

用于农药全面分析的 GC/Q-TOF 工作流程

作者

Christoph Moschet¹,
Tarun Anumol², Philip L. Wylie²,
Thomas M. Young¹

¹ 加利福尼亚大学土木与环境工程系, One Shields Avenue, Davis, California 95616, USA

² 安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Rd.,
Wilmington, DE 19808,
USA

摘要

高分辨率 GC/Q-TOF 质谱优化了同步定性和定量筛查, 有助于提高环境样品的通量并有利于对环境样品进行表征。

本应用简报介绍了用于环境样品中农药及相关化合物全面分析的三种互补性 GC/Q-TOF 工作流程:

- 靶向定量分析
- 使用高分辨率精确质量数 GC/Q-TOF 数据进行疑似物筛查
- 使用谱图解卷积和谱库搜索进行非靶向筛查

使用 Agilent 7200 GC/Q-TOF 对两次降雨之前、降雨期间和降雨之后从加利福尼亚州的萨克拉曼多/圣华金河三角洲采集的 51 个水样进行分析。过滤后, 通过固相萃取分离水萃取物中的污染物并通过溶剂蒸发进行浓缩。对过滤器进行萃取以回收结合到颗粒上的污染物。对通过 GC/Q-TOF 在负化学电离模式下分析的 21 种目标农药的定量分析方法进行验证。发现这些目标农药中的 16 种存在于至少两个水萃取物中。然后使用电子电离 (EI) 重新分析样品。使用 Agilent MassHunter 定性分析软件和分子式查找 (FBF) 工作流程对这些数据文件进行处理。根据安捷伦 GC/Q-TOF 农药个人化合物数据库与谱库 (PCDL) 中所包含的约 750 种农药及相关化合物对样品进行筛查。精确质量数数据提供了高选择性, 而保留时间锁定有助于减少假阳性结果。通过这种技术鉴定出其他 41 种疑似物, 其中大多数化合物通过标准品分析得到确认。在这 41 种化合物中, 24 种化合物通过 LC/Q-TOF 同样检出, 而 17 种化合物仅通过 GC-EI-Q-TOF 检出。

非靶向筛查使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件。该软件首先对色谱图中的质谱图解卷积，并且根据首选质谱库搜索解卷积的组分：NIST14 和安捷伦 GC/Q-TOF 农药 PCDL。通过前两种 GC/Q-TOF 方法未检出的五种农药和一种转化产物 (TP) 在未知物分析软件中得到初步鉴定。此外，初步鉴定出几种卤代和非卤代有机磷阻燃剂、几种酚类抗氧化剂和多种有机卤素化合物。

前言

为了评估暴露和风险，需要对废水、地表水、地下水和饮用水中的微量污染物进行监测。传统上，这一过程通过 GC/MS 在扫描或选择离子监测 (SIM) 模式下完成。然而，对于复杂的环境样品，单四极杆仪器不具备足够的选择性。在多反应监测 (MRM) 模式下操作的气相色谱和三重四极杆质谱联用系统可提供更高的选择性，但是这种技术仅适用于分析目标化合物。而对于不包括在目标物列表上的化合物，无论这些化合物的浓度如何均无法检测。这种有所限制的方法可能导致暴露和风险评估不准确。理想方案应对存在可用标准品的目标化合物实现定量分析。同时还能够查找其他各种污染物，并在这些污染物的标准品可用时对他们进行检测和定量分析。

本应用简报介绍了三种已经用于鉴定地表水中非极性和半极性微量污染物（例如，农药等）的 GC/Q-TOF 工作流程。第一种方法（靶向方法）用于定量分析存在可用标准品的化合物。在本例中，Q-TOF 在负化学电离模式 (NCI) 下操作，因为 21 种目标化合物大多为卤代化合物，因此在 NCI 模式下具有最佳灵敏度。第二种方法（疑似物筛查）使用 EI 数据与 Agilent MassHunter 定性分析工具和安捷伦 GC/Q-TOF 农药个人化合物数据库与谱库 (PCDL)。分子式查找^a 工作流程在各种化合物的已知保留时间处提取这些化合物的最重要离子的色谱图。提取的离子数量以及保留时间和质量数窗口由用户根据化合物鉴定的要求进行设置。这种方法使用户能够按假定信息进行化合物鉴定，而无需分析参比标样。

^a 在最新版 Agilent MassHunter 定性分析软件 (B.08.00 工作流程) 中，该过程被称为“碎片离子查找”。

第三种方法（非靶向筛查）使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件。该软件对整个色谱图进行质谱图解卷积，并且通过干净谱图（即，谱图中的干扰物质已得到鉴定和移除）查找单个组分。在大型质谱库中搜索各种组分。本工作中，在包含超过 240000 种化合物谱图的 NIST14 单位质量质谱库和安捷伦 GC/Q-TOF 农药 PCDL 中进行查询。图 1 示出了所用的整个工作流程。

将这种结合靶向和疑似物农药筛查的 GC/Q-TOF 工作流程用于分析从北加利福尼亚的萨克拉曼多-圣华金河三角洲的 Cache Slough 采集的 51 个地表水样。为了解萃取物中可能存在的其他化合物，使用未知物分析软件对六个样品进行分析。

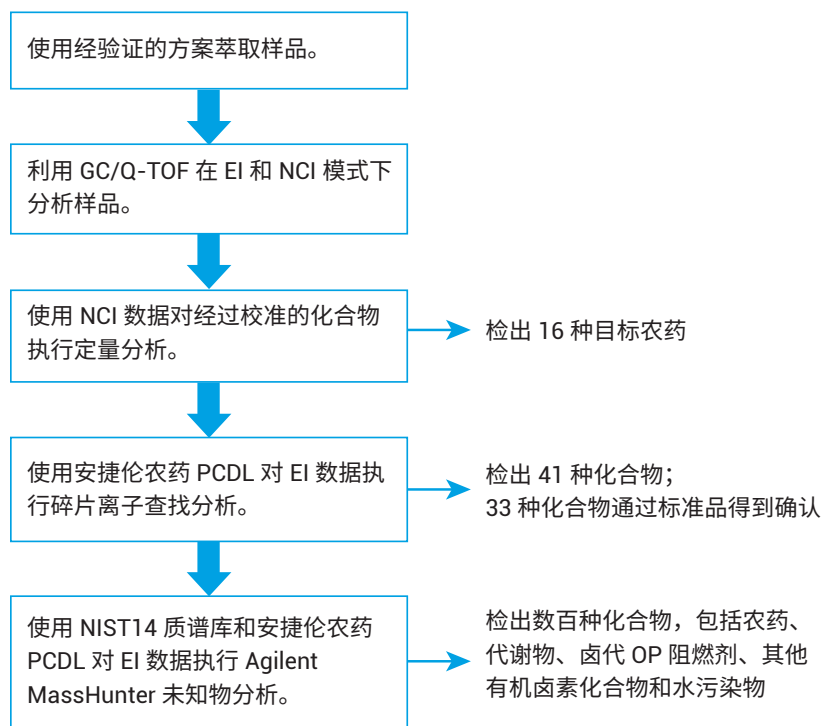


图 1. GC/Q-TOF 工作流程：1) 用于定量分析目标农药，2) 使用安捷伦农药 PCDL 筛查数百种农药，3) 筛查 NIST 质谱库中所包含的其他化合物

样品在两次降雨之前、降雨期间和降雨之后进行采集。标题为 *LC- and GC-Q-TOF-MS as Complementary Tools for a Comprehensive Micropollutant Analysis in Aquatic Systems* (将 LC- 和 GC-Q-TOF-MS 作为互补性工具对水生系统中的微量污染物进行全面分析)¹ 的论文详细介绍了靶向定量分析方法和疑似物定性筛查方法。由于所研究的化合物并非都适合通过 GC/MS 进行分析, 因此研究论文还介绍了互补性的 LC/Q-TOF 工作流程^{1,2}, 该工作流程可对样品进行全面的化学分析。

实验部分

目标化合物和标准品

靶向 GC/Q-TOF 工作流程中包括 21 种适用于 GC 分析的农药 (表 1)。大多数农药为拟除虫菊酯, 并且大多数包含卤素, 因此它们可通过 NCI 得到良好分析。使用一种内标 (4,4'-二溴八氯联苯) 和两种替代物 (毒死蜱 D10 和醚菊酯 D5)。为进行方法验证和质量控制, 对预加标 (提取前)、后加标 (进样前) 和程序空白 (从超纯水中提取) 样品重复运行三次。

表 1. 水和过滤器萃取物中的目标农药及其验证结果

化合物	CASRN	MDL (ng/L)	水萃取绝对回收率 (%)	过滤器萃取绝对回收率 (%)	准确度 (%)	精度 (n = 3) (%)
联苯菊酯	82657-04-3	0.2	73%	82%	106%	1%
环戊烯丙菊酯	28434-00-6	0.1	76%	72%	111%	0%
百菌清	1897-45-6	0.6	94%	0%	103%	7%
毒死蜱	2921-88-2	0.1	80%	62%	108%	0%
氟氯氰菊酯 ¹	68359-37-5	1.0	-	-	-	-
氯氟氰菊酯	91465-08-6	0.1	82%	82%	110%	1%
氯氰菊酯	65731-84-2	1.0	85%	62%	120%	1%
苯氰菊酯	39515-40-7	0.5	48%	81%	113%	2%
溴氰菊酯	52918-63-5	1.0	96%	66%	123%	1%
顺式氰戊菊酯	66230-04-4	0.1	93%	80%	118%	1%
氟虫腈	120068-37-3	0.5	92%	77%	105%	3%
氟虫腈酰胺	-	0.1	98%	82%	116%	0%
氟甲腈	205650-65-3	0.2	77%	96%	87%	1%
氟甲腈酰胺	-	0.2	88%	74%	247%	0%
氟虫腈亚砷	120067-83-6	0.1	79%	89%	74%	1%
氟虫腈砷	120068-36-2	0.2	91%	85%	102%	3%
双苯氟脲	116714-46-6	0.05	48%	91%	96%	3%
氯菊酯	52645-53-1	2.0	84%	80%	113%	2%
苯醚菊酯	26002-80-2	5.0	47%	75%	123%	2%
炔丙菊酯	23031-36-9	0.1	299%	36%	81%	6%
胺菊酯	7696-12-0	5.0	80%	205%	106%	1%

¹ 未测定, 因为在验证实验后才获得参比标样。

样品前处理

在两次不同的降雨之前、降雨期间和降雨之后从北加利福尼亚的萨克拉曼多-圣华金河三角洲约 30 cm 深度处采集 51 个 1 L 样品。所有样品在运输过程中均冷藏，并在提取之前于 4 °C 保存。使水样 (1 L) 通过 GF/F 过滤器，在滤液通过聚合物固相萃取 (SPE) 小柱之前，向滤液中加入两种替代物。干燥 1 小时后，用 10 mL 乙酸乙酯对小柱进行洗脱。考虑到拟除虫菊酯吸附到玻璃壁所引起的损失，用二氯甲烷 (3 × 4 mL) 清洗 1 L 容器。将混合萃取物减少至 0.2 mL。在 1:1 己烷/丙酮 (2 × 20 mL) 溶剂中对 GF/F 过滤器进行超声萃取，并将混合萃取物减少至 0.2 mL。在所有样品中加入 10 ng 4,4'-二溴八氯联苯。使用相同的 ISTD 和替代物浓度生成介于 0.1 ng/mL 和 250 ng/mL (溶于乙酸乙酯中) 之间的 10 点校准曲线。

样品分析

在 Agilent 7890B GC 与 Agilent 7200B Q-TOF MS 联用系统上对样品进行分析，一次分析采用 NCI 并以甲烷作为反应气，另一次分析采用 EI 模式。仪器条件如表 2 所示。

表 2. 分析仪器及条件

GC-NCI-MS 方法	
进样量	2.5 µL
进样模式	不分流
分流出口吹扫流速	33 mL/min (0.75 min 时)
进样口温度	280 °C
GC 设置	
色谱柱	Agilent HP-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)
初始柱温箱温度	100 °C, 保持 1 min
温阶 1	以 15 °C/min 升至 200 °C
温阶 2	以 3.8 °C/min 升至 290 °C
温阶 3	以 10 °C/min 升至 300 °C, 保持 4 min
He 流速	1.35 mL/min, 恒流模式
传输线温度	300 °C
MS 设置	
N ₂ 碰撞气体	1.5 mL/min
反应气 (甲烷)	40%
离子源温度	200 °C
发射电流灯丝	90 µA
电子能量	70 eV
采集范围	35–1000 m/z
采集速率	3 质谱图/秒
质量校准	每两个样品后自动进行质量校准
GC-EI-MS 方法	
进样量	2.5 µL
进样模式	不分流
分流出口吹扫流速	33 mL/min (0.75 min 时)
进样口温度	280 °C
GC 设置	
色谱柱	Agilent HP-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)
初始柱温箱温度	60 °C, 保持 1 min
温阶 1	以 40 °C/min 升至 120 °C
温阶 2	以 5 °C/min 升至 310 °C
针对 RT 锁定优化的 He 流速	0.776 mL/min, 恒流模式
传输线温度	280 °C
MS 设置	
N ₂ 碰撞气体	1.5 mL/min
离子源温度	300 °C
发射电流灯丝	35 µA
电子能量	70 eV
扫描范围	35–1000 m/z
扫描速度	4 质谱图/秒
质量校准	每两个样品后自动进行质量校准

结果与讨论

靶向方法数据处理和分析

使用 Agilent MassHunter 定量分析软件 (B.07.00) 处理 NCI 数据对所有样品萃取物中的目标农药进行定量分析。将主要 NCI 碎片作为定量离子, 并将其他两种碎片作为定性离子。

21 种 GC-NCI-Q-TOF 目标化合物的验证结果表明, 17 种化合物在水萃取物中的绝对回收率高于 70%, 而 15 种在过滤器萃取物中的回收率高于 70%。19 种化合物的准确度介于 70% 和 130% 之间; 所有 21 种化合物的精度均小于 10%。18 种化合物的 MDL 小于 1 ng/L (表 1)。所有回收率低于 70% 的化合物 (苯醚菊酯、苯氟菊酯和炔丙菊酯) 均为不含卤素的合成拟除虫菊酯, 因此可预期它们在 NCI 模式下具有较低响应。

使用 GC/Q-TOF 和农药 PCDL 进行疑似物筛查

在 EI 模式下重新运行水萃取物, 以对其他农药及相关化合物进行疑似物筛查。使用 MassHunter 定性分析软件 (B.07.00) 中的分子式查找 (FBF) 工作流程, 在安捷伦 GC/Q-TOF 农药 PCDL 中对 750 种化合物进行筛查^b。对于如表 2 所示的 EI GC/MS 方法, PCDL 包含所有化合物的经优化的精确质量谱图以及锁定保留时间。锁定保留时间可用于配置两根 15 m 色谱柱用于反吹的 20 min 方法和 40 min 方法³。第三种可用方法的反吹配置采用一根 5 m 色谱柱和一根 15 m 色谱柱, 并采用锁定保留时间且运行 20 min。

^b 最新版 GC/Q-TOF 农药 PCDL 包含 850 多种化合物条目

首先通过调整色谱柱流速, 将 GC 保留时间调整至接近 PCDL 值。然后, 通过运行五次来执行保留时间锁定: 一次运行采用常规流速, 另外四次运行采用常规流速 $\pm 10\%$ 和 $\pm 20\%$ 。MassHunter 采集软件将自动创建色谱柱流速与锁定标准品保留时间之间的校准曲线。将毒死蜱作为锁定标准品, 该农药化合物在色谱图中部附近洗脱。使用该校准曲线, 对流速进行最终调整, 使得所有化合物的 RT 处于它们 PCDL 值的 0.2 分钟内。

MassHunter 定性分析软件 (B.07.00) 中的 FBF 数据挖掘工具使用农药 PCDL, 其中设定值如表 3 所示。在本例中, 从化合物的锁定保留时间附近 ± 0.2 分钟窗口和特定质量数提取窗口的色谱图中提取每种化合物的五个最具特异性的离子。软件自动选择一个 EIC 作为 RT 和峰形的参比。然后对其他四个 EIC 的 RT 和峰形进行比较, 确认它们是否符合方法的确认标准。在本例中, 针对列为匹配结果的化合物, 必须对参比离子和其他两种离子进行确认。图 2 示出了啶酰菌胺的 5 个 EIC, 在 51 个河水样品中均发现了该杀菌剂。

表 3. 利用 GC/Q-TOF-MS 进行疑似物筛查的参数

参数	值
软件	Agilent MassHunter 定性分析软件 (B.07.00)
工作流程	根据分子式查找化合物
进行匹配的值	质量数和保留时间 (保留时间可选)
谱库	安捷伦 GC/Q-TOF - 农药 PCDL (包括保留时间)。750 种化合物
提取算法	Agile 2
质量数匹配容差	± 20 ppm
保留时间容差	± 0.2 min
允许的加合物	正: -电子
允许的电荷态	1
同位素模型	常见有机分子
峰间距容差	0.0025 m/z, + 7 ppm
得分 (权重)	质量数得分: 100 同位素丰度得分: 60 同位素间距得分: 50 保留时间得分: 100
分子式查找得分	> 70 (满分 100)
绝对高度	> 1000 响应值
通过碎片离子确认	分子离子可选
来自 MS/MS 谱库的最具特异性的离子数量	5
RT 差值	± 0.1 min
信噪比	不适用
共流出得分	> 85 (满分 100)
合格碎片离子的最小数量	2

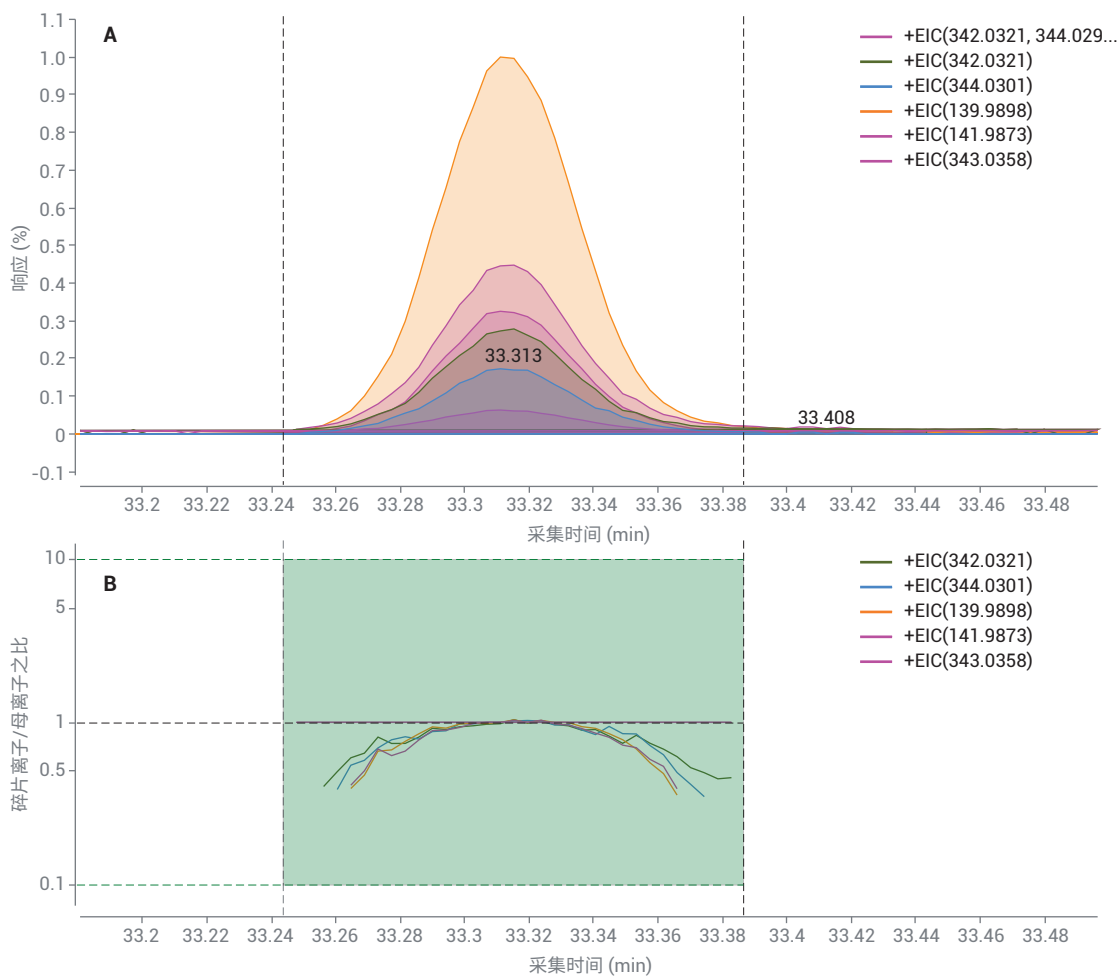


图 2. A) 在河水萃取物样品中检测到的四环素的提取离子色谱图。归一化共流出曲线(B)展示了四个 EIC 的峰形如何匹配参比离子的峰形。如果它们的峰形相同,则该曲线将是一条水平直线

图 3 示出了由 FBF 软件提供的更多信息，包括：

- 每种碎片的共流出得分（满分 100）
- 实测值与理论单一同位素分子离子质量数之间的差值
- 啞酰菌胺的实测保留时间和 PCDL 中记录值之间的差值

在存在可测量的分子离子的情况下，软件对理论同位素间距和丰度与实测值进行比

较（图 4）。化合物鉴定无需分子离子，因为分子离子通常并非 GC-EI-MS 谱图中的主要部分（参见表 3 中的*通过碎片离子确认设置*）

FBF 方法鉴定出了表 1 所示目标物列表中未包含的 41 种疑似化合物（表 4）。其中 33 种化合物通过分析参比标样得到明确确认。对于另外 8 种化合物，由于没有可用参比标样，因而仅得到初步鉴定。

采用 FBF 工作流程的疑似物筛查方法使分析人员在没有真正标准品条件下能对 PCDL 中包含的任何化合物进行假设鉴定。多种碎片离子以及保留时间匹配要求最大程度减小了假阳性鉴定的可能性。这使得分析范围从具有标准品的相对较少的化合物扩展至 PCDL 中所含的数百种化合物。然而，对这些初步鉴定的化合物进行明确确认和定量分析仍需要真正的标准品。

Best	Name	Formula	Mass (Tgt)	Diff (ppm)	RT	RT (Tgt)	RT Diff	Notes
A	Boscalid (Nicobifen)	C18 H12 Cl2 N2 O	342.0327	1.48	33.312	33.364	-0.052	Forensic and Toxicology drug; Pesticide; Herbicide; Veterinary drug

Coelution Score	FragMassDiff(ppm)	Flags(FIs)	Height	Abundance(Lib)	mz(Lib)	m/z	ObsPkHeight(MS)	Compound Name	RT	RT Diff
99.61	7.5	Qualified	1188635.2	25.5	342.0321	342.0296	462191.6	Boscalid (Nicobifen)	33.315	0.003
99.57	3.7	Qualified	738186.8	17.1	344.0301	344.0289	284425.5	Boscalid (Nicobifen)	33.313	0.001
99.79	6.9	Qualified	4289525.9	100	139.9898	139.9888	1623222.8	Boscalid (Nicobifen)	33.314	0.002
99.64	9.2	Qualified	1392828.4	33.3	141.9873	141.986	518813.1	Boscalid (Nicobifen)	33.314	0.001
100	0.2	Reference ion	256859	5.1	343.0358	343.0357	119453.7	Boscalid (Nicobifen)	33.312	0

图 3. 啞酰菌胺的 FBF 结果展示了：A) 共流出得分，B) 实测值与理论单一同位素分子离子质量数之间的差值，以及 C) 实测值与数据库保留时间之间的差值

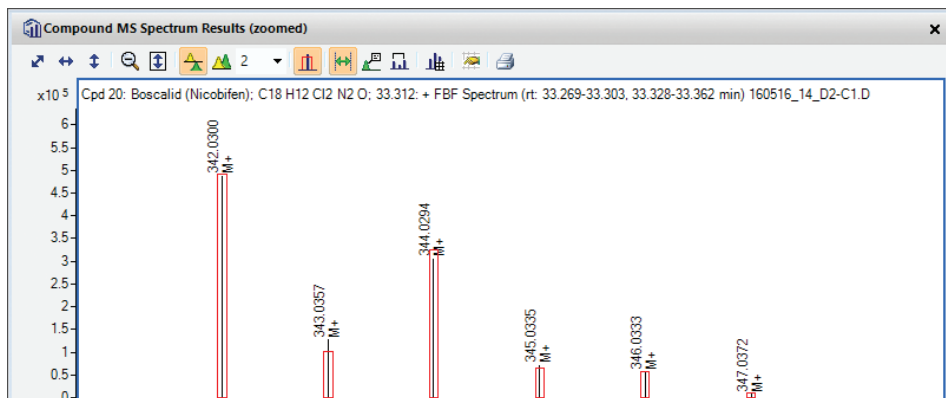


图 4. 在 Cache Slough 水萃取物中检出的啞酰菌胺的理论（红色矩形）和实测分子离子同位素模式

使用 MassHunter 未知物分析软件进行非靶向筛查

根据 PCDL 中的所有 750 种农药对样品进行筛查后，可能需要确定萃取物中是否存在任何其他目标化合物。MassHunter 未知物分析 (UA) 经过专门设计，可用于执行这一非靶向筛查。未知物分析对质谱图数据进行解卷积，从叠加谱图的复杂混合物中分离出干净谱图。然后将这些组分的谱图在谱库中进行搜索，并生成匹配结果列表。由于没有可用的大型全面的精确质谱库，因此利用 NIST 单位质量谱库生成最可能的匹配结果列表。同时，还利用包含 850 多种化合物的新版农药 PCDL (B.08.00)，因为该 PCDL 中含有精确质量谱图。使用解卷积的未知物分析是一种不同于使用 FBF 工作流程进行筛查的数据挖掘过程，并且可能鉴定出 FBF 过程中遗漏的一些化合物。表 5 示出用于未知物分析的最重要的设定值。

为确定水萃取物中是否存在其他目标污染物，将未知物分析工具应用于 51 个样品中的 6 个样品。根据所分析的萃取物，解卷积的组分的数量在约 1500–4500 范围内。其中 90–325 种化合物具有高于 70 的 NIST 谱库匹配因子，并且约 60–120 种化合物具有高于 80 的匹配因子。一种整理所有匹配结果的有效途径是从一个匹配结果向下滚动至下一个匹配结果，同时查看分子结构。当观察到目标化合物时，审查匹配结果以确认谱图匹配是否良好以及提取的离子是否以良好峰形共洗脱。

表 4. 通过 FBF 算法鉴定出的疑似化合物

化合物	用途	CAS 号
2,4,6-三溴酚 ¹	不同用途	118-79-6
2,4-二甲基苯酚 (2,4-二甲酚)	不同用途	105-67-9
2-甲基苯酚	不同用途	95-48-7
4-甲基苯酚	不同用途	106-44-5
噻菌酯	杀菌剂	131860-33-8
啶酰菌胺	杀菌剂	188425-85-6
除草定	除草剂	314-40-9
香芹酮 ¹	驱虫剂	99-49-0
氟酰胺二甲酯 (敌草索或 DCPA)	除草剂	1861-32-1
噻菌环胺	杀菌剂	121552-61-2
DEET	驱虫剂	134-62-3
二嗪农 (敌匹硫磷)	杀虫剂	333-41-5
敌草腈	除草剂	1194-65-6
二甲酚草胺 (SAN 582H)	除草剂	87674-68-8
乐果	杀虫剂	60-51-5
二苯胺 ¹	杀菌剂	122-39-4
氟硫草定	除草剂	97886-45-8
敌草隆代谢物 [3,4-二氯苯基异氰酸酯] ¹	除草剂 TP	-
丁香酚 ¹	昆虫引诱剂	97-53-0
氟啶草酮	除草剂	59756-60-4
环嗪酮	除草剂	51235-04-2
异丙二酮 (异菌脲)	杀菌剂	36734-19-7
马拉硫磷	杀虫剂	121-75-5
噻菌胺 ¹	杀菌剂	110235-47-7
异丙甲草胺	除草剂	51218-45-2
敌草胺	除草剂	15299-99-7
达草灭	除草剂	23576-24-1
脱甲基氟草敏	除草剂 TP	23576-24-1
氧化乐果	杀虫剂 TP	1113-02-6
恶草酮	除草剂	19666-30-9
乙氧氟草醚	除草剂	42874-03-3
p,p'-DDE ¹	杀虫剂 TP	72-55-9
二甲戊乐灵	除草剂	40487-42-1
五氯酚 (PCP)	不同用途	87-86-5
氟乐灵	除草剂	29091-21-2
丙环唑	杀菌剂	60207-90-1
丙基甲酚 ¹	不同用途	-
甲磺草胺	除草剂	122836-35-5
丁噻隆	除草剂	34014-18-1
三氯生	杀菌剂	3380-34-5
氟乐灵	除草剂	1582-09-8

¹ 得到初步鉴定 (无可用的参比标样进行比较)

软件将计算组分峰形质量值（最大值为 100），但是在报告的匹配结果中，仅有少部分具有高于 60 的组分峰形质量值。在使用农药 PCDL 作为目标物谱库时，保留时间必须接近谱库值才能报告为匹配，从而提高了峰归属的可信度。

使用 UA 程序，在 6 个样品中检出并初步鉴定了 25 种农药、3 种农药转化产物 (TP)、6 种有机磷酸酯（3 种氯代阻燃剂）和 13 种其他水污染物（例如，酚类抗氧化剂化合物）。其中，UA 鉴定出的 5 种杀虫剂和 1 种 TP 最初并未在 GC/Q-TOF 疑似物筛查程序中被鉴定：2,6-二异丙基萘、3,4-二氯苯胺、腈苯唑、氟吡菌酰胺、氟唑菌酰胺和西玛津。前两种不包括在早期版本的农药 PCDL 中，后四种在 LC/Q-TOF 疑似物筛查中得到了鉴定。

表 5. 用于未知物分析的方法的关键设定值

选项卡/参数 ¹	设定值
峰检测	
峰检测	解卷积
SNR 阈值	0
面积筛选	绝对面积 ≥ 1000
解卷积	
RT 窗口大小因子	25、50、100、200
左侧 m/z delta	0.3 amu 或 50 ppm
右侧 m/z delta	0.7 amu 或 50 ppm
使用整数 m/z 值	检查单位质量数，在使用 50 ppm 时未经检查
组分峰形	使用经检查的基峰峰形
尖锐度阈值	75%
谱库搜索	
谱库	NIST14.L 和农药 PCDL (B.08.00 版)
调整得分	经检查
移除重复匹配结果	未经检查
使用 RT 匹配	NIST 未经检查，PCDL 经过检查
RT 罚函数	高斯 (30 s)
RT 不匹配罚分	乘法
最大 RT 罚分	20
化合物鉴定	
最大匹配结果数量	1
最小匹配因子	NIST14.L 为 70，PCDL 为 20
最小 m/z	30
谱库搜索类型	谱图搜索
目标物匹配	不适用
空白扣除	
执行空白扣除	未经检查

¹ 未列出的参数均使用默认值

图 5 示出了磷酸三(2,3-二氯丙基)酯的未知物分析结果, 该物质为一种阻燃剂且在几个样品中均有检出。由于许多有机磷酸酯被用作增塑剂或阻燃剂, 因此它们在环境中分布广泛, 并且可能出现在程序空白

样品中。在 UA 处理的两个程序空白样品中, 至少一个检测出磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-氯乙基)酯和磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

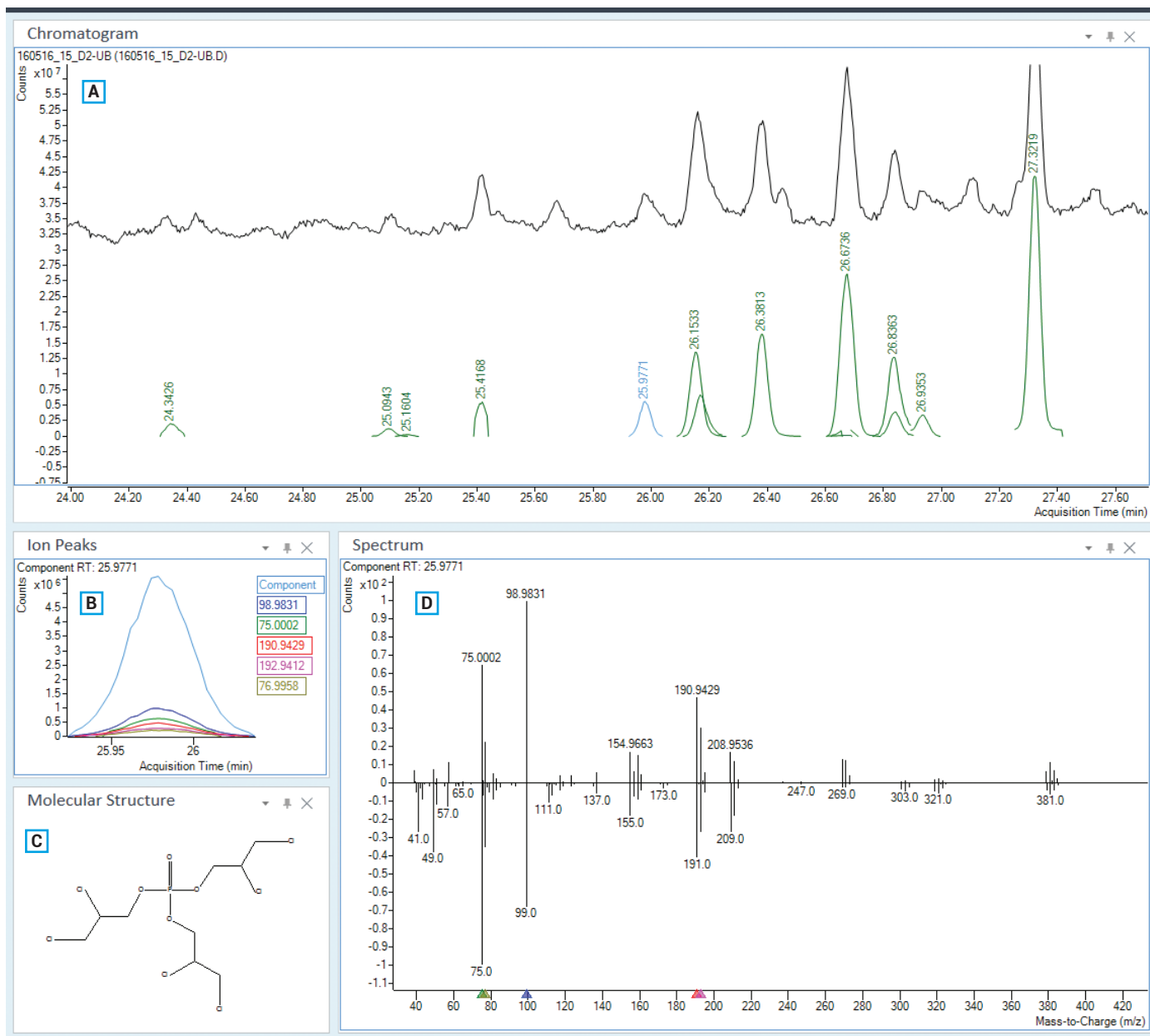


图 5. Cache Slough 水萃取物的 Agilent MassHunter 未知物分析结果, 示出了阻燃剂磷酸三(2,3-二氯丙基)酯。A) TIC (黑色) 和解卷积组分 [绿色 (蓝色为示出其结果的峰)]; B) 与组分曲线重叠的重要 EIC 曲线; C) 分子结构; D) 组分谱图 (上方) 与谱库谱图头尾对应放置。该化合物的 NIST 谱库匹配得分为 84, 并且组分峰形质量为 82

使用该方法检出的其他化合物包括二氯硝基苯的异构体、双(二氯甲基)醚、氰基三聚氰胺、二苯并氮杂卓和三氯萘异构体。由于没有明确确认所需的真正标准品，这些化合物仍为初步鉴定。表 6 列出了使用

UA 检测出的化合物。表 6 中列出的前 37 种化合物的鉴定具有更高的可信度，因为它们的保留时间与 PCDL 中的值匹配。其余 9 种化合物仅基于其 NIST 谱库匹配得分得到了初步鉴定。

表 6. 通过 UA 初步鉴定出的农药、TP 及其他水污染物

通过 PCDL 确认的保留时间	通过 PCDL 确认的保留时间
2-甲基苯酚 ¹	异丙甲草胺 ¹
4-甲基苯酚 ¹	恶草酮 ¹
三氯萘异构体	乙氧氟草醚 ¹
2,6-二异丙基萘	丙环唑 ¹
3,4-二氯苯胺 (敌稗 TP)	西玛津
啉菌酯 ¹	甲磺草胺 ¹
啉啉菌胺 ¹	磷酸三丁酯
除草定 ¹	氟乐灵 ¹
百菌清 ²	磷酸三(2-丁氧基乙基)酯
毒死蜱 ²	磷酸三(2,4-二叔丁基)酯
啉菌环胺 ¹	磷酸三(2,3-二氯丙基)酯
DEET ¹	磷酸三(2-氯乙基)酯
脱甲基氟草敏	磷酸三(2-氯异丙基)酯
二嗪农 ¹	NIST 谱库搜索得分高于 80 但是 RT 未得到确认的化合物
二甲酚草胺 ¹	苯并噻唑
乐果 ¹	二氯硝基苯异构体
氟硫草定 ¹	N-丁基-苯磺酰胺
敌草隆代谢物 (3,4-二氯苯基异氰酸酯) ¹	苄腈
腈苯唑	对甲酚
氟虫腈 ¹	氰基三聚氰胺
氟吡菌酰胺	双(二氯甲基)醚
氟啶草酮 ¹	奥克立林
氟唑菌酰胺	二苯并氮杂卓 (亚氨基芪)
环嗪酮 ¹	

图示说明: 农药 转化产物 水污染物 有机磷酸酯

¹ 通过 GC/Q-TOF 疑似物筛查工作流程检出

² 通过 GC/Q-TOF 靶向分析检出

结论

安捷伦 GC/Q-TOF 是用于执行靶向和非靶向分析的理想工具。在 NCI 模式下分析河水提取物中 21 种亚 ng/L 级的目标物（大多数为拟除虫菊酯），发现其中 16 种化合物的浓度在 0.6 ng/L–33 ng/L 范围内。将分子式查找方法与安捷伦 GC/Q-TOF 农药 PCDL 相结合，初步鉴定出另外 41 种疑似化合物，其中大多数化合物通过分析标准品得到确认。在数据库中每种化合物的锁定保留时间附近提取五种最重要的离子。匹配结果需要参比离子和其他两种离子满足匹配结果的特定要求（表 3）并且保留时间与 PCDL 值相符。使用 Agilent MassHunter 未知物分析软件对六种萃取物进行非靶向筛查，该过程

使用解卷积得到数百种单独组分的干净谱图。然后在 NIST14 质谱库和安捷伦农药 PCDL 中进行搜索。发现了 25 种农药、3 种农药 TP、6 种有机磷酸酯、抗氧化剂、几种卤代化合物以及其他污染物。通过将它们的保留时间与 PCDL 进行匹配，大多数化合物可得到初步鉴定。

采用 GC-Q/TOF 工作流程（靶向、疑似和非靶向）能够鉴定出近 80 种半极性至非极性水污染物。利用 LC/Q-TOF 运行相同的样品鉴定出约 100 种极性至半极性水污染物^{1,2}。尽管在两种仪器上均检出约 30 种中等极性范围的化合物，但是该结果表明 GC-Q/TOF 和 LC-Q/TOF 具有互补性，并且需要依赖两个平台以获得环境样品的完整污染物谱。

参考文献

1. Moschet, C.; et al. LC- and GC-QTOF-MS as Complementary Tools for a Comprehensive Micropollutant Analysis in Aquatic Systems. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51(3), 1553-1561
2. Moschet, C.; Young, T. M.; Anumol, T. LC/Q-TOF Workflows for Comprehensive Micropollutant Analysis (用于微量污染物全面分析的 LC/Q-TOF 工作流程)。安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-8459EN，2017 年 10 月 2 日
3. Chen, K.; Sanderson, J. 使用支持低能量的 EI 离子源的新型高分辨率 GC/Q-TOF 筛查食品基质中的农药及其他污染物，安捷伦科技公司应用简报，出版号 5991-8170CHCN，2017 年 6 月 16 日

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2018
2018 年 3 月 14 日，中国出版
5991-9132ZHCN