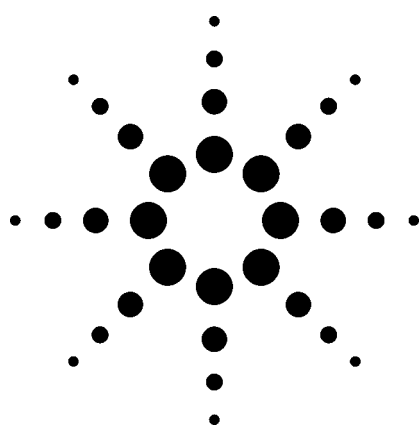




一次进样同时使用全扫描、选择离子检测、微池电子捕获检测器和火焰光度检测器对农药进行鉴定

应用

食品安全，环境

作者

Chin-Kai Meng 与 Bruce Quimby
安捷伦科技公司
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
美国

摘要

本应用报告说明了在气质联用系统 (GC/MS) 中使用一次进样能同时获得四信号的技术。在色谱柱的末端安装上一个三路微流体分流器后，一次进样获得MS数据的同时，还可以从GC检测器上获得另外两个信号。这个多种信号的配置可提供：全扫描数据用于谱库检索、选择离子检测数据用于痕量分析、对复杂基质的样品有极好的选择性和灵敏度高的微池电子捕获检测器 (μ ECD) 和火焰光度检测器 (FPD) 数据。元素选择性检测器、选择离子检测/全扫描 (SIM/Scan) 和解卷积报告软件的联合，可以形成一个强有力的农药分析系统。本文讨论了对痕量化合物的定量/确认或筛查的实例。

前言

为了保护人类健康，世界各国的实验室都在对食品和环境中的农药进行残留分析，其过程通常有样品的匀浆、农药的提取、然后根据化合物的性质决定使用气相色谱或液相色谱来分析目标化合物。能使用气相色谱测定的化合物，具有极好灵敏度和选择性的常规检

测器是氮磷检测器 (NPD)，微池电子捕获检测器 (μ ECD) 和火焰光度检测器 (FPD)。但是使用这些检测器，即使是双柱确认分析，对化合物的识别也不可能具有很高的可信度。

全扫描质谱数据和谱库检索是可用来对最终化合物确认的典型的手段。但是全扫描分析的检测限比 GC 的选择性检测器差，为了改进检测限，通常使用选择离子检测模式 (SIM)。在采用 SIM 模式进行质谱测定时，在每个目标化合物从色谱柱流出的这段保留时间内只检测少数特征离子。由于只检测少数特定离子，其信噪比 (S/N) 得到了明显提高。所选择的检测离子是根据目标化合物的保留时间采用时间程序来分组的。对于从色谱柱流出非常接近的目标化合物，需要将其色谱保留时间与选择离子检测的时间程序精确地定位。使用保留时间锁定 (RTL) 技术可以在色谱柱维护或更换时，不需调整 SIM 组的时间窗口。

在本篇应用报告中，说明了在 GC/MS 系统中使用一次进样能同时提供四种信号的技术。多种信号检测的优点有：

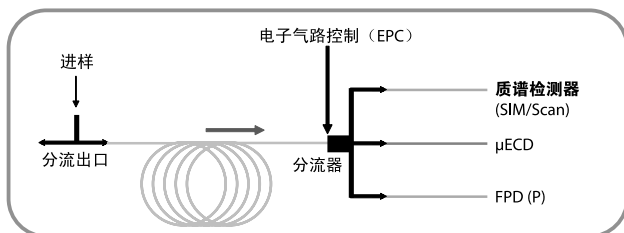
- 信息的确认—全扫描数据的谱库检索能力
- 灵敏度最高—选择离子检测 (SIM) 数据用于痕量分析
- 卓越的选择性— μ ECD 和 FPD 可以检测复杂基质样品中痕量的杂环化合物。



Agilent Technologies

实验

在近期的一篇技术报告“同步选择离子检测/全扫描”中，说明了在 5975 inert MSD 上采用高性能电子线路可以在一次运行中同时获得SIM和全扫描的信号而对其他性能没有影响 [1]。SIM 方法可以很容易地利用化学工作站 (ChemStation) 的 AutoSIM 软件来建立 [2]。仅需要选择该方法中的一个复选框，就可以同时获得SIM和全扫描数据。要实现这种功能需要付出的代价是使每秒的循环数有所减少，但可在整个分析中获得一个附加信号 (全扫描或 SIM 数据)。正确地选择测量参数，例如增加扫描速率，减少每秒的循环数等是不重要的，不会影响峰的定量或结果的质量 (如信噪比)。



在柱的末端，根据使用的毛细管（限流器）的长度与内径，流出物分三路流出

图 1. 多种信号配置的示意图

注释：EPC 流量加上柱流量一起进入分流器

除了 SIM/Scan 数据，化学工作站软件还可以得到另外两个 GC 检测器的信号，如 FPD（磷或硫模式）和氮磷检测器（NPD）的信号或者从一个双波长火焰光度检测器（DFPD）得到磷和硫的信号。（见图 1）。

图 1 是多种信号检测的示意图，在柱子的末端装有一个三路微流体分流器，可将色谱柱的流出物分流至不同的检测器 [3]。本研究是安装了一个 FPD 和一个 μ ECD。请注意在此图中有一个辅助电子气路控制 (Aux EPC) 的气体通道与分流器相连以保持柱末端的压力，可以使每一次运行中分流比/流速 (split ratios/flow) 保持恒定。图 2 是安装在 6890GC 柱箱中三路微流体分流器。

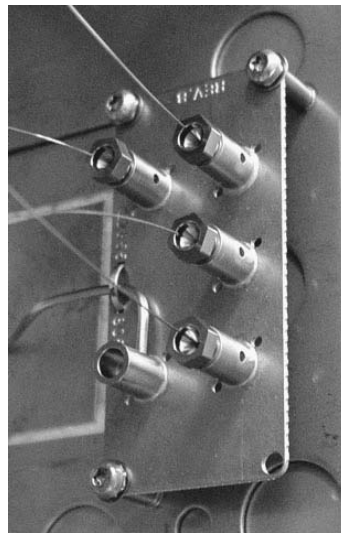


图 2. 6890 GC 柱箱中三路微流体分流器的近视图

微流体控制板的尺寸是 1.25 寸 (3.2 cm) 宽和 2.5 寸 (6.4 cm) 高。这个装置是为了消除大量热物质、过量的死体积和由于柱箱温度循环造成的接口泄漏等共同问题而设计的。分流器的流路和连接点布置好后，用照相平板印刷术和化学蚀刻技术刻在一块薄的不锈钢板上。在板上用扩散焊接法焊上柱连接器，表面经过钝化，形成一个整体的和紧凑的微流体分流器。在连接器上使用金属垫圈，这些垫圈在温度循环变化情况下也不会泄漏，同时也不会吸附溶剂或样品基质，可以改进微量分析的灵敏度。

在分流器和每一个检测器中间装上去活的毛细管柱，作为流路的限流器。辅助电子气路控制器提供的压力和限流器的尺寸可以使用一个类似电子表格的计算机程序来确定，从而使所有检测器得到较为合适的分流比。当有一个连接器关闭时，三路分流器可以很容易地转为两路分流器。

分流器的其他优点还有返冲洗 [3] 和快速转换。辅助电子气路控制可以通过对运行时间编程以达到较高的压力，而进样口的压力此刻降低到接近环境条件。这样可以使色谱柱的液体反向流动，将不容易挥发的物质反吹出进样口的分流口。在分流器上辅助电子气路控制也可以在 MSD 不降低温度和放空 MSD 的条件

下进行柱转换和进样口维护。分流器的流路和连接点被设计成当柱子的接头取下时，氮气可以从辅助电子气动控制吹出清洗接头，并防止空气进入分流器/MSD。见表 1 中硬件详细资料与设置。

表 1. 气相色谱仪，质谱仪和三路分流器的操作参数

GC	安捷伦科技 6890		
进样口	电子气动控制 (EPC)，分流/不分流		
模式	不分流，进样 1.0 µL (7683 ALS)		
进样口温度	280 °C		
压力	~27 psi (将甲基毒死蜱的保留时间锁定在 16.596 min)		
吹扫流量	50.0 mL/min		
吹扫时间	0.75 min		
总流量	55.3 mL/min		
载气节省	关闭		
载气类型	氮气		
进样口衬管	Siltek Cyclosplitter, 4 mm 内径, Restek 部件号 20706-214.1		
柱箱			
柱箱程序温控	°C/min	最终 (°C)	保持 (min)
初始温度		70	2.00
阶 1	25	150	0.00
阶 2	3	200	0.00
阶 3	8	280	15
总运行时间	46.87 min (最后一个标准品在约 35 min 流出)		
平衡时间	0.5 min		
柱箱最高温度	325 °C		
色谱柱	安捷伦科技 HP 5-ms, 部件号 19091S-433		
长度	30.0 m		
内径	0.25 mm		
膜厚	0.25 µm		
模式	恒压		
标称的初始流速	2.5 mL/min		
出口	未指明		
出口压力	3.8 psi (辅助电子气路控制压力到分流器)		
前检测器 (FPD)			
测磷模式	测硫模式		
氢气流速:	75.0 mL/min	氢气流速:	50.0 mL/min
氧化气流速:	100.0 mL/min	氧化气流速:	60.0 mL/min
温度:	250 °C		
氧化气类型:	空气		
模式:	尾吹气恒定流速		
尾吹气流速:	60.0 mL/min		
尾吹气类型:	氮气		
点火补偿	2.00		
数据采集速率:	5 Hz		

表 1. 气相色谱仪，质谱仪和三相微流体分流器的操作参数（续）

后检测器（μECD）	
温度：	300 °C
模式：	尾吹气恒定流速
尾吹气流速：	60.0 mL/min
尾吹气类型：	氮气
数据采集速率：	5 Hz
辅助加热区 2	
应用：	MSD 传输线加热器
初始温度：	280 °C
辅助压力 5	
气体类型：	氦气
初始压力：	3.80 psi
初始时间：	0.00 min（此时间将根据柱箱的程序升温而定）
MSD	安捷伦科技 5975 inert MSD
调谐文件	Atune.U
模式	扫描
溶剂延迟	3.00 min
EM 电压	Atune 伏特
低质量	45 amu
高质量	555 amu
阈值	100
进样	2
A/D Samples	4
每秒扫描数	2.89
四极杆温度	150 °C
离子源温度	230 °C
三路分流器	安捷伦 6890N 选件 890，在工厂组装时安装在 GC 上
分流比	10:10:1 MSD:FPD: μ ECD
MSD 限流器	1.444 m x 0.18-mm id 去活熔融石英毛细管
FPD 限流器	0.532 m x 0.18-mm id 去活熔融石英毛细管
μ ECD 限流器	0.507 m x 0.10-mm id 去活熔融石英毛细管
到 MSD 的流速（280 °C）	1.53 mL/min
到 FPD 的流速（280 °C）	1.53 mL/min
到 μ ECD 的流速（280 °C）	0.153 mL/min
尾吹气流速（280 °C）	1.38 mL/min
在本应用中使用的软件	
GC/MSD 化学工作站	G1701DA
解卷积报告软件（DRS）	G1716AA
NIST 信息库	G1033A
AMDIS（包含在 NIST 信息库中，免费提供）	

结果和讨论

图 3 显示一次注射农药混合标样可同时得到的四种信号。由于 μ ECD 的灵敏度特别高，三个检测器的分流比设定在 $\text{MSD:FPD}:\mu\text{ECD} = 10:10:1$ 。这个分流比是指将 $1\ \mu\text{L}$ $1\ \text{ppm}$ 样品以不分流方式注射进样后进入不同检测器的比例 (如图 3 中标明)。

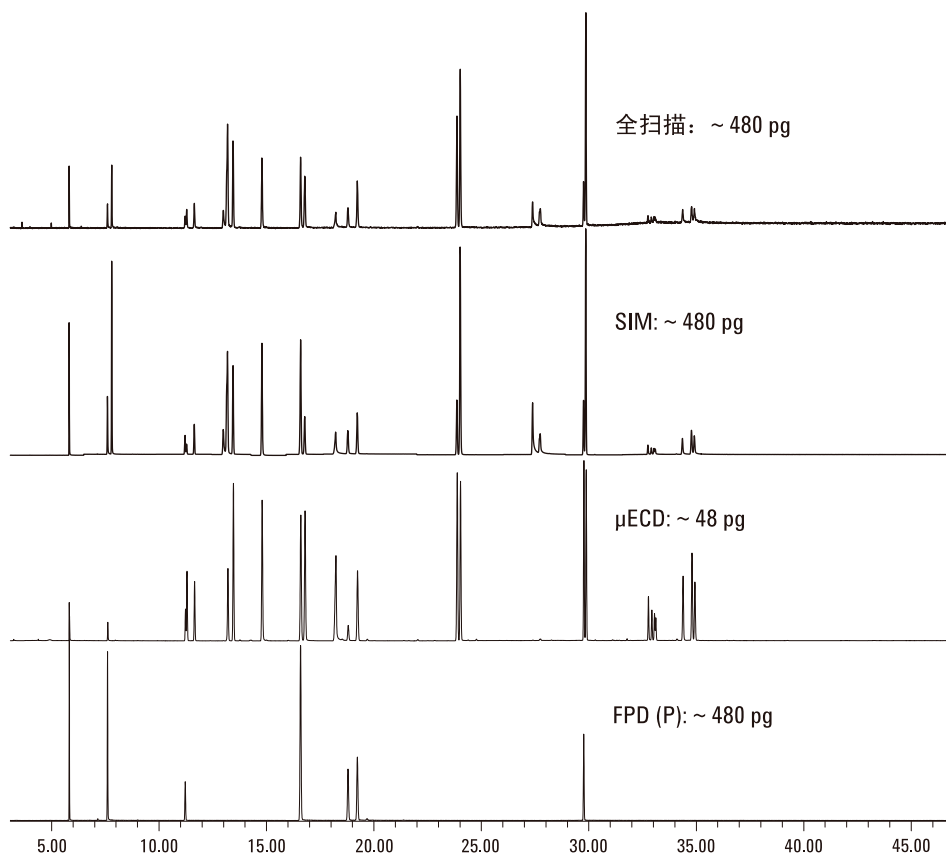


图 3. $1\ \text{ppm}$ 标样进样 $1\ \mu\text{L}$ 获得的四种信号。分流比 $\text{MSD:FPD}:\mu\text{ECD} = 10:10:1$

图 4 是将上述农药混合标样在农产品基质中稀释 100 倍得到的信号。由于灵敏度较低，未列出全扫描的总离子流色谱图 (TIC)。FPD(P) 和 μ ECD 两个检测器可以检测出所有添加到该提取液中的农药。对于痕量水平的目标化合物分析，SIM 的信号可以用作定量分析，而 GC 的信号可以作为进一步确证。

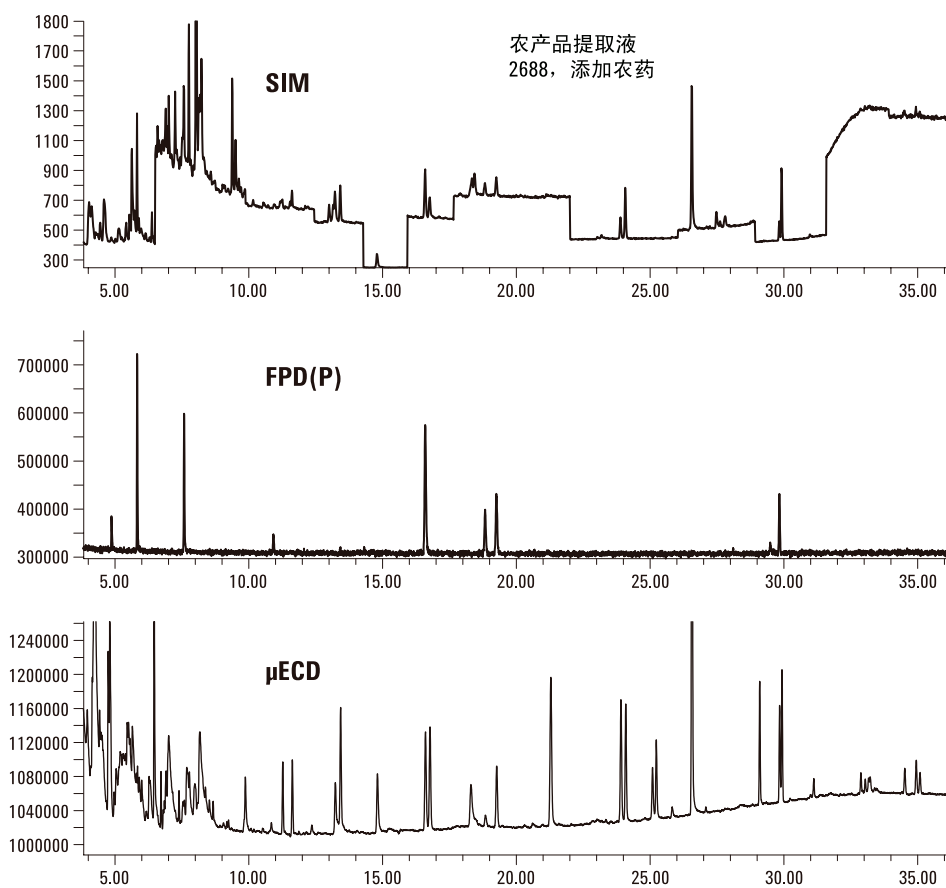


图 4. 农产品提取液中添加 10 ppb 混合农药标样溶液的数据。FPD 和 μ ECD 可以检测出添加的各个农药标样

多信号系统的另一个用途是可对农产品中的残留农药进行筛查，在筛查试验中，没有目标农药的名单，因此不可能使用 SIM 检测或 MS/MS。图 5 显示一个样品提取液的三种信号（没有 SIM）。

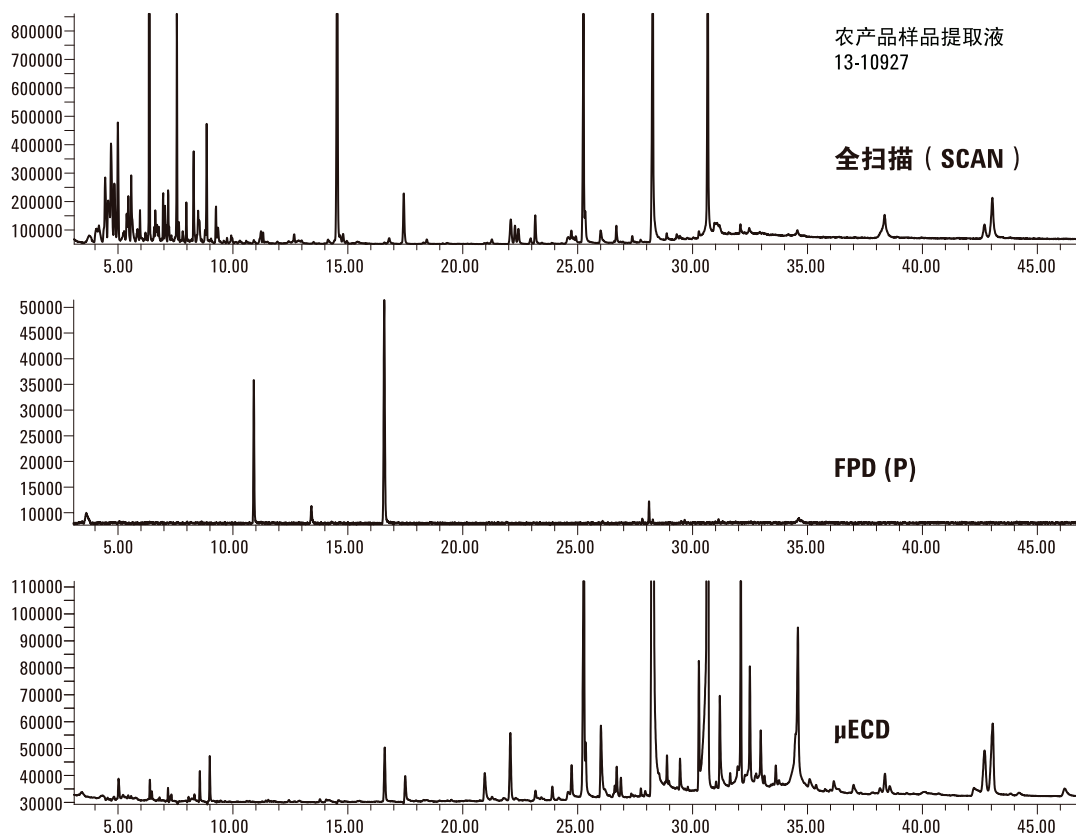


图 5. 农产品样品提取液 13-10927 的全扫描，FPD(P) 和 μ ECD 的谱图

解卷积报告软件 (DRS) [3, 4] 可以在总离子流谱图中发现几个农药, 见图 6。

MSD 解卷积报告
样品名: 13-10927
数据文件夹: C:\MSDCHEM\1\DATA\051905-spike-4sig\13-10927-2^2.40ms-Q.D
数据/时间: 09:06:39 AM, 2005 年 5 月 25 日 星期三

使用 NIST 信息库检索在 AMDIS 靶标信息库中发现的成分。

保留时间 (RT)	Cas 号	化合物名	安捷伦	AMDIS		NIST	
			化学工作站 含量 (ng)	匹配度	保留时间差异 秒	不匹配	命中数
8.7747	90437	邻苯基苯酚		81	-0.1	84	2
9.962	84662	邻苯二甲酸二乙酯	0.09	85	0.9	82	1
10.3407	114261	残杀威		80	-0.7		
10.3407	6280962	2-丙氧基苯酚				88	1
10.6840	119619	二苯酮		61	1.0	64	2
16.6138	5598130	甲基毒死蜱		71	0.3	70	2
18.4548	84742	邻苯二甲酸二正丁酯		88	1.6	92	1
21.0934	148798	噻菌灵		79	8.8	80	2
24.6063	41394052	苯噻草酮		62	9.5		
24.6063	2009247	7H- 糠酸 (3, 2-g) 苯并吡喃-7- 酮, 9-羟基-				86	1

Done My Computer

图 6. 13-10927 样品提取液的解卷积报告

样品中可能存在的化合物是二苯酮、甲基毒死蜱和噻菌灵。残杀威和苯噻草酮并没有同时被 AMDIS 和 NIST 确认, 因此它们很可能是假阳性。

由于样品基质和其他干扰物的复杂性, 有时总离子流图 (TIC) 中的峰很难与信息库有很高的匹配度, 即使将背景干扰去除也达不到, 因此元素选择性检测器对化合物的确认可以提供有效的信息和支持。这个多信号系统是保留时间锁定的, 因此, 将保留时间和 FPD(P) 和 μ ECD 响应的色谱峰联系起来分析, 甲基毒死蜱 ($C_7H_7Cl_3NO_3PS$) 是可以确认的。

通常不到三分钟即可关掉 FPD 的光电倍增管，将磷滤光片换成硫滤光片，然后重新开启光电倍增管，换好滤光片后，调节检测器的气体流速使测磷或测硫模式的响应最优化。上述提取液在 FPD(S) 模式下再进样一次。将 FPD(S) 模式与原来的 FPD(P) 模式下的色谱图列于图 7。在 FPD(S) 的色谱图上可以看到两个主峰。从它们的保留时间看，可以认为两个峰分别是甲基毒死蜱和噻菌灵 ($C_{10}H_7N_3S$)。但注意全扫描的总离子流图 (TIC) 上，没有该两化合物相应的色谱峰，说明用传统的数据分析不可能鉴定这两个化合物。FPD(S) 模式的选择性是非常好的，但灵敏度不如 FPD(P) 模式。虽然 μ ECD 是很灵敏的，但选择性不如 FPD。将 GC 检测器、SIM/Scan 数据和解卷积报告软件 (DRS) 结合应用，可以成为强有力的农药分析系统。

结论

同步 SIM/Scan 可以在一次分析中给用户用于谱库检索的全扫描谱图和痕量水平检测的 SIM 数据。当一个三路微流体分流器加在色谱柱的末端，就可以在一次进样得到 MS 数据的同时获得另外两个元素选择性检测器的信号。这种配置对分析食品和环境样品中痕量农药残留是非常有吸引力的。

这个多信号配置可提供：用于谱库检索的全扫描数据信息，用于痕量分析的选择离子检测信息和在复杂基质中具有卓越选择性和灵敏度的 μ ECD 和 FPD 数据。本应用报告以实例介绍了对痕量化合物进行定量/确认或筛查时，一次进样后可获得 μ ECD 和 FPD (测磷或测硫模式) 信息的同时，还可获得 SIM/Scan 信息的技术。

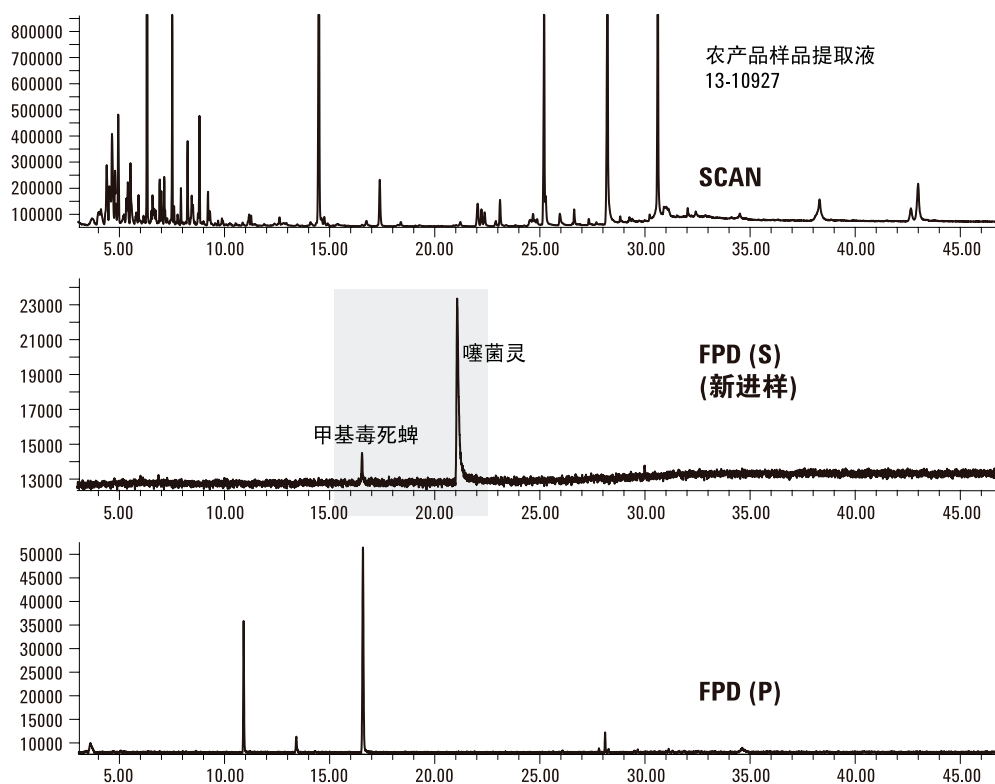


图 7. 提取液 13-10927 的全扫描、FPD(S) 和 FPD(P) 的数据

参考文献

1. Chin-Kai Meng, "Improving Productivity with Synchronous SIM/Scan", Agilent Technologies, publication 5989-3108, www.agilent.com/chem
2. Harry Prest and David W. Peterson, "New Approaches to the Development of GC/MS Selected Ion Monitoring Acquisition and Quantitation Methods", Agilent Technologies, publication 5988-4188, www.agilent.com/chem
3. Michael J. Szelewski and Bruce Quimby, "New Tools for Rapid Pesticide Analysis in High Matrix Samples" Agilent Technologies, publication 5989-1716, www.agilent.com/chem
4. Philip L. Wylie, Michael J. Szelewski, Chin-Kai Meng, and Christopher P. Sandy, "Comprehensive Pesticide Screening by GC/MSD Using Deconvolution Reporting Software" Agilent Technologies, publication 5989-1157, www.agilent.com/chem

如需了解详细信息

如需了解有关产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对本材料中可能有的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司 2005

中国印刷
2005 年 7 月 6 日
5989-3299CHCN



Agilent Technologies