

## 在配备大气压电离源(APGC)的GC-MS/MS系统上使用氮气作为载气测定食品中的农药残留

---

David Gould, Simon Hird, Frank Dorman, Douglas Stevens

Waters Corporation

### 摘要

气相色谱-串联四极杆质谱联用(GC-MS/MS)是一种强大的分析技术，可用于检测和定量食品和环境样品中的农药残留。过去，该技术使用氦气作为载气。近几年，全球氦气供应紧张，导致价格大幅上涨并且难以获取。因此，为气相色谱寻找通用的替代载气成为了人们越来越关注的一个热点。与其他气体相比，氮气不仅容易获得，而且相对便宜且安全性高。本文中的应用展示了如何将使用大气压电离源（APGC™技术）的GC-MS/MS方法从使用氦气作为载气轻松转换为使用氮作为气载气。APGC的选择性和灵敏度优于电子轰击电离(EI)分析，而APGC使用氦气或氮气作为载气时的性能不相上下。

本研究以黄瓜提取物为样品，在APGC Xevo™ TQ-S micro系统上使用两种载气评估了一种可筛查200多种农药的常规方法。所采用的样品前处理方法是经过改良的QuEChERS方法，即“Quick（快速）、Easy（简便）、Cheap（经济）、Effective（有效）、Rugged（稳定）和Safe（安全）”方法。本研究还制备了婴儿食品（cottage pie，即“农舍派”）的提取物，并使用直径较小的色谱柱缩放分析方法的气体流速参数，用氮气作为载气进行了农药分析，旨在证明使用APGC时，两种载气的性能相当。

### 优势

对于因氦气成本高和气源稀缺而面临压力的实验室而言，证明APGC使用氮气作为载气也能

达到与使用氦气时相当的性能，为GC实验带来了一种可行的替代方案。

---

## 简介

氦气是气相色谱最常用的载气<sup>1</sup>。氦气的广泛使用归因于历史应用和仪器设计，当氦气的使用还没有像现在这样受限并且/或者成本高昂时，它通常被视为优选的载气。氦气是提取天然气的副产物，而某些氦气产区政治局势不稳定，导致全球供应链中断。由于氦气主要作为石油和天然气生产过程的副产物获得，石油和天然气产量的波动也会影响氦气的可用性。核磁共振成像(MRI)仪器、半导体制造和超导研究等其他技术领域也会用到氦气，导致氦气需求量进一步增加。此外，其中一些应用领域（尤其是医学诊断领域）的优先级高于色谱应用。这种受限的供需平衡导致氦气价格不断上涨<sup>2</sup>。

有关使用APGC-MS/MS技术分析农药的优势，请参阅下面的资料：

<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720007815en.pdf> <

<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720007815en.pdf>>

<https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2022/720007708/720007708-zh.pdf> <

<https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2022/720007708/720007708-en.pdf>>

<https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2022/720007654/720007654-zh.pdf> <

<https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2022/720007654/720007654-en.pdf>>

由于供应受限导致短缺，氦气(He)作为气相色谱-质谱联用法(GC-MS)的载气已逐渐成为一种昂贵的选择。色谱工作者已经发现，氦气不仅价格昂贵，而且在需要时并不总是能顺利获得。许多人都考虑过将氦气更换为氢气作为替代选择。然而，氢气的安全问题令人担忧，而且氢气可能与老旧仪器发生反应、性能不及氦气、转换过程耗时较长，成本也比较高。所有这些理由都促使人们转而使用氮气。氮气是一种惰性、可再生的气体，价格比其他替代选择更低。某些非质谱检测器已经在使用氮气作为载气，但考虑到真空源的流量要求，质谱实验室对使用氮气仍然有所顾虑。APGC不需要高真空条件，电晕针周围发生电离后产生氮气等离子体，因此使用氮气作为载气不会产生不利影响。APGC技术的原理是电荷或质子转移诱发了气相离子分子反应。要分析农药残留，需调整离子源条件，使电离室内的含水量恰到好处，足以灵敏地检测倾向于发生电荷或质子转移的化合物。通过使用适当品质的氮气并进行过滤，将仪器设置为非常干燥的条件。然后将水加入置于离子源外壳内的托盘上的样品瓶中。

本研究的目的是证明APGC-MS/MS可以轻松改换为使用氮气作为载气而不影响性能。

---

## 实验

### 样品描述

采用QuEChERS法，用乙腈提取黄瓜和婴儿食品（农舍派）样品制备基质，用于203种适用于GC分析的农药（RESTEK P/N: 32562）的括号式校准。提取这两种基质时均使用改良版QuEChERS CEN方法<sup>4</sup>。婴儿食品额外增加使用Oasis™ PRIME HLB小柱的SPE净化步骤。制备浓度在0.00025~0.02 mg/kg范围内的基质匹配标准品，使用APGC Xevo TQ-S micro系统（已在多项研究中尝试过将载气从氦气改为氮气）进行分析。

### 方法条件

要将载气转换为氮气，只需切换气源即可，如果有适当的过滤器，甚至可以使用标准的加压氮气瓶。氮气的理想线速度(10~15 cm/s)低于氦气(25~35 cm/s)，因此使用氮气作为载气时要采用更低的色谱柱流速。考虑到这一点，为了获得等效的保留时间，必须将GC方法转换为使用更短的色谱柱，且色谱柱的相比率应与使用氦气分析时使用的色谱柱相匹配。网络上有一些工具可以帮助我们完成这些转换，本次分析使用了图1所示的条件。

## EZGC Method Translator

Carrier Gas	Original	Translation
	Helium	Nitrogen

### Column

Length	30.00	20.00 m
Inner Diameter	0.25	0.15 mm
Film Thickness	0.25	0.15 $\mu\text{m}$
Phase Ratio	250	250

### Control Parameters

Column Flow	2.00	0.50 mL/min
Average Velocity	43.63	28.65 cm/sec
Holdup Time	1.15	1.16 min
Inlet Pressure	23.62	26.26 psi
Outlet Pressure (abs)	14.70	14.70 psi

### Oven Program

Isothermal  
 Ramps

	Ramp Rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hold Time (min)	Ramp Rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Temp ( $^{\circ}\text{C}$ )	Hold Time (min)
Ramps (1-4)		90	1		90	1
1	8.5	330	5	8.3	330	5.1

### Control Method

Constant Flow

### Results

Solve for  Efficiency  Speed  Translate  Custom

Run Time	34.24	35.02 min
Speed		0.98 x

[Use Flow Calculator Values](#)

图1.EZGC方法转换器<sup>5</sup>。

输入氮气方法的参数后，转换器会尝试匹配氮气方法的“保持时间”并给出适合新方法的起始条件，研究人员可能还需要针对色谱柱流速开展少量的方法开发工作，以使保留时间完全匹配。完成初步的方法开发工作后，我们在氮气方法的柱温箱梯度中增加了溶剂富集步骤，以便分析某些早洗脱化合物。

## 结果与讨论

### 方法转换

氮气的理想线速度低于氦气，因此氮气方法的流速比氦气方法低得多，考虑到这一点，应选用更短的色谱柱，否则保留时间可能会变为原来的两倍。选用相比率与氦气方法匹配的色谱柱可确保色谱性能保持不变。

改换载气的过程很简单，因为只需缩放色谱柱尺寸并开展少量的方法开发工作，就可以使不同载气方法的保留时间相匹配。因此，在处理使用不同类型的载气得到的数据时，很多方法文件都可以共用。氮气方法的分析结果显示，无论是向来“棘手”的化合物的标准曲线确定系数，还是关键分析物对的分离度，都与原方法相当。在APGC Xevo TQ-S micro系统上使用两种载气运行分析的灵敏度都优于配备EI的系统，且无论使用氦气还是氮气作为载气，性能表现都很一致。

### 色谱性能

图2比较了婴儿食品基质中的早洗脱峰。使用方法转换器计算出的参数得到的峰处于 $\pm 0.2$  min的偏差范围内，这意味着可以使用相同的处理文件。

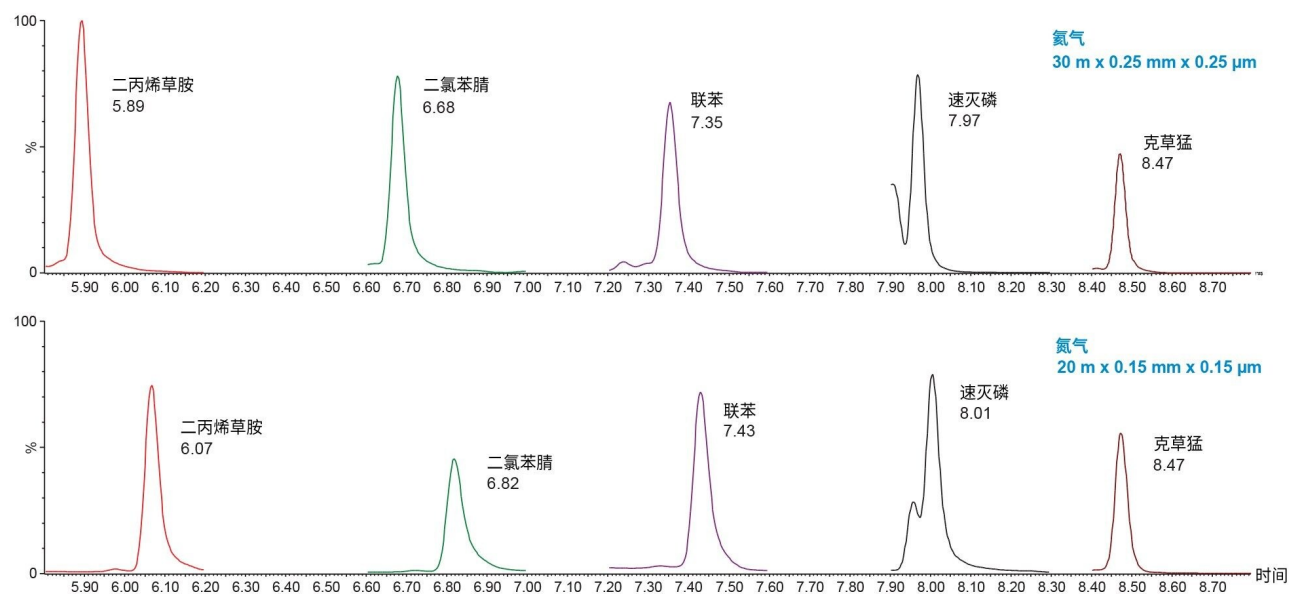


图2.婴儿食品样品中的早洗脱化合物

图3显示了黄瓜基质中的后洗脱峰，由于投入了更多时间开发方法和开展确定色谱柱流速的实验，保留时间的匹配度相当高。这样一来，两种基质的样品无论使用哪种载气进行分析，都可以使用相同的处理方法。

图4显示了环丙氟灵（红色）和特丁津（紫色）这对关键分析物的色谱图，由图可见使用氮气作为载气时的分离度更高。这可能是因为氮气中的线速度较低，稍稍延长了每种分析物与色谱柱固定相相互作用的时间。

## 重复性

本研究所用的6种内标在两种基质样品的12次进样中的残差均小于10%。图5比较了使用氦气（左）和氮气（右）时，内标在多次进样中的残差，由图可见所有进样的残差都在10%误差范围内。

## 灵敏度和校准特性

图6显示了婴儿食品样品中0.01 mg/kg的标准品在氦气载气和氮气载气条件下的响应之比。这证明了两种载气条件下的灵敏度相当，约59%的分析物的响应比都在0.5~1.5之间。85%的分析物响应比小于2。

下方列出了在最大残留量(MRL)浓度下(0.01 mg/kg)检测的几种向来比较“棘手”的化合物（全部使用氮气作为载体），还比较了氯氟菊酯和克菌丹在两种载气条件下的分析灵敏度。各分析物的残差图都在20%以内，符合SANTE指南要求，而且相关系数 $R^2$ 都大于0.99。

---

## 结论

---

本应用纪要介绍了如何将现有的农药残留GC测定方法从使用氦气作为载气轻松转换为使用氮气作为载气。由于离子源不受真空条件的限制，APGC系统可以转换为使用氮气作为载气而不影响性能，而且只需切换阀门即可改换回使用氦气作为载气。缩放色谱柱尺寸并调整参数后，分离度和运行时间几乎没有变化，灵敏度亦未受影响。研究证明，APGC使用氮气作为载气能够可靠地测定食品中的农药残留，还可以大幅节省载气成本，解决气源不足的问题。

---

## 参考资料

1. <https://www.peakscientific.com/discover/news/how-is-helium-gas-obtained/> <<https://www.peakscientific.com/discover/news/how-is-helium-gas-obtained/>> .
2. <https://www.innovationnewsnetwork.com/helium-shortage-4-0-what-caused-it-and-when-will-it-end/29255/> <<https://www.innovationnewsnetwork.com/helium-shortage-4-0-what-caused-it-and-when-will-it-end/29255/>> .
3. European Committee for Standardisation (CEN) EN 15662:2018. Foods of Plant Origin - Multimethod for the Determination of Pesticide Residues Using GC- and LC- Based Analysis Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean-up by Dispersive Spe - Modular Quechers-Method.
4. <https://ez.restek.com/ezgc-mtfc> <<https://ez.restek.com/ezgc-mtfc>> .

---

## 特色产品

沃特世大气压气相色谱(APGC) <<https://www.waters.com/10100362>>

Xevo TQ-S micro三重四极杆质谱仪 <<https://www.waters.com/134798856>>

MassLynx MS软件 <<https://www.waters.com/513662>>

TargetLynx <<https://www.waters.com/513791>>

720008044ZH, 2023年9月



© 2024 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [招聘](#) [危险化学品生产经营许可证](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

[沪ICP备06003546号-2](#) [京公网安备 31011502007476号](#)