

AMDIS 在分析毒剂和相关化合物中的参数优化

周世坤, 许大年

(防化研究院, 北京 102205)

Parameters Optimization for AMDIS in Analysis of Chemical Agents and Related Compounds

ZHOU Shi-kun, XU Da-nian

(Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: Parameters of AMDIS for analysis of chemical agents and related compounds in complex matrices were optimized by orthogonal experimental design. Using these parameters, the compounds spiked in diesel oil were identified.

Key words: AMDIS; chemical agents; parameter optimization

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-138-02

自动质谱解卷积和鉴别系统(AMDIS)是由禁止化学武器组织委托美国国家标准研究院(NIST)专门为分析干扰背景中的毒剂而研发的,由于其能从复杂的质谱数据中自动、高效、快速地鉴定出目标化合物,被广泛地应用于农残分析^[1-3]、和临床检测^[4]等不同领域。AMDIS中可调整的参数很多,对影响鉴定准确性参数的优化,却鲜有文献报道。本文就是针对含有毒剂和相关化合物、干扰程度不同的质谱数据,主要对解卷积和匹配因子等因素进行优化,从而建立适用于分析毒剂及其相关化合物的数据处理方法。

1 试验部分

1.1 主要仪器

气相色谱/质谱联用仪: GC/MSD, 型号 5890/5971, 美国 HP 公司; AMDIS 软件: 美国国家标准技术研究院。

1.2 试剂

毒剂: 沙林(甲基氟膦酸异丙酯)、梭曼(甲基氟膦酸噻哪酯)、芥子气(二(2-氯乙基)硫醚)、维埃克斯(O-乙基-2-(N,N-二异丙胺基)乙基硫代甲基膦酸酯), 实验室合成。正己烷、乙腈均为分析纯, 柴油做背景干扰物。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件 J&W HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气流速 1 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 不分流进样; 升温程序: 初始温度 50 °C, 以 10 °C/min 升至 280 °C, 保持 2 min。

1.3.2 质谱条件 EI 离子源; 电子能量: 70 eV; 离化电流: 200 μA; 离子源温度 180 °C; 传输线温度: 280 °C; 扫描方式: 全扫描。

1.4 数据处理

按 1.3 仪器条件分析后, 在 AMDIS 软件中

打开要分析的数据文件,选择简单分析类型、不同的参数和 CWMS 数据库,进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 正交设计对参数的优化

采用 $L_{18}(3^7)$ 正交设计,对减去相邻峰个数、分辨 Aug. 率、峰形需求、匹配因子、灵敏度(高、中、低)以及干扰物和化合物浓度等因素进行优化,结果表明,经极差分析得到,影响组分被鉴定个数的解卷积参数大小顺序为:减峰个数 > 分辨率 > 峰形需求 > 灵敏度,且最佳取值分别为 2、高、低、高;就鉴定化合物而言,影响准确度的因素大小顺序:分辨率 > 峰形需求 > 减去相邻峰个数 > 灵敏度 \approx 匹配因子,且最佳取值分别为中、低或高、1、中或低、80。(实验结果的取值定为:鉴定结果与添加化合物完全相符为 100,少 1 个为 80,少 2 个为 60,多任何一个其他化合物均为 0)。

2.2 低干扰质谱数据参数的优化

针对化合物的浓度分别约为 $10 \text{ ng}/\mu\text{L}$,柴油的浓度小于 $500 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 产生的质谱数据,进行解卷积参数的优化,结果表明:被鉴定为组分的多少,与分辨 Aug. 率、灵敏度和峰形需求有关,且随着分辨 Aug. 率、灵敏度由低到高,组分数不断增加;而随着峰形需求由低到高,组分数反而减少;就添加的目标化合物而言,在高峰形需求、很低灵敏度、高匹配因子的情况下,会丢失目标化合物(假阴性);在很高灵敏度、减去相邻峰个数为 1 或 2、低匹配因子时,还会产生假阳性。故参数确定为:除了减去相邻峰个数为 0 外,其他均为默认值,即分辨 Aug. 率为中、灵敏度为中、峰形需求为中、匹配因子为 80。

2.3 高干扰质谱数据参数的优化

针对化合物的浓度分别约为 $10 \text{ ng}/\mu\text{L}$,柴油的浓度 $500 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ 产生的质谱数据,对 2.1 确定的解卷积参数,进行进一步优化,结果表明:背

景的干扰,使得无论采用何种参数,均未能检测到 VX;但在很高灵敏度的情况下,却能检测到梭曼。故除了灵敏度选择很高灵敏度外,其他的参数同 2.1。

2.4 参数的应用

分别利用分析低干扰和高干扰质谱数据确定的参数,对干扰程度不同的质谱数据进行分析,结果表明,对于添加 1% 柴油干扰的质谱数据分析,鉴定出 3 个相关化合物,准确率为 75%;对柴油浓度为 $500 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 分析,鉴定出所有添加的化合物。

3 结论

通过采用正交设计对干扰程度不同质谱数据进行参数优化,确定了影响鉴定结果因素的主次关系,并采用单因素轮换法,分别确定了分析高干扰和低干扰的质谱数据的参数,并且利用所确定的参数,对干扰程度不同的质谱数据进行分析,能获得令人满意的结果。

参考文献:

- [1] 张伟国. GC/MS/AMDIS 技术用于韭菜中残留农药的确证[J]. 质谱学报 2004,25(3):141-144.
- [2] Philip Wylie. Rapid Analysis for 567 Pesticides and Endocrine Disrupters by GC/MS Using Deconvolution Reporting Software[J]. Gas Chromatography Mass Spectrometry, 2004, 66:175-180.
- [3] C P Sandy. A Blind Study of Pesticide Residues in Spiked and Unspiked Fruit Extraction Using Deconvolution Reporting Software, Agilent Technologies, publication 5989-1654EN, www.agilent.com/chem.
- [4] Warwick B, Dunn, David. I. Ellis. Metabolomics: Current Analytical Platforms and Methodologies[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2005,24(4):285-294.