

基于化合物筛选技术

—— GC-MS/MS 分析南瓜 提取物中 49 种农残¹

摘要

本文介绍一种使用 SCION TQ™ 三重四极杆质谱仪分析南瓜提取物中 49 种农残的方法。通过使用基于化合物筛选技术 (CBS)，简化了方法设置过程，基质匹配校准实验结果证明 SCION TQ 具有优越重现性、稳定性和线性范围。

1. 引言

具有多反应监测 (MRM) 模式的 GC-MS/MS 正在迅速地成为复杂食品基质样品中多残留目标化合物筛查分析的优选方法。这是由于气相色谱三重四极杆质谱仪高度的专一性和同时监测多个碎片离子的能力，特别适用于含有多种化合物的复杂样品，如食品或环境检测样品。

根据现行法规要求，测定和鉴定指定目标化合物时需要监测多个 MRM，比如，一个用于定量的子离子（一个 MRM），外加一个或两个用于定性的离子（一个 MRM 或者两个 MRM），以及它们之间的比率。在一个检测方法中通常需要设置几百甚至上千个 MRM。因此，在 MRM 方法开发中建立 MRM 采集数据表和数据处理是复杂而费时的。

本文使用赛里安 SCION TQ 气相色谱三重四极质谱系统对南瓜提取物中 49 种农残进行分析，同时介绍和验证了一种创新性的基于化合物筛选技术 (CBS)。该技术能够自动整合数据采集和数据处理方法，无需单独建立方法，大大简化了 MRM 的方法开发和数据处理过程。另外，CBS 能够优化每个化合物的 MRM 驻留时间，而不需要使用色谱分段法。

2. 实验部分

2.1 仪器条件

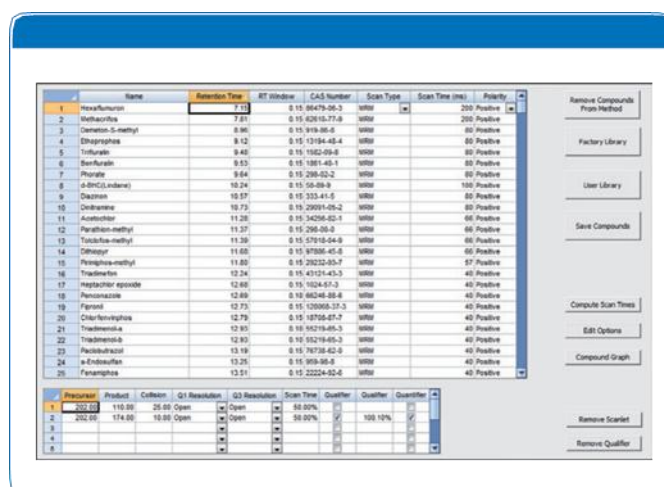
仪器	SCION GC-TQ，配 8400 自动进样器
进样方式	不分流进样，270°C，2 µL
色谱柱	BR-5ms，15m × 0.25mm，0.25µm
载气	氦气，1.5 mL/min

¹ 文章来源：布鲁克公司

柱温	70°C保持 1 min，以 12°C/min 升到 290°C，保持 4 min。
传输线温度	280°C
离子源	EI 源，70eV
离子源温度	260°C
灯丝电流	80 μ A
碰撞气	Ar

2.2 MRM 方法

赛里安基于化合物筛选技术 (CBS) 为设置 MRM 提供了一个简单的方法。本文所介绍的 49 种农残分析方法的开发非常简单，我们只需要把所要测定农残化合物从工厂标配的 CBS 数据库中导入采集方法中即可。(图 2)。



Name	Retention Time	RT Window	CAS Number	Scan Type	Scan Time (ms)	Priority
1. Heptachlor	7.13	0.15	00479-06-3	MS/MS	200	Positive
2. Methoxyfenosulfate	7.81	0.15	02615-77-0	MS/MS	200	Positive
3. Dimethoate-S-methyl	8.96	0.15	349-88-0	MS/MS	80	Positive
4. Dinopropylphosphorothioate	9.12	0.15	15184-48-4	MS/MS	80	Positive
5. Trifluralin	9.40	0.15	1562-09-8	MS/MS	80	Positive
6. Benfluralin	9.53	0.15	1581-40-1	MS/MS	80	Positive
7. Phorate	9.64	0.15	288-03-2	MS/MS	80	Positive
8. (S)-Diflufenican	10.24	0.15	50-08-9	MS/MS	100	Positive
9. Diazinon	10.57	0.15	333-41-5	MS/MS	80	Positive
10. Dichlorvos	10.75	0.15	20091-05-2	MS/MS	80	Positive
11. Acetochlor	11.26	0.15	34295-03-1	MS/MS	60	Positive
12. Parathion-methyl	11.37	0.15	268-08-0	MS/MS	60	Positive
13. Trifluoromethyl	11.38	0.15	1719-04-8	MS/MS	60	Positive
14. Dithion	11.65	0.15	97386-45-0	MS/MS	60	Positive
15. Phosphoromethyl	11.80	0.15	20232-05-7	MS/MS	57	Positive
16. Tridemorph	12.24	0.15	4712-43-5	MS/MS	40	Positive
17. Heptachlor epoxide	12.48	0.15	1024-91-3	MS/MS	40	Positive
18. Permethrin	12.89	0.15	60248-88-8	MS/MS	40	Positive
19. Fenitrothion	12.75	0.15	120885-37-3	MS/MS	40	Positive
20. Chlorfenvinphos	12.79	0.15	10704-47-7	MS/MS	40	Positive
21. Tridemorph	12.93	0.15	16119-46-3	MS/MS	40	Positive
22. Tridemorph	12.93	0.15	16119-46-3	MS/MS	40	Positive
23. Resmethrin	13.19	0.15	10704-42-0	MS/MS	40	Positive
24. s-Endosulfan	13.25	0.15	959-90-8	MS/MS	40	Positive
25. Fenamiphos	13.51	0.15	22224-82-0	MS/MS	40	Positive

图 1. 建立 MRM 方法列表：采用 CBS 技术，通过“采集方法”创建用户自建数据库。

制备 49 种标准农药混合标样，在 1:1 的己烷/丙酮溶剂中配成 1、5、10、50 和 100 ppb。南瓜基质样品采用 QuEChERS 方法处理，然后通过固相萃取 (SPE) 净化，用 1:1 的己烷/丙酮溶液复溶。

过去传统的建立基于多种残留物检测的 MRM 方法时需要预先了解所有的 MRM 以及它们的参数，所以整个 MRM 方法的建立过程非常耗费时间。而且一个色谱分析被分成很多片段，每个片段监测在这个时间段洗脱的所有组分的 MRM。针对每种化合物，SCION TQ 配备的新软件 MS Workstation (MSWS8) 采用了 CBS 技术，工厂标配的化合物数据库包含数以百计个化合物的 MRM 方法，从而使得 SCION TQ 建立 MRM 方法变得非常简单：

- 从数据库中选择所要检测的 49 种农药化合物，导入到“采集方法”中 (图 1)。

- 获得保留时间 (RT) 和它们的初始检测运行窗口。输入平均峰宽和每个峰 (15) 所需要的数据点 MRM，自动计算每个 MRM 的驻留时间。

通过 CBS 筛查技术，数据处理方法也很简单：

- 自动将采集参数表复制到数据处理方法中：不需要再额外建立数据处理方法。
- 可以从处理数据文件获得离子比率：不需要手动输入离子比率。
- 把数据处理方法链接到“采集方法”，从而为重新测试自动更新“采集方法”中的保留时间和离子比率中的：避免耗费时间和手动更新造成的错误。

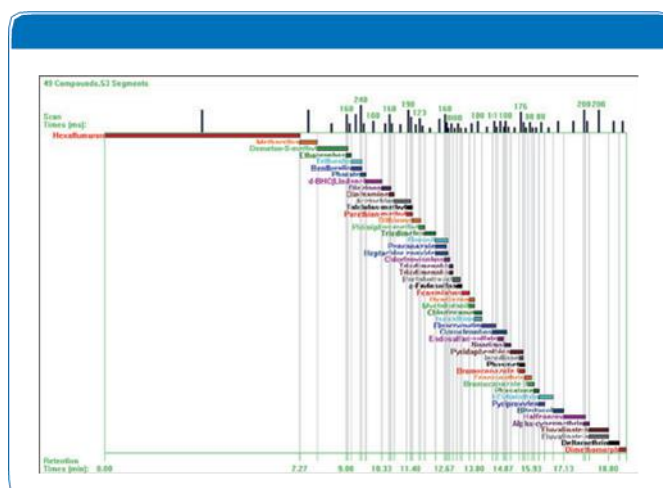


图 2. 49 种农药的保留时间窗口多次重叠

2.3 样品分析

首先建立浓度范围 1-100ppb 的农药混标标准曲线，然后将 1ppb 南瓜基质添加农药混标样品连续 10 次重复进样。在测定浓度范围 1-100 ppb 的标准曲线。结果如图 3 所示。1ppb 南瓜基质添加农药混标的样品显示出很好的信号强度和重现性，所有添加组 RSD<11.6% (n=10)，大部分在 4-8%之间 (图 4)。1ppb 南瓜基质农药混标样品的定性离子与定量离子比值的标准偏差 (SD) 在 0.5~6.0% 之间 (表 1)。混合标样标准曲线在连续进样 1ppb 南瓜基质农药混标样品之后，仍然显示出很好的线性 ($R^2>0.997$) 和相似的斜率，表明 Scion TQ 具有优越的抗污染能力和可以信赖的稳定性 (图 5)。

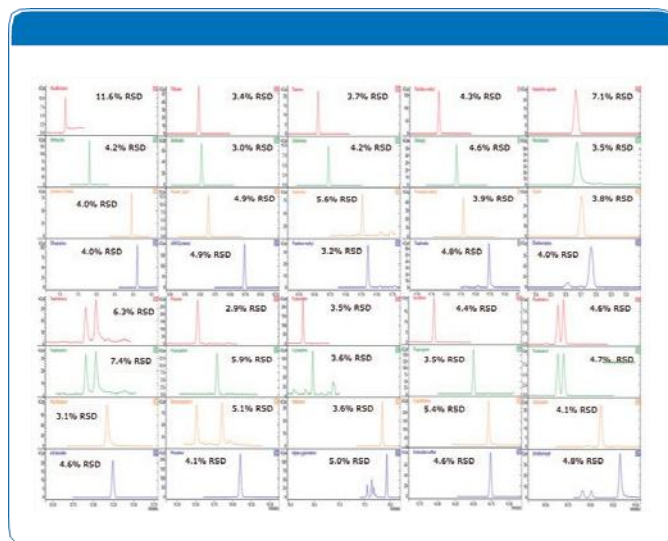


图 3. 1ppb 南瓜基质添加农药混标样品连续重复进样 (RSD%) (n=12)

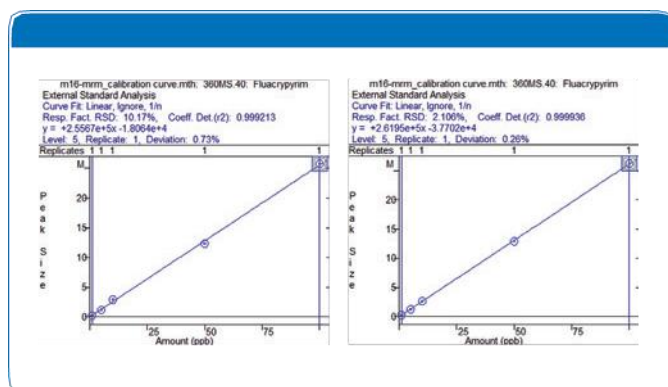


图 4. 基质样品进样前 (左) 和后 (右) 嘧螨酯校正曲线

表 1. 1ppb 南瓜基质添加农药混标样品重复进样 10 次的稳定性评估结果

Compound Name	R.T. (min)	Quantifier (CID eV)	Qualifier (CID eV)	Quantifier RSD*	Ion Ratio ±SD*
Methacryfos	7.806	125 > 79 (5)	208 > 93 (15)	4.2%	28±0.6%
Demeton-S-methyl	8.952	142 > 79 (15)	142 > 112 (5)	4.9%	72±1.0%
Dinitramine	10.725	281 > 241 (10)	305 > 216 (15)	3.8%	23±1.8%
Penconazole	12.677	248 > 157 (25)	248 > 192 (15)	4.4%	76±1.8%
Chlorfenvinphos	12.77	267 > 159 (20)	323 > 267 (15)	4.0%	60±1.3%
Triadimenol-a	12.908	128 > 65 (20)	168 > 70 (10)	5.0%	96±4.4%
Triadimenol-b	12.908	128 > 65 (20)	168 > 70 (10)	6.9%	100±6.0%
Endosulfan-sulfate	14.743	272 > 237 (15)	387 > 253 (10)	4.6%	6.8±0.2%
Phosmet	15.528	160 > 105 (15)	160 > 133 (10)	2.9%	62±1.0%
Phosalone	16.103	182 > 111 (15)	182 > 138 (10)	4.6%	38±0.7%
α-cypermethrin	17.936	163 > 127 (5)	181 > 152 (20)	5.4%	79±2.1 %
Deltamethrin	19.119	253 > 172 (10)	253 > 93 (20)	4.1%	87±3.2%

3. 结论



使用基于化合物筛选技术的 Scion TQ 气相色谱三重 四极杆质谱仪极大地简化了多残留分析方法的开发过程，提高了效率。Scion TQ 检测结果显示出卓越的灵敏度、重现性和稳定性。

作者：

Qingyu (Helen) Sun, Kefei Wang

本文仅用于研究，不可用于过程诊断。