

SCION 系列 GC-MS 的创新技术及其在检测分析中的应用

胡楠¹ 刘东静²

(美国布鲁克·道尔顿公司上海¹/北京²应用技术中心)

摘要 SCION SQ™单四极杆质谱和 SCION TQ™三重四极杆质谱为分析工作者提供了专为气相色谱设计的 GC-MS 平台。SCION 系列气质联用系统设计简单易用, 灵敏度可靠高, 性能稳固稳定耐用, 通过精巧的设计和人性化的软件接口, 可以方便的完成食品分析与检测、环境分析、法医学/毒理学、运动医学/兴奋剂检测、石油/燃料与碳氢化合物等众多领域的分析工作。为了评估仪器性能, 我们使用 SCION TQ 三重四极杆质谱建立了 258 种农药残留的分析方法。方法建立过程中使用了软件中新的基于化合物的筛查(CBS)功能大大提高了分析效率。同时使用基质添加标准品溶液进行校正, 显示出了 SCION TQ 优异的灵敏度, 良好的线性范围及精密度。

关键词 SCION 系列; 气质联用; 农药残留; 基于化合物的筛查

中图分类号 TH843

Introduction of the SCION Series GC-MS and the Application in Pesticides Analysis

Hu Nan¹, Liu Dongjing²

(Bruker Daltonics¹ Shanghai/² Beijing Applications Support Center)

Abstract SCION SQ™ single quadrupole and SCION TQ™ triple quadrupole systems provide analysts with a GC-MS platform especially designed for the Gas Chromatographer. The SCION series is designed to be simple to use, incredibly sensitivity, and delivers robust & reliable performance. With the unique design and easy-to-use software, SCION SQ & SCION TQ set new standards of performance in food analysis and testing, environmental analysis, forensics/toxicology, sports medicine/doping control, petroleum, fuels and hydrocarbon analysis. In order to evaluate the performance, a method for analysis of 258 pesticides has been developed on SCION TQ triple quadrupole mass spectrometer. The method setup is streamlined with the new software approach of Compound Based Scanning (CBS). The matrix-matched calibration results have demonstrated good sensitivity, linearity and precision of SCION TQ.

Key words SCION; GC-MS; Pesticides analysis; Compound Based Scanning

1 背景介绍

气相色谱(gas chromatography, GC)是一种高效、快速的分离分析技术, 它是以惰性气体作为流动相的柱色谱法, 其分离原理是基于样品中的组分在两相间分配上的差异。气相色谱可以在很短时间内分离几十种甚至上百种组分的混合物, 这是其它方法无法比拟的。但是, 由于气相色谱定性分析主要依据是保留值, 所以需要标准样品, 而且单靠色谱法对每个组分进行鉴定, 往往不能令人满意^[1]。随着质谱(mass spectrometry, MS)、红外光谱及核磁共振等定性分析手段的发展, 目前主要采用在线的联用技术, 即将色谱法与其它定性或结构分析手段直接联机, 来解决色谱定性困难的问题。

气相色谱-质谱联用(GC-MS)诞生于 20 世

纪 60 年代, 是最早实现商品化的色谱联用仪器。根据质谱仪工作原理不同, 又有气相色谱-四极杆质谱仪, 气相色谱-飞行时间质谱仪, 气相色谱-离子阱质谱仪等^[2]。其中四极杆质谱仪由于其较快的检测速度, 更低的检测限, 优秀的线性范围以及价格低廉、方法成熟等优势, 成为定量检测的首选。GC-MS 单四极杆气质联用仪以及 GC-MS/MS 三重四极杆气质联用仪广泛应用于检测分析以及科学研究的各个方面, 如食品和产品安全检测、环境分析、农药残留、违禁药物等多目标物筛查、石化产品分析/多聚物分析、临床检验/法医学分析/毒物检测、多组份样品质量控制、未知化合物的鉴定、药物分析、代谢物分析/代谢组学等。特别是近年来在食品安全、环境检测、违禁药品检测等方面, 已经有多项国家和国际标准采用了 GC-MS 的检测方法。

收稿日期: 2011-09-15

作者简介: 胡楠, 毕业于浙江大学化学学院, 获博士学位, 现为布鲁克·道尔顿公司 LC/MS 应用工程师; 刘东静, 毕业于北京协和医学院, 获硕士学位, 现为布鲁克·道尔顿公司 GC/MS 应用工程师

为了适应日益严格的灵敏度、精密度以及分析效率的要求,使用三重四极杆气质联用仪(GC-MS/MS)的多反应监测模式(MRM)成为进行复杂基质样品中多残留分析的理想技术^[3]。使用MRM时,目标残留物中的母离子被从第一个四极杆(Q1)中分离出来,通过在第二个四极杆(Q2)碰撞,从碰撞产生的离子中选择1或2个子离子进入第三个四极杆(Q3),最后被检测器检测。MRM模式通过降低基质背景干扰提高检测的特异性和选择性,从而提高了测定的灵敏度。此外,共流出峰不同的MRM通道也能同时被监测。

气相色谱-质谱联用仪由气相色谱和质谱以及两者的接口组成,而质谱作为检测的核心部分,一般由离子源、质量分析器、检测器等部件组成,并且必须在高真空状态下工作,以减少本底的干扰,避免发生不必要的分子-离子反应。质谱是“称量”离子质量的工具,一台优秀的质谱仪,需要将样品有效的电离并将更多的离子引入分析器进行分析,同时最大限度的消除中性分子以及其它噪音的干扰。Bruker最新推出的SCION系列气质联用仪就是为了最大限度的提升质谱性能,满足各行业的最新标准而设计的,具有性能可靠,操作简单,易于维护,体积小,节省空间的特点。

2 创新技术介绍

SCION气质联用仪具有业界最精巧的设计:宽度60cm,深度57cm,总重量小于80kg(SCION TQ小于83kg)。在此基础上,SCION气质联用仪实现了灵敏度高、稳定性好、谱图匹配准确等业界最领先的性能。这一切都归功于多项创新性的技术设计:

2.1 无透镜设计

创新性的无透镜设计离子光学传输路径(专利技术,US Patent 6576897)最大限度的提高了离子传输效率,提高检测灵敏度。同时,避免了透镜或孔隙被污染的现象,避免电荷积累,减少清洗。由于无需额外提供透镜电压的电子线路,也就无需调节透镜电压,使得操作更加简单,可以通过简明直观的调谐界面实现超高的稳定性和灵敏度。

2.2 轴向离子源设计

经色谱柱流出的化合物离子化后轴向传输到

q0,避免基质撞击到离子源部件,从而减少污染。采用惰性材料离子源最大限度的保证了电离效率,具有稳定耐用的特点。根据分析对象的性质不同,气质联用的离子源一般采用电子轰击电离源(EI源)或化学电离源(CI源),SCION系列即插即用的离子源模块使EI和CI源的转换更加方便,高于300L/s抽速的分子涡轮泵(SCION SQ)保证了在有反应气体注入的CI源条件下,质谱仪依然能够保持良好的真空度和分析效率。

图1是一周内对1%生物柴油基质中的100fg OFN连续进样300次的测试结果(测试仪器为SCION TQ三重四极杆气质联用仪),可以看到第1针和第301针样品峰完全重合,300针进样后,基线噪声依然很低,峰强度无明显变化,显示出SCION TQ业界领先的稳定性。

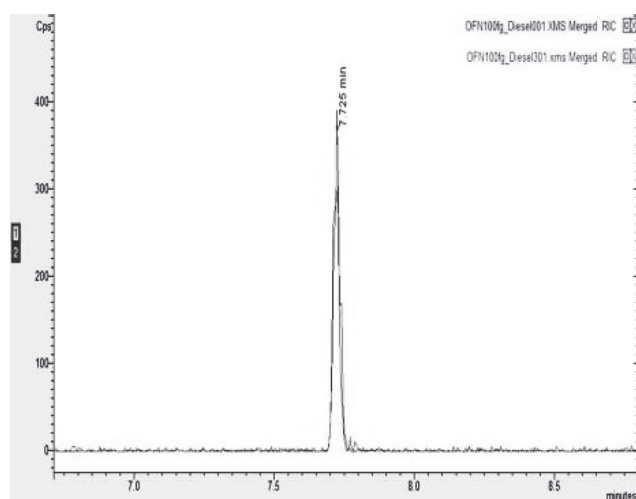


图1 对1%生物柴油基质中的100fg OFN连续进样300次的测试结果

2.3 自动聚焦 q0 离子光学元件

q0自动聚焦技术通过在q0引入氦气,实现离子传输效率的大幅度提升。q0采用90°弯曲设计,离子从源中飞出后受到RF电场的作用转入Q1,而中性粒子仍旧沿直线运动最终被真空系统抽离腔体,从而显著提高灵敏度和信噪比。此外,q0前端的组件可加热至135℃,确保无冷凝,保证分析的稳定性。

2.4 多轴设计消除中性噪音

SCION SQ含有两个90°弯曲设计,一个是90°弯曲q0离子轨道,一个是90°离轴设计的检测器,

这样的多轴设计可以消除噪音,带来更高的灵敏度和信噪比,也正是这样的设计节约了空间,从而使 SCION SQ 成为业界最精巧的气质联用仪。SCION TQ 在此基础上增加了 180° 弯曲的碰撞池,消除在 CID 过程中产生的中性粒子,从而提高了 MRM 的灵敏度。整个碰撞池设计无透镜,因此无需调谐和清洗。在高达 14,000Da/s 的扫描速度下,无交叉干扰(cross-talk)现象,保证了分析的速度和结果的可靠性。图 2 是 1ng 农药在 10ms 扫描时间内的检测结果,显示在极快的扫描速度下,不同母离子产生的相同质量的碎片离子不会相互干扰,保证定性定量分析的结果可靠。

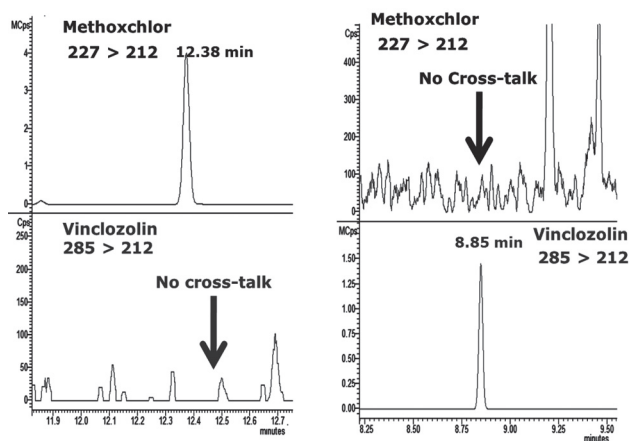


图 2 1ng 农药在 10ms 扫描时间内的检测,

无交叉干扰(cross-talk)

2.5 EDR (Extended Dynamic Range) 检测器™

具有扩展动态范围功能的检测器可以自动优化每个扫描的倍增器电压,无需校正既可以实现宽范围的定量检测。专利的后置滤质器设计可以提高低质量端灵敏度;无需克服打拿极电场,无打拿极产生的电噪音,从而提供极佳的负离子检测限;DSP (Digital Signal Processing) 实时信号处理器降低了扫描间隔(160kHz 采集速率),支持 14,000 Da/s 扫描速度。专利的检测器设计保证了极高的灵敏度和良好的动态范围,从而保证一次进样检测到更多的浓度不一的样品信息,减少重复进样次数。

2.6 超高的数据采集速度

SCION 系列的扫描速度高达 14,000Da/s,数字化电子系统与快速扫描的检测器结合,使仪器在高速数据采集时依然能够保持高灵敏度。图 3 显示无论在何种采集速度下,同样浓度的样品峰面积相对

标准偏差 RSD<5%,确保了扫描的灵敏度和准确度。

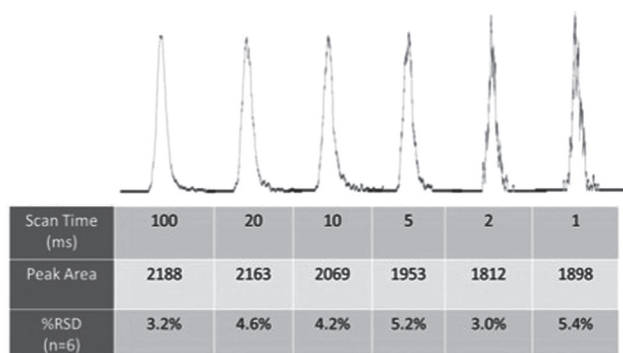


图 3 采样速度 1-100ms 峰面积及相对标准偏差 RSD

2.7 基于化合物的筛查,自动设置 MRM 条件

基于化合物的 MRM 设定使得 SCION TQ 的操作更加简便,无需知道每个分析物的 MRM 反应条件,软件可以提供 2500 个 MRM 反应,仅需要将待测化合物从化合物库中选择出来,软件能够自动设置方法,并控制三重四极杆系统采集谱图的速率。这样,仅通过使用化合物名称与保留时间即可迅速将 SQ 方法转为 TQ 方法,使三重四极杆质谱操作如同单四极杆质谱一样简单方便。

3 实验部分

3.1 样品处理

258 种农残混合标准溶液由 5 瓶农残混合标样母液配置而成(浓度为 10ppm,溶剂正己烷:丙酮 1:1),每瓶包含 50-60 种农药。

从超市购得的彩椒样品通过 QuEChERS(Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe)方法处理[4],最终的乙腈提取液通过空气干燥用正己烷:丙酮(9:1)重新溶解后加入农药标准溶液以制备基质匹配标准溶液。

3.2 实验仪器和条件

实验采用布鲁克 451-GC 与 SCION TQ 三重四极杆质谱联用,配备 8400 自动进样器。

实验条件:

GC 和自动进样器参数

进样口:脉冲不分流进样(40psi,0.2min), 260℃,2 μL

色谱柱:布鲁克 BR-5ms 毛细管色谱柱, 30m×0.25mm×0.25 μm

载气:氦气,1.5mL/min

柱温箱:90℃(3min),以20℃/min升温至150℃,5℃/min升温至300℃(4min)。

传输线:300℃

质谱参数:

离子化模式:EI,70eV

离子源温度:250℃

灯丝电流:80μA

腔体温度:40℃

主动聚焦Q0:135℃,氦气

Q2碰撞器:氦气3psi

3.3 MRM 方法设定

新的布鲁克MS Workstation 工作软件引入一个新的基于化合物的筛查(CBS)工作流程,以设定多残留MRM方法。工作站中包含2500MRM的多反应监测谱库,提供超过900种包括农药在内的常见污染物。化合物的名字通过方法编辑器输入后即可方便的从谱库中选择对应的MRM条件。经过最初的几次运行确定每个化合物的保留时间窗口后,根据峰宽以及每个保留时间窗口的共流出峰的个数,化合物的最佳的扫描时间即可通过软件计算出来,这样即可减少使用的片段数目(图4)。此外通过CBS软件,化合物的MRM信息也存储于数据处理方法中,因此在数据处理的过程中无需再设定此条件。

Name	Retention Time	RT Window	CAS Number	Scan Type	Scan Time (ms)	Priority
76 Alpha-cypermethrin	20.25	0.50	47375-30-0	MS/MS	36	Positive
77 Trifluralin	18.82	0.50	16219-45-3	MS/MS	14	Positive
78 Cyfluthrin-3	30.04	0.50	68359-37-5	MS/MS	36	Positive
79 Fluralaner	32.03	0.50	69409-94-5	MS/MS	57	Positive
80 Hydrotholal	20.27	0.50	68671-09-0	MS/MS	15	Positive
81 Dazomet	13.49	0.50	10341-4-6	MS/MS	25	Positive
82 Endosulfan-sulfate	22.81	0.50	1031-07-8	MS/MS	22	Positive
83 Phorate	11.83	0.50	296-62-2	MS/MS	33	Positive
84 Fluralaner-8	32.10	0.50	69409-94-5	MS/MS	57	Positive
85 Deltamethrin	33.15	0.50	52193-43-5	MS/MS	66	Positive
86 L-cyhalothrin	26.89	0.50	91465-08-0	MS/MS	44	Positive
87 Methidathion	8.80	0.50	62610-77-8	MS/MS	80	Positive
88 Fenathion	19.71	0.50	22224-42-4	MS/MS	15	Positive
89 Pyreprothrin	26.42	0.50	96737-68-1	MS/MS	44	Positive
90 Fenprophthrin	25.26	0.50	64257-84-7	MS/MS	26	Positive
91 d-BHC(Lindane)	13.02	0.50	58-89-9	MS/MS	26	Positive
92 Iprodione	24.50	0.50	38734-19-7	MS/MS	26	Positive
93 Chlorfenvaapir	20.90	0.50	122453-73-0	MS/MS	16	Positive
94 Dieldrin	13.81	0.50	29091-05-2	MS/MS	25	Positive
95 Permethrin	19.13	0.50	76738-62-0	MS/MS	14	Positive
96 Phosalone	25.90	0.50	2216-17-0	MS/MS	36	Positive
97 Cyfluthrin-4	29.85	0.50	68359-37-5	MS/MS	36	Positive
98 Pyridaphenthion	24.48	0.50	118-12-0	MS/MS	26	Positive
99 Benfurathion	11.50	0.50	1681-40-1	MS/MS	33	Positive
100 Cyfluthrin-2	29.84	0.50	68359-37-5	MS/MS	36	Positive

图4 使用CBS设置MRM方法表格

4 结果与讨论

图5为258种有机氯、有机磷和菊酯类农药的TIC图,运行时间40min。农药的出峰时间为5.95-34.7min,通过使用CBS软件进行方法开发能更加简单的优化每个化合物(各有2个MRM)的扫描时间以满足灵敏度和有足够的数据点的要求(>15个数据点)。

大多数的化合物的最低定量限(LOQ)为0.1-0.5ppb,同时具有高达50ppb甚至100ppb的良好线性范围(依化合物而定)。图6为示例化合物的标准曲线和对应的0.1ppb浓度时的谱图。同时从溶剂和基质匹配后的农药标准溶液的测定比较结果可以看出,由于基质效应使化合物的响应值升高或被抑制,在方法开发中应该使用基质匹配进行校正[5]。因此校正曲线所需的不同浓度的标准溶液都是用QuEChERS方法提取后的基质匹配后测定完成的,整个标准曲线浓度范围内的平均响应因子RSD<12%,显示了在复杂样品基质中测定258种化合物方法良好的准确度。此外根据规定[6],必须两个MRM通道(首先为定量,其次为定性)同时被监测到,两个例子的比率也必须与标准溶液中的响应相比符合要求时,才能够确定样品中的农药的存在。图7为基质中0.5ppb的亚胺硫磷的定量和定性离子,两个离子的比率(定性/定量)在0.5-100ppb范围内稳定,为 0.65 ± 0.02 。

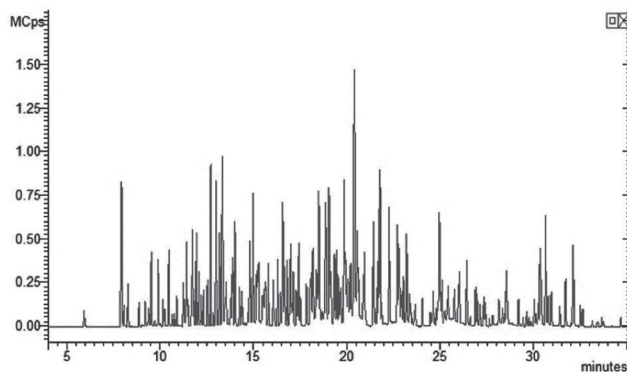


图5 QuEChERS方法提取样品基质中添加浓度为20ppb的258种农药的总离子流图

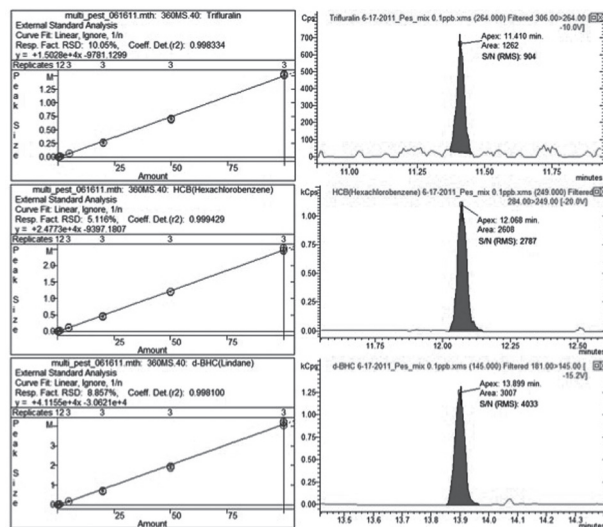


图6 浓度范围为0.1-100ppb的Trifluralin,六氯苯,林丹基质匹配校正曲线以及0.1ppb浓度时的MRM图谱。

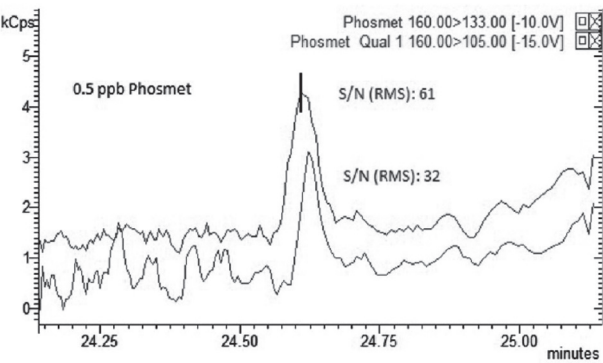


图 7 QuCHERS 方法处理的彩椒提取物添加浓度为 0.5ppb 亚胺硫磷标准溶液的定量离子($m/z160>133$, 离子流上), 定性离子($m/z160>105$, 离子流下)MRM 谱图, 比率(定性离子 / 定量离子)为 0.66

通过使用 SCION TQ 三重四极杆质谱仪的基于化合物的筛查(CBS)功能极大的简化了多残留分析的方法开发过程,提高了分析效率。方法具有极好的灵敏度,线性范围以及在复杂基质中的稳定性。

5 总结

Bruker 最新推出的 SCION 系列气质联用仪设计新颖,最大限度的增强了离子的传输效率,同时消除中性分子以及其它噪音的干扰,最大限度的提升了质谱性能,具有性能可靠,操作简单,易于维护,体积小,节省空间的特点。实验结果表明,SCION 系列质谱灵敏度高,线性范围大,在复杂基质分析中稳定,满足各行业的最新标准。软件设计人性化,特别是通过采用基于化合物的筛查(CBS)代替传统繁琐

表 1

农药	线性范围	R2	响应值RSD%
氟丙菊酯	0.5~100	0.999	12
β-BHC	0.1~100	0.998	8.6
δ-BHC	0.1~100	0.998	8.9
γ-BHC(林丹)	0.1~100	0.998	8.9
敌敌畏	0.1~100	0.999	7.0
苯虫醚	0.1~100	0.996	12
苧螨醚	0.1~50	0.999	6.8
六氯苯	0.5~100	0.999	5.1
腐霉利	0.1~50	0.996	12
哒嗪硫磷	0.1~100	0.998	8.6
七氟菊酯	0.1~50	0.998	7.9
氟乐灵	0.1~100	0.998	10

的MRM设定,使三重四极杆质谱操作如同单四极杆质谱一样简单方便。

参考文献

[1] 北大化学系 仪器分析教学组,仪器分析教程,1997.4: p. 320-337

[2] 刘密新,等. 仪器分析(第2版),清华大学出版社, 2002:p. 381-385

[3] Karas, M., U. Bahr, and F. Hillenkamp, UV laser matrix desorption/ionization mass spectrometry of proteins in the 100 000 dalton range. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1989. 92: p. 231-242

[4] Yamashita, M. and J. Fenn, Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. The Journal of Physical Chemistry, 1984. 88(20): p. 4451-4459

[5] Wilm, M. and M. Mann, Analytical properties of the nanoelectrospray ion source. Anal Chem, 1996. 68(1): p. 1-8