

利用 GCMS-QP2050 的高速扫描和 Smart SIM+ 同时分析农药残留

01-00723-cn

Moyu Taniguchi, Masato Takakura

特点描述

- ◆ 快速自动扫描 /SIM 模式 (FASST) 功能可通过单次测量在 SIM 模式下对相关物质进行定量分析, 并在全扫描模式下对相关物质进行定性分析。
- ◆ 行业最快扫描速度可达 30,000 u/sec, 能够防止包括对于 FASST 测量在内的定量准确度损失。

■ 引言

由于全球对食品安全越来越关注, 残留农药法规已越来越严格。欧洲、美国和日本引入了肯定列表制度, 使得同时分析数百种农药的需求不断增长。岛津 GCMS-QP2050 气相色谱质谱仪具有行业最高水平的灵敏度、扫描速度和耐用性, 非常适合各种行业的同步分析, 例如残留农药分析。



图 1 GCMS-QP2050 + AOC™-30i/20s U

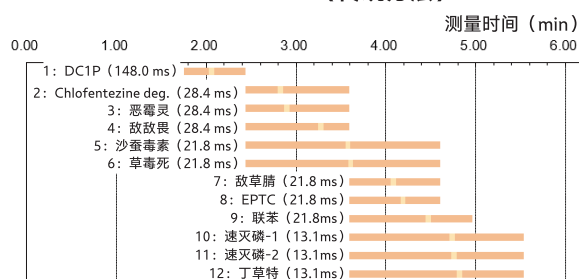
■ Smart SIM+ 和高速扫描分析

GCMS-QP2050 系统包括 Smart SIM+ 功能, 可自动创建优化的 SIM 方法。该功能可根据每个组分的保留时间设置最佳 MS 测量时间。

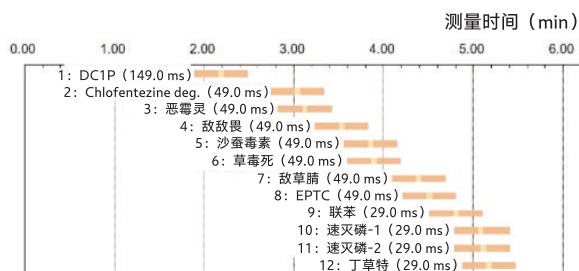
图 2 比较了使用 Smart SIM+ 和传统 Smart SIM 的 MS 测量时间。Smart SIM+ 可对包括共流出峰在内的色谱峰提供足够的驻留时间 (每个组分的数据采集时间), 因为其只测量接近预期保留时间的数据。因此, 即使目标组分数量增加, 也可以通过采集足够数量的离子采集到无衰减的、高度可再现的数据。

相比之下, 在 SIM 或 MRM 模式下很难同时分析所有类型的农药, 因为驻留时间不足, 并且各种农药会产生大量的数据点。在这种情况下, FASST 很有用, 通过 SIM 或 MRM 模式对高风险成分进行量化测定, 在全扫描模式下对其他组分进行全面的定性分析。凭借 Smart SIM+ 功能和行业最快的扫描速度 (30,000 u/sec), GCMS-QP2050 系统即使在 FASST 模式下也不会影响定量准确性。本应用新闻介绍了一种使用 GCMS-QP2050 FASST 模式同时分析多种组分的新方法。

Smart SIM+ (传统方法)



Smart SIM+



■: 测量区域, ■: 预计保留时间, (): 驻留时间

图 2 自动 SIM 方法创建特征的传统方法和新方法比较

■ 分析

本应用新闻介绍了使用 GCMS-QP2050 FASST 模式同时分析大量残留农药, 然后将所得结果与使用之前的 GCMS-QP2020 NX 模式的传统 SIM 模式获得的分析结果进行比较。

使用稀释至 5ppb 的 PL2005 GC/MS 农药混合物 I 至 VII 作为标准样品。通过 QuEChERS 法提取生姜, 将提取物与标准农药混合物混合, 并在混合物中添加二氯二苯三氯乙烷 (DDT) (分别达到 5ppb 和 500ppb 的最终浓度), 以此制备实际测量样品。

使用农残数据库 Smart Database Ver.2 作为 GC-MS (/MS) 分析的数据库。分析条件如表 1 所示。

表 1 分析条件

GC-MS:	GCMS-QP2050 (TMP 排气: 255 L/sec) 或 GCMS-QP2020 NX
[GC]	
色谱柱:	SH-I-5Sil MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
衬管:	Topaz 衬管不分流单锥
进口温度:	250°C
进样量:	1 μL
进样模式:	不分流 (高压 250 kPa)
载气:	氮气
控制模式:	恒定线速度
柱温箱温度:	90°C (1 min) - (30°C/min) - 130°C - (10°C/min) - 320°C (3 min)
[MS]	
IF 温度:	290°C
离子源:	230°C
电离模式:	EI
(GCMS-QP2050)	
模式:	FASST (扫描/SIM)
扫描范围:	m/z 35 - 500
扫描速度:	30,000 u/sec
(GCMS-QP2020 NX)	
模式:	SIM

■ 新方法和传统方法之间 SIM 数据的比较

针对 350 多种目标农药，比较 GCMS-QP2050 FASST 测量的 SIM 数据和传统 GCMS-QP2020 NX 测量的 SIM 数据。平均驻留时间（每个组分的平均驻留时间）分别为 9.2 毫秒和 7.5 毫秒。GCMS-QP2050 将平均驻留时间提高了 1.7 毫秒以上。相应的循环时间值和数据点的数量（未显示）相当。

■ 补充

在 FASST 测量模式下，通过扫描和 SIM 模式交替进行数据采集，如图 3 所示。通常情况下，FASST 测量模式下的循环时间（对一个离子进行重复测量的时间间隔）比 SIM 模式长，并且数据点更少。这可能导致 SIM 模式下重现性不良。

由于其高速扫描性能，即使是在很短的数据扫描时间下，GCMS-QP2050 也能够较好地采集扫描数据。在本应用新闻文章中，通过将 FASST 测量下的扫描模式数据采集时间（事件时间）限制为 0.025 秒，循环时间和数据点数可保持与 SIM 模式相当。

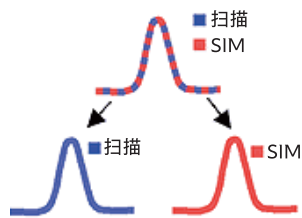


图 3 FASST 测量的数据采集汇总

接下来，我们比较了峰面积值的重现性（表 2）。对于 GCMS-QP2050 和 GCMS-QP2020 NX 系统，337 种组分（占 358 种农药组分的 94%）的 RSD% 均在 10% 以内。对于 GCMS-QP2050，RSD% 值为 10-20% 的组分数量为 20，而对于 GCMS-QP2020 NX，该值为 18，得到的结果相当。对于 GCMS-QP2050，RSD% 值为超过 20% 的组分数量为 1，而对于 GCMS-QP2020 NX，该值为 3。这些结果证实，即使使用 GCMS-QP2050 的 FASST 模式，也可获得与 GCMS-QP2020 NX 的 SIM 模式相同的峰面积重现性。表 2 还显示了可在生姜中检测到的农药（进样量：5 μg）的峰面积值的重现性。GCMS-QP2050 保持了高重现性，不受复杂基质的影响。

表 2 标准混合物中农药的峰面积重现性（加标 5 μg 的样品）

RSD	GCMS-QP2050 (不含基质)		GCMS-QP2020 NX (不含基质)		GCMS-QP2050 (含生姜基质)	
	组分数	比率 (%)	组分数	比率 (%)	组分数 ^{*1}	比率 (%)
≤ 10%	337	94	337	94	145	99
≤ 20%	20	6	18	5	1	0.7
20% <	1	0.3	3	0.8	0	0

*1 排除了样品中易降解和不稳定的组分，如二恶硫磺降解产物。

■ 利用高速扫描数据识别峰

用户可以在 LabSolutions GCMS 的数据处理窗口中显示通过全扫描模式获得的质谱图（图 4(1)）和通过 SIM 测量获得的色谱图（图 4(3)），同时参考 Smart 农药数据库中登记的标准谱图（图 4(2)），如图 5 所示。通过对比 SIM 数据的保留时间、离子比例以及 SCAN 数据的质谱图可以降低错误识别的风险。图 5 显示了 100 ppb 甲基内吸磷的 FASST 测量结果和标准质谱图。在图 5 (1) 所示 SIM 数据中的预期保留时间附近检测到两个峰。由于两个峰的离子比相似，很难仅从 SIM 数据中鉴别甲基内吸磷。因此，将每个峰的全扫描数据与标准质谱图进行比较（图 5(2)）。结果显示，相较于峰 B，峰 A 更接近标准质谱图，并确定峰 A 为甲基内吸磷（图 5(3)、(4)）。

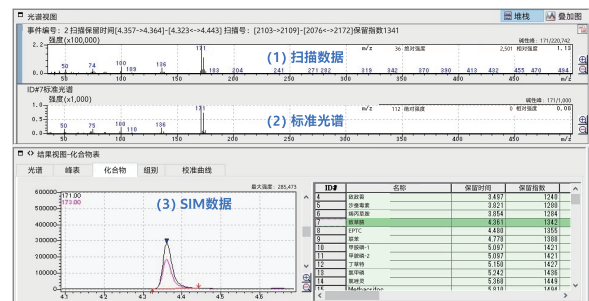
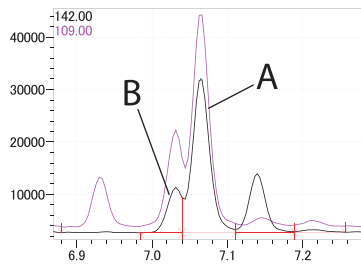
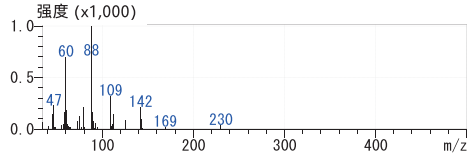


图 4 LabSolutions GCMS 的数据处理窗口

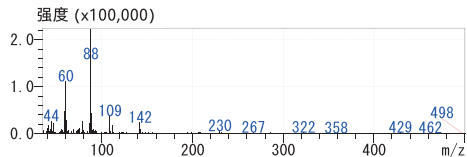
(1) SIM 色谱图



(2) 甲基内吸磷的标准质谱图



(3) 峰 A 的全扫描质谱图



(4) 峰 B 的全扫描质谱图

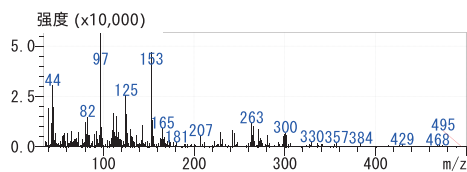


图 5 甲基内吸磷的质谱图和标准光谱

■ 使用高速扫描数据进行农药残留检测

使用 Smart 农药数据库，可根据所选的测量模式在分析方法中自动配置最佳测量条件和分析参数。在本应用新闻文章中，数据库用于确认加至生姜样品中的 DDT 是否可以通过扫描模式 FASST 测量进行检测。如图 6 所示，在进行 FASST 测量之前，将 DDT 的测量模式预先设置为全扫描模式，就可以在预先配置的 DDT 预期保留时间处检测到进行定量和定性测量的离子的峰（图 7）。此外，如图 9 所示，通过在库中搜索该峰的质谱（图 8(1)），能够进行更准确的定性分析。这样，只需在 Smart Database™ 中指定扫描模式，就可以轻松地将检测风险低或优先级低的组分添加到检测目标中。

序号	类型	采集模式	ISTD 组	1 级浓度 (IS)	方法编号	化合物名称 (E)	保留指数 1 方法 1	保留指数 2 方法 2	保留指数 3 方法 3	SIM 或扫描的 m/z							
										类型	m/z	Rati	类型	m/z	Rati	类型	m/z
492	目标物	SIM			1	唑虫酰胺	3125	3117	3112	T	393.0	100.00	参比品 1	171.0	78.40	197.0	72.00
493	目标物	SIM			1	烯酰吗啉-2	3148	3140	3132	T	301.0	100.00	参比品 1	303.0	34.80	387.0	32.80
494	目标物	SIM			1	吡啶啉	3191	3181	3171	T	125.0	100.00	参比品 1	127.0	32.00	975.0	24.80
495	目标物	SIM			1	吡啶啉草酯	3208	3199	3191	T	330.0	100.00	参比品 1	358.0	32.00	332.0	33.60
496	目标物	SIM			1	氟唑乙草酯	3240	3232	3218	T	403.0	100.00	参比品 1	405.0	44.24	58.0	151.52
330	目标物	扫描			1	o,p'-DDT	2280	2268	2253	T	235.0	100.00	参比品 1	237.0	61.20	165.0	40.80
1		SIM			1	Aldicarb deg.	887			T	115.0	100.00	参比品 1	100.00	98.35	68.0	137.36
3		SIM			1	Aldoxycarb deg.	1134	1135	1131	T	68.0	100.00	参比品 1	80.0	15.26	65.0	11.24
6		SIM			1	甲胺磷	1240	1231	1223	T	141.0	100.00	参比品 1	94.0	337.84	95.0	208.11

图 6 使用 Smart Database™ 创建的化合物表

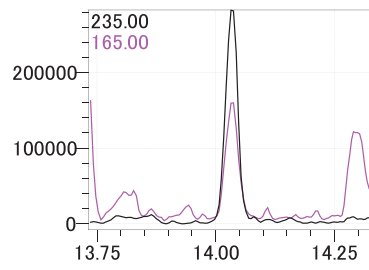
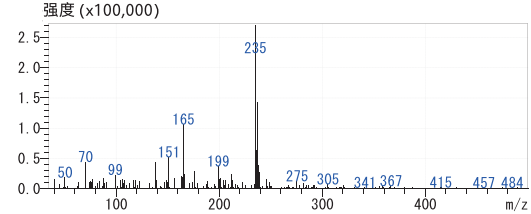


图 7 DDT 的扫描模式质谱图

(1) 通过 FASST 模式获得的质谱



(2) NIST 中登记的质谱

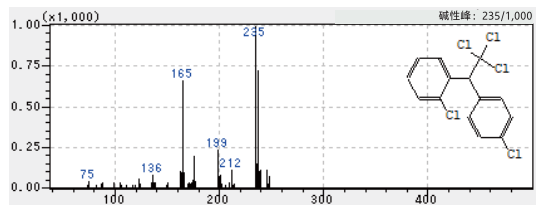


图 8 DDT 的质谱

编号	保留指数	化合物名称	分子量	For
1	2267	o,p'-DDT 55 苯, 1-氯代-2-(2,2,2-三	352	C14H9Cl
2	2267	o,p'-DDT 55 苯, 1-氯代-2-(2,2,2-三	318	C14H10Cl
3	2337	p,p'-DDT 55 苯, 1,1'-(2,2,2-三氯乙	352	C14H9Cl
4	3796	4-(双(4-氯苯基)甲基)-1-萘	474	C22H19Cl

图 9 NIST 的谱库搜索结果

■ 结论

使用 GCMS-QP2050 系统对多种残留农药进行同时分析证实具有足够的峰面积重现性和定量准确性。此外，通过将扫描数据的质谱与标准光谱进行比较，可以准确识别仅用 SIM 数据难以鉴别的组分。此外，可以使用全扫描模式定性分析低优先级组分。这样，GCMS-QP2050 凭借其 Smart SIM+ 功能和行业最快的扫描速度，确保在 SIM 模式，即使是通过 FASST 测量进行同步多组分分析时也有足够的驻留时间，并且保持较高的定量性能。此外，通过利用全扫描数据，可以可靠地识别 SIM 数据中的组分，并在同步检测过程中针对更大范围的组分进行测定。因此，GCMS-QP2050 非常适合各行业同时进行多组分分析。

AOC 和 Smart Database 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

※ 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
※ 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2024 年 5 月

岛津应用云

