8 V, 10 V, 15 V, 18 V 直到 40 V。

比较提取离子色谱图, 表明定量离子 m/z 257 在碰撞能 10 V, 定性离子 m/z 152 在碰撞能 15 V 响应最大。在这两个能量时子离子质谱图见图二和图三。如表三所示氘代内标用相同的碰撞能。

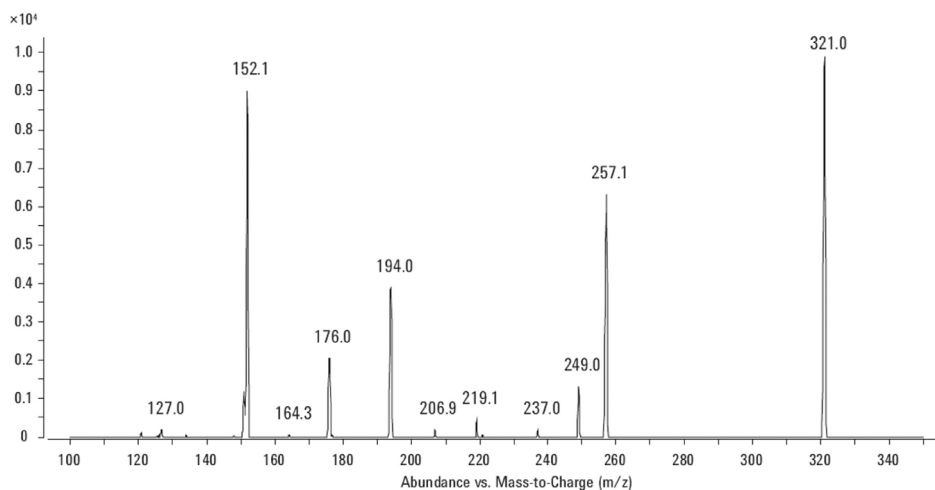


图 2. product ion spectrum of m/z 321 10 V collision energy.

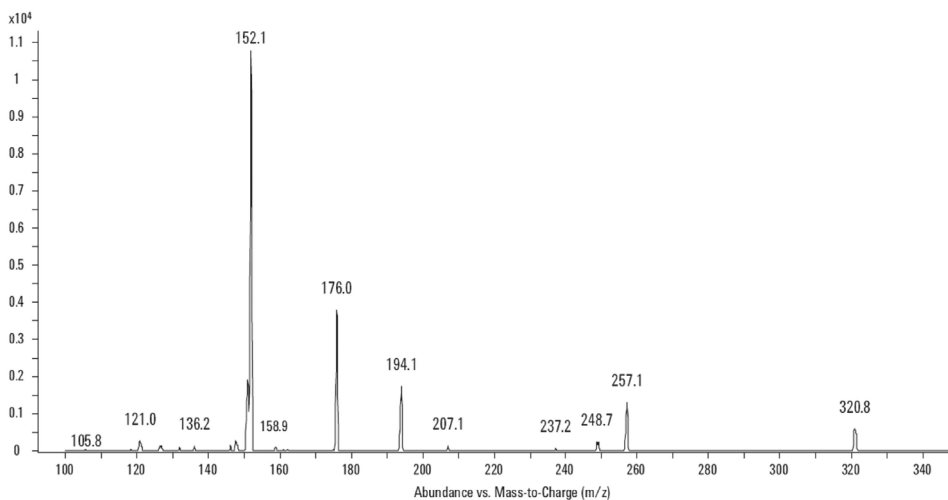


图 3. product ion spectrum of m/z 321 at 15 V collision energy.

Table 3. MRM Mode Parameters

Compound	Transition	Dwell time (ms)	Fragmentor Voltage(V)	Collision Energy(V)	MS2 resolution
CAP	321 – 257	200	100	10	Unit
	321 – 152	200	100	15	Unit
CAP-d5	326 – 262	200	100	10	Unit
	326 – 157	200	100	15	Unit

重现性

用蜂蜜基质加标 0.1 ppb 为例，进样提取物 15 次。表四为样品及内标的定性、定量离子的峰面积。每个离子的平均峰面积波动为 8% ，离子比率变化

为 5%，远低于离子比率 50% 可波动 20% 的要求。Masshunter 定量软件可列表这些结果并给出图示如图四。

Table 4. Integrated Areas of the Quantitation Ion and Qualifier Ion and Their Associated Internal Standard Ion

	Chloramphenicol			d5-chloramphenicol		
	Quantitative ion(321-152)	Qualifier ion(321-257)	Ratio	Quantitative ion(326-157)	Qualifier ion(326-262)	Ratio
1	350	165	47.1	262	121	50.4
2	346	157	45.2	258	114	55.3
3	346	158	44.6	259	118	49.4
4	313	164	52.3	267	127	47.6
5	301	154	49.5	261	121	46.4
6	313	168	53.6	253	124	49.0
7	320	160	50.1	228	111	48.6
8	326	145	44.5	225	113	50.4
9	317	141	44.5	241	117	48.6
10	290	135	46.6	226	107	47.1
11	300	138	46.2	253	90	45.7
12	281	136	48.4	240	90	47.6
13	303	143	47.3	220	101	45.9
14	290	140	48.3	214	107	49.8
15	261	131	50.3	217	101	46.6
RSD	8.11%	8.30%	5.91%	7.67%	9.99%	4.83%

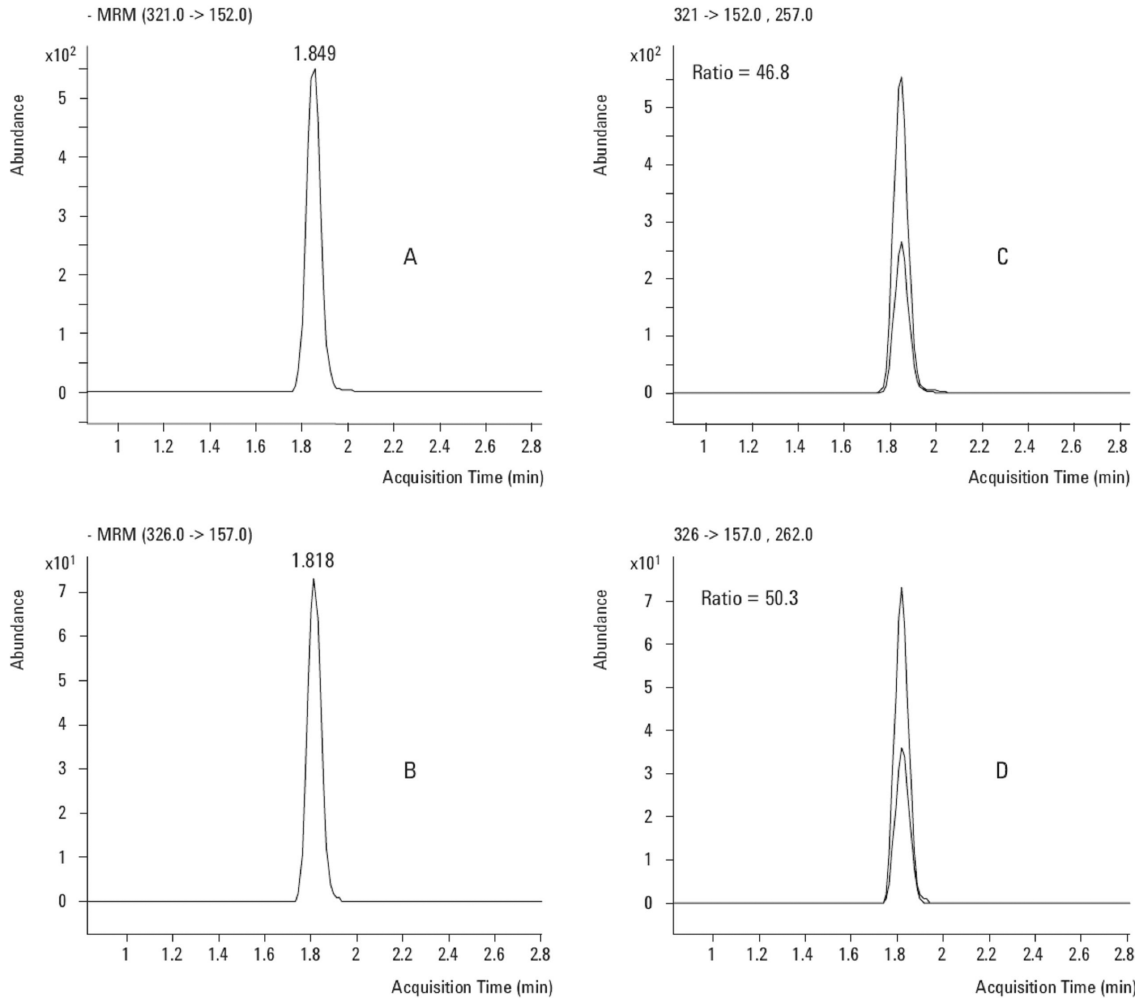


图 4. Panels A and B show the CAP and IS peak for the quantitation transition. Panels C and D are the graphic representation of quantitation ion and qualifier ion ratio as shown by MassHunter software.

线性

该方法测定了溶剂标样和基质标样线性，自 10 ppt 至 1 ppb，包括了低于要求最低性能限

(MRPL) 和更高浓度。图 5 至图 8 为线性图示， r^2 均大于 0.999。

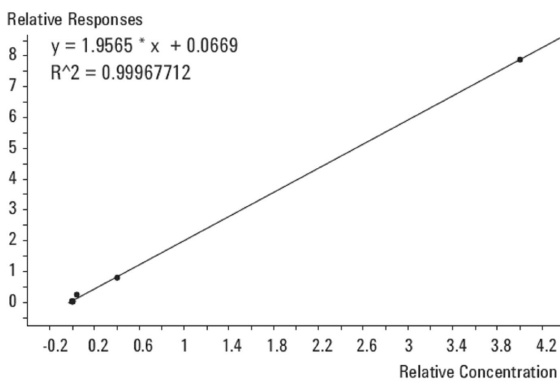


图 5. Linearity of CAP in solvent from 10 ppt to 1 ppb.

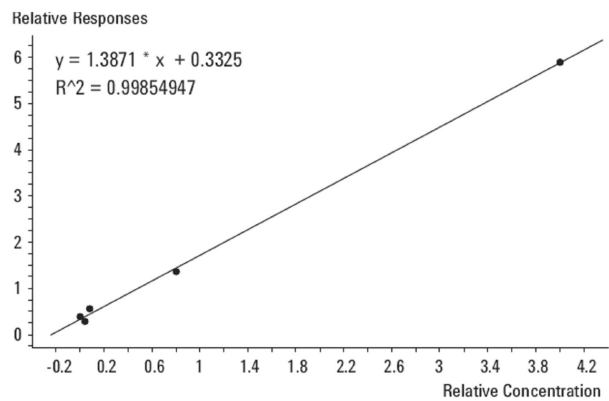


图 6. Linearity of CAP in honey from 10 ppt to 1 ppb.

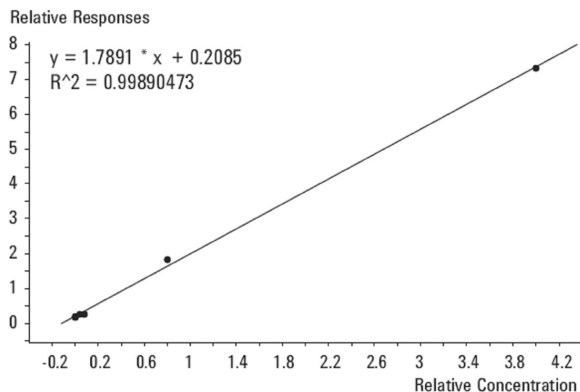


图 7. Linearity of CAP in shrimp from 10 ppt to 1 ppb.

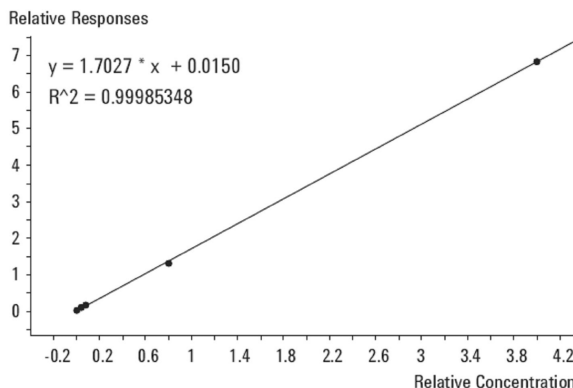


图 8. Linearity of CAP in chicken from 10 ppt to 1 ppb.

灵敏度

10 ppt 溶剂标样，进样量 5 μ L，可得到很好的灵敏度。MRM 色谱图见图 9。尽管这已展现了仪器的灵敏度，但测定真实样品基质中的灵敏度仍很重要。图 10 为加样 10 ppt，进样 5 μ L 的色谱图。不仅可测到分析物，而且离子比率仍在允许范围之内。

回收率

回收率的测定，是将氯霉素加入到三种样品基质中，之后用指定的 SPE 柱萃取分析。表 5 是萃取和分析的重现性以及平均回收率。提取前加入内标，会自动校准回收率。因此，方法的定量准确度非常好。回收率的结果表明方法总体有效。

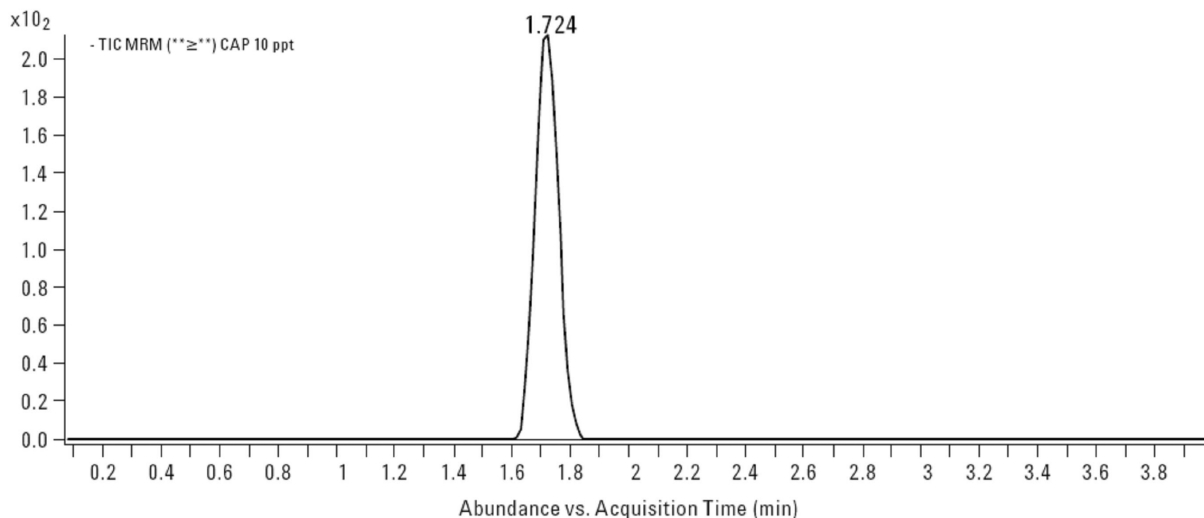


图 9. MRM chromatogram of 10 ppt CAP in solvent with injection volume of 5 μ L.

Table 5. Recovery of CAP at 0.1 ppb Where Three Sample Aliquots of Each Matrix Were Spiked and Determined

	Honey (n=3)	Shrimp (n=3)	Chicken (n=3)
RSD (%)	6.29	3.93	3.29
Recovery (%)	89.5	85.4	86.4

结论

本方法所述的在三种基质中的氯霉素的分析表明，方法有效，可满足低于 0.3 ppb MRPL 下的定量和确认。方法优化简便，仅需调整质谱仪的几个参数，另外可满足认证方法的要求，包括灵敏度，重现性和回收率。安捷伦 6410 LC-MS/MS 串联四极杆完全适合分析氯霉素。

References

1. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organisations (IPCS-INCHEM), Web page <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v33je03.htm>
2. S. Turnipseed, et al. (2002) Confirmation of Multiple Phenicol Residues in Honey by Electrospray LC/MS, Laboratory Information Bulletin (4281) U.S. Food and Drug Administration.
3. A. Pfenning, et al. (2002) Confirmation of Multiple Phenicol Residues in Shrimp by Electrospray LC/MS, Laboratory Information Bulletin (4284) Food and Drug Administration.
4. B. K. Neuhaus, et al. (2002) LC/MS/MS Analysis of Chloramphenicol in Shrimp, Laboratory Information Bulletin (4290) Food & Drug Administration
5. P. Mottier, V. Parisod, E. Gremaud, P. A. Guy, and R. H. Stadler. Determination of the antibiotic chloramphenicol in meat and seafood products by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2003, 994, (1-2), 75-84.
6. Commission, E., 2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (Text with EEA relevance) (notified under document number C(2002) (3044) 2002.

安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极质谱联用测定 饲料中苏丹红 (Sudan Red) 含量

1 范围

本方法介绍了饲料中 4 种苏丹红的液相色谱-三重串联四极质谱的测定。

2 试剂

2.1 所有试剂均为色谱纯

2.2 标准溶液

2.2.1 标准储备溶液

分别称取适量 (精确至 0.1 mg) 每种苏丹红 (I、II、III 和 IV) 标准品至 10 mL 容量瓶中, 根据标准品的溶解度选甲醇、乙腈等溶剂溶解并定容至刻度。

3 仪器

Agilent 1200 RRLC (Rapid resolution liquid chromatography, 快速高分离度液相色谱);

Agilent 6410 QQQ (三重串联四极杆质谱)。

4 测定步骤

4.1 测定

4.1.1 色谱条件

a) 色谱柱: Agilent SB-C18, 2.1 mm × 50 mm, 1.8 μm;

b) 柱温: 25°C;

c) 进样量: 2 μL;

d) 流动相及流速见表 1;

e) 后运行时间: 6 min;

4.2.2 质谱条件

a) 电离源模式: 电喷雾离子化 (ESI);

b) 电离源极性: 正模式;

c) 雾化气: 氮气;

d) 雾化气压力: 50 psi;

e) 离子喷雾电压: 4000 V;

f) 干燥气温度: 350°C;

g) 干燥气流速: 10L/min;

h) 分辨率: Q1 (unit) Q3 (unit);

4.2.3 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定, 如果样品中检出色谱峰的保留时间与基质标准中某种药品及相关化学品色谱峰的保留时间一致, 并且在扣除背景后所选择的两对离子及丰度比也一致, 则可判定样品中存在这种苏丹红残留。

4.2.4 定量测定

本方法中 LC/MS/MS 采用外标校准曲线法进行定量测定, 并且所测样品中苏丹红残留的响应值均在线性范围内。

表 1. 流动相及流速选择

步骤	总时间 /min	A: 水 (0.1% 甲酸) /(%)	B: 乙腈 (0.1% 甲酸) /(%)	流速 / (mL/min)
1	0	40	60	0.4
2	5	0	100	0.4
3	9	0	100	0.4
4	9.1	40	60	0.4

5 结果计算

LC-QQQ 测定采用标准曲线法定量，标准曲线法定量结果由 Mass Hunter 定量软件 Quantitative Analysis 计算生成。苏丹红线性浓度范围分别为 I: 0.1-100 ng/mL, $R^2 = 0.996$; II: 0.1-100 ng/mL,

$R^2=0.993$; III: 0.5-100 ng/mL, $R^2=0.993$ 和 IV: 0.5-100 ng/mL, $R^2=0.994$ 。所有线性权重皆为 $1/y^2$ 。

4 种苏丹红保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量见表 2。

表 2. 4 种苏丹红保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量

序号	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂电压 /V	碰撞气能量 /V	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	苏丹红 I	5.08	249/93	249/93;249/156	120	25;15	0.02
2	苏丹红 II	6.61	277/121	277/121;277/156	100	20;15	0.02
3	苏丹红 III	7.43	353/77	353/77;353/156	140	25;20	0.1
4	苏丹红 IV	8.57	381/91	381/91;381/224	100	30; 20	0.3

4 种苏丹红标准品 0.5 ng/mL 的总离子流图与 MRM 定量离子流图，见图 1:

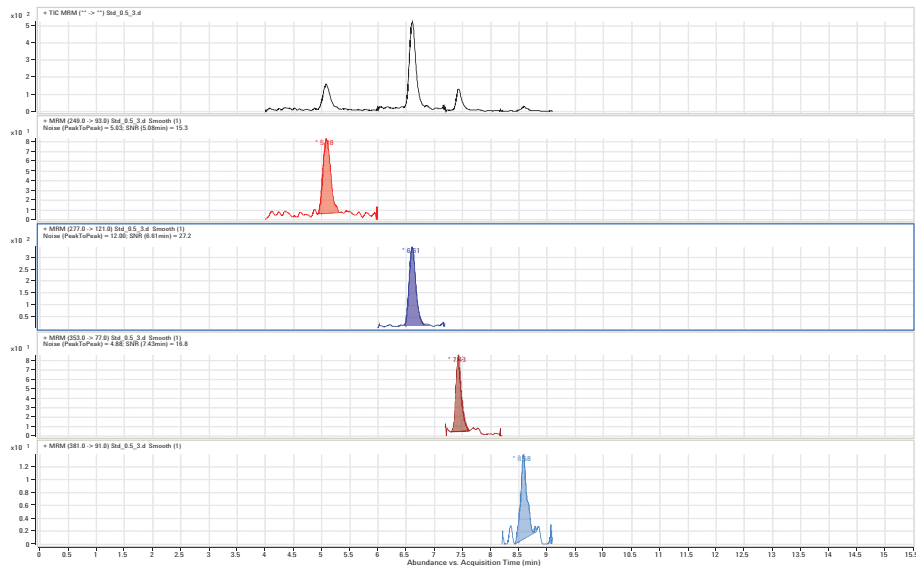


图 1. 4 种苏丹红标准品 0.5 ng/mL 的总离子流图与 MRM 定量离子流图

谷物基质中 4 种苏丹红的总离子流图与 MRM 定量离子流图，见图 2

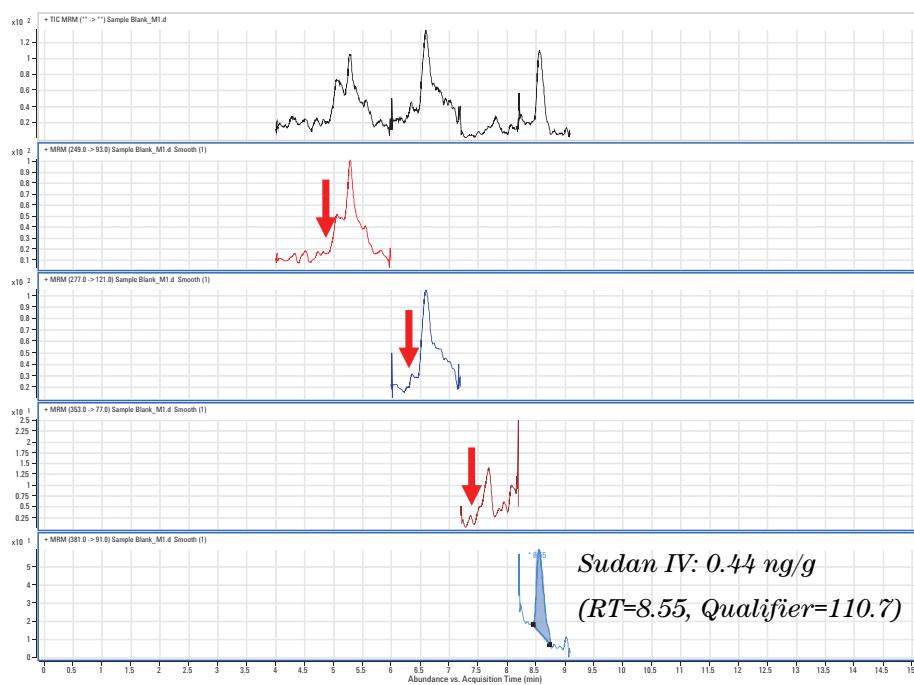


图 2. 谷物基质中 4 种苏丹红的总离子流图与 MRM 定量离子流图

安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极质谱仪测定 二甘醇 (Diethylene Glycol, DEG) 含量

1 范围

本方法介绍了二甘醇的液相色谱-三重串联四级杆质谱的测定。

2 试剂

2.1 所有试剂均为色谱纯。

2.2 标准溶液

2.2.1 标准储备溶液

分别称取适量（精确至 0.1 mg）二甘醇标准品至 10 mL 容量瓶中，根据标准品的溶解度选甲醇溶解并定容至刻度。

3 仪器

Agilent 1200 RRLC (Rapid resolution liquid chromatography, 快速高分离度液相色谱);

Agilent 6410 QQQ (三重串联四极杆质谱)。

4 测定步骤

4.1 测定

4.1.1 色谱条件

a) 色谱柱: Agilent SB-Aq-C18, 2.1 mm × 150 mm, 3.5 μm;

b) 柱温: 25℃;

c) 进样量: 50 μL;

d) 流动相及流速见表 1;

e) 后运行时间: 6 min;

4.2.2 质谱条件

a) 电离源模式: 电喷雾离子化 (ESI)

b) 电离源极性: 正模式;

c) 雾化气: 氮气;

d) 雾化气压力: 40 psi;

e) 离子喷雾电压: 4000 V;

f) 干燥气温度: 350℃;

g) 干燥气流速: 8L/min;

h) 分辨率: Q1 (unit) Q3 (unit)

4.2.3 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定，如果样品中检出色谱峰的保留时间与基质标准中某种药品及相关化学品色谱峰的保留时间一致，并且在扣除背景后所选择的两对离子及丰度比也一致，则可判定样品中存在二甘醇残留。

4.2.4 定量测定

本方法中 LC/MS/MS 采用外标校准曲线法进行定量测定。

表 1. 流动相及流速选择

步骤	总时间 /min	A: 水 (0.1% 甲酸 +5mM 乙酸铵) /(%)	B: 甲醇 (0.1% 甲酸) /(%)	流速 / (mL/min)
1	0	95	5	0.4
2	0.5	95	5	0.4
3	3.0	70	30	0.4
4	4.0	70	30	0.4
5	4.1	95	5	0.4

5 结果计算

LC-QQQ 测定采用标准曲线法定量,标准曲线法定量结果由 Mass Hunter 定量软件 Quantitative

Analysis 计算生成。二甘醇线性浓度范围 5.0-200 ng/mL, $R^2=0.996$ 。线性权重为 $1/y$ 。

二甘醇保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量见表 2。

表 2. 二甘醇保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量

序号	英文名称	保留时间/min	定量离子	定性离子	源内碎裂电压/V	碰撞气能量/V	检出限(μg/kg)
1	二甘醇	2.53	107/45	107/45107/89	70	8:3	0.7

二甘醇标准品的线性结果,见图 1

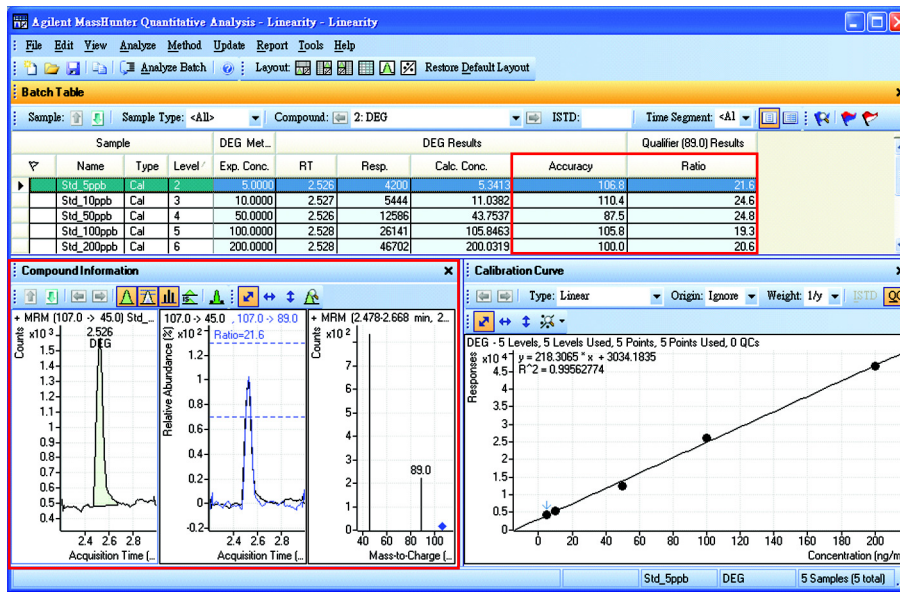


图 1. 二甘醇标准品的线性结果

二甘醇标准品 10.0 ng/mL 的总离子流图与 MRM 离子流图,见图 2

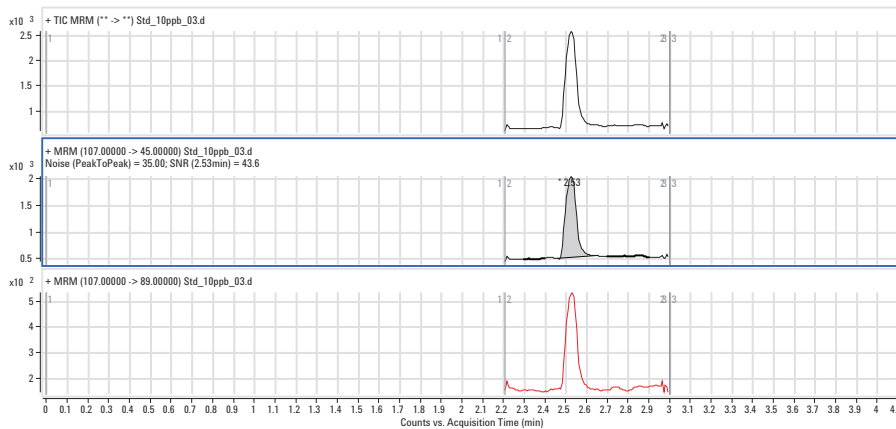


图 2. 二甘醇标准品 10.0ng/mL 的总离子流图与 MRM 定量离子流图

安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极质谱仪测定 邻苯二甲酸酯(Phthalate, DIDP 和 DINP) 含量

1 范围

本方法介绍了 DIDP 和 DINP 的液相色谱-三重串联四极杆质谱的测定。

2 试剂

2.1 所有试剂均为色谱纯。

2.2 标准溶液

2.2.1 标准储备溶液

分别称取适量(精确至 0.1 mg) DIDP 和 DINP 标准品于 10 mL 容量瓶中, 根据标准品的溶解度选甲醇溶解并定容至刻度。

3 仪器

Agilent 1200 RRLC (Rapid resolution liquid chromatography, 快速高分离度液相色谱);

Agilent 6410 QQQ (三重串联四极杆质谱)。

4 测定步骤

4.1 测定

4.1.1 色谱条件

a) 色谱柱: Agilent SB -C18, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm;

b) 柱温: 25℃;

c) 进样量: 20 μL;

d) 流动相及流速见表 1;

e) 后运行时间: 3.0 min;

4.2.2 质谱条件

a) 电离源模式: 电喷雾离子化;

b) 电离源极性: 正模式;

c) 雾化气: 氮气;

d) 雾化气压力: 40 psi;

e) 离子喷雾电压: 4000 V;

f) 干燥气温度: 350℃;

g) 干燥气流速: 10L/min;

h) 分辨率: Q1 (unit) Q3 (unit)

4.2.3 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定, 如果样品中检出色谱峰的保留时间与基质标准中某种药品及相关化学品色谱峰的保留时间一致, 并且在扣除背景后所选择的两对离子及丰度比也一致, 则可判定样品中存在 DIDP 和 DINP 残留。

4.2.4 定量测定

本方法中 LC-MS/MS 采用外标校准曲线法进行定量测定。

表 1. 流动相及流速选择

步骤	总时间 /min	A: 水 (0.5% 甲酸 +10mM 乙酸铵) /(%)	B: 乙腈 (0.5% 甲酸) /(%)	流速 / (mL/min)
1	0	70	30	0.5
2	5.0	50	50	0.5
3	5.1	15	85	0.5
4	7.0	15	85	0.5
5	7.1	70	30	0.5

5 结果计算

LC-QQQ 测定采用标准曲线法定量,标准曲线法定量结果由 Mass Hunter 定量软件 Quantitative

Analysis 计算生成。DIDP 和 DINP 线性浓度范围 1.0-10 ng/mL, $R^2=0.999$ 。线性权重为 1/y。

DIDP 和 DINP 保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量见表 2。

表 2. DIDP 和 DINP 保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量

序号	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂电压 /V	碰撞气能量 /V	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	DINP	5.34	419/149	419/149; 419/71	120	15;20	0.17
2	DIDP	5.64	447/85	447/85; 447/149	100	35;20	0.07

DIDP 和 DINP 标准品 1.0 ng/mL 的总离子流图与 MRM 离子流图, 见图 1

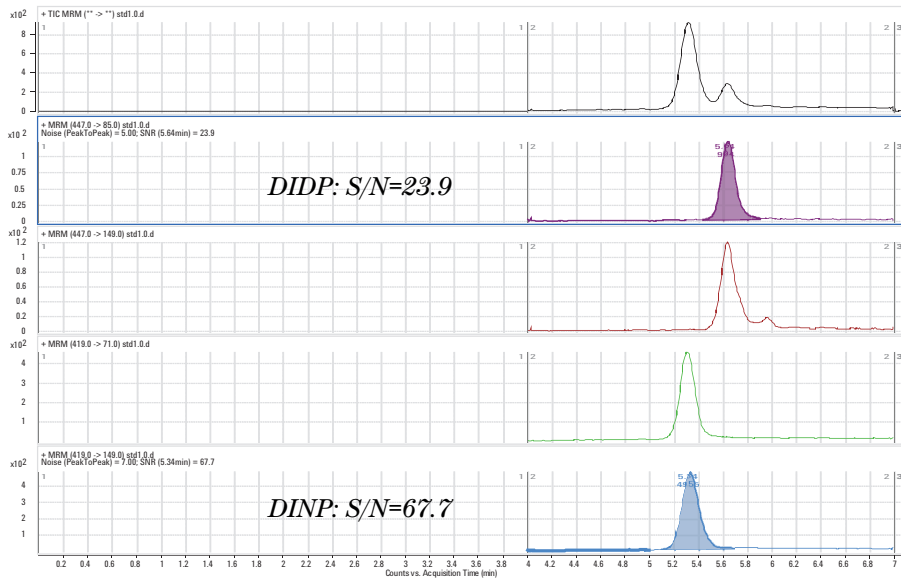


图 1. DIDP 和 DINP 标准品 1.0 ng/mL 的总离子流图与 MRM 定量离子流图

安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四极杆质谱仪测定 湖水中的微囊藻素(Microcystin, RR、YR 和 LR)

1 范围

本方法介绍了湖水中微囊藻素 (RR、YR 和 LR) 的液相色谱 - 三重串联四极杆质谱的测定。

2 试剂

2.1 所有试剂均为色谱纯。

2.2 标准溶液

2.2.1 标准储备溶液

分别称取适量 (精确至 0.1 mg) DIDP 和 DINP 标准品至 10 mL 容量瓶中, 根据标准品的溶解度选甲醇溶解并定容至刻度。

3 仪器

Agilent 1200 RRLLC (Rapid resolution liquid chromatography, 快速高分离度液相色谱);

Agilent 6410 QQQ (三重串联四极杆质谱)。

4 测定步骤

4.1 测定

4.1.1 色谱条件

a) 色谱柱: Agilent SB -C18, 2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm;

b) 柱温: 80℃;

c) 进样量: 100 μL;

d) 流动相及流速见表 1:

e) 后运行时间: 3.0 min;

4.2.2 质谱条件

a) 电离源模式: 电喷雾离子化(ESI)

b) 电离源极性: 正模式;

c) 雾化气: 氮气;

d) 雾化气压力: 45 psi;

e) 离子喷雾电压: 4000 V;

f) 干燥气温度: 350℃;

g) 干燥气流速: 10L/min;

h) 分辨率: Q1 (unit) Q3 (unit)

4.2.3 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定, 如果样品中检出色谱峰的保留时间与基质标准中某种药品及相关化学品色谱峰的保留时间一致, 并且在扣除背景后所选择的两对离子及丰度比也一致, 则可判定样品中存在 RR、YR 和 LR 残留。

4.2.4 定量测定

本方法中 LC/MS/MS 采用外标校准曲线法进行定量测定, 并且所测样品中微囊藻素残留的响应值均在线性范围内。

表 1. 流动相及流速选择

步骤	总时间 /min	A: 水 (0.5% 甲酸 +10mM 乙酸铵) /(%)	B: 乙腈 (0.5% 甲酸) /(%)	流速 / (mL/min)
1	0	70	30	0.5
2	5.0	50	50	0.5
3	5.1	15	85	0.5
4	7.0	15	85	0.5
5	7.1	70	30	0.5

5 结果计算

LC-QQQ 测定采用标准曲线法定量,标准曲线法定量结果由 Mass Hunter 定量软件 Quantitative Analysis 计算生成。RR、YR 和 LR 线性浓度范围分

别为 RR: 0.1-10 ng/mL, $R^2=0.99$ 、YR: 0.06-30 ng/mL, $R^2=0.99$ 和 LR: 0.1-50 ng/mL, $R^2=0.99$ 。

RR、YR 和 LR 保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量见表 2。

表 2. RR、YR 和 LR 保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量

序号	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂电压 /V	碰撞气能量 /V	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	RR	1.54	520/135	520/135; 520/103	80	35;55	0.033
2	YR	2.77	523.5/135	523.5/135;523.5/507	220	15;10	0.033
3	LR	3.62	498/135	498/135 498/861	100	15;15	0.033

RR、YR 和 LR 标准品的线性曲线, 见图 1

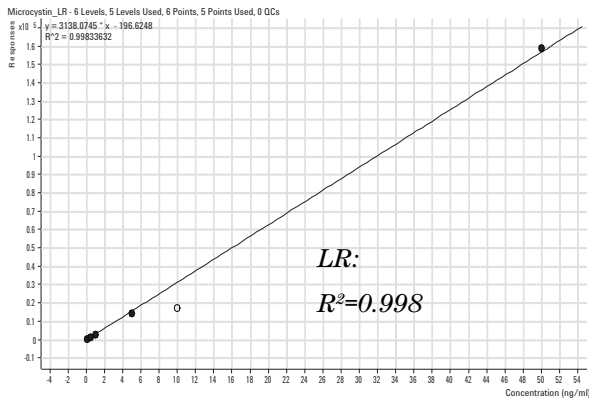
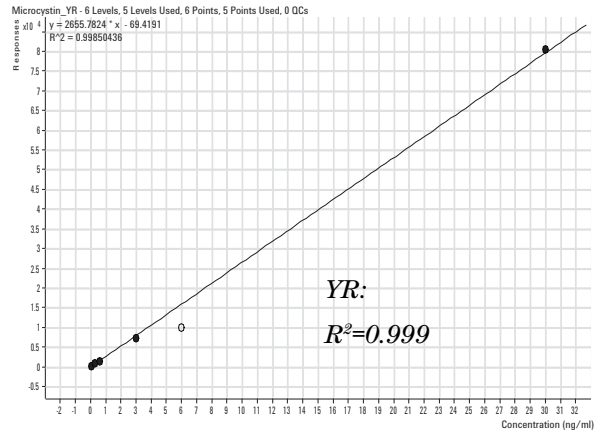
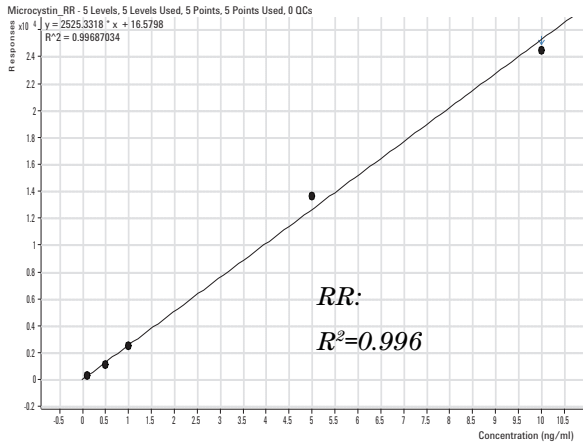
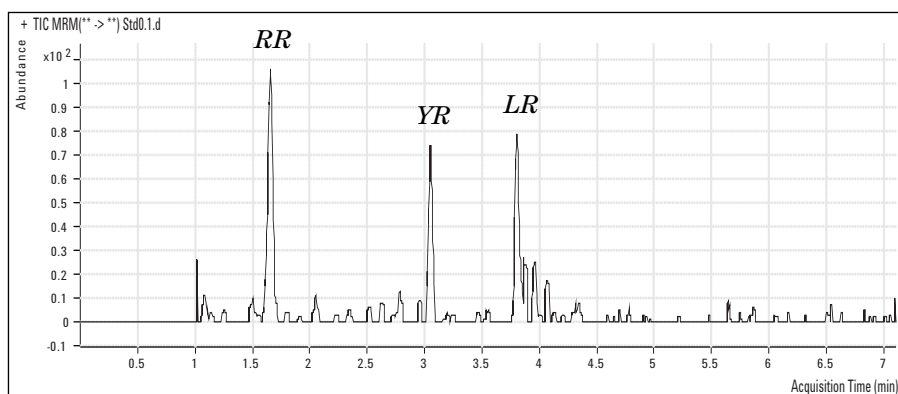


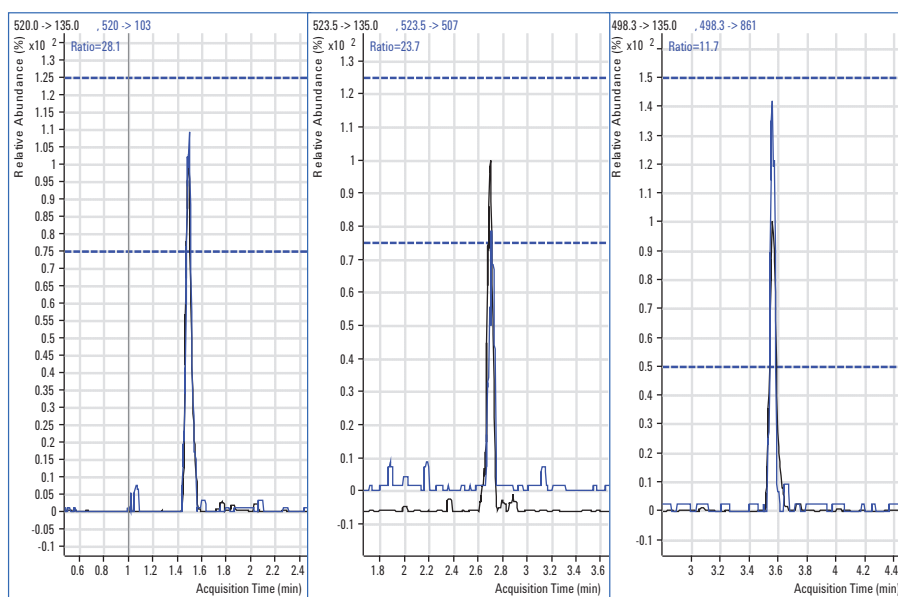
图 1. RR、YR 和 LR 标准品的线性曲线

RR、YR 和 LR 标准品 1.0 ng/mL 的总离子流图。



RR、YR 和 LR 标准品的总离子流图

RR、YR 和 LR 标准品的 Qualifier Ion ratio, 见图 2



RR: 0.1ng/mL

YR: 0.1ng/mL

LR: 0.1ng/mL

图 2. RR、YR 和 LR 标准品的 Qualifier Ion ratio

湖水基质中 3 种微囊藻素的总离子流图与 MRM 定量离子流图，见图 3

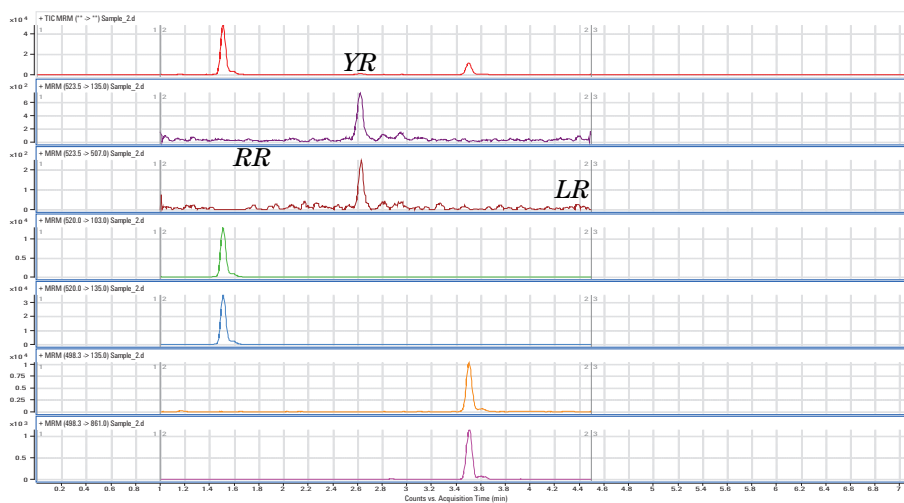


图 3. 湖水基质中 3 种微囊藻素的总离子流图与 MRM 定量离子流图

湖水基质中 RR、YR 和 LR 的 Qualifier Ion ratio，见图 4

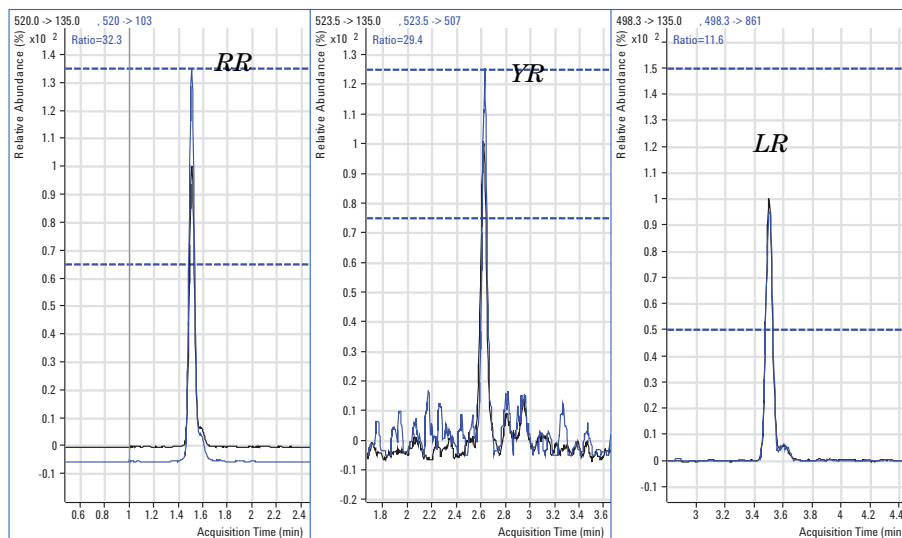


图 4. RR、YR 和 LR 在湖水基质中的 Qualifier Ion ratio

安捷伦 1200 液相色谱 / 6410 三重串联四级杆质谱仪测定 三聚氰胺 (Melamine) 和氰尿酸 (Cyanuric Acid) 含量

1 范围

本方法介绍了三聚氰胺和氰尿酸的液相色谱-三重串联四级杆质谱的测定。

2 试剂

2.1 所有试剂均为色谱纯。

2.2 标准溶液

2.2.1 标准储备溶液

分别称取适量 (精确至 0.1 mg) 三聚氰胺和氰尿酸标准品至 10 mL 容量瓶中, 根据标准品的溶解度选甲醇溶解并定溶至刻度。

3 仪器

Agilent 1200 RRLC (Rapid resolution liquid chromatography, 快速高分离度液相色谱);

Agilent 6410 QQQ (三重串联四级杆质谱)。

4 测定步骤

4.1 测定

4.1.1 色谱条件

a) 色谱柱: Agilent ZX -NH₂, 4.6 mm × 150 mm, 5.0 μm;

b) 柱温: 25°C;

c) 进样量: 50 μL;

d) 流动相及流速见表 1:

4.2.2 质谱条件

a) 电离源模式: 电喷雾离子化 (ESI)

b) 电离源极性: 正模式;

c) 雾化气: 氮气;

d) 雾化气压力: 50 psi;

e) 离子喷雾电压: 3500 V;

f) 干燥气温度: 350°C;

g) 干燥气流速: 10L/min;

h) Segament: Segament 1/ 0-7min positive for Melamine

Segament 2/ 7-10min negative for Cyanuric

acid

i) 分辨率: Q1 (unit) Q3 (unit)

4.2.3 定性测定

在相同实验条件下进行样品测定, 如果样品中检出色谱峰的保留时间与基质标准中某种药品及相关化学品色谱峰的保留时间一致, 并且在扣除背景后所选择的两对离子及丰度比也一致, 则可判定样品中存在三聚氰胺和氰尿酸残留。

4.2.4 定量测定

本方法中 LC/MS/MS 采用外标校准曲线法进行定量测定, 并且所测样品中三聚氰胺和氰尿酸残留的响应值均在线性范围内。

表 1. 流动相及流速选择

步骤	总时间 /min	A: 水 (10mM 乙酸铵) / (%)	B: 乙腈 (10mM 乙酸铵) / (%)	流速 / (mL/min)
1	0	40	60	0.4
2	10.0	40	60	0.4

5 结果计算

LC/MS/MS 测定采用标准曲线法定量，标准曲线法定量结果由 Mass Hunter 定量软件 Quantitative Analysis 计算生成。三聚氰胺和氰尿酸线性浓

度范围分别为 MA: 1.0-100 ng/mL, $R^2=0.99$ 和 CA: 0.5-100 ng/mL, $R^2=0.99$ 。线性权重为 $1/y$ 。

三聚氰胺和氰尿酸保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量见表 2。

表 2. 三聚氰胺和氰尿酸保留时间、监测离子对、源内碎裂电压以及碰撞气能量

序号	英文名称	保留时间 /min	定量离子	定性离子	源内碎裂电压 /V	碰撞气能量 /V	检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	三聚氰胺	5.90	127/85	127/85; 127/68	100	20;35	0.5
2	氰尿酸	7.96	128/42	128/42;128/85	80	30;5	0.13

三聚氰胺和氰尿酸标准品的线性结果，见图 1

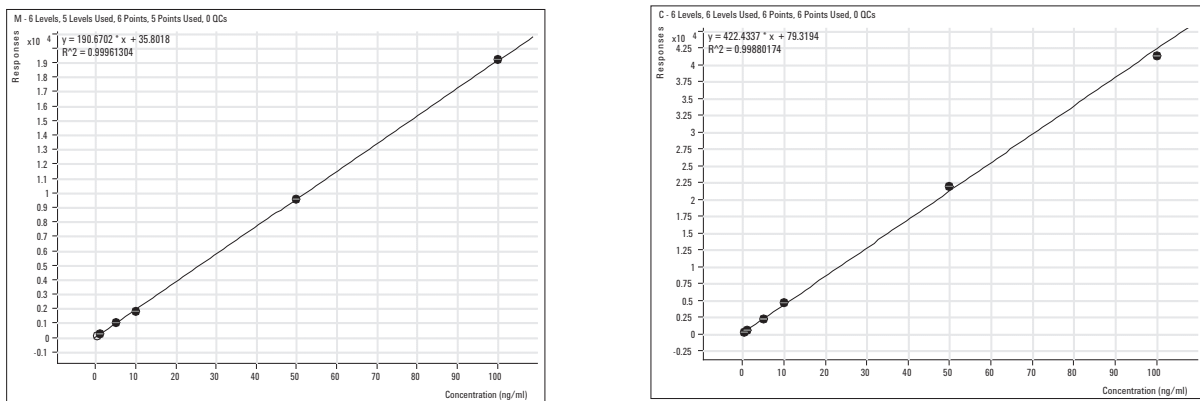


图 1. 三聚氰胺和氰尿酸校正曲线

三聚氰胺和氰尿酸标准品 1.0 ng/mL 的总离子流图与 MRM 离子流图，见图 2

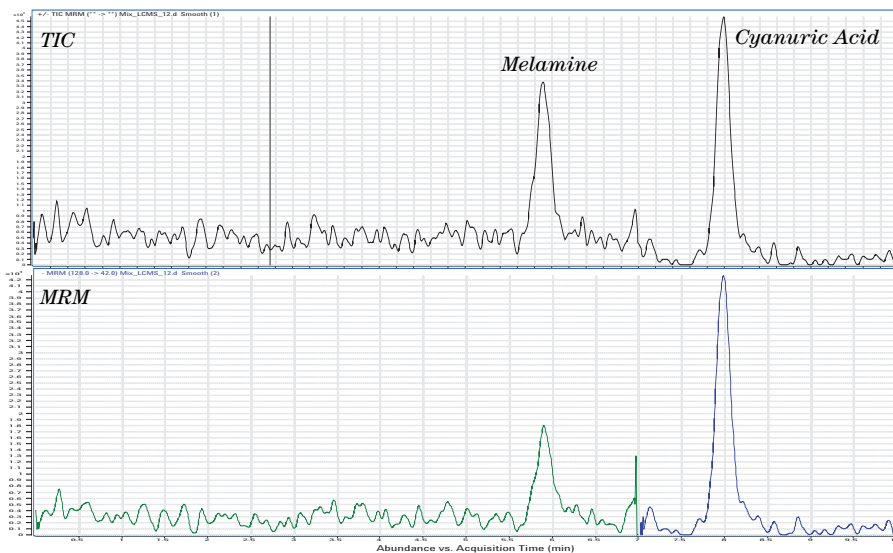


图 2. 三聚氰胺和氰尿酸标准品的总离子流图与 MRM 定量离子流图

液相色谱 / 串联质谱法 (LC/MS/MS) 分析宠物食品中三聚氰胺

三聚氰胺 (Melamine) 为白色或无色结晶, 通常用于塑料制品中合成树脂的生产中, 高温和酸性条件下能引起三聚氰胺转移到食品中。三嗪类农药环丙氨嗪 (Cyromazine) 在极端的 pH 条件下或者光降解的条件下也能生成三聚氰胺。

近来, 不法厂商将三聚氰胺违法添加到宠物食品中引起宠物死亡, 引起广泛的关注。因此, 如何快速准确的分析食品中的三聚氰胺成为食品企业, 食品监管机构和广大民众密切关注的问题。

本文建立了液相色谱串联质谱 (LC/MS/MS) 用于宠物食品中三聚氰胺检测的方法, 并将其与美国食品药品监督管理局 (US FDA) 公布的气相色谱质谱 (GC/MS) 和液相色谱 (LC) 方法进行了对比, 结果发现 LC/MS/MS 的方法, 前处理过程简单, 是一种高灵敏度、高选择性的分析方法。

1 实验部分

1.1 试剂

所有试剂均为色谱纯。三聚氰胺标准品购买自美国 Sigma-Aldrich 公司 (纯度 $\geq 99\%$), TDFHA (tridecafluoroheptanoic acid, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 三聚氰胺纯品和实际样品由江苏出入境检验检疫局提供。

1.2 仪器与操作条件

分析系统由美国 Agilent 公司的 1200 SL 型快速高分离液相色谱和 6410 三重四极杆串联质谱组成; 安捷伦 MassHunter 工作站 B.01.00。

1.2.1 色谱条件

见结果与讨论部分 2.2 和 2.3。

1.2.2 质谱条件

离子源为电喷雾电离 (ESI) 源, 采用正离子检测模式, 干燥气温度为 350°C , 干燥气流速为 10 L/min , 雾化气压力为 45 psi , 毛细管电压为 4000 V , 源内裂解电压 120 V , 采用多反应离子监测模式 (MRM), 定量离子对为 $127/85$, 碰撞池电压为 20 V , 定性离子对为 $127/68$, 碰撞池电压为 35 V 。

1.2 样品的制备

称取 1 g 样品, 用去离子水定容到 100 mL , 超声提取 30 mins , 用 $0.20\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 将滤液用去离子水稀释到合适的浓度。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

串联四极杆串联质谱能够进行多反应离子监测, 最大程度上减小基质的干扰, 为目标化合物的分析提供高选择性和高灵敏度。

在本项目中, 我们首先研究了三聚氰胺的一级质谱, 选择其 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子 127 为母离子, 优化的源内裂解电压为 120 V , 然后在碰撞池施加 20 V 的电压, 进行产物离子扫描, 其产物离子质谱图见图1。经过选择的 MRM 离子对为 $127/85$ 和 $127/68$, 在分别对其碰撞电压进行优化, 其中离子对 $127/85$ 的碰撞池电压为 20 V , 离子对 $127/68$ 的碰撞池电压为 35 V 。

2.2

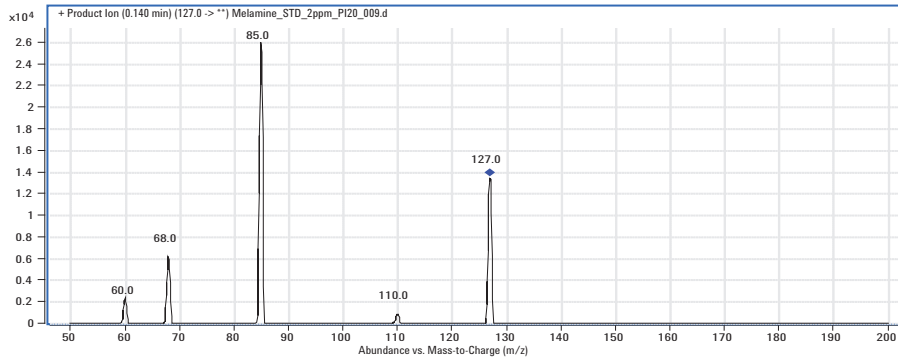


图 1. 色谱条件的优化图 1 M/z 127 离子的产物离子扫描质谱图 (碰撞电压: 20 V)

三聚氰胺为小分子极性化合物, 在反相 C18 色谱柱上几乎没有保留, 单纯使用反相色谱的方法时, 三聚氰胺会和基质共流出, 无法进行分析, 我们利用三重四极杆质谱的特点, 直接进行三聚氰胺标准品和实际样品的分析, 得到很好的结果。色谱条件为: Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 RRHT 柱 2.1 mm × 50 mm, 1.8 μm, 柱温 40℃, 流动相为 10% 甲醇和 90% 水 (含有 20 mM 的乙酸胺, pH 值为 5.1), 流速为 0.2 mL/min。分析时间为 3 min。进样体积为 5 μL。图 2 为 50 pg/mL 三聚氰胺标准样品的 MRM 图。图 3 为三聚氰胺纯品和实际样品的 MRM 图。

2.3 反相离子对色谱

本实验还研究了反相离子对色谱-液相色谱串联质谱的方法, 通过添加全氟代羧酸 TDFHA, 使得三聚氰胺在反相 C18 色谱柱上得到很好的保留, 其保留时间为 9.0 min。其色谱条件为: Agilent Zorbax Eclipse XDB C18 RRHT 柱 2.1 mm × 50 mm, 1.8 μm, 柱温 40℃, 流动相为水 (A) 和甲醇 (B), 均含有 0.5 mM 的 TDFHA, 洗脱梯度为 0 min, 5%B; 3 min, 5%B; 6 min, 50%B; 7 min, 50%B; 8 min, 95%B; 12 min, 5%B, 流速为 0.3 mL/min。分析时间为 12 min。进样体积为 5 μL。

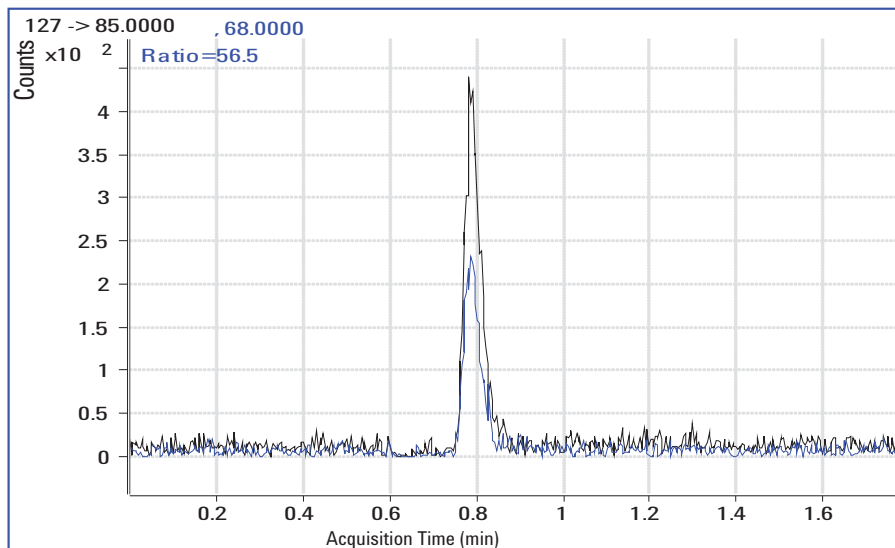


图 2. 50 pg/mL 三聚氰胺标准样品的 MRM 图

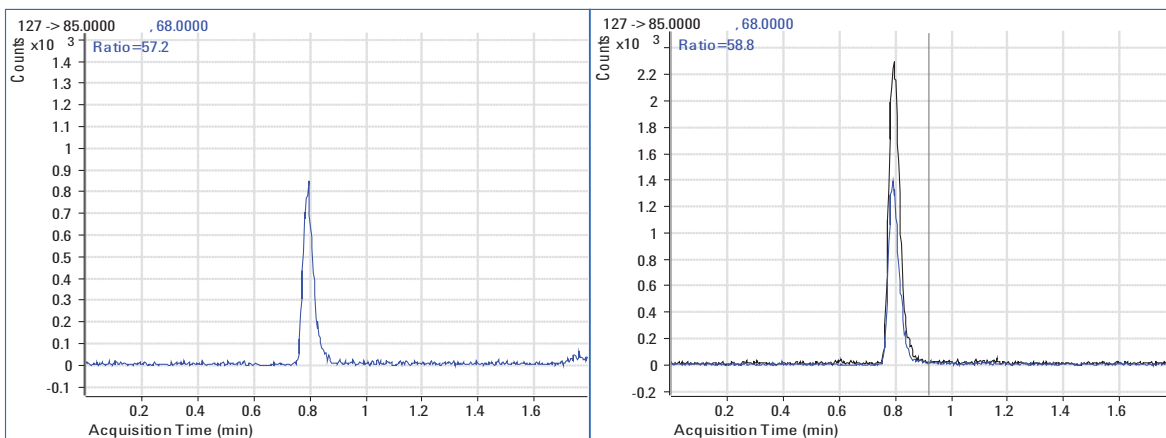


图 3. 三聚氰胺纯品 (A) 和实际样品 (B) 的 MRM 图

对于标准样品没有发现明显的离子抑制效应。对于实际样品,为了减少样品基体的干扰,在稀释后的溶液中添加 TDFHA,添加比率为 50 μ L 250 mM TDFHA 到 1 ml 样品中。

3 结论

本文建立了两种液相色谱串联质谱分析宠物食品中三聚氰胺的方法,由于三重四极杆的特性,在基本没有保留情况下,没有发现基质对于三聚氰胺的干扰,其灵敏度到达了 50 μ g/mL。当使用 TDFHA 作为反相离子对试剂时,三聚氰胺的保留时间为 9.0 min。

使用本方法,不需要进行衍生化,简化了样品处理的步骤,与气相色谱质谱联用和液相色谱相比,本方法具有高灵敏度和高选择性的特点,适合于宠物食品中三聚氰胺的快速筛查和定量分析。

参考文献:

- [1] J.V. Sancho*, M. Ibañez, S. Grimalt, O'.J. Pozo, F. Hernandez. *Analytica Chimica Acta* 530 (2005) 237-243

在食品分析中无论您寻求什么解决方案，安捷伦均可帮助您找到

残留

水果和蔬菜中的农药
肉和鱼中的兽药
植物和肉类食品中的激素
动物饲料中的残留

污染物

真菌毒素
重金属
食品过敏原
丙烯酰胺
多环芳烃(PAHs)
全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)
多氯联苯(PCB)

添加剂和天然产物

香料
色素
维生素和矿物质
糖
脂肪和反式脂肪
保健食品

其它测试

真实性，来源和参杂
营养标签准确性
功能食品的生物活性
食品和饲料QA/QC

您可以从下面的网站下载这些和其它食品安全应用方面的信息：

www.agilent.com/chem/FoodSafety

食品安全相关法规资料及网址

欧盟将强化黄曲霉毒素监控 (<http://www.food.gov.uk/>)

2006年9月14日,英国食品标准局报道,欧盟将加强黄曲霉毒素(Aflatoxin)监控,新决议2006/504/Ec从10月1日起执行。近年来,欧盟采取了一系列严格措施控制进口食品中的黄曲霉毒素。主要针对来自中国和埃及的花生及其制品,伊朗的开心果(pistachio)及其制品,土耳其的干无花果、榛果和开心果及其制品,巴西的去壳巴西坚果等。

美国制定杀虫剂茵多杀限量最终法规 (<http://www.epa.gov>)

2006年8月28日美环保署(EPA)宣布制定杀虫剂茵多杀限量最终法规。本法规对鱼内/表茵多杀(Endothall)及其甲基酯(monomethylester)的混合残留制定了0.1ppm的限量。修订了茵多杀(Endothall)的残留,以茵多杀(Endothall)及其甲基酯计。本法规已于2006年8月16日生效。

日本肯定列表制度(参见 <http://www.cac.org.cn>)

日本政府根据修订后的《食品卫生法》,计划于2006年5月29日起正式施行《食品残留农业化学品肯定列表制度》,对食品、农产品中所有农业化学品残留物都作了明确规定。“肯定列表”制度规定的农业化学品涉及我国对日出口的绝大部分食品、农产品,共799种,其中,512种农药、182种兽药、34种兼做农药和兽药、16种兼做兽药和饲料添加剂、1种兼做农药和饲料添加剂、64种饲料添加剂。其中15种农药、兽药禁止使用;797种农药、兽药及饲料添加剂设定了53862个限量标准(包括“现行标准”和“暂定标准”);对没有设定限量标准的,执行“一律标准”,即含量不得超过0.01ppm。其中不得检出物质为15种。只有68种天然和化学合成物质(主要是营养剂)做为豁免物质不设限量。从2006年5月29日起,只有符合“肯定列表制度”要求的食品、农产品才能进入日本市场,对我国对日出口食品、农产品是一个新的壁垒,对我国的分析检测技术也是一个新的考验。我国目前仅制订了137种农药的477项残留限量标准,98种兽药658项残留限量标准,还有391种农药、155种兽药没有残留检测方法标准,与日本“肯定列表”的差距极大。

相关网站

国家食品食品安全信息中心 <http://www.fsi.gov.cn>

食品安全网 <http://www.foodsafe.net>

中国食品药品监督管理局 <http://www.sfda.gov.cn>

中国食品安全资源网 <http://www.fsr.org.cn/index.asp>

中国食品工业信息网 <http://www.sinofood.com.cn/>

英国食品标准局 <http://www.food.gov.uk>

美国食品与药品监督管理局 <http://www.fda.gov>

日本厚生劳动省 <http://mhlw.go.jp>

欧盟食品安全局 <http://www.efsa.europa.eu>

欧盟在线 <http://euripa.eu>

欧盟法律 <http://eu-lx.europa.eu/en/index.htm>

欧盟食品和饲料安全 http://ec.europa.eu/food/index_en.htm

农药分析质量判据 http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf

中国有关食品安全的部分国家标准

GBT 19649-2005

粮谷中 405 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法 (2006-10-14 实施) ;

GBT 19648-2005

水果和蔬菜中 446 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法 (2006-10-14 实施) ;

GBT 19650-2005

动物组织中 437 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法 (2006-10-14 实施) ;

GB/T 18932.23-2003

蜂蜜中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法 (2005-10-10 实施) ;

GB/T 18932.17-2003

蜂蜜中 16 种磺胺残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法 (2005-10-10 实施) ;

GB/T 19426-2003

蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法 (2005-10-7 实施) ;

GB/T 19427-2003

蜂胶中芦丁、杨梅酮、槲皮素、茨菲醇、芹菜素、松属素、苛因、高良姜素含量的测定方法 液相色谱-串联质谱检测法和液相色谱-紫外检测法 (2005-9-27 实施) ;

GB/T 18932.24-2005

蜂蜜中中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法 (2005-11-30 实施) ;

GB/T 18932.25-2005

蜂蜜中青霉素 G、青霉素 V、乙氧萘青霉素、苯唑青霉素、邻氯青霉素、双氧青霉素残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法 (2005-11-30 实施)。



更多信息

有关产品和服务的更多信息，请登录我们的网站：
www.agilent.com/chem/cn

在线购买：
www.agilent.com/chem/store

查找您所在国家的安捷伦用户中心：
www.agilent.com/chem/contactus

中国
800-820-3278
400-820-3278 (手机用户)

亚太区
adinquiry_aplsca@agilent.com

仅用于研究。本文中涉及的信息、描述和规格，如有变更，恕不另行通知。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

© 安捷伦科技公司
2008年3月20日中国印刷