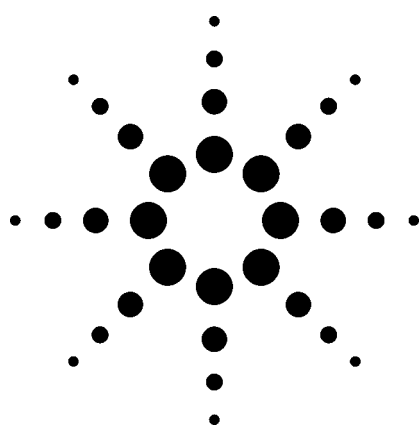




利用 GC/MS/ECD/FPD 和包含 731 种化合物的 DRS 数据库检测有关国土安全和环境样品中的有毒化学品

应用

国土安全，环境

作者

Bruce Quimby
Mike Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
UASA

摘要

当涉及到国土安全和环境问题中的有害的化学品时，首先应该考虑的是对这些化学成分进行快速精确的鉴定，然后是在大批量样品中定量检测这些化学成分的含量来帮助解决问题。由于经常会遇到未知的天然产物和复杂的基质样品，从而使得开发这个分析方法具有挑战性。本文介绍的方法是应用在柱末端增加一个微流控分流器的 GC/MS 系统，该分流器把柱流出物分流到质谱检测器和双波长火焰光度检测器 (DFPD) 或微池电子捕获检测器 (μ ECD) 和单波长火焰光度检测器 (FPD) 上。该方法可以通过一次进样同时采集到质谱和两个选择性气相色谱检测器的数据。这种多信号的采集可提供：可供谱库检索的全扫描质谱数据，可供痕量分析的 SIM 数据，在复杂基质中具有优越选择性和灵敏度的 μ ECD 和 FPD 数据。该系统采用保留时间锁定 (RTL) 技术确保同 731 种有害化学品数据库中的标准物质相匹配。运用解卷积报告软件 (DRS) 更快更

精确地处理质谱数据，尤其是对复杂基质中的样品。选择性气相色谱检测器，SIM/Scan (选择离子检测/全扫描) 和解卷积的完美结合组成了一个强有力的分析有害化学品的分析系统，是该类分析方法的一大进步。

前言

近年来，意外的或者人为的有毒化学品的泄露引起了越来越广泛的引起关注。国土安全部和环境署都意识到非常有必要建立对此类事件作出快速反应的分析实验室。对有毒化学品，国土安全部所采用的术语是有毒工业化学品 (TIC) 或有毒工业原料 (TIM)，而环境署则采用不同的术语比如危险品。无论哪种情况，都需开发实验室的分析方法，从而鉴定事故中的危险品，并能测定所采集样品中这些物质的含量。

这项分析的方法开发面临着较大的挑战，要使这些方法能够：

- 快速精确地鉴定所含的有毒试剂
- 在事故中心区域能准确测定高含量的试剂浓度 (高的检测上限)
- 在周边区域和净化过程中能准确测定低含量的试剂浓度 (低的检测限)



Agilent Technologies

- 在有复杂基质干扰的情况下（如冒烟的木头，燃料，燃烧的轮胎等等）有高的选择性，降低假阳性和假阴性的发生
- 尽可能多的鉴定有毒试剂
- 能够处理大量的样品

很明显，没有哪一种单一的分析技术能够检测所有可能的危险品。但是，一种广泛的能对大量危险品进行定性和定量分析的方法就是 GC/MS。在全世界的实验室中，GC/MS 广泛用于分析几千种不同的化学品。

GC/MS 方法一般是用于分析 10 到 100 个化合物。如果在指定的保留时间窗口内检测到特定丰度的目标离子和两三个确认离子，具有特定的丰度比，那么就可以认为含有目标化合物。目标化合物还可以通过对峰的顶点的扫描和谱库中参考谱图对比进一步确证。

通常可以通过优化样品的制备、设置气相色谱和质谱参数来降低基质干扰。因为大部分的方法最多只是处理某几种基质类型，所以能够选择确证的离子来降低基质的干扰。对于方法中有限数目的目标化合物，可以通过进样分析几种标正混合物来再校正响应因子、保留时间、确认离子的丰度比率。

从不同复杂基质中筛选大量目标化合物，使分析方法开发者面临一系列新的挑战。当筛选数百种的目标化合物时，应该考虑到以下几个因素：

- 应用样品制备来降低基质干扰是非常有限的，因为复杂的净化步骤有可能会除掉目标化合物。而减少净化步骤又增加了基质干扰
- 由于目标化合物数目繁多，因此响应因子、保留时间和特征离子比率的再校正也是很难进行
- 应该开发即使在不具备所有目标化合物标准品的实验室也能够应用的方法

- 从复杂基质中数百种目标化合物的数据处理所需要的时间难以想象的长
- 即使数据库中拥有大量化合物，也有可能样品中的有毒化合物不包括在数据库化合物列表中

最近，一些分析技术已经被开发出来解决以上的问题。保留时间锁定技术使保留时间能够精确地在仪器与仪器之间，以及仪器与数据库中的数据相匹配 [1]。这种技术的使用可以不必对单个化合物的保留时间事件进行重新校正。可靠且惰性的微流控分流器的使用允许同时采集质谱和例如磷，硫与/或电子捕获的数据 [2]。即使化合物不在质谱目标化合物列表中，选择性检测器谱图也能够突出可疑化合物。它们也可以提供目标化合物的另一个定量手段。

同步 SIM/Scan 的特点允许一次进样可以同时获取全扫描和 SIM 数据 [2, 3]。全扫描数据用于在数据库中筛选所有目标化合物，选择离子检测数据用于测定需要确认的响应低的化合物。

针对复杂基质开发的最有效的工具之一是安捷伦公司的 DRS 软件 [4]。应用高端的计算机技术从重叠的复杂基质峰中提取出目标化合物的谱图，然后把提取出的谱图同数据库中的标准谱图相比较，从而确定是否含有目标化合物。每个点都用 NIST 质谱数据库进行搜索确认。这个过程是全自动化的，节省了大量的数据解析所需要的时间。因为 DRS 处理的是全谱而不只是所选择的 4 个离子，所以与传统方法相比能够更准确地在复杂基质中确认出目标化合物，大大降低了假阳性和假阴性结果的发生。

本篇应用文章介绍了以上技术同 731 种有毒化学品数据库（安捷伦 HCD）相结合来监测有毒化学品。选择这些化合物是因为它们对于环境和食品安全具有重要意义。因为如果这些有毒物质被大量生产，在环境

分析方法中就应该包括它们。至于其中包括很多农药是因为它们的毒性。

列表包括：

- 氯代二噁英和呋喃：EPA 8280A，10 种化合物
- 多氯联苯：EPA 8082，19 种化合物
- 挥发物：EPA 502/524，60 种化合物
- 半挥发物：EPA 8270C 附录 IX，140 种化合物
- 农药：安捷伦保留时间锁定农药数据库（修订版），567 种化合物
- 总共：796 种化合物，包括分成两组的 65 种化合物和 731 种化合物

数据库中所有化合物的名称见本文后面的附录 A。

上面列出的化合物不可能包括我们所能遇到的所有化合物。但是可以检测大量的已知危险品，同时选择性检测器的应用也可以突出显示出我们感兴趣的非目标化合物。

通过色谱条件的选择来扩展数据库，可普遍用于天然和列表之外的其它类型化合物。例如，拥有化学战剂（CWA）校正标样的实验室可以把化学战剂的数据添加到列表中从而进行检测。

数据库中的化合物的保留时间是通过微流控分流器控制柱流出压力在 3.8 psi 时测定的。使用微流控分流器或者 QuickSwap 能够使样品分析中的保留时间数据更接近数据库中的数据。

数据库中的色谱条件的选择与方法转换技术一致。在 GC 进样口使用恒压模式能够使方法转换更加符合方法的时间测量，加快分析速度 [5]。安捷伦有毒化学品 DBL 使分析速度提高了 3 到 7 倍。同时，每一种三倍提升速度的方法中数据库的变化有两种途径：一种是用全部的 731 种化合物，另一种是去除 36 种芳烃化合物。后者用于含有燃料的已知样品，而燃料不是我们测定的目标。下面的例子就是以燃料为原始材料，在数据库中除去这些芳烃类的化合物。

系统配置

系统配置见图 1A 和图 1B。

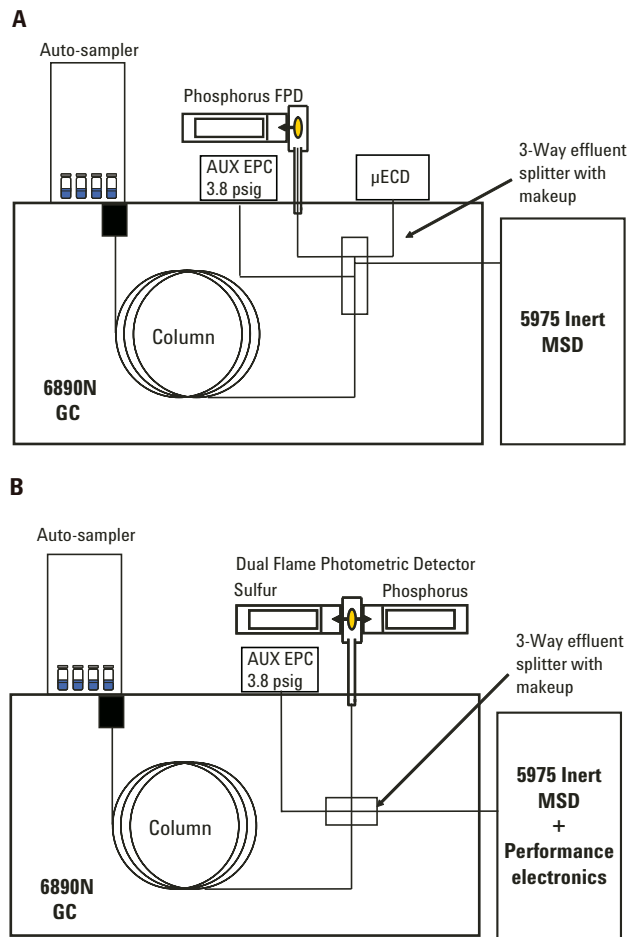


图 1. 系统配置。A) 使用 1 倍方法和 3 倍方法检测分析的 GC/MS/ECD/FPD 系统。B) 使用 7 倍方法检测分析的 GC/MS/DFPD 系统

主要构造如下：

快速柱温箱

初始的 1 倍方法只需要 120V 的柱箱。如果使用 15 米的 HP-5MS 柱，配合 6890N 的 240V 的柱箱（选件 002），检测方法可以快 3 倍（14.33 分钟）。如果使用 240V 的气相色谱柱箱配置 SP1 2310-0236（把 MSD

的接口接在后进样口的下面)，并使用 G2646-60500 柱箱插件，当使用 5 米 HP-5MS 柱时，分析速度可以提高 7 倍（6.14 分钟）。要注意的是使用柱箱插件就不能用前进样口和检测器。只有一个检测器可以进行分流。该配置下使用 DFPD 比较好，因为它占用一个检测器的位置但是可以产生两种信号。

μECD

6890N 的选件 231 就是 μECD。运用 MS 化学工作站，采集 MS 数据的同时采集、存储 ECD 的信号。ECD 是选择性检测器，对含卤素的化合物灵敏度高，对于多卤素化合物的检测限达到 1 pg 以下。同时对其它官能团如硝基化合物也有响应，而且对很难检测到的化合物如酞酸酯有响应。ECD 的数据有很多用途：能显示出非目标化合物的含卤素和硝基的化合物；通过对已知化合物的保留时间的鉴定可以对化合物进行确证。另外因为响应因子是依化合物而定的，对不同类型的化合物有很大的变化，所以 ECD 的数据只能在经过标样校正后才可以用于定量分析。

单 FPD

6890N 选件 240 就是单 FPD，用于选择性检测磷或硫。磷模式通常用于检测有机磷农药和神经制剂。检测器在磷模式对磷的选择性 $>10^6$ ，检测限低至约 0.050 pg。FPD 对于检测非目标的有机磷化合物如新农药或新研制的神经制剂非常有效。对已知化合物中磷的保留时间的检测可以确证化合物。由于化合物之间单位质量的磷信号响应的相对一致，FPD 可以在没有校正标准物质时对化合物进行半定量。

双 FPD

6890N 选件 241 就是 DFPD，可以两个通道同时检测磷和硫。DFPD 对硫的选择性 $>10^4$ ，检测限 <10 pg，比磷要差一些。硫的信号同硫的含量的平方相关。常

常用于检测含硫的芥子气制剂，和确证含硫的农药。化合物之间单位质量的硫的响应也是一致的，但是比磷的信号变化要大一些。

微流控分流器

6890N 选件 890（3 路分流器）和选件 889（2 路分流器），采用扩散结合平板技术结合金属柱密封圈，使得分流器具有惰性，便于使用，无渗漏的特点，可以对高温的柱流出物进行分流。该分流器采用辅助 EPC 保持恒压尾吹（6890N 选件 301）。辅助 EPC 尾吹压力可以在运行结束时程序升压，而同时进样口的压力降低至和周围压力相近，使柱流改变方向，反吹未汽化的物质到进样口的分流阀外。反吹可以大大减少含高沸点基质的化合物的分析时间 [6]。辅助 EPC 也用于在不放空质谱的情况下更换柱子和维护。当柱子从分流器取下时，尾吹装置提供的氦气继续通入分流阀，使空气不能进入质谱检测器。如果色谱柱只与进样口断开而保持同分流器的连接，则氦气反吹经过色谱柱，从进样口末端出去。进样口维护或柱子切割都可以在不对质谱检测器降温 and 放空的情况下进行，而使空气不进入热源。

MSD 系统

使用配置 EI 离子源、高性能涡轮泵（G3243A）的 5975 inert MSD，或者使用配置 EI 源、高性能电子线路与高性能涡轮泵（G2579A）的 5973N inert MSD。这些配置在保持灵敏度的前提下提高了全扫描的速度。扫描速度同快速气相色谱产生的窄峰相兼容。检测方法要求涡轮泵提供方法所需的高流速。

同步 SIM/Scan

安捷伦 MSD 化学工作站 D.02.00（或更高）版本支持 SIM/Scan 的同步采集。在整个色谱分析过程中每隔一个循环采集 SIM 数据，另一个循环采集 Scan 数据。

所采集的 SIM 和 Scan 的数据的信噪比实质上同单独 SIM 和单独 Scan 得到的数据是一样的。在传统的 SIM 方法中，由于要求每一个 SIM 组之间时间的分离，所以 731 种目标物不可能在一次运行都检测出来。一般，SIM 数据用于分析低含量的优先检测的目标化合物，如氯化二噁英和化学战剂等。

DRS 软件 (G1716AA)

质谱数据的解卷积能够在重叠基质峰中确认出分析物 [4]，大大降低了对色谱分离能力的要求，使复杂基质中目标化合物的检测可以用快速气相色谱完成，从而缩短分析时间。DRS 使用的是 NIST 研制的 AMDIS 解卷积 n 程序，最初应用于复杂样品中微量化学武器的检测。DRS 对于化合物的确证有 3 个方面明显优势：

- 基于保留时间和 4 个确证离子的化学工作站
- 基于完全离子匹配的“净化后的质谱图”和保留时间锁定的 AMIDS
- 含有 163000 种化合物的 NIST05 库

有害化学品的数据库 (G1671AA)

包括了 731 种化合物的质谱图谱、方法和 DRS 文件。

仪器操作参数

仪器操作参数见表 1，此为初始条件，可以根据需要进行优化。

分流/不分流进样口的使用比较灵活，对于干净样品用不分流模式，复杂和高浓度的样品用分流模式。同样适合柱反吹。一般情况下（室温顶空进样除外）进样口衬管使用直径 4 毫米的 Siltek Cyclospitter (Restek, 部件号 20706-214.1)。这种衬管没有玻璃毛，活性很低。衬管内部的几何设计确保分流进样时样品精确混合。除了特殊情况，分流进样均采用 10:1 的分流比。对于高基质的样品，进样量要严格同柱容量相匹配。如果进样过量的基质，目标化合物的保留时

间则会发生漂移。分流进样也是监测从天然气中挥发性成分到样品中大分子多环芳烃 (PAHs) 最早最有效的方法。由于溶剂问题，不分流进样一般不适合低沸点的挥发物，但可以用于低基质样品中半挥发性物质的分析。

对于室温顶空分析 [7]，分析条件在表 1 底部单独列出。室温顶空分析使用内径 1 毫米的衬管（没有玻璃毛），Siltek 涂层 (Restek, 产品部件号 20973-214.5)。表 1 列出了顶空自动进样器参数。顶空分析的挥发性样品的制备在参考文献 7 中有介绍。

表中的化合物涵盖了非常宽的沸点范围的化合物，很难在一次运行中同时监测，因为半挥发性的化合物所使用的溶剂阻碍了表中低沸点挥发性物质的分析。同样的，低沸点化合物的分析方法也不适合高沸点化合物。表中 MSD 的溶剂延迟是根据半挥发性物质分析时用的异辛烷溶剂来设置的。如果使用低沸点的溶剂，应该相应地降低溶剂延迟的时间。

对于一些很高沸点的化合物应该升高进样口和检测器的温度。比如高分子量的多环芳烃、多氯二噁英，多氯呋喃。分析这些化合物时，进样口、检测器和传输线温度都升高至 300 度。如果温度不升高，化合物就会表现为拖尾并且有时信号降低。权衡温度时也应该考虑到一些热不稳定化合物在高温下分解。

表 1 列出的样品质谱数据扫描速度只是对于全扫描模式而言。对于挥发性物质的分析可以加快第一个步骤的扫描速度。使用 SIM/Scan 模式时也可以加快第一个步骤的扫描速度。SIM/Scan 模式下，SIM 对每个离子的驻留时间是 40 毫秒。

针对使用的检测器的需要，选择微流控分流器的参数来优化检测器之间的分流比。一个最基本的考虑就是采集数据时进入 MSD 的流速不超过 4 mL/min。在 DFPD 和 MSD 之间通过 2 路分流器装置平均分配流出物。由于 μ ECD 检测器的高灵敏度，通过 3 路分流器装置使进入 μ ECD 的流速为进入到 MSD 和 FPD 的

表 1. 气相色谱仪和质谱仪条件

	原始 1 倍方法	3 倍方法	7 倍方法
气相色谱			
安捷伦科技 6890N			
7683 自动进样器和样品瓶盘			
进样口	EPC 分流/不分流	EPC 分流/不分流	EPC 分流/不分流
模式	恒压	恒压	恒压
进样类型	分流	分流	分流
进样量 (uL)	1.0	1.0	1.0
进样口温度 (°C)	250	250	250
公称压力 (psig)	31.17	23.96	8.84
保留时间锁定化合物	三丙基磷酸酯	三丙基磷酸酯	三丙基磷酸酯
保留时间锁定时间 (min)	12.874	4.291	1.839
分流比	10:1	10:1	10:1
载气节省	关	关	关
载气类型	氦气	氦气	氦气
柱温箱			
电压 (VAC)	120 或 240	240	240 (和 pillow)
初始柱温 (°C)	40	40	40
初始柱温保持时间 (min)	2	0.667	0.286
升温速率 (°C/min)	10	30	70
最终温度 (°C)	300	300	300
最终柱温保持时间 (min)	15	5	2.143
总运行时间 (min)	43.00	14.33	6.14
平衡时间 (min)	0.5	0.5	0.5
色谱柱			
类型	HP 5-MS inert	HP 5-MS	HP 5-MS
安捷伦部件号	19091S-433i	19091S-431	定制
长度 (m)	30	15	5
直径 (mm)	0.25	0.25	0.25
液膜厚度 (um)	0.25	0.25	0.25
出口压力 (辅助 EPC, psi)	3.8	3.8	3.8
FPD 或 DFPD			
类型	单, 磷	单, 磷	双, 硫和磷
温度 (°C)	250	250	250
氢气流速 (mL/min)	75	75	75
空气流速 (mL/min)	100	100	100
模式: 恒定尾吹			
氮气尾吹流速 (mL/min)	60	60	60
数据采集速率 (Hz)	5	10	10
μECD			
温度 (°C)	300	300	N/A
氮气尾吹流速 (mL/min)	60	60	N/A
模式: 恒定尾吹			
数据采集速率 (Hz)	5	10	N/A
辅助 EPC 压力			
压力 (psig)	3.8	3.8	3.8
载气类型	氦气	氦气	氦气

表 1. 气相色谱仪和质谱仪条件 (续表)

MSD

安捷伦科技	5975 inert MSD	5975 inert MSD	5975 inert MSD, 配置高性能电子线路
调谐文件	Atune.U	Atune.U	Atune.U
模式	全扫描	全扫描	全扫描
溶剂延迟 (min)	2.20	0.82	0.40
电子倍增电压	自动调谐电压	自动调谐电压	自动调谐电压
低质量数 (amu)	35	35	35
高质量数 (amu)	565	565	565
阈值	0	0	0
进样	1	1	0
扫描/秒	5.23	5.23	9.46
四极杆温度 (°C)	150	150	150
离子源温度 (°C)	230	230	230
传输线温度 (°C)	280	280	280

分流器

类型	3 通	3 通	2 通
6890N 选件号	890	890	889
分流比	1:1:0.1 MSD:FPD:ECD	1:1:0.1 MSD:FPD:ECD	1:1 MSD:DFPD
[去活的熔融石英管]			
MSD 节流管长度 (m)	1.44	1.44	1.44
MSD 节流管内径 (mm)	0.18	0.18	0.18
FPD/DFPD 节流管长度 (m)	0.53	0.53	0.53
FPD/DFPD 节流管内径 (mm)	0.18	0.18	0.18
ECD 节流管长度 (m)	0.51	0.51	N/A
ECD 节流管内径 (mm)	0.10	0.10	N/A

室温顶空

进样口	EPC 分流/不分流
模式	恒压
进样类型	分流
进样口温度 (°C)	200
公称压力 (psig)	31.17
保留时间锁定化合物	三丙基磷酸酯
保留时间锁定时间 (min)	12.874
分流比	1:1
载气节省	关
载气种类	氦气

自动进样器

样品清洗	0
样品泵	3
进样量 (μL)	50
注射器型号 (μL)	100
溶剂 A 进样前清洗	0
溶剂 B 进样前清洗	0
溶剂 A 进样后清洗	1
溶剂 B 进样后清洗	3
粘度延迟 (s)	5
活塞速度	快速
进样前停留 (min)	0
进样后停留 (min)	0
进样深度 (mm) [关键!]	20

十分之一。检测器的限流器的长度和直径需要经过分流器的电子数据表计算器精确计算。

安捷伦化学工作站应用的峰确认宽度是 ± 0.2 min，AMDIS 设置的是 12 s。这些设置完全考虑到了保留时间漂移，而减少假阳性结果。AMDIS 中的最低匹配因子设置为 45。这个值可以尽可能的减少假阳性和假阴性的结果。

结果

挥发性物质

选择顶空进样评价 HCD 方法分析挥发性物质。顶空进样器通常设计为能够自动加热样品。室温顶空 [7] 技术则不同，它采用液体自动进样器上密封的注射器从 2 mL 的样品瓶中吸取上部空间的气体进样。该方法不加热，适用于分析室温下的挥发性化合物。室温顶空技术适合于分析水中相对非极性的挥发性物质。对于需要分析挥发性物质的实验室，即使没有专用的

顶空进样器，也可以很方便地进行分析。只需很容易地更换进样衬管和自动进样注射器，即可完成从液体进样到室温顶空进样的改变。

图 2 是图 1A 系统分析的一张色谱图。14 种含卤素的挥发性物质以 2 ppm 的浓度添加到水中。样品瓶中大约 1 mL 上部空间中的 50 μ L 气体进入色谱系统。除了峰 3 和 4 同时流出外，其他化合物都得到了很好地分离。倒置的 ECD 色谱图同全扫描的总离子流质谱图相比较。虽然化合物 1, 2 和 8 的响应比其他峰明显低，但是所有的挥发物在 ECD 上都有响应。一般，ECD 上化合物的响应会随着分子中卤素个数的增加而明显增大。因为所有的化合物都不含磷，所以 FPD 没有响应。

图 3 是样品的 DRS 报告。确证的化合物都列出了保留时间、CAS# 和化合物名称。如果一种化合物能够在安捷伦化学工作站或者 AMDIS，或者两者中检索到，则会写在报告中。

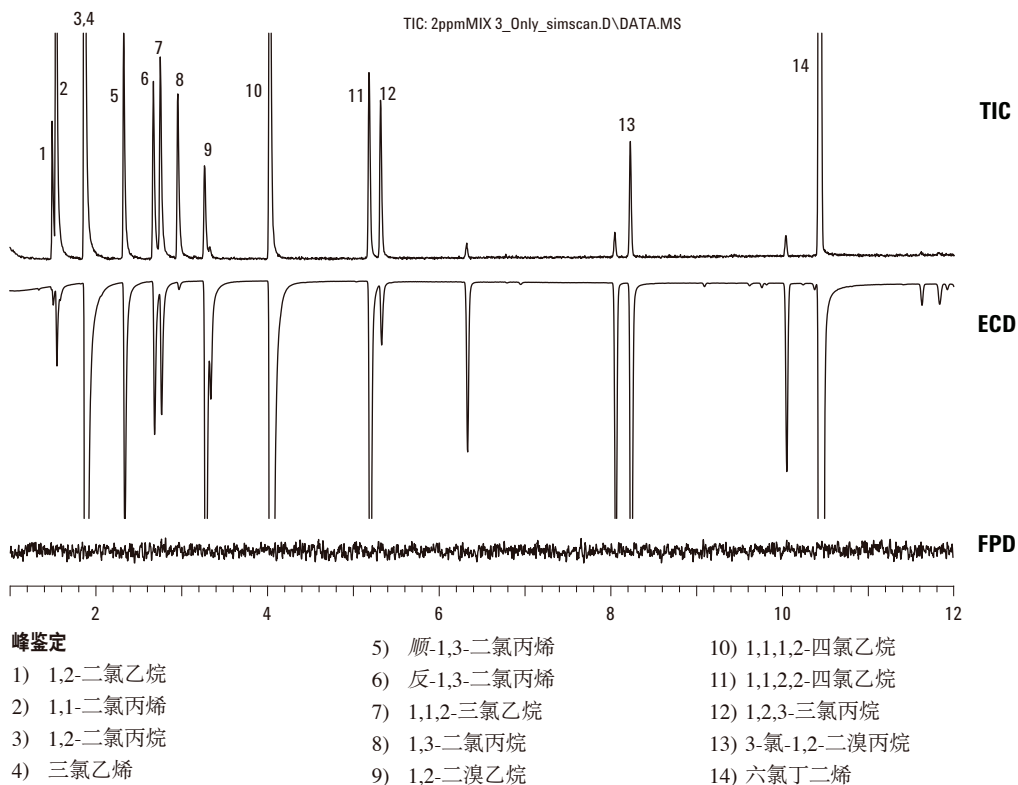


图 2. 水中添加 2 ppm 挥发性有机物的室温顶空进样分析

MSD Deconvolution Report

Sample Name: 2 ppmVOA MIX 3 Only

Data File: C:\msdchem\1\DATA\042205AMHS_SimScan\2ppmMIX 3_Only_simscan.D

Date/Time: 05:13:03 PM Friday, Dec 9 2005

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent ChemStation Amount (ng)	AMDIS Match	R.T. Diff sec.	NIST Reverse Match	Hit Num.
1.497	107062	1,2-Dichloroethane	2.27	97	0.6	94	1
1.540	563586	1,1-Dichloropropylene	7.6	100	0.5	96	1
1.867	78875	1,2-Dichloropropane	4.92	95	0.7	90	1
1.871	79016	Trichloroethylene	7.58	99	0.6	91	1
2.330	10061015	cis-1,3-Dichloropropylene	4.39	98	1.0	92	2
2.677	10061026	trans-1,3-Dichloropropylene	3.3	97	1.5	94	1
2.758	79005	1,1,2-Trichloroethane	2.82	99	1.7	92	1
2.961	142289	1,3-Dichloropropane	3.39	98	1.5	92	1
3.273	106934	1,2-Dibromoethane	2.6	91	1.5	76	4
4.032	630206	1,1,1,2-Tetrachloroethane	5.15	100	1.9	94	1
5.187	79345	1,1,2,2-Tetrachloroethane	2.38	99	2.3	89	1
5.322	96184	1,2,3-Trichloropropane	1.89	98	2.5	94	1
6.323	76017	pentachloroethane	0.08	63	2.0	76	1
8.232	96128	3-Chloro-1,2-dibromopropane	1.62	93	1.6	87	1
10.439	87683	hexachlorobutadiene	16.46	94	0.9	95	1

图 3. 图 2 分析的 DRS 报告

如果报告中安捷伦化学工作站 Amount 一栏中有数值，则表明这个化合物是通过安捷伦化学工作站检测到的。这意味着在方法的数据分析部分已经设定了确证标准。典型的标准是检测到目标离子和 3 个特征离子，且离子比率中的不确定数据小于设定的范围。

安捷伦化学工作站对化合物的定量很粗略，而质谱测定可达到 ng 级。这是基于采集 HCD 表的数据时测得原始的响应因子。由于有效的定量必须通过对特定仪器近期的响应因子的校正，所以这栏的数字不能作为确证分析物的报告浓度。这些值很容易有 10 倍或者更高的误差。列出这些值的目的是给出一个大概的量，从而对配制化合物的校正标准溶液有所帮助。

AMDIS 栏中列出的数值是在解卷积后的图谱同 HCD AMDIS 目标库中的保留时间图谱比较之后计算出来的匹配度。这个值越高，谱图的匹配度就越好。“R.T. Diff sec.”一栏中列出的是检测到的保留时间同

AMDIS 化合物库中的保留时间的偏差。这个值越低说明保留时间匹配的越好。

NIST 一栏中列出的是提取的质谱图同 NIST05 主库中相同 CAS 号图谱的反匹配度。“Hit Num.”一栏是在 NIST 库检索与需要确证的化合物具有相同的 CAS 号的结果时匹配的命中数。反匹配度值越高，命中数越低，同 NIST05 库的谱图匹配的就越好。NIST 一栏中提供了提取谱图确证的另一种证明。

当然，图 2 的分析是比较简单的，只是为了说明系统是如何工作的。所有添加的 14 种化合物在安捷伦化学工作站和 AMDIS 都能检测到。确证的确信度非常高是因为：

- 安捷伦化学工作站能在合适的时间位置检测到有合适比率的目标离子和三个确证离子
- 解卷积谱图和保留时间能够精确地匹配 AMDIS 化合物库中的数据

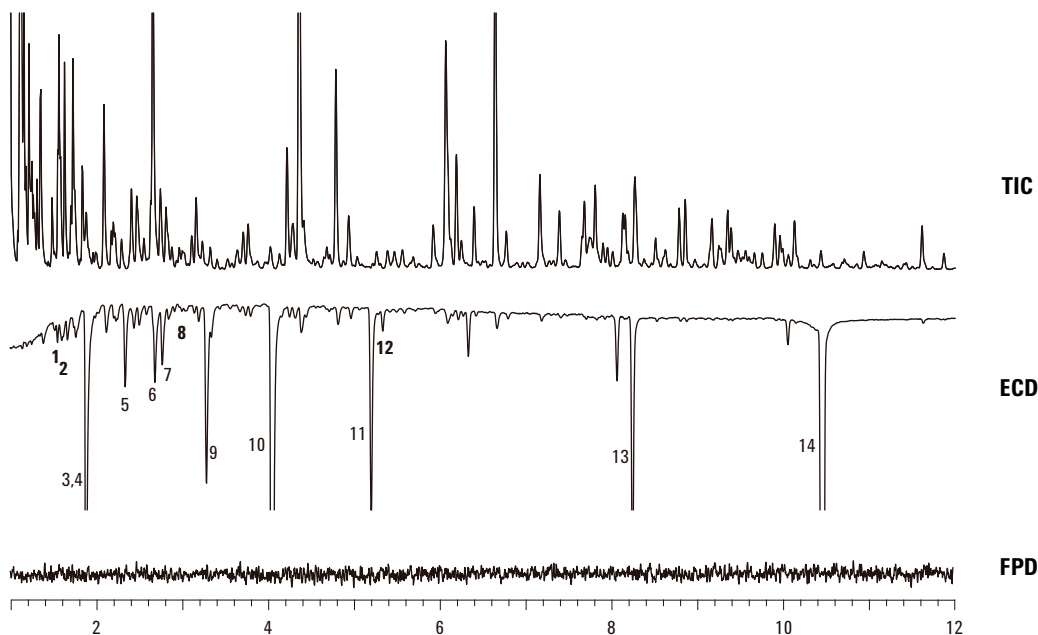
- 提取的谱图同 NIST05 库中相同 CAS 号化合物的图谱精确匹配
- ECD 上明显的响应表明这些化合物都含有卤素。

为了在更实际的情况下考察系统，研究了基质的影响和低浓度分析物的情况。准备以下的样品：含有相同 2 ppm 的分析混合物和 100 ppm 的汽油；只含 100 ppb 的分析物；含有 100 ppb 分析物和 100 ppm 的汽油混合物。

图 4 是含有 100 ppb 分析物和 100 ppm 汽油的混合物样品谱图。总离子流图的复杂性表明上千倍的汽油的基质干扰很大。ECD 谱图上也有一些干扰。不过，除了峰 1, 2, 8 和 12 受严重干扰外，其他分析物的峰仍然清晰可见。

表 2 总结了基质和低浓度实验的结果。在添加 2 ppm 分析物的 100 ppm 汽油的样品中，安捷伦的化学工作站 (Quant 栏) 找到了除了两个化合物之外的其他目标物。由于基质的干扰，这两个化合物的离子比率超出设定范围。AMDIS 成功地找到了 14 个化合物。另外，除了化合物 8 没检测到外，ECD 的谱图明显检测到其他的分析物。

在只含有 100 ppb 的分析物的样品中，工作站检测到 14 个化合物中的 7 个。全扫描数据中的 100 ppb 分析物大部分的信噪比都十分低。在定量校正表中很难找到在指定范围内的离子比率的确证离子。AMIDS 找到了其中 11 种化合物。峰 3 和峰 4 的共流出物相重叠，没有检测到峰 3。由于峰 9 和 13 的信噪比太低，AMDIS 没有找到这两个化合物。



峰鉴定

- 1) 1,2-二氯乙烷
- 2) 1,1-二氯丙烯
- 3) 1,2-二氯丙烷
- 4) 三氯乙烯

- 5) 顺-1,3-二氯丙烯
- 6) 反-1,3-二氯丙烯
- 7) 1,1,2-三氯乙烷
- 8) 1,3-二氯丙烷
- 9) 1,2-二溴乙烷

- 10) 1,1,1,2-四氯乙烷
- 11) 1,1,2,2-四氯乙烷
- 12) 1,2,3-三氯丙烷
- 13) 3-氯-1,2-二溴丙烷
- 14) 六氯丁二烯

图 4. 室温顶空分析水中的挥发性有机物。含有 100 ppb 的分析物 100 ppm 的汽油

表 2. 基质的影响和 DRS 浓度结果

保留时间(min)	化合物	峰编号	只含 2 ppm 标准物质		2 ppm 标准物质+ 100 ppm 汽油		只含 100 ppb 标准物质		100 ppb 标准物质 +100 ppm 汽油	
			定量 (ng)	AMDIS (匹配度)	定量 (ng)	AMDIS (匹配度)	定量 (ng)	AMDIS (匹配度)	定量 (ng)	AMDIS (匹配度)
1.491	1,2-二氯乙烷	1	2.27	97	2.47	93		73		65
1.536	1,1-二氯丙烯	2	7.60	100	7.34	98	0.37	89		85
1.793	1,2-二氯丙烷	3	4.92	95	5.59	64	0.21	Overlap		Overlap
1.863	三氯乙烯	4	7.58	99	7.71	97	0.40	90	0.30	82
2.317	顺-1,3-二氯丙烯	5	4.39	98	4.81	98	0.21	88	0.23	74
2.658	反-1,3-二氯丙烯	6	3.30	97		84		53		Overlap
2.735	1,1,2-三氯乙烷	7	2.82	99	3.05	96	0.12	72		Overlap
2.938	1,3-二氯丙烷	8	3.39	98	3.50	97		66	0.22	46
3.250	1,2-二溴乙烷	9	2.60	91		95		S/N		66
4.003	1,1,1,2-四氯乙烷	10	5.15	100	5.32	99		89	0.31	88
5.151	1,1,2,2-四氯乙烷	11	2.38	99	2.41	98		48	0.19	53
5.283	1,2,3-三氯丙烷	12	1.89	98	1.85	98	0.07	79	0.14	75
8.208	3-氯-1,2-二溴丙烷	13	1.62	93	2.40	90		S/N		59
10.435	六氯丁二烯	14	16.46	94	3.54	89	0.65	75	0.36	52
	合计找到		14	14	12	14	7	10	7	11

在添加 100 ppb 分析物和 100 ppm 汽油的样品中，工作站发现了其中的 7 个化合物，AMDIS 找到了 11 个。奇怪的是，没有基质时丢失的化合物反而被找到了。很可能是基质的存在增加了顶空时某些分析物的浓度。化合物的丢失同样是由于的信噪比过低和/或相互干扰。AMDIS 中 3 个峰的丢失是因为汽油基质的干扰。同上面提到的一样，10 个化合物在干扰存在的情况下仍然有明显的 ECD 响应。

SIM/Scan

表 2 中的定量数据来源于全扫描模式。峰 13 由于信噪比很低没有检测到。SIM/Scan 模式可在采集全扫

描数据的同时采集 SIM 数据。添加 100 ppb 分析物和 100 ppm 汽油的样品在 SIM/Scan 模式下运行，SIM 表中包括了 14 种化合物。图 5 比较了峰 13 的 Scan、SIM 和 ECD 响应信号的不同。

目标离子的信噪比（峰对峰）从全扫描模式的 34 提高到 SIM 模式下的 433。在全扫描模式下由于信噪比低而丢失的化合物在 SIM 模式下都重新找到。这个例子阐明了在检索低含量化合物时 SIM/Scan 模式的优势。如果必要的话，ECD 也可以以其高信噪比和抗干扰的优势用于定量。

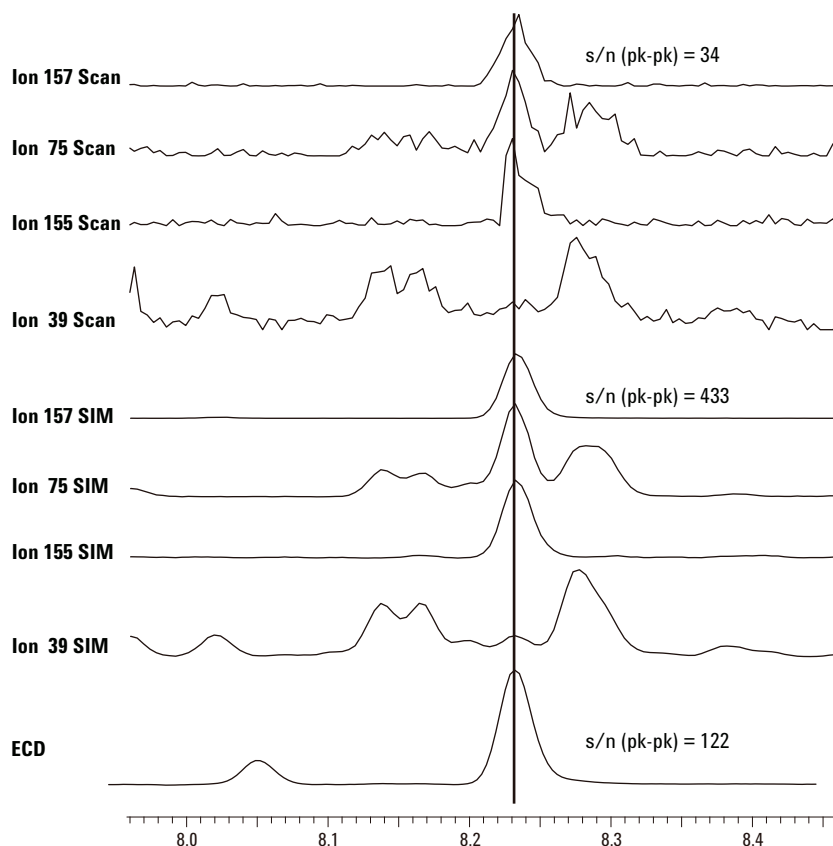


图 5. 图 4 中峰 13 (3-氯-1,2-二溴丙烷) 的目标离子和确认离子的提取离子流图, 包括同时采集的 SIM、Scan 和 ECD 数据

AMDIS

图 6 展现了 AMDIS 从分析物的谱图中净化干扰离子的能力。图 6 上部的原始谱图是添加 100 ppb 分析物和 100 ppm 汽油的样品中峰 13 的顶点的谱图。当使用 NIST 搜索程序在 NIST05 库中搜索时, 实际的化合物 (3-氯-1,2-二溴-呋喃) 是第 70 个匹配的化合物检索结果。如果在安捷伦化学工作站上手动扣除附近谱图能显著提高谱图质量, 从而将在 NIST 检索列表里的匹配度提高到第二。但是在处理大量样品时, 手动扣除背景干扰是一个很复杂的过程。AMDIS

解卷积后的谱图在图 6 NIST05 库谱图的上面。按这个谱图进行检索时, 这个化合物是第一个检索到的结果。全自动的 AMDIS 在数据处理时节省了大量的时间。

快速方法

在建立保留时间锁定数据库时, 应用中所采用的保留时间数据是 (或者至少应该) 在最高分辨条件下采集到的。如果数据是在恒压模式下采集的, 那么方法的转换可以通过调整方法速度适应不同的条件。

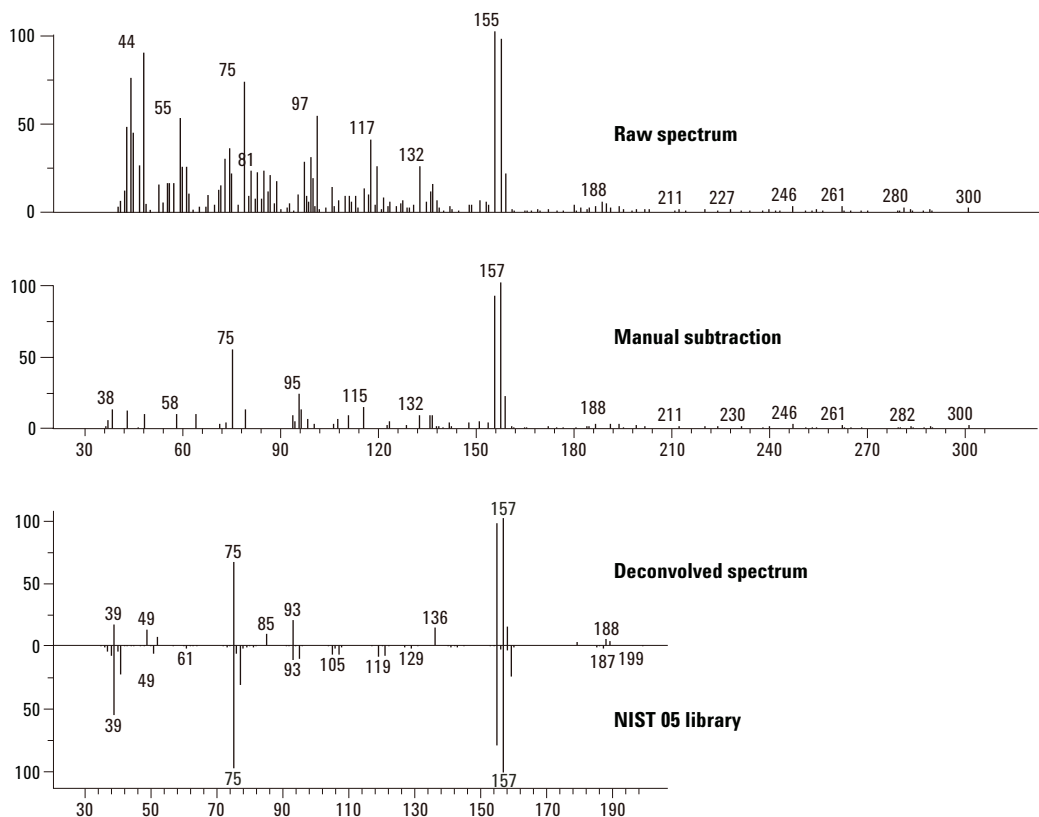


图 6. 图 4 中峰 13 (3-氯-1,2-二溴丙烷) 的原始谱图, 手动扣除背景后的谱图, AMDIS 解卷积谱图和 NIST05 库中标准谱图的比较

保留时间锁定数据库中的保留时间在 3 倍方法中只是 1 倍方法除以 3。7 倍方法中的保留时间是原始数据库的七分之一。图 7 展现了两个新的快速方法与独立的新数据库中保留时间的匹配度。采用两种方法运行了 3 组不同的包含 13 种氯代烃和 36 种农药的混合物样品。得到的保留时间与两个新的数据库中的数据进行了比较。图 7 是以数据库的保留时间为 X 轴, 测定的保留时间与数据库中保留时间的差值为 Y 轴做图得到的。

如果保留时间匹配的好, 曲线会是一条过 Y 轴零点的水平线。3 倍方法中最大的偏离值是 -0.047 min ,

从而表明峰的确证窗口在 $\pm 0.1 \text{ min}$ 内是足够的。7 倍方法 (图 7, 下图) 中最大的偏离值是 $+0.032 \text{ min}$, 与 3 倍方法相同的峰的确证窗口范围同样可行。一般情况下, 测定的保留时间与预期的保留时间吻合得非常好。

在保证相同柱容量的前提下, 优化两个快速方法提高速度的条件。柱容量对于定量的动态范围和减少复杂基质样品中保留时间的漂移是很重要的。众所周知, 气相色谱中速度、分辨率和容量是三角关系, 保持柱容量, 提高速度, 分辨率就会降低。

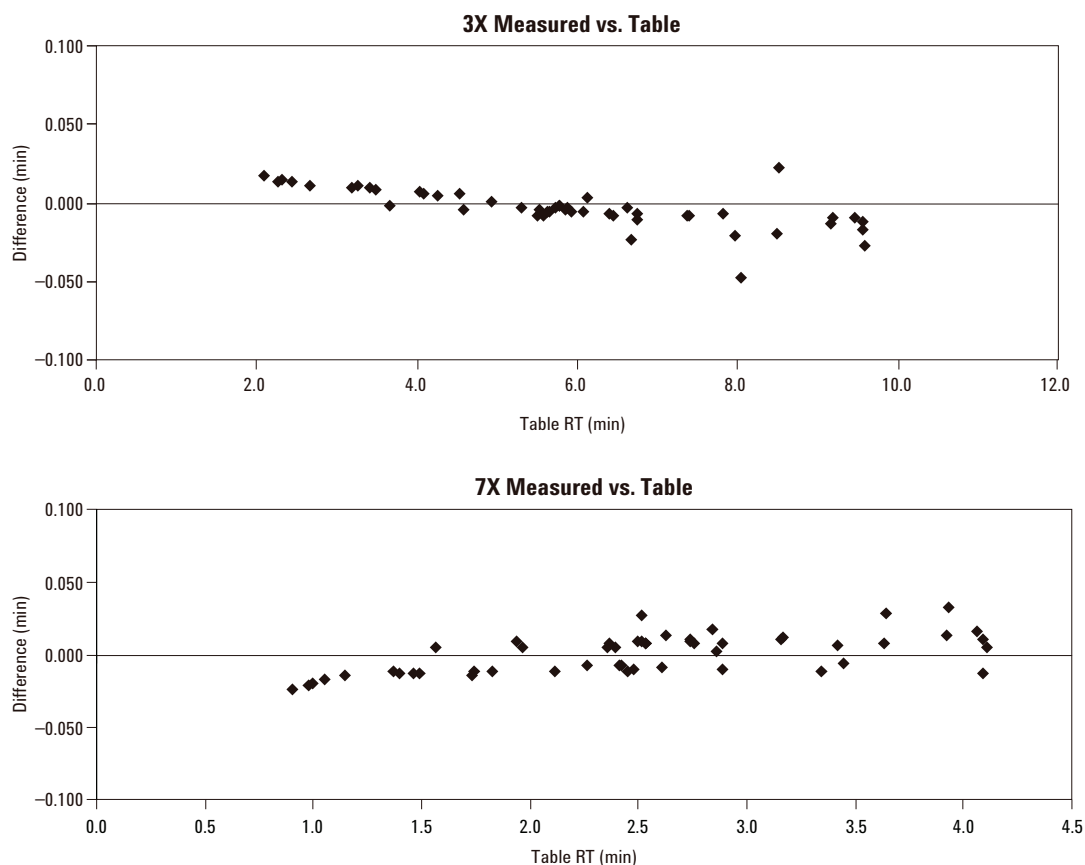
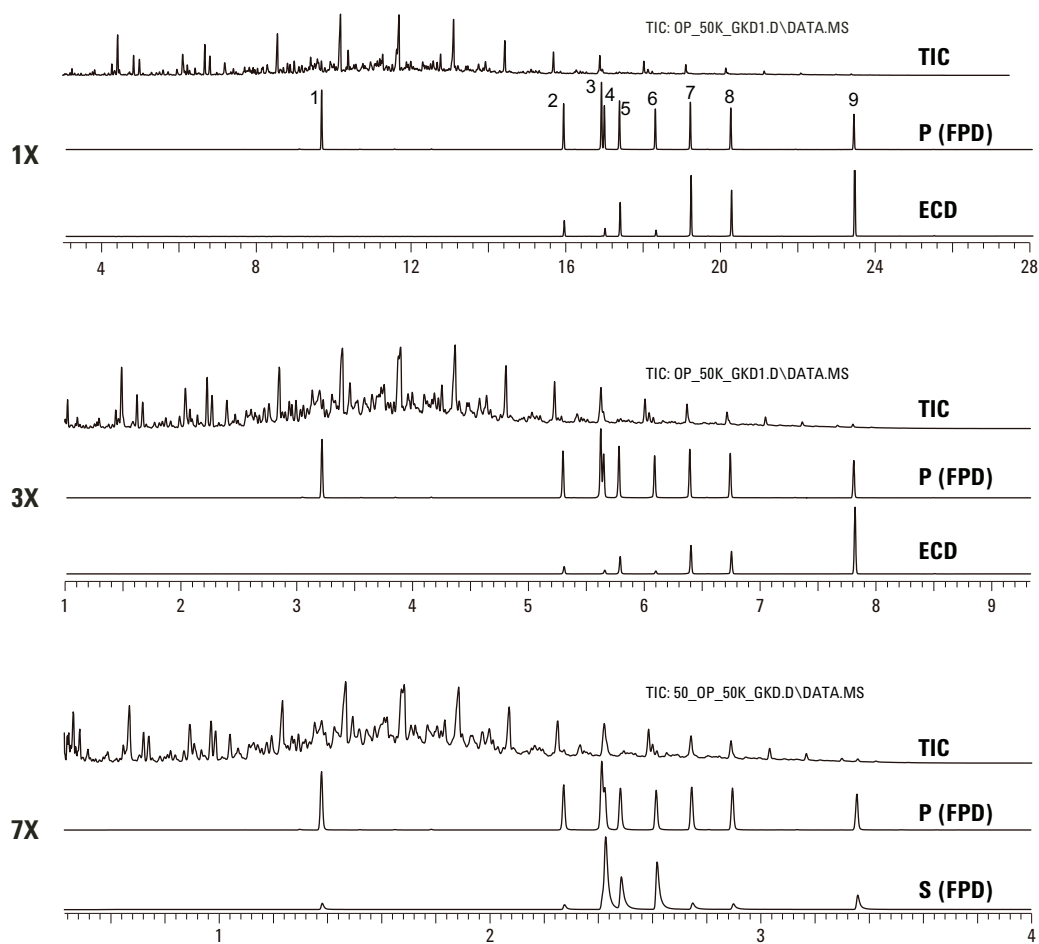


图 7. 50 种化合物在实际测定和 HCD 表中保留时间的差异。Y 轴是数据库中的值减去实际测定值，X 轴是化合物的保留时间。上图是 3 倍方法，下图是 7 倍方法

图 8 是 HCD 数据库中三种不同速度下的三套色谱图。样品中含有 50 ppm 的 9 种有机磷农药（图 8 标题中有说明）以及相同体积的 50,000 ppm 的汽油、煤油、柴油。1 倍和 3 倍方法的数据在 3 路分流器的仪器上检测，7 倍方法用 DFPD 检测。从图 8 下部的硫的色谱图可以看出 9 种有机磷农药都含有硫。同磷谱比较，硫谱的峰有些拖尾。



峰鉴定

- 1) 0,0,0-硫代磷酸三乙酯
- 2) 硫磷嗪
- 3) 硫特普
- 4) 甲拌磷

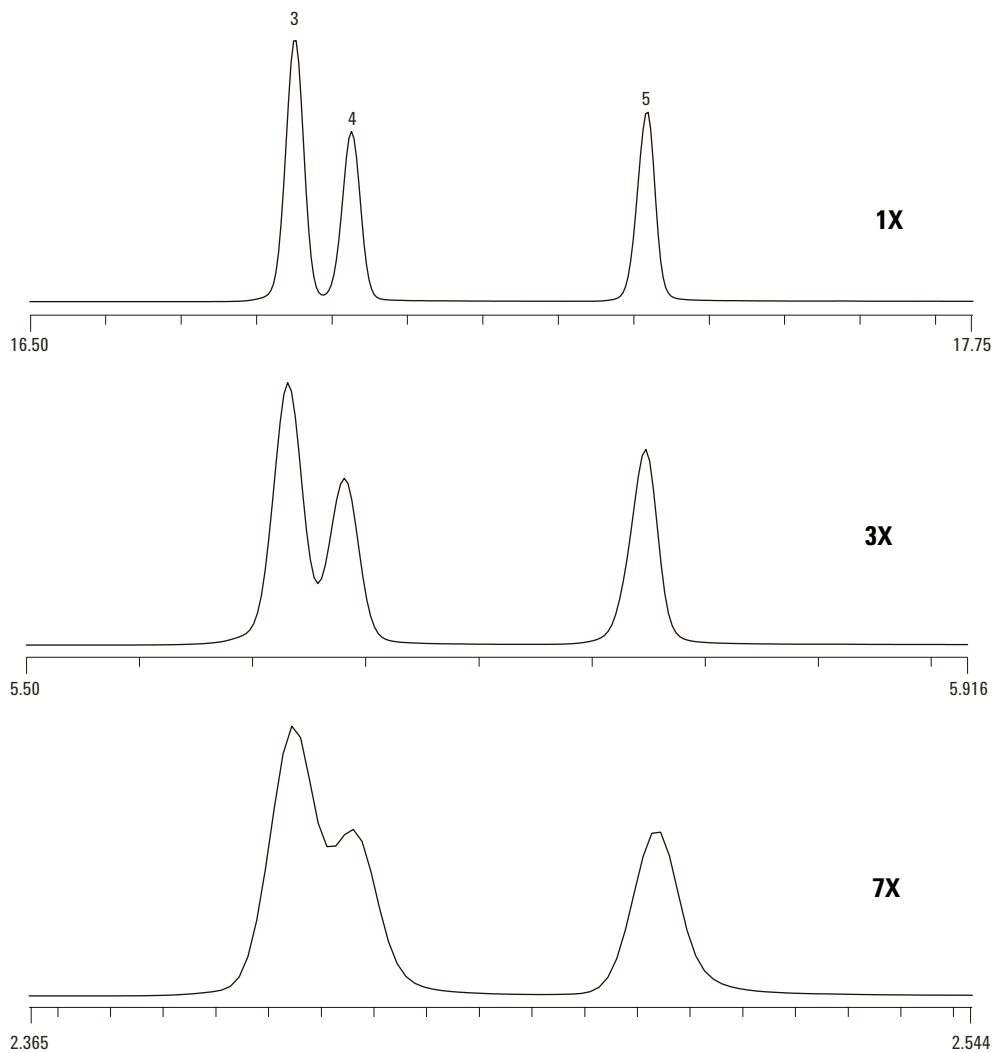
- 5) 乐果
- 6) 乙拌磷
- 7) 甲基对硫磷
- 8) 对硫磷
- 9) 氨磺磷

图 8. 1 倍、3 倍、7 倍方法的色谱图比较。1 倍和 3 倍方法在 GC/MS/ECD/FPD 系统上运行。7 倍方法在 GC/MS/DFPD 系统上运行

图 9 是图 8 中峰 3, 4 和 5 色谱图的保留时间放大图。很明显, 随着速度的提高, 分辨率降低了。

如果只使用标准的目标化合物和三个确认离子, 分辨率的丢失是一个很大的难题。1 倍方法中检测了所有的 9 种被分析物, 同时报告了 8 个假阳性结果。3 倍方法也检测了 9 种被分析物, 但是报告了 25 个假阳性结果。7 倍方法中的分辨率大大降低, 只确证了 7 种被分析物, 报告了 48 个假阳性结果。

但是应用我们介绍的方法结果会大大不同。即使在最差的条件下使用 7 倍方法, AMDIS 也能找到所有 9 种高匹配度的被分析物, 仅有 3 个假阳性结果。7 倍分析方法的 DRS 报告见表 3。为了简化表格, 仅在 quant 一栏才显示的 48 个假阳性结果在这里不显示。被分析化合物用黑体标明。所有化合物都列出了同 AMDIS 目标化合物数据库和 NIST05 数据库的接近的保留时间和高质量谱图。



峰鉴定

- 3) 硫特普
- 4) 甲拌磷
- 5) 乐果

图 9. 图 8 中 1 倍, 3 倍, 7 倍方法的 FPD 磷色谱图的比较

表 3. 在含 50, 000 ppm 汽油/煤油/柴油基质中运行 7 倍分析方法检测 50 ppm 农药的 DRS 报告

保留时间	Cas #	化合物名称	Agilent	AMDIS 匹配度	保留时间 偏差 (sec.)	NIST	命中数
			化学工作站含量 (ng)			反匹配度	
0.973	98862	苯乙酮		71	-9.5	74	50
1.380	126681	0,0,0-硫代磷酸三乙酯	13.92	69	0.7	71	1
1.520	94597	黄樟油精		46	-7.6		
1.520	52417502	苯乙醛, α,2,5-三甲基-				74	1
2.113	132649	氧芴	0.35	64	0.6	80	3
2.138	90437	邻苯基苯酚		55	2.3		
2.138	2131411	萘, 1,4,5-三甲基-				85	1
2.275	297972	硫磷嗪	89.2	91	0.5	85	1
2.417	3689245	硫特普		88	0.5	83	1
2.427	298022	甲拌磷	23.31	90	0.6	85	1
2.485	60515	乐果	27.34	84	0.7	85	1
2.619	298044	乙拌磷	22.7	92	0.6	88	1
2.748	298000	甲基对硫磷	25.12	92	0.6	82	1
2.901	56382	对硫磷		91	0.7	85	1
3.360	52857	氨磺磷		93	0.8	85	1

(48 个假阳性结果在这里不显示)

0.973 min 的峰同苯乙酮的谱图匹配度较高, 但是保留时间偏差太大, 而其在 NIST05 库中第 50 个化合物才检索到, 所以排除这个化合物。1.520 min 的峰的谱图匹配和保留时间差别都很大。NIST 反匹配度和命中数的空白说明在 NIST 库检索到的前 100 个化合物中没有检索到列出的化合物。第二个 1.520 min 的峰同 NIST 库的第一个化合物相匹配。很明显不含有黄樟油精。

2.113 min 的峰氧芴不是添加到样品中的被分析物。很可能来自柴油基质。同数据库中合理的谱图匹配和保留时间匹配都证明这个化合物是存在在样品中的。

2.138 min 的峰也是有疑问的。保留时间不太符合, NIST 库检索也不相符。

所有的 9 种被分析物均在 FPD 的磷谱和硫谱上检测到了。除了峰 1 外, 其他的化合物在 ECD 上均具有较好的选择性。

结果表明, 由于分辨率的丢失, 不能采用传统的方法提高 7 倍的速度, 而使用本文介绍的方法可作为一个替代。结合 DRS 软件和选择性检测器, 假阳性和假阴性的结果会明显减少。有些情况下如发生国土安全突发事件时, 速度显得尤为重要, 快速方法就是其中的一个选择。

对大部分实验室而言, 3 倍方法是一个很好的选择: 分辨率比 7 倍方法高, 速度比 1 倍方法快, 也允许同质谱检测器平行使用气相色谱检测器。而且只需要 240V 柱温箱, 不需要重新将质谱检测器配置到后位。

结论

当检测含有有毒化学品的样品时，采用本文介绍的系统有很多优点，主要是因为各种高科技技术的结合，使分析速度更快，检测结果更准确。

- 731 种有毒化合物保留时间锁定结合质谱数据库
- 微流控分流器 — MS 数据结合选择性检测器定性和定量，找出非目标化合物但是值得怀疑的化合物
- SIM/Scan — 全扫描的同时获得高选择性的 SIM 数据。节省了两种模式下分别进样分析的时间
- DRS — 全自动解卷积软件提高了在复杂基质中的目标化合物的定性准确度。数据处理时间从小时级减少到分钟级，尤其在有毒化学品突发事件中有很大的帮助
- 缩短柱长，快速柱温箱以及反吹技术的应用减少了运行时间

这些技术的结合对有毒化学品的分析提供了有利的解决方法。

参考文献

1. Retention time locking (RTL), Vince Giarrocco, Bruce Quimby, and Matthew Klee, “Retention Time Locking: Concepts and Applications”, Agilent Technologies, publication 5966 - 2469E
www.agilent.com/chem
2. Chin Kai-Meng and Bruce Quimby, “Identifying Pesticides with Full Scan, SIM, μ ECD, and FPD from a Single Injection”, Agilent Technologies, publication 5989 - 3299EN
www.agilent.com/chem

3. Chin-Kai Meng, “Improving Productivity with Synchronous SIM/Scan”, Agilent Technologies, publication 5989 - 3108EN
www.agilent.com/chem
4. Philip Wylie, Michael Szelewski, Chin-Kai Meng, Christopher Sandy, “Comprehensive Pesticide Screening by GC/MSD using Deconvolution Reporting Software”, Agilent Technologies, publication 5989 - 1157EN
www.agilent.com/chem
5. B. D. Quimby, L. M. Blumberg, M. S. Klee, and P. L. Wylie, “Precise Time-Scaling of Gas Chromatographic Methods Using Method Translation and Retention Time Locking”, Agilent Technologies, publication 5967 - 5820E
www.agilent.com/chem
6. Michael J. Szelewski and Bruce Quimby, “New Tools for Rapid Pesticide Analysis in High Matrix Samples”, Agilent Technologies, publication 5989 - 1716EN
www.agilent.com/chem
7. Michael J. Szelewski and Bruce D. Quimby, “Ambient Headspace GC and GC-MSD Analysis of Nonpolar Volatiles in Water”, Agilent Technologies, publication 5968 - 9455E
www.agilent.com/chem

详细信息

有关我们产品与服务的更多信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

附录 A

数据库中化合物列表

挥发物:

EPA 502/524, 60 个化合物

1,1,1,2-四氯乙烷
1,1,1-三氯乙烷
1,1,2,2-四氯乙烷
1,1,2-三氯乙烷
1,1-二氯乙烷
1,1-二氯乙烯
1,1-二氯丙烯
1,2,3-三氯苯
1,2,3-三氯丙烷
1,2,4-三氯苯
1,2,4-三甲基苯
1,2-二溴乙烷
1,2-二氯苯
1,2-二氯乙烷
1,2-二氯丙烷
1,3,5-三甲基苯
1,3-二氯苯
1,3-二氯丙烷
1,4-二氯苯
2,2-二氯丙烷
2-氯甲苯
3-氯-1,2-二溴丙烷
4-氯苯
苯
溴苯
溴氯甲烷
溴二氯甲烷
溴仿
溴甲烷
四氯化碳
氯苯
氯二溴甲烷
氯乙烷
氯仿
氯甲烷
顺-1,2-二氯乙烯
顺-1,3-二氯乙烯
二溴甲烷
二氯二氟甲烷
乙苯
四氯丁二烯
异丙基苯
二氯甲烷
间二甲苯
萘
丁基苯
丙基苯

邻二甲苯
对异丙基甲苯
对二甲苯
苯乙烯
叔丁基苯
四氯乙烯
甲苯
反-1,2-二氯乙烯
反-1,3-二氯丙烯
三氯乙烯
三氯氟甲烷
氯乙烯

半挥发物:

EPA 8270C 附录 IX,
140 个化合物
1,2,4,5-四氯苯
1,2,4-三氯苯
1,2-二氯苯
1,3,5-三硝基苯
1,3-二氯苯
1,4-二氯苯
1,4-萘醌
1-萘胺
2,3,4,6-四氯苯酚
2,4,5-三氯苯酚
2,4,6-三氯苯酚
2,4-二氯苯酚
2,4-二甲基苯酚
2,4-二硝基苯酚
2,4-二硝基甲苯
2,6-二氯苯酚
2,6-二硝基甲苯
2-乙酰氨基苄
2-氯萘
2-氯苯酚
2-甲基-4,6-二硝基苯酚
2-甲基萘
2-萘胺
2-硝基苯胺
2-硝基苯酚
2-甲基吡啶
3,3'-二氯二氨基联苯
3,3'-二甲基二氨基联苯
3-甲基胆蒽
3-硝基苯胺

4,4'-DDD
4,4'-DDE
4,4'-DDT
4-氨基联苯
4-溴苯基二苯醚
4-氯-3-甲基苯酚
4-氯苯胺
4-氯苯基二苯醚
4-硝基苯胺
4-硝基苯酚
4-硝基喹啉-1-氧化物
5-硝基-邻甲苯胺
7,12-二甲基苯并蒽
a,a-二甲基苯乙基胺
蒎
蒎烯
丙酮
苯乙酮
艾氏剂
 α -六六六
苯胺
蒎
异黄樟 (杀螨特)
苯并[a]蒎
苯
苯并[a]蒎
苯并[b]蒎
苯并[ghi]蒎
苯并[k]蒎
苯甲醇
 β -六六六
双(2-氯乙氧基)甲烷
双(2-氯乙基)醚
双(2-氯异丙基)醚
双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯
邻苯二甲酸丁苄酯
杀螨酯
蒎
 δ -六六六
燕麦敌
二苯蒎
氧苄
狄氏剂
邻苯二甲酸二乙酯
乐果
邻苯二甲酸二甲酯
邻苯二甲酸二丁酯

邻苯二甲酸二辛酯
地乐酚
二苯胺
乙拌磷
硫丹I
硫丹II
硫酸硫丹
异狄氏剂
异狄氏剂醛
甲磺酸乙酯
氯磺磷
莠莠
芬
γ-六六六（林丹）
七氯
环氧七氯-异构体B
六氯苯
六氯丁二烯
六氯环戊二烯
六氯乙烷
六氯丙烯
Hexachloropropene
茚并[1,2,3-cd]芘
异艾氏剂
异佛乐酮
异黄樟油精
十氯酮
间甲酚（3-甲基苯酚）
间二硝基苯
噻吡二胺
甲氧氯
甲基甲磺酸酯
甲基对硫磷
萘
硝基苯
N-亚硝基二乙胺
N-亚硝基二甲胺
N-亚硝基-二丁胺
N-亚硝基-二丙胺
N-亚硝基-二苯胺
N-亚硝基-甲基乙胺
N-亚硝基-吗啉
（4-亚硝基吗啉）
N-亚硝基哌啶
（1-亚硝基哌啶）
N-亚硝基吡咯烷（1-亚硝基吡咯烷）
O,O,O-硫代磷酸三乙酯
邻甲苯酚（2-甲基苯酚）
邻甲苯胺
对-（二甲氨基）偶氮苯
对硫磷
对-甲苯酚（4-甲基苯酚）
五氯苯
五氯乙烷
五氯硝基苯
五氯苯酚
乙酰对氨基乙醚

菲
苯酚
甲拌磷
对苯二胺
拿草特
茚
噻啉
黄樟油精
硫特普
硫磷嗪

氯代二噁英和呋喃：
EPA 8282，19 个化合物

2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英
1,2,3,7,8-五氯二苯并-对-二噁英
1,2,3,4,7,8-六氯二苯并-对-二噁英
1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并-对-二噁英
八氯二苯并-对-二噁英
2,3,7,8-四氯二苯并呋喃
1,2,3,7,8-五氯二苯并呋喃
1,2,3,4,7,8-六氯二苯并呋喃
1,2,3,4,6,7,8-七氯二苯并呋喃
八氯二苯并呋喃

多氯联苯：
EPA 8082，19 个化合物

2-氯联苯
2,3-二氯联苯
2,2',5'-三氯联苯
2,4',5'-三氯联苯
2,2',5,5'-四氯联苯
2,2',3,5'-四氯联苯
2,3',4,4'-四氯联苯
2,2',4,5,5'-五氯联苯
2,2',3,4,5'-五氯联苯
2,3,3',4',6-五氯联苯
2,2',3,5,5',6-六氯联苯
2,2',4,4',5,5'-六氯联苯
2,2',3,4,5,5'-六氯联苯
2,2',3,4,4',5'-六氯联苯
2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯
2,2',3,4,4',5',6-七氯联苯
2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯
2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯

农药：
安捷伦保留时间锁定农药数据库
567 种化合物
1,2,4-三氯苯
1,2-二溴-3-氯丙烷
17a-乙炔基雌二醇
2-（1-萘基）乙酰胺
2-（2-丁氧乙氧基）乙基 硫氰酸酯
2-（辛硫基）乙醇

2,3,4,5-四氯苯酚
2,3,4,6-四氯苯酚
2,3,5,6-四氯苯酚
2,3,5-三氯苯酚
2,3,5-（N-甲基氨基甲酸）三甲苯酯
2,3,5-三甲苯基甲基氨基甲酸酯
2,3,7,8-四氯二苯并呋喃
2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英
2,4,5-T 甲酯
2,4,5-三氯苯酚
2,4,6-三氯苯酚
2,4-D甲酯
2,4-D 2-丁基酯
2,4-DB甲酯
2,4-二氯苯酚
2,4-二氯苯基苯磺酸酯
2,4-二甲基苯胺
2,6-二氯氟苯
2,6-二甲基苯胺
2-[3-氯苯氧基]丙酰胺
2-乙基-1,3-己二醇
2-羟雌甾二醇
2-羟基雌二醇
2-甲基苯酚
2-苯氧基丙酸
3,4,5-（N-甲基氨基甲酸）三甲苯
3,4-二氯苯胺
3,5-二氯苯胺
3-氯苯胺
3-羟基呋喃丹
4,4'-二氯苯甲醚
4,6-二硝基-邻-甲酚（DNOC）
4-氯苯胺
4-甲基苯酚
5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮
9,10-蒽醌
乙酰甲胺磷
乙草胺
三氟羧草醚甲酯
草不绿
艾氏剂
草毒死
莠灭净
赛果
灭害威
双甲脒
噻啉醇
敌菌灵
苯胺
阿特拉通
阿特拉津
阿扎康唑
甲基吡恶磷
乙基谷硫磷
谷硫磷叠氮津
偶氮苯
燕麦灵

苯霜灵	氯草灵	一零五九
草除灵	开蓬	磷吸磷
恶虫威	杀虫脒	溴丙酸
氟草胺	杀螨醇	异苯敌草
呋草黄	燕麦酯	敌草净
麦锈灵	杀螨酯	氯亚磷
苯达松	毒虫畏	燕麦敌 I
苯达松甲基衍生物	氯甲丹	燕麦敌 II
杀草丹	氯甲磷	邻苯二甲酸二戊酯
苯并 (a) 芘	草枯醚	二嗪农
苯甲酮	乙酯杀螨醇	二溴磷
新燕灵	地茂散	麦草畏
b-雌二醇	丙酯杀螨醇	甲麦草畏
α -六六六异构体	百菌清	异氯磷
β -六六六异构体	绿麦隆	除线磷
δ -六六六异构体	氯苯胺灵	抑菌灵
治草醚	毒死蜱	二氯萘醌
氟氯菊酯	甲基毒死蜱	抑害胺
乐杀螨	敌草索	双氯酚
反丙烯除虫菊	草克乐	2,4-滴丙酸
反丙烯除虫菊左旋环戊烯基异构体	氯硫磷	2,4-滴丙酸甲酯
右旋反灭虫菊酯	氯甲硫磷	敌敌畏
联苯	氯甲硫磷砒	苄氯三唑醇
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯	氯甲硫磷亚砒	氯甲草
双酚 A	乙菌利	氯硝胺
双苯三唑醇 I	顺-氯丹	百治磷
双苯三唑醇 II	异恶草酮	邻苯二甲酸二环己基酯
除草定	蝇毒磷	双环戊二烯
溴丁酰草胺	杀鼠嘧啶	狄氏剂
溴烯杀	丁烯磷	安塔
溴硫磷	育畜磷	乙霉威
乙基溴硫磷	草净津	Diethyl dithiobis(thionoformate) (EXD)
溴螨酯	苯腈磷	邻苯二甲酸二乙酯
溴苯腈	杀螟腈	二甘醇
溴苯腈辛酸酯	草灭特	二乙基己烯雌醇
噻嗪酮	环莠隆	恶醚唑 I
丁草胺	氟氯氟菊酯 I	恶醚唑 II
草胺磷	氟氯氟菊酯 II	吡氟草胺
氧丁叉威	氟氯氟菊酯 III	甲氟磷
地乐胺	氟氯氟菊酯 IV	克草胺
邻苯二甲酸丁苄酯	氯氟氟菊酯 I (λ)	戊草津
苏打灭	清菌脲	噻节因
丁化羟基茴香醚	氯氟菊酯 I	乐果
敌菌丹	氯氟菊酯 II	邻苯二甲酸二甲酯
克菌丹	氯氟菊酯 III	甲基毒虫畏
西维因	氯氟菊酯 IV	敌蝇威
长杀草	环草津	邻苯二甲酸二丁酯
呋喃丹	酯菌胺	烯唑醇
呋喃丹-3-酮	灭蝇胺	敌乐胺
三硫磷	苯醚菊酯 I	敌螨通
丁硫克百威	苯醚菊酯 II	敌螨普 I
萎锈灵	棉隆	敌螨普 II
灭螨猛	十氯联苯	敌螨普 III
草灭平甲酯	溴氟菊酯	敌螨普 IV
地快乐	田乐磷	
氯杀螨		
氯溴隆		

地乐酚
地乐酯
地乐酚甲酯
地乐消酚
地乐消
邻苯二甲酸二正丙酯
二氧威
敌杀磷
磺吸磷
敌鼠
草乃敌
二苯胺
杀草净
乙拌磷
灭菌磷
氟硫草定
敌草隆
吗菌灵 I
吗菌灵 II
敌菌酮
克瘟散
硫丹 (α 异构体)
硫丹 (β 异构体)
硫丹乙酯
硫丹内酯
硫丹硫酸盐
异狄氏剂
异狄氏剂醛
异狄氏剂酮
苯硫磷
氧唑菌
扑草灭
抑草蓬
高氟戊菊酯
禾草畏
乙环唑
丁氟消草
苯虫威
抑草威
乙硫磷
乙炔草黄
灭克磷
促长啉
乙烯硫脲
氯唑灵
氧嘧啶磷
氨磺磷
异噻菌醇
抗螨唑
腈苯唑
皮蝇磷
赛克津
杀螟硫磷
丁苯威
2,4,5-涕丙酸
2,4,5-涕丙酸甲酯
双氧威

甲氰菊酯
除螨酯
丰索磷
倍硫磷
亚砷化倍硫磷
非草隆
杀灭菊酯 I
杀灭菊酯 II
Fepropimorph
氟燕灵
甲氟燕灵
精吡氟禾草灵
噻螨唑
氟消草
氟氟戊菊酯 I
氟氟戊菊酯 II
氟节胺
伏草隆
消草醚
菌唑灵
抑草丁
抑草丁甲酯
氟草同
氟咯草酮 I
氟咯草酮 II
氟草烟-1-甲基庚酯
氟硅唑
氟酰胺
粉唑醇
氟胺氟菊酯 I
氟胺氟菊酯 II
灭菌丹
地虫磷
安果
麦穗宁
呋氮丙灵
呋线威
拌种胺
七氯
环氧七氯
外环氧七氯异构体 B
庚虫磷
六溴苯
六氯苯
菌螨酚
己唑醇
六嗪同
己烷雌酚
烯菌灵
碘苯腈
异稻瘟净
异丙定
氯唑磷
碳氯灵
敌稻瘟
丁环隆
异艾氏剂

丙胺磷
噻丁草
异丙威
异乐灵
稻瘟灵
异丙隆
异恶草胺
异恶唑磷
碘硫磷
蒙七七七
环草定
对溴磷
对溴磷氧化物
林丹
利谷隆
马拉硫磷
马拉硫磷-0-相似物
2甲4氯甲酯
2甲4氯丁酸甲酯
间甲酚
灭蚜磷
2甲4氯丙酸甲酯
苯噻草胺
氟草磷
灭蚜松
二噻磷
丙氧灭锈胺
甲霜灵
苯噻草
甲基一零五九硫醇式异构体
吡草胺
虫螨畏
甲胺磷
甲咪菌胺
杀扑磷
灭虫威
灭虫威砒
灭虫威亚砒
灭多虫
蒙五一五 I
蒙五一五 II
盖草津
甲氧滴滴涕
甲基对氧磷
甲基对硫磷
乙酸甲基-1-萘酯
苯丙隆
秀谷隆
异丙甲草胺
速灭威
赛克津
速灭磷
灭蚊灵
草达灭
杀草利
久效磷
绿谷隆

腈菌唑
N,N-二乙基间甲苯甲酰胺
N-1-萘乙酰胺
萘二甲酰
草萘胺
烟碱
磺乐灵
氯定
除草醚
异丙消
N-甲基-N-1-萘乙酰胺
达草灭
氟苯嘧啶醇
o,p'-DDD
o,p'-DDE
o,p'-DDT
八氯苯烯
邻二氯苯
氧乐果
联苯酚
黄草消
解草腈
恶草灵
恶霜灵
甲氧叉威
氧化萎锈灵
氧化氯丹
砒吸磷
氟硝草醚
p,p'-DDD
p,p'-DDE
p,p'-DDT
多效唑
对氧磷
对硫磷
对二氯苯
克草猛
戊菌唑
胺硝草
五氯苯胺
五氯苯甲醚
五氯苯
五氯硝基苯
五氯苯酚
蔬草灭
氯菊酯 I
氯菊酯 II
乙滴滴
克线磷
芬硫磷
苯氧乙酸
稻丰散
甲拌磷
伏杀磷
棉安磷
亚胺硫磷
磷胺 I

磷胺 II
四氯苯酞
毒莠定甲酯
杀鼠酮
粉病灵
增效醚
哌草磷
抗蚜威
乙基虫螨磷
虫螨磷
三氯杀虫酯
对硝基甲苯
丙草胺
噻菌灵
丙氯灵
杀菌利
丙溴磷
卡乐施
猛杀威
扑灭通
扑草净
毒草安
百维灵
敌稗
克螨特
扑灭津
烯虫磷
苯胺灵
丙环磷 I
丙环磷 II
残杀威
拿草特
丙硫磷
发果
比锈灵
杀草敏
定菌磷
苄草唑
稗草畏
吡螨酮
打杀磷
达草止
病定清
啶斑肟 I
啶斑肟 II
二甲噻菌胺
咯嗉酮
噻恶磷
灭藻醌
噻禾灵
苄呋菊酯
S,S,S-三丁基三硫赶磷酸酯
另丁津
密草通
西玛津
西草净
硫特普

硫 (S8)
乙丙硫磷
灭草灵
三苯氧胺
清菌唑
戊唑醇
丙戊草胺
四氯硝基苯
双硫磷
特草定
芽根灵
特丁磷
甲氧去草净
特丁津
去草净
杀虫威
三氯杀螨砒
特普
胺菊酯 I
胺菊酯 II
硫代二磷酸四丙基酯
杀螨好
噻醚草胺
涕必灵
特氮叉威
甲基乙拌磷
硫磷嗉
丁草威 I
丁草威 II
甲基立枯磷
对甲抑菌灵
顺式氯丹
三唑酮
三唑醇
野麦威
三唑磷胺
三唑磷
磷酸三丁酯
三硫代亚磷酸三丁酯
敌百虫
壤虫磷
三氯吡啶氧乙酸甲酯
三环唑
灭草环
草达津
氟菌唑
氟乐灵
Tricyclopyrbutoxyethyl
乙噻草酮
高烯效唑
蚜灭多
灭草猛
烯菌酮

安捷伦对本材料中的错误或与设备、性能或本品的使用有关的意外损坏或由此造成的损失概不负责。

本出版物的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2006

中国印刷
2006 年 2 月 9 日
5989-4834CHCN



Agilent Technologies