

# Q Exactive 四极杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱 快速筛查和确证 6 种蔬果基质中 555 种农残

程明川 江峥

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

## 关键词

Orbitrap 高分辨质谱技术, Q Exactive, TraceFinder, 大规模农残快速筛查

## 引言

农药残留已成为现阶段社会高度关注的热点问题, 我国国家标准《GB 2763-2012 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》在实施不到 2 年后即将被最新的 2014 版所替代。新版 GB 2763 比以往更加严格, 规定了 387 种农药在 284 种(类)食品中 3650 项限量指标, 较 2012 版有大幅增加。新发布的标准中, 国际食品法典委员会已制定限量标准的有 1999 项, 其中共有 1811 项国家标准等同于或严于国际食品法典标准, 占 90.6%。越来越严格的标准和规范, 需要更准确、灵敏、快速的方法来完成农药的筛查。目前, 三重四极杆液质联用系统广泛应用于食品中有毒有害残留或非法添加物分析, 但三重四极杆质谱需要标准品来优化仪器参数, 且能同时分析的化合物数目有限, 对于大规模筛查或完全未知残留物鉴定, 具有一定的局限性。同时, 它属于单位分辨质谱, 依靠特征离子的相对丰度来定性, 在复杂基质样品分析中存在一定的假阳性风险。

基于 Orbitrap 静电场轨道阱技术独特的高分辨率和高质量精度测定原理以及优良的稳定性和操作性, Q Exactive 四极杆 - 静电场轨道阱高分辨质谱具有高达 140,000FWHM 的分辨率、单次外标法校正质量轴后持续 1 周以上小于 3ppm 的质量精度, 保证了分析结果的可靠性; 媲美高端三重四极杆的灵敏度和宽线性范围可轻松分析复杂基质中的痕量化合物; 匹配 UHPLC 的扫描速度满足高通量的



分析需求。Q Exactive 可以准确而可靠地应用于食品安全相关的非目标化合物快速筛查确证以及高灵敏度高通量的多残留分析。本文采用 Q Exactive 在 20 分钟内完成了对西红柿、辣椒、空心菜、卷心菜、黄瓜以及四季豆等 6 种基质样品中 555 种农残的亚 ppb 级别的快速筛查。实验使用 full scan+ddms/ms (全扫描 + 自动触发二级质谱) 采集数据, 利用高分辨的二级全扫描数据进行确认, 确保了实验结果的准确性。

## 实验条件

### 仪器装置

HRAM LC-MS/MS 分析采用 Thermo Scientific Ultimate 3000 RSLC 和 Q Exactive Orbitrap 台式高分辨质谱仪。

Thermo Scientific Xcalibur 和 Thermo Scientific TraceFinder 软件分别用于数据采集和处理。

### 液相色谱参数

色谱柱: Thermo Scientific Accucore aQ (150 × 2.1mm, 2.6μm)  
流动相组成和梯度洗脱条件见表 1 和表 2。

表 1. 流动相组成

流动相	描述
水相 (W)	5mM 甲酸铵以及 0.1% 甲酸水溶液
有机相 (M)	5mM 甲酸铵以及 0.1% 甲酸甲醇溶液

表 2. 梯度洗脱表

Time (min)	%A	%B
-5	100	0
0	100	0
4	80	20
5.5	60	40
10.5	0	100
12.9	0	100
15	100	0

A: 98: 2 (W:M) B: 2: 98 (W:M)  
流速: 0.4 mL/min; 柱温 25°C; 进样量 5 $\mu$ L

## 质谱参数

表 3. 质谱扫描参数设置

质谱扫描参数	设定值
扫描模式	Full MS-ddMS <sup>2</sup>
Full MS scan range	100-900 m/z
Resolution	Full MS:70,000FWHM MS/MS:17,500FWHM
Isolation width	2.0 m/z
NCE(Stepped NCE)	40 (50%)

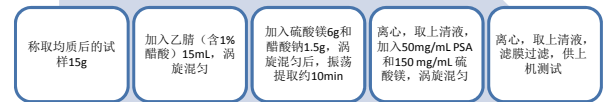
## 筛查参数

表 4. TraceFinder 筛查参数设置

General Settings	
Mass Tolerance	5 ppm
Target Screening Settings	
Peaks	Threshold Override:10,000 S/N Ratio Threshold:50.0
Retention Time (Identify)	Window Override(sec):60
Fragment Ions (Confirm)	Min.# of Fragments:1
Isotopic Pattern(Confirm)	Fit threshold(%):70

## 样品制备

参照 QuEChERS AOAC 2007.01 中所描述方法



## 实验与讨论

本实验在 20 分钟液相梯度内分析了 555 种农药, 使用 full scan+ddms/ms 采集数据, 可同时获得目标化合物的一级质谱 XIC 图及其二级全扫描质谱图, 如图 1 所示。Q Exactive 可以实现高灵敏度和高分辨率的统一, 即提高分辨率不会显著影响方法灵敏度, 多数化合物具有很好的响应, 可以实现亚 ppb 级浓度水平的检测。同时在 70,000FWHM 的高分辨率下, 方法具有很好的选择性, 目标化合物不受共流出成分和基质的影响 (图 2)。即使在一次扫描中包含 2 个扫描事件, Q Exactive 依然可以满足 UHPLC 的分析要求, 如图 3 所示, 在出峰密集的区域, 也可以保证每个色谱峰 (约 0.1min) 都有足够的扫描点数 (> 15) 来满足准确定量和定性需求, 并且每个扫描点的质量精度都小于 3ppm。

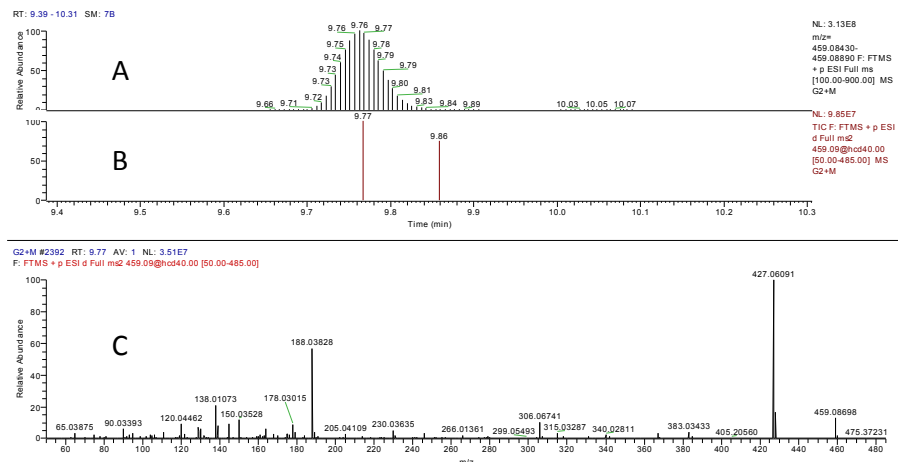


图 1. 辣椒基质中氟啶菌酯 Fluoxastrobin (m/z 459.0866) 典型图谱。  
(A. 提取离子色谱图, B.ddMS<sup>2</sup> 采集点, C. 二级全扫描质谱图)

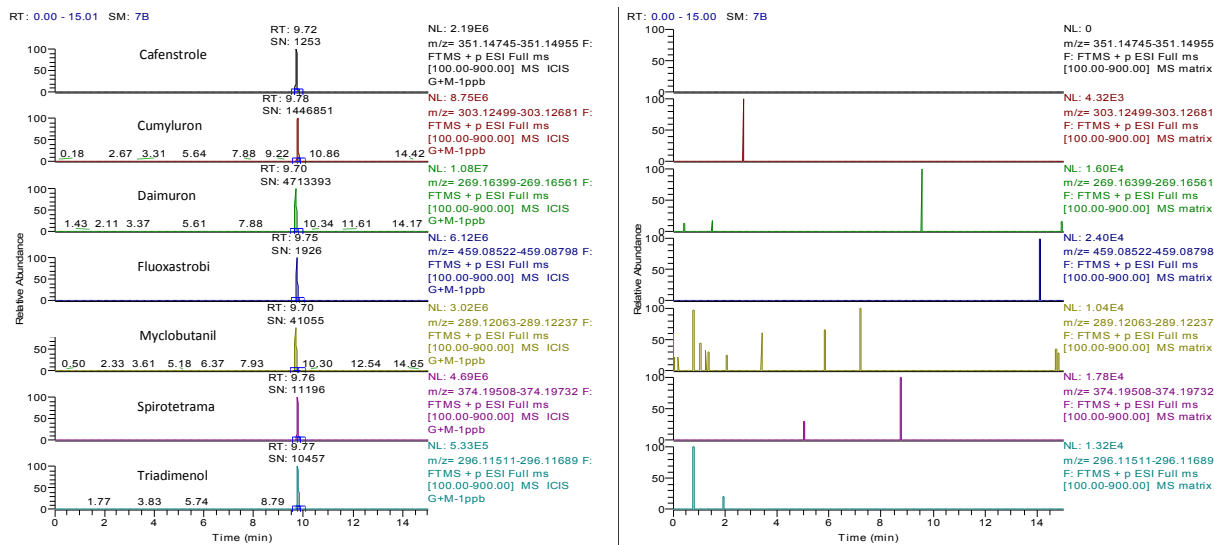


图 2. 部分化合物 1ppb 基质加标色谱图以及空白基质色谱图

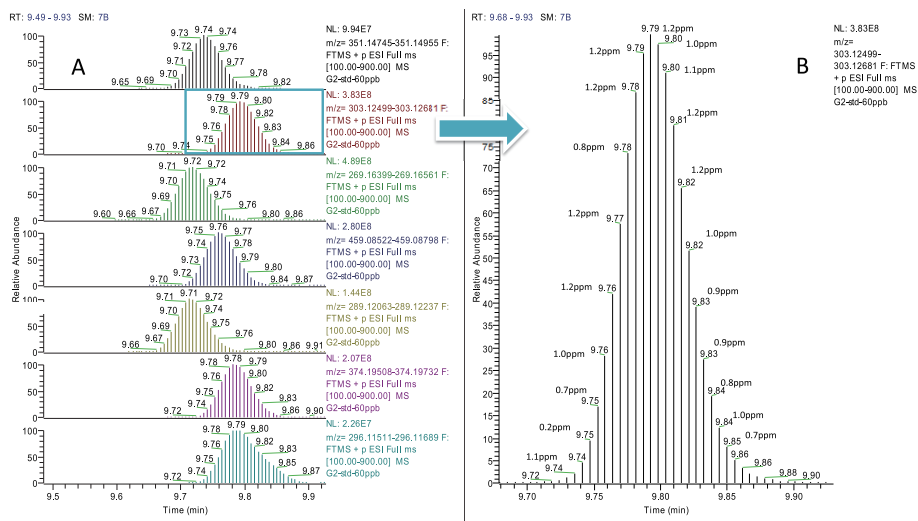


图 3: A: 扫描速度满足 UHPLC 分析的需求 (0.1min 色谱峰大于 15 个扫描点); B: 每个扫描点质量精度图

实验采集的数据使用 Thermo 高分辨质谱筛查软件 TraceFinder 进行智能且快速的自动化数据分析。TraceFinder 是一款多功能流程化软件，既可采集数据，也可处理分析数据。可用于多组分同时筛查、确证和定量分析。对化合物的定性确认，除了精确质量数外，TraceFinder 还提供保留时间、同位素分布、主要二级碎片确认和二级质谱图相似度比对等多种方法，综合判断，以得到准确的定性结果，尽可能减少假阳性结果的出现。

本实验在对基质加标样品的分析时，采用精确质量数、保留时间、同位素分布和二级碎片离子等 4 个筛查指标来对结果进行确证，保证了筛查结果的准确性。图 4- 图

6 为辣椒基质中莠灭净的筛查结果。精确质量数和保留时间的匹配结果见图 5，实际测定的  $m/z$  与理论值的偏差为 1.62ppm，保留时间的偏差为 0.01min。同位素的匹配结果见图 6，测定结果的同位素分布匹配得分为 100%，其中有 8 个同位素峰的  $m/z$  与理论值在偏差范围内 ( $< 5\text{ppm}$ )。二级碎片离子的匹配结果见图 6，测得的碎片离子与自建数据库中的 5 个碎片离子均能匹配。

TraceFinder 除了具有强大的筛查功能外，也支持高分辨质谱定量数据分析，图 7 为辣椒基质中噻虫啉的定量分析结果，在 0.1ppb-50ppb 范围内， $R^2=0.9998$  ( $n=6$ )；准确度  $< 5\%$ ；精密密度  $RSD < 2\%$  (10ppb,  $n=3$ )。

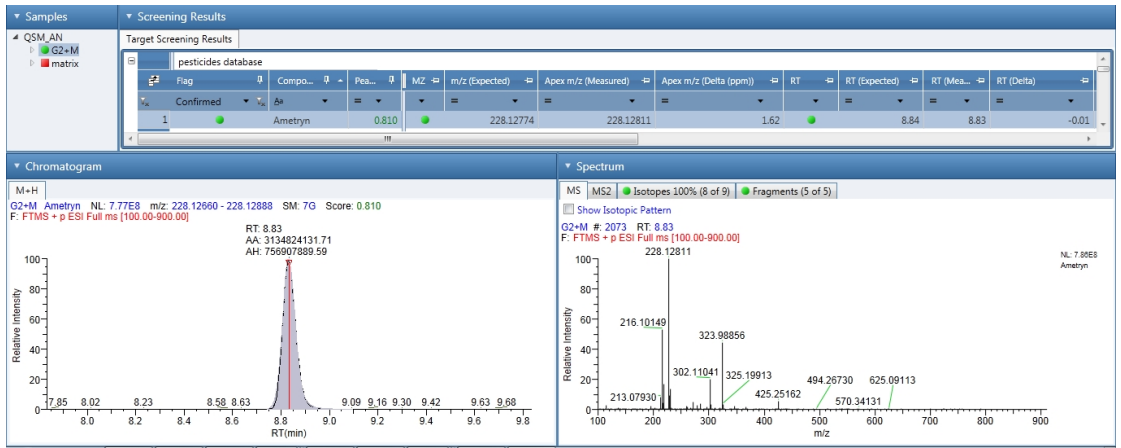


图 4. 辣椒基质中莠灭净 Ametryn 精确质量数和保留时间的筛查结果

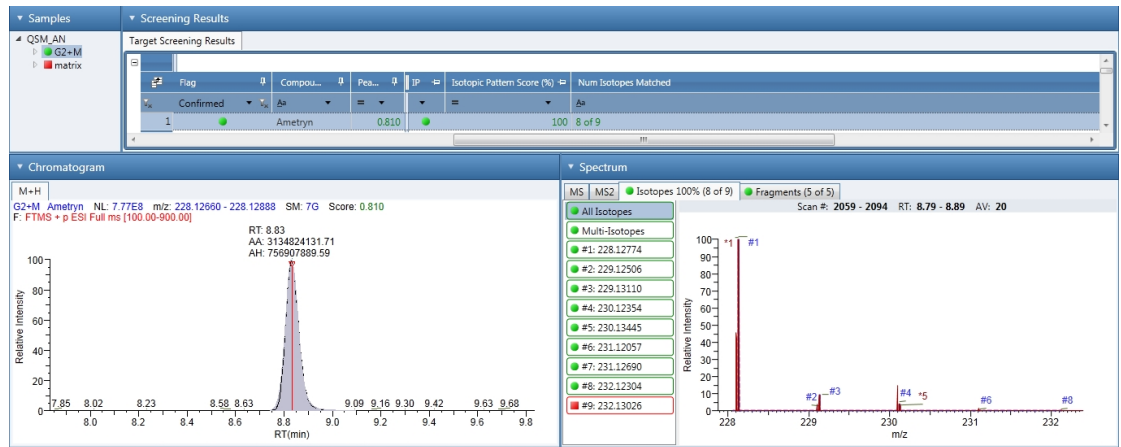


图 5. 辣椒基质中莠灭净 Ametryn 同位素分布的筛查结果

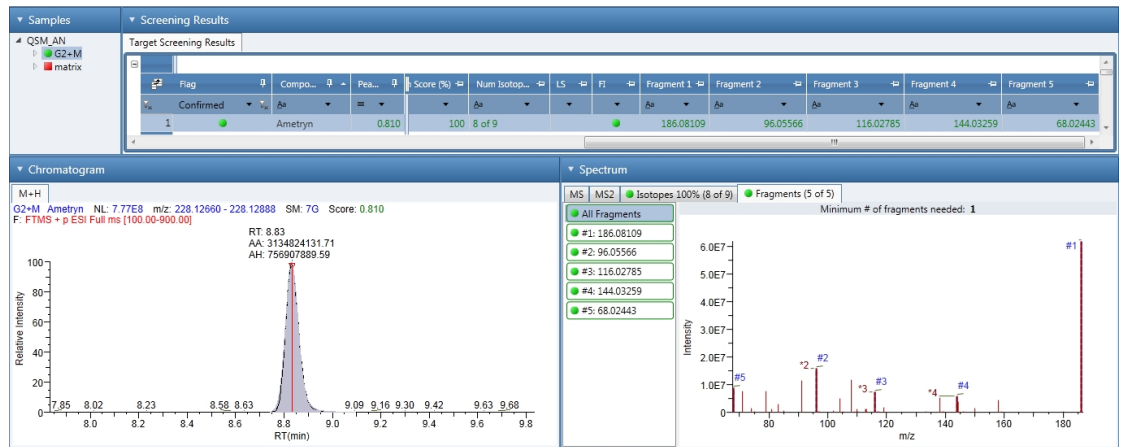


图 6. 辣椒基质中莠灭净 Ametryn 二级碎片的筛查结果

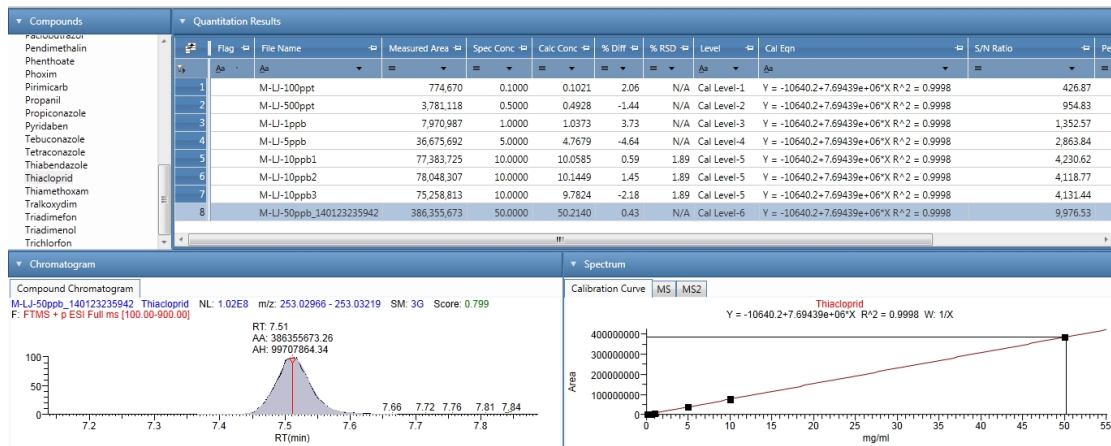


图 7. 辣椒基质中噻虫啉 Thiachloprid 定量分析结果

## 结论

Q Exactive 具高分辨率、高质量精度、高灵敏度和宽动态范围等特点，是兼具定性和定量功能的质谱分析平台，适合食品安全领域非目标化合物大规模筛查、确证和定量分析。本文采用 Q Exactive 和筛查软件 TraceFinder，建立了 6 种蔬菜瓜果基质中 555 种农药残留同时筛查和确证的方法，该方法简单、快速、准确、灵敏度高，能同

时完成对多农残的定性定量分析。并且建立了该 555 种化合物含化合物名称、分子式、精确质量数、保留时间和碎片离子等信息的数据库。本文的实验条件和数据库具有较好的重现性，不同仪器、不同实验室和不同的分析人员均能得到高匹配的筛查结果，节省了方法开发、数据库建立的时间和大量标样购买的成本，便于方法的大规模推广和应用。

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118  
400 650 5118 (支持手机用户)

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC