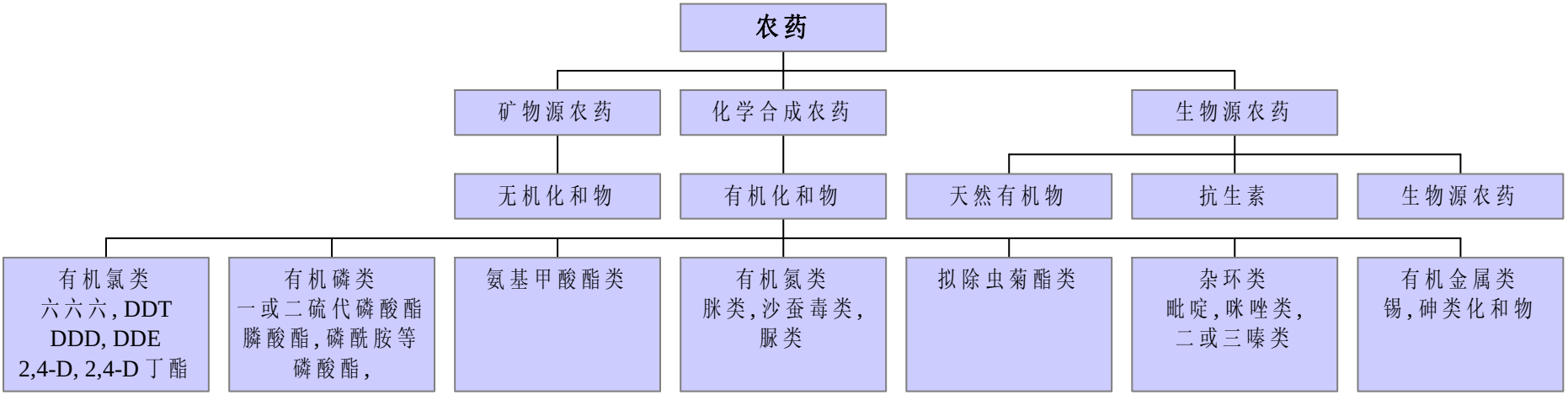
# 气相色谱-质谱及液相色谱-质谱在农药分析中的应用

# 农药的分类


农药
矿物源农药
化学合成农药
生物源农药
无机化和物
有机化和物
天然有机物
抗生素
生物源农药
有机氯类
六六六, DDT
DDD, DDE
2,4-D, 2,4-D 丁酯
有机磷类
一或二硫代磷酸酯
膦酸酯, 磷酰胺等
磷酸酯,
氨基甲酸酯类
有机氮类
脒类, 沙蚕毒类,
脲类
拟除虫菊酯类
杂环类
毗啶, 咪唑类,
二或三嗪类
有机金属类
锡, 砷类化和物

# 农药的分析概述

- 农药分析的三个过程
  - 定性
  - 定量
  - 确认
- 常用农药分析方法
  - 气相色谱法 - FID, ECD, FPD and NPD
  - 液相色谱法 - UV and FLD
  - 气质联用技术— 是目前最有效的方法, 而且灵敏度很高。色质联用是最有效的农药确认方法
  - 液质联用技术

# 分析技术的选择

- 分析仪器的选择
  - **GC/FPD*(6890 GC)* - 适合有机磷和有机硫农残化合物**
  - **GC/ECD *(6890 GC)* - 适合有机氯农残化合物**
  - **GC/NPD *(6890 GC)* - 适合有机氮和有机磷化合物**
  - **GC/MSD *(5973N GC/MSD)***
    - 通用的分析方法
    - 结合**NIST98** 标准谱库和农药谱库可以进行化合物的鉴定
    - 高灵敏度, 高选择性
  - **HPLC - 柱后衍生用荧光检测或 HPLC/UV**
    - 适合氨基甲酯，磺酰脲，苯脲类农药的分析
  - **LC/MS - 高灵敏度, 高选择性的检测方法**

# New 5973Network GC-MS

- 配有功能强大而且经过认证的化学工作站软件
- 最新的NIST98谱库(大多数谱图是在MSD上得到的)
- 特别的农药质谱谱库
- EI 全扫描灵敏度是最高的
- PCI/SIM的灵敏度是最高的
- 对负CI模式, 尤其是$NH_3$为操作气, 其灵敏度更优秀
- 增强了化学工作站的功能, (G1701CA)
- 一台化学工作站可控制两台GC-MS
- 新的保留时间锁定软件
- 新的保留时间锁定农药库软件（可以快速筛选567种农药及内分泌扰乱物
- 可提供环保,毒品检测,农药及石化的软件包
- 可以进行远程登录和操作仪器, 以及数据分析

# 保留时间锁定可以使得在不同的气相检测器上得到的保留时间偏差< 0.05 分钟

*第一, 使用方法转换软件应用到质谱上 - 然后使用保留时间锁定*

**FID** → **14.7 psig**

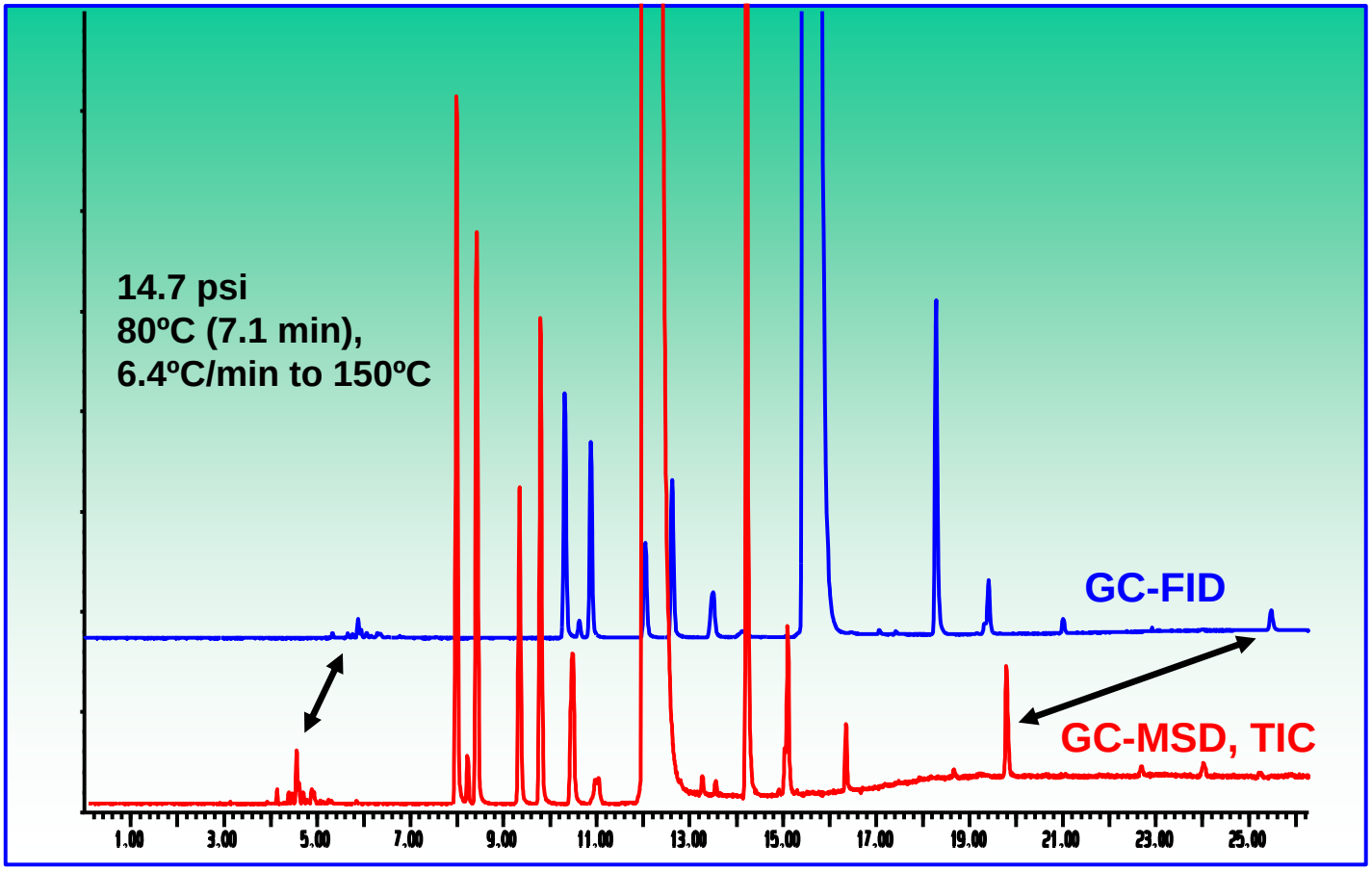
**FPD, NPD** → **14.7 psig**

**AED** → **16.2 psig**

**MS** → **0 psig**

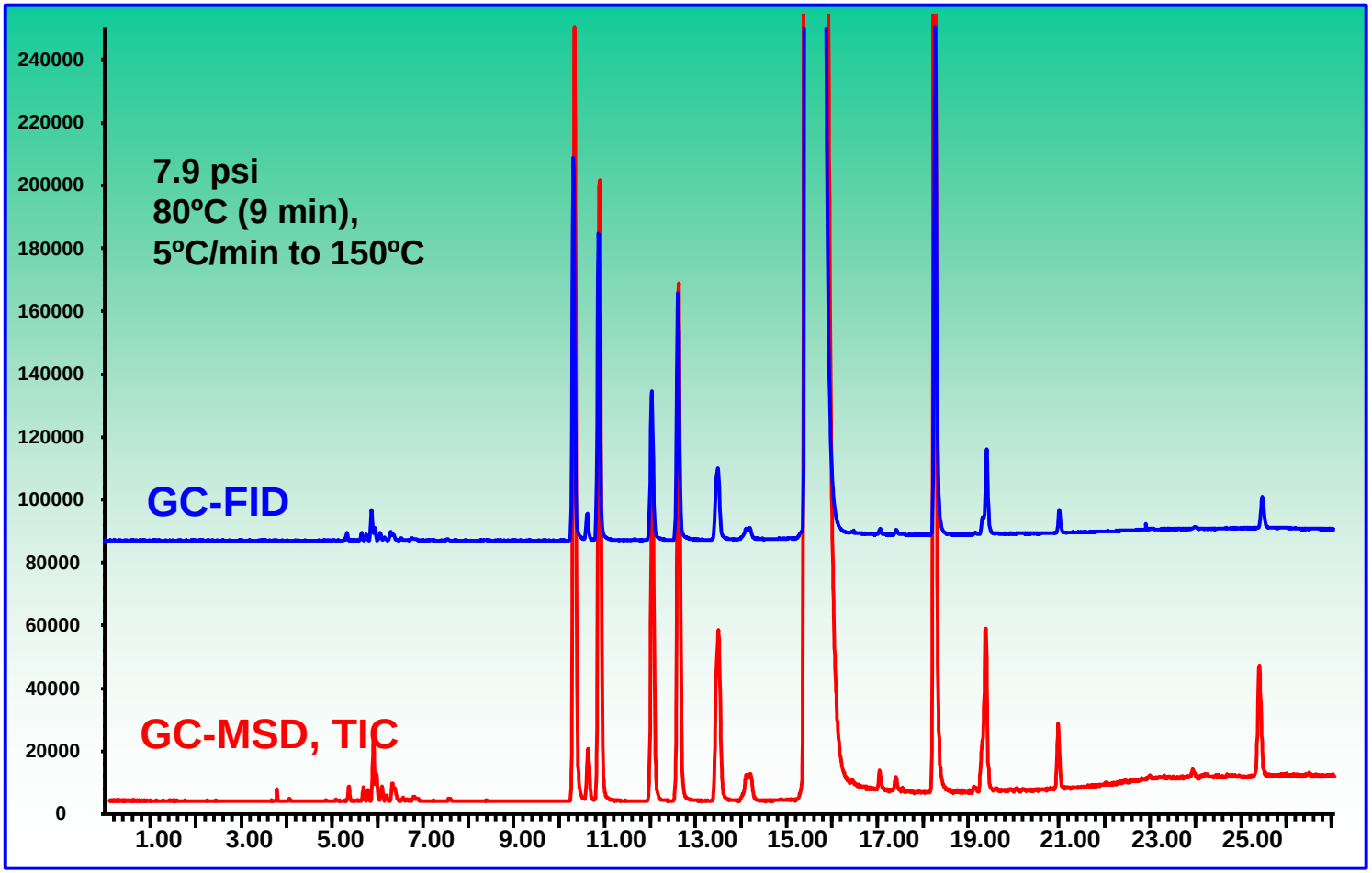
# GC-FID 与 GC-MSD

*无保留时间锁定 (MSD Translated, Not Locked)*

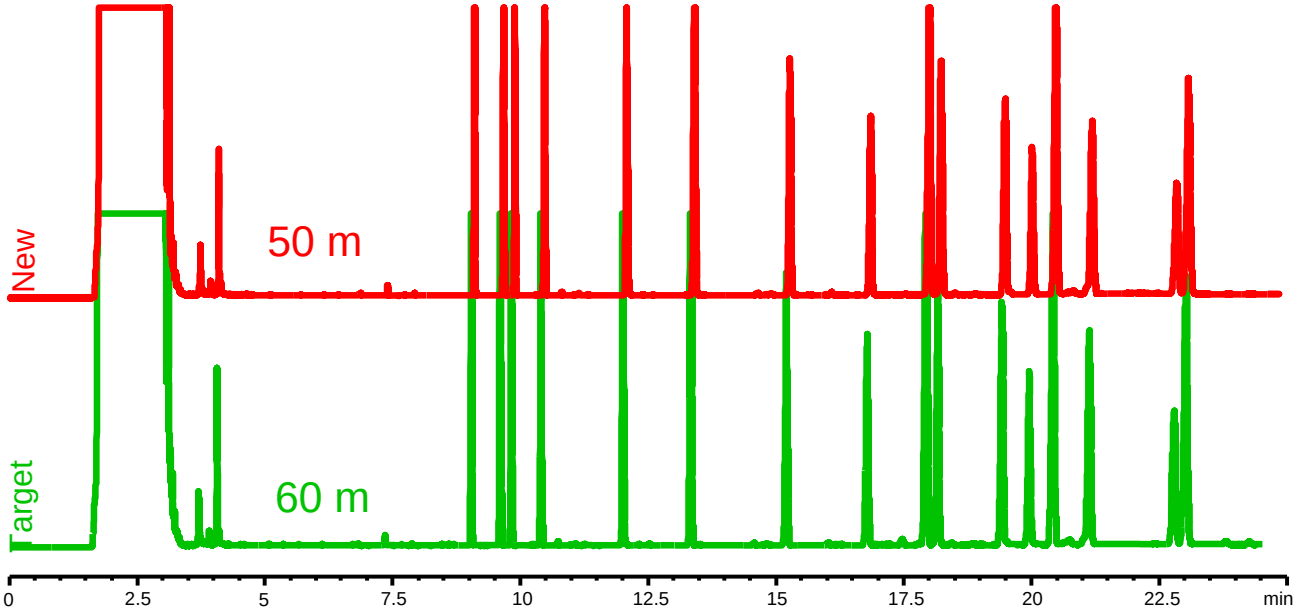


# GC-FID与GC-MSD

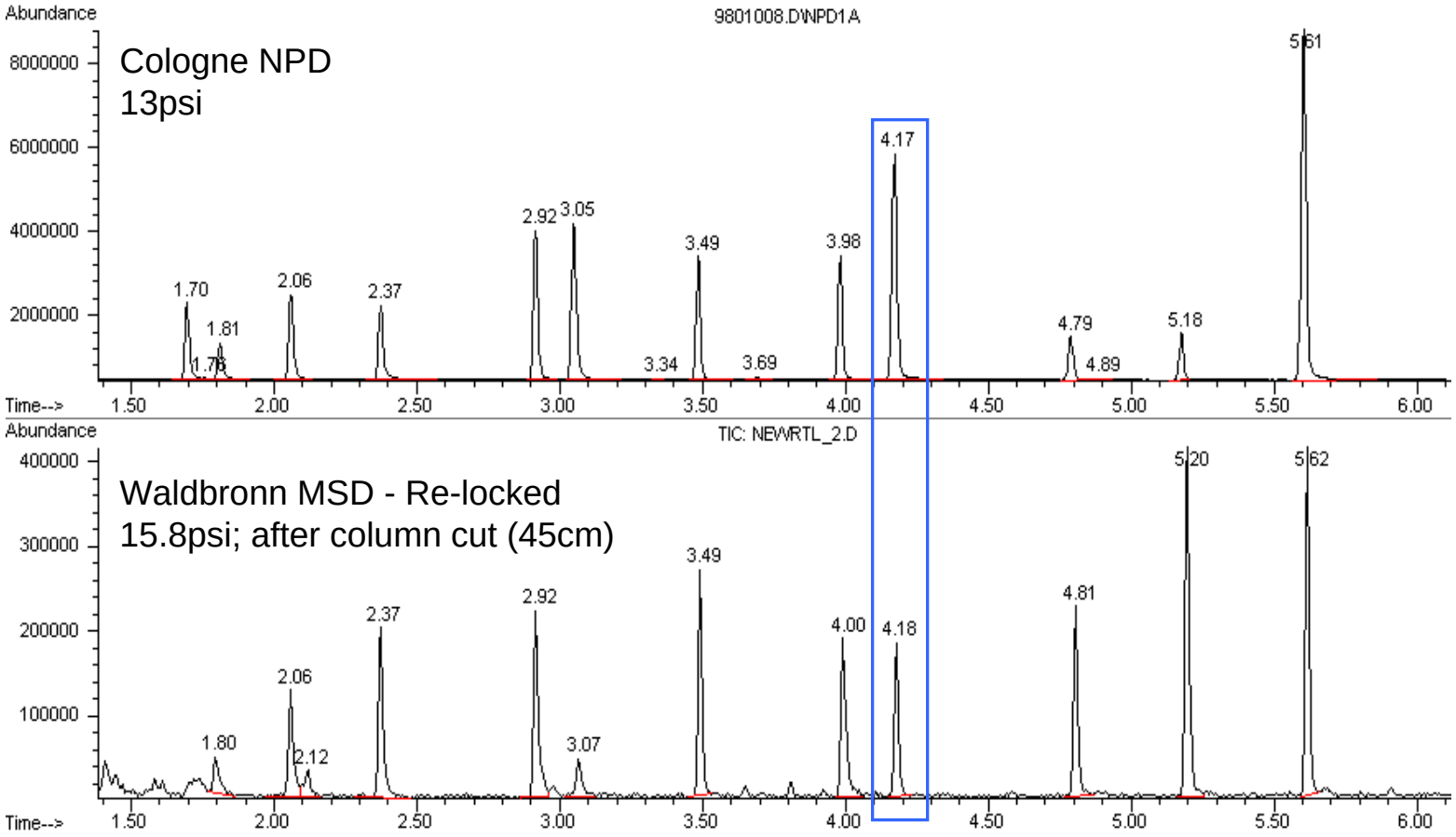
*有保留时间锁定 (Locked Using RT vs. P Relationship)*



# 不同柱长的保留时间锁定结果



# Waldbronn GC/MSD vs. Cologne GC/NPD
# 不同地点的仪器



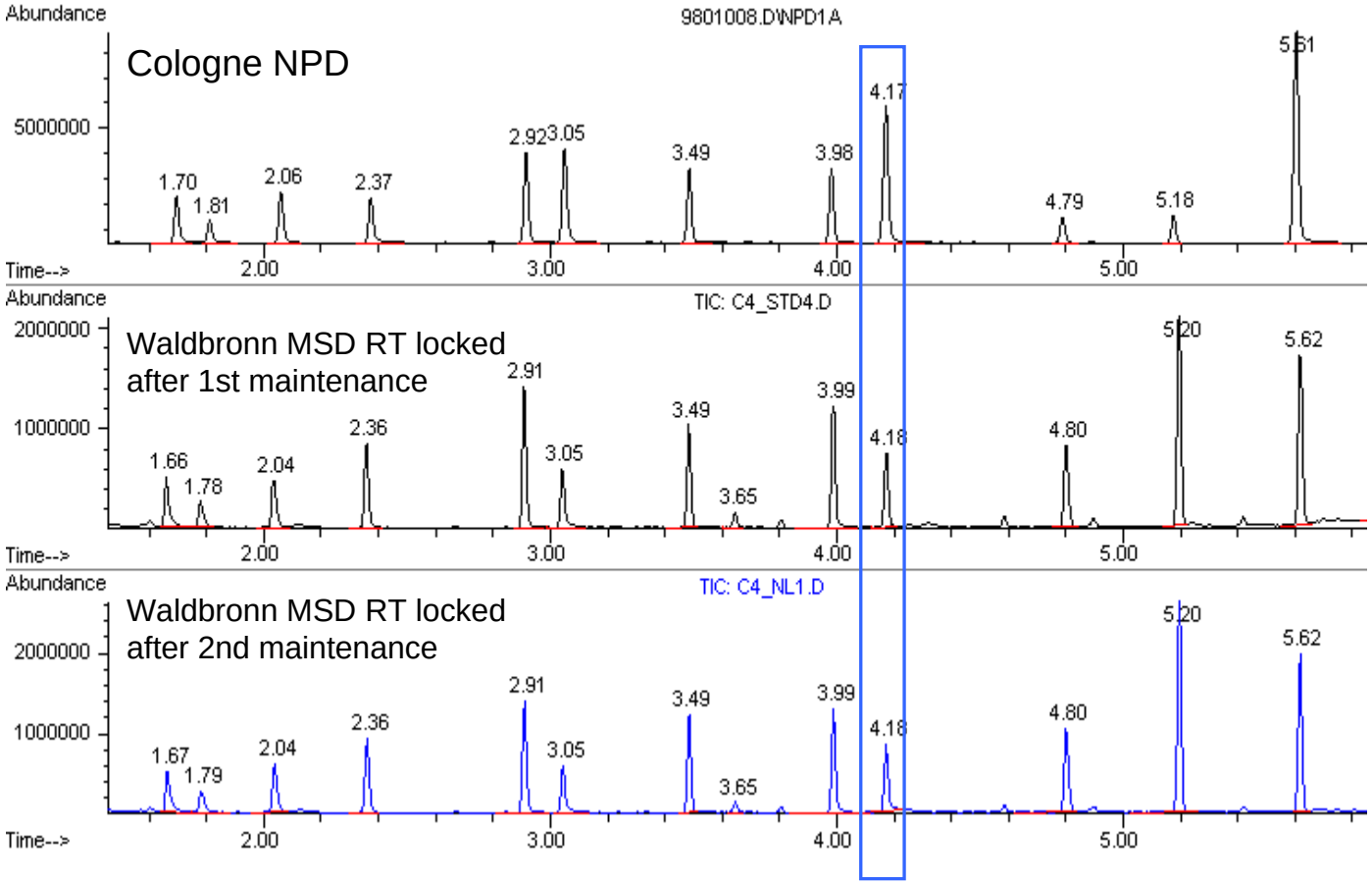
# 保留时间比较表

## 色谱柱维护前后

色谱柱：45厘米被减去

| Compound | Before | After | difference |
|---|---|---|---|
| Amphetamine | 1.794 | 1.797 | 0.003 |
| Dimethamphetamine | 2.373 | 2.374 | 0.001 |
| Phenmetrazine | 3.496 | 3.495 | -0.001 |
| Pentetrazole | 4.179 | 4.179 | 0.000 |
| DIPA | 5.205 | 5.200 | -0.005 |

# Waldbronn GC/MSD vs. Cologne GC/NPD



# 安捷伦的保留时间锁定质谱农药库

- 谱库含有567个农药及内分泌干扰物
- 谱图是在Agilent 6890/5973系统上获得的
- 数据库中包括保留时间及标准质谱库
- 保留时间锁定筛选数据库(RTLPEST.SCD)

# 保留时间锁定的优点

保留时间锁定可以使得用同一类型的色谱柱的在不同气相之间, 不同气质之间或气相与气质之间的保留时间保持一致

- 色谱柱的固定相必须一样
- 色谱柱的长度或内径可以变化

# GC 和GC/MS
# 在农药残留物的分析中的应用

| 仪器名称 | 可测定物质 | 灵敏度 | 稳定性 | 线性 | 鉴定能力 |
|---|---|---|---|---|---|
| **GC-MS** | 挥发性有机物质 | **Scan :0.1ng**<br>**SIM : 10 fg** | 好 | **$10^4$ -$10^6$** | 保留时间与质谱<br>**( 质量信息)** |
| GC-FID | 挥发性有机物质 | 10pg | 好 | $10^6$ | **仅限保留时间** |
| GC-ECD | 具有卤化物等<br>吸电子基的物质 | 1ng--1pg | 尚可 | $10^3$ -$10^4$ | 敏感物质与保留<br>时间 |
| GC-FPD | 含S,P,Sn物质 | S: 1ng<br>P: 10pg | 好 | S: $10^3$<br>P: $10^5$ | 敏感物质与保留<br>时间 |
| GC-NPD | 含N,P 物质 | 10pg | 尚可 | $10^4$ | 敏感物质与保留<br>时间 |

Agilent Technologies
Innovating the HP Way

By Li Ping

# GC 和GC/MS 在农药的分析中的应用

- 主要的农残种类
  - 有机氯类 (OCPs)
  - 有机磷类(OPPs)
  - 含氮和/或硫和其他农残
- 通用毛细管柱
  - HP 5MS
- 确认用毛细管柱
  - HP 35 MS (low bleed)
  - HP 210 (most unusual selectivity)
  - HP 50 + ( good differentiation for PCBs)
  - HP 1701 and other intermediate Polarity phases
  - HP-1
  - HP-17

# GC 和GC/MS 在农药分析中的应用

- 有机氯类 (OCPs)农残
  - 目前主要的有机氯农药主要有六六六，滴滴涕，2,4-D丁酯，五氯酚钠，艾氏剂，狄氏剂，异狄氏剂等
- 有机氯类 (OCPs)农残污染的主要途经
  - 大气污染
  - 水体污染
  - 土壤污染
  - 生物污染

# GC 和GC/MS 在农药分析中的应用

- 有机氯类 (OCPs)的分析
  - 样品的制备方法，包括溶剂提取，净化，浓缩等；
  - 目前主要的方法是GC-ECD；
  - GC-ECD方法有 它本身的限制；
    - ⇩ 线性范围较窄, $10^3$左右
    - ⇩ 潜在放射性污染
    - ⇩ 非常容易受到污染
    - ⇩ 容易受到带有高电负性物质的干扰
    - ⇩ 只靠保留时间定性
  - **GC-MS** 可以弥补ECD的不足

# GC 和GC/MS 在农药分析中的应用

- 有机磷类 (OCPs)的分析
  - 目前主要的方法是GC-FPD, GC-NPD
  - GC-FPD和GC-NPD
    - 线性范围较宽, $10^4$ - $10^5$
    - 抗污染能力较ECD强
    - FPD易受到硫化物的影响
    - 只靠保留时间定性
  - **GC-MS** 可以弥补以上的不足而且是用于确认和鉴定最可靠的方法

# GC 和GC/MS 在农药分析中的应用

- 有机磷类 (OCPs)的分析 中的几个重要的问题
  - 大多数的有机磷药性质不稳定，易氧化，水解，或重排．温度，pH值，水份都会加速这种过程
  - 检测器及方法的干扰问题
  - 方法的定性和定量
    - ⇩ **GC-MS** 是用于确认和鉴定最可靠的方法

# GC/MS优点

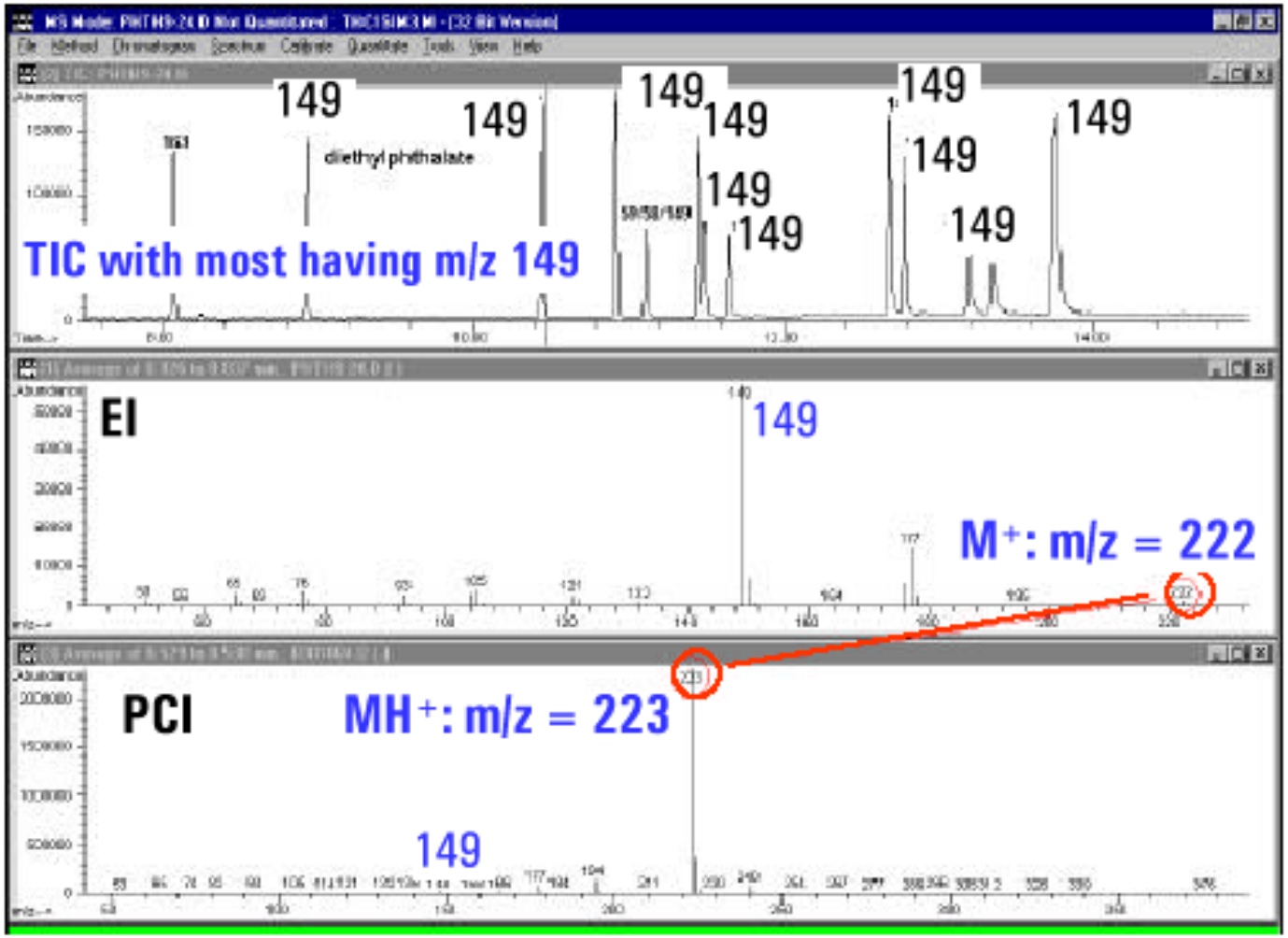
- 高灵敏度, 0.1ng(全扫描); 10fg(离子选择, SIM)
- 动态线性范围宽, $10^6$左右
- 保留时间和质谱图谱同时确认
- 抗干扰能力强
- 对于确认和鉴定农残物, GC-MS是最佳和准确的方法

# 气相色谱-软离子化质谱的应用

# 正化学离子化的特点

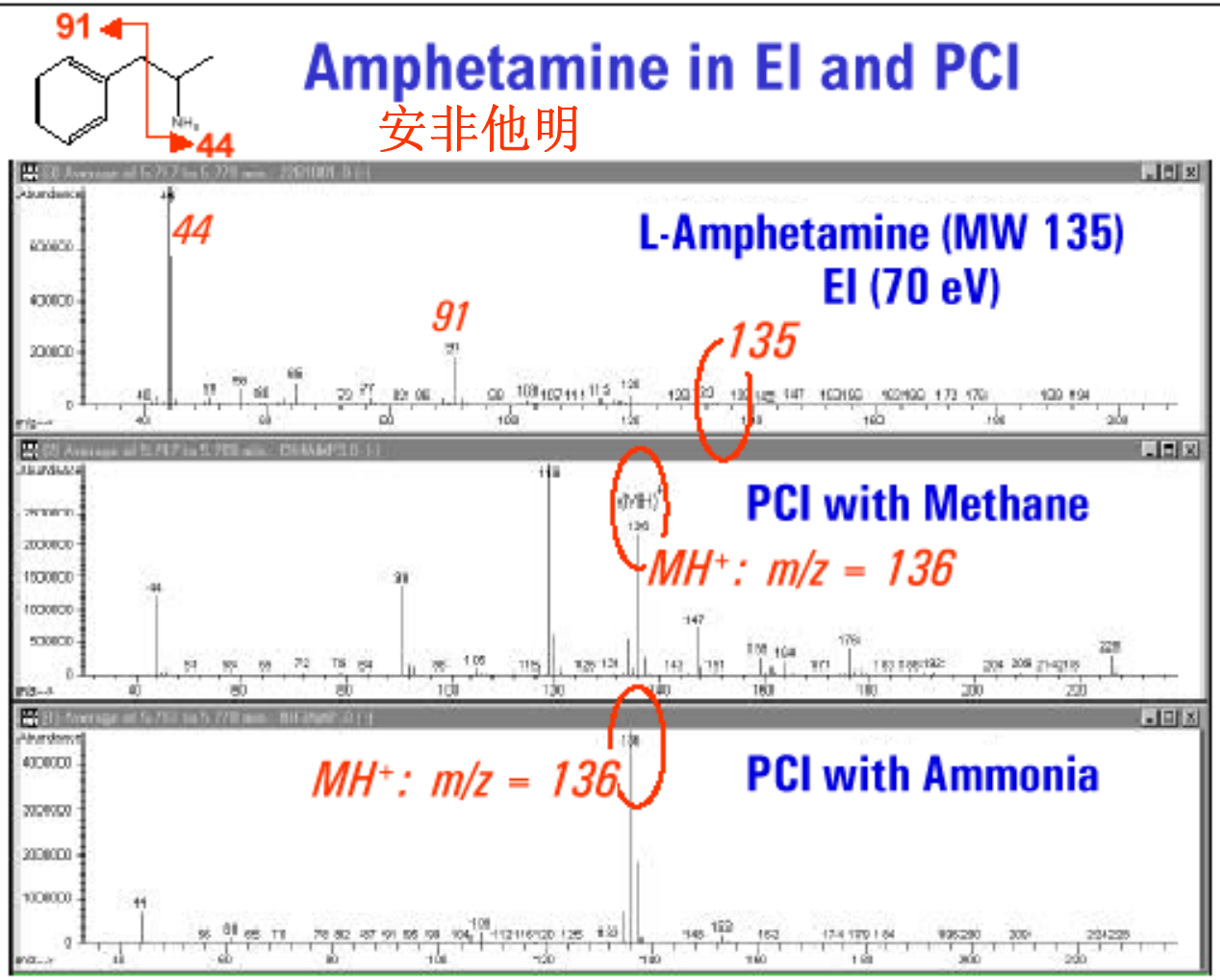
- 化学离子化是一种软离子化技术，主要产生准分子离子峰
  - 帮助确认未知化合物
  - 化合离子化可以与EI互补
- 化学离子化可以用不同的反应气，甲烷，异丁烷，氨气
  - 提高灵敏度

# PCI versus EI - Phthalates



# Amphetamine in EI and PCI

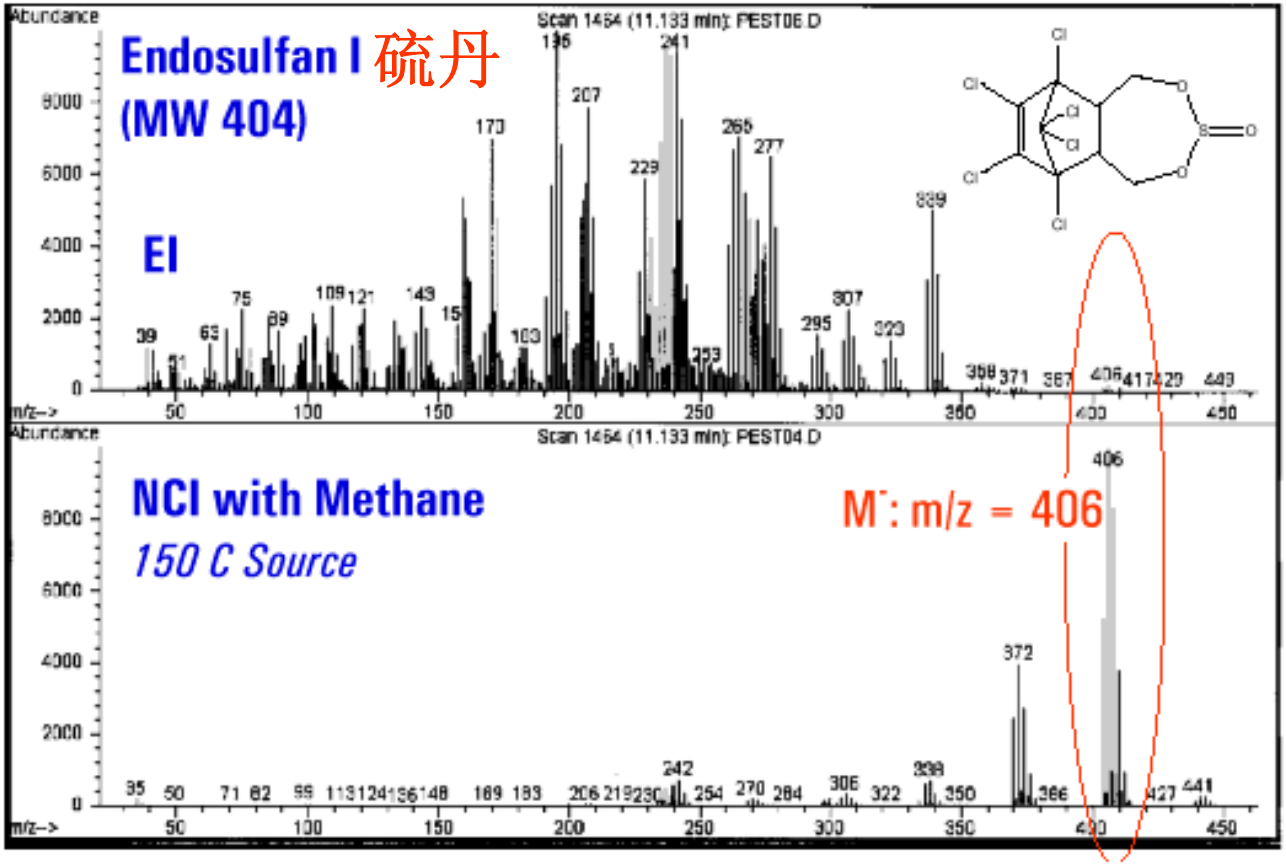
安非他明



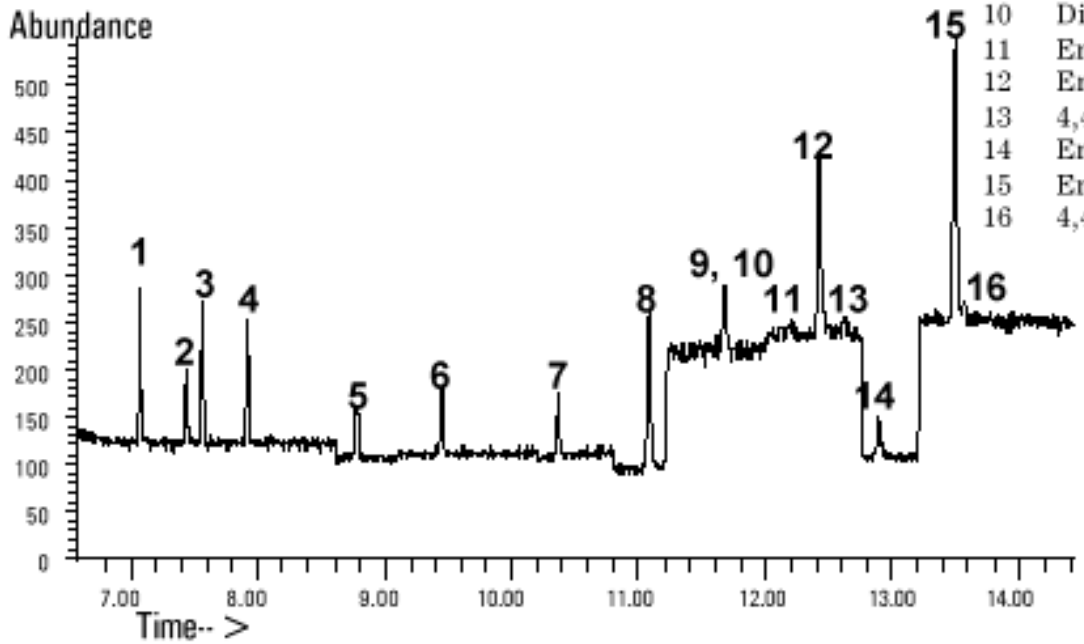
# 负化学离子化的特点

- 只有带有吸电子基的化合物才能扑获电子
  - 高选择性
  - 可用卤化衍生化提高检测能力
- 某些化合物的点子扑获能力很高
  - 高灵敏度
- 一般介质低物力都无电子扑获能
  - 由于极低的干扰，因此可得到极低检测限
  - 高信噪比

# Comparison: EI vs. NCI Mode

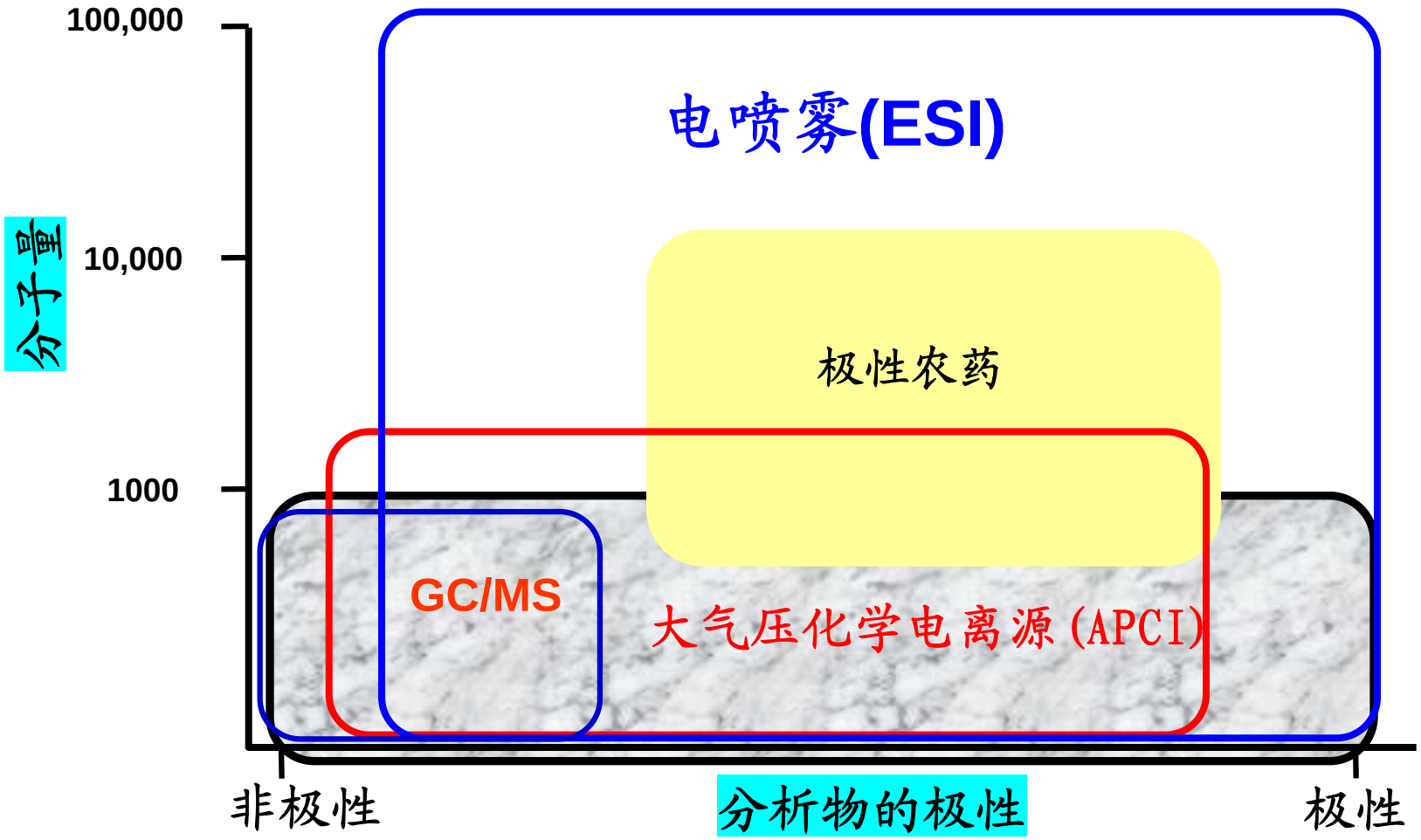


# 200 fg Splitless Injection of 16 Pesticides ECNI-SIM

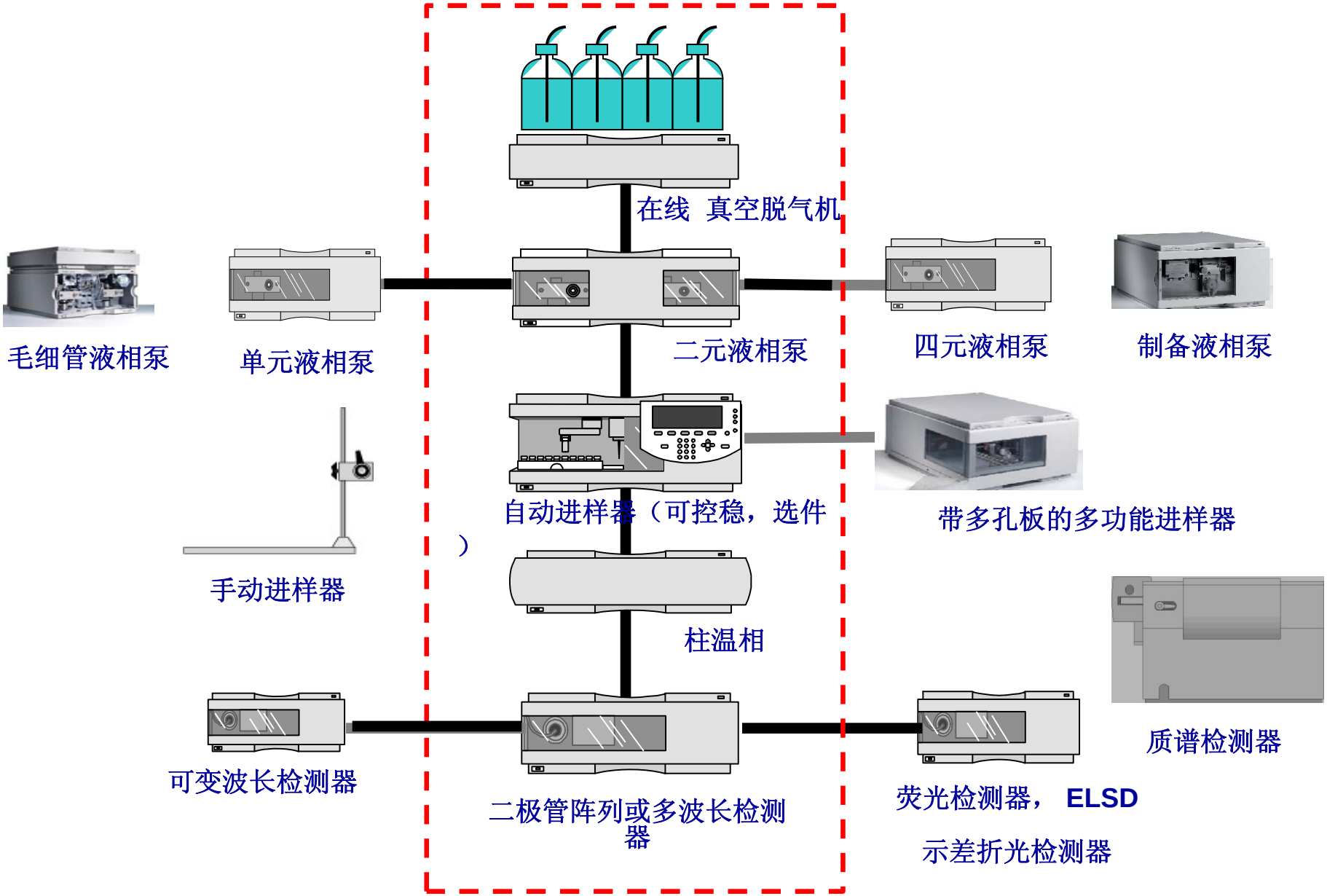



1 α-HCH
2 β-HCH
3 Lindane
4 δ-HCH
5 Heptachlor
6 Aldrin
7 Heptachlor Epoxide
8 Endosulfan I
9 4,4 DDE
10 Dieldrin
11 Endrin
12 Endosulfan II
13 4,4 DDD
14 Endrin Aldehyde
15 Endosulfan Sulfate
16 4,4 DDT

# 分析技术的相对适用范围



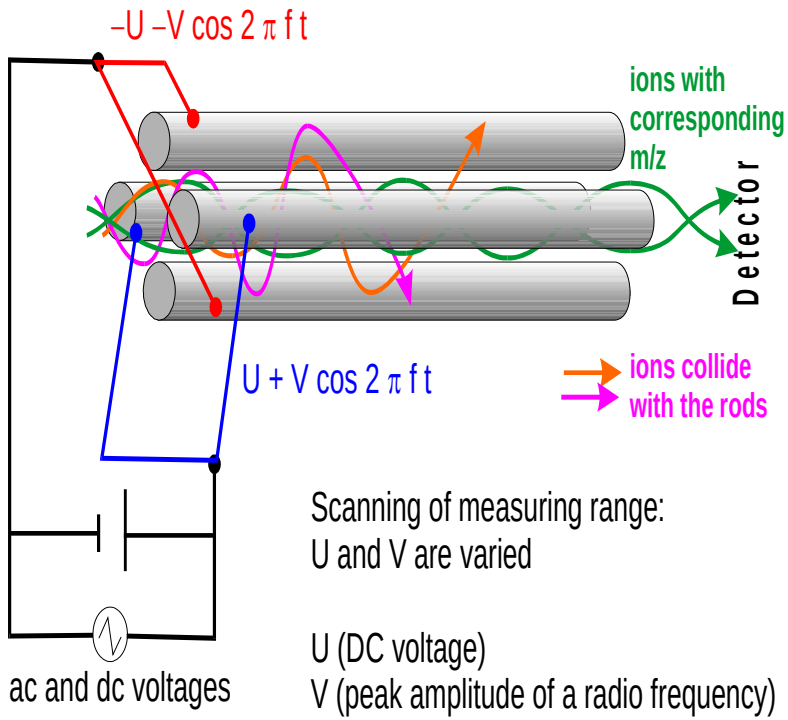
# 安捷伦1100系列高效液相色谱系统总述



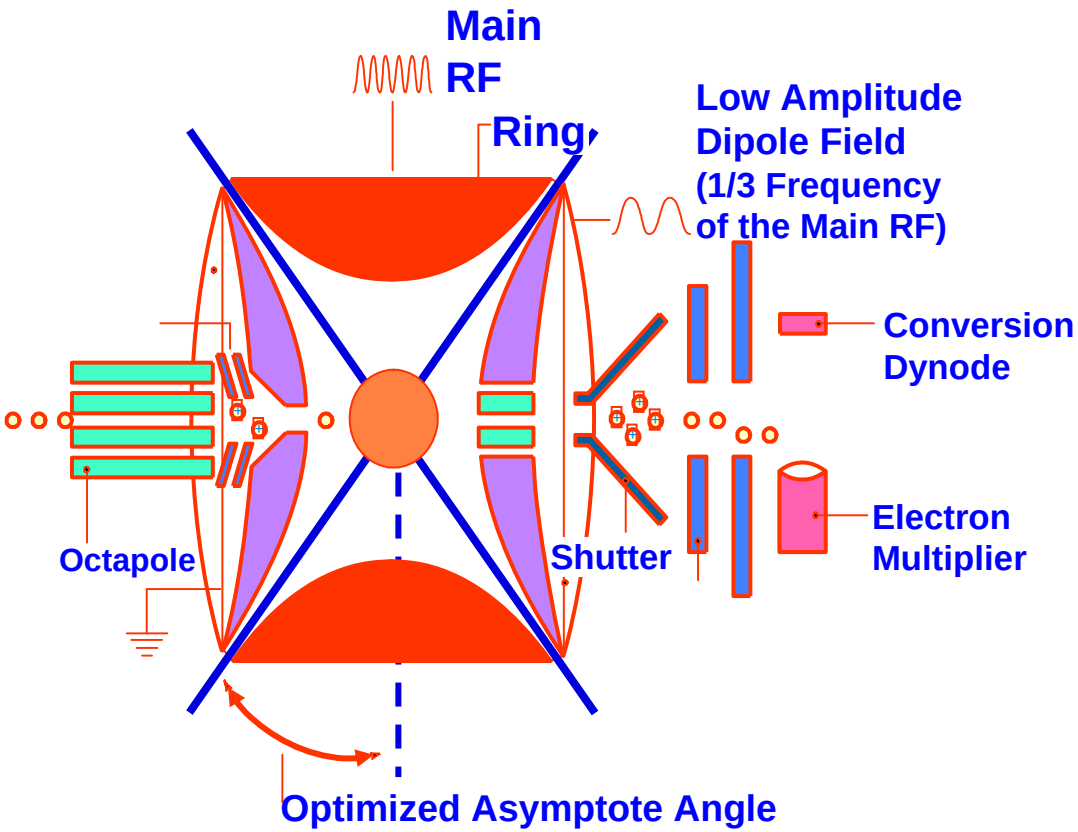
CE-MS

LC-MS

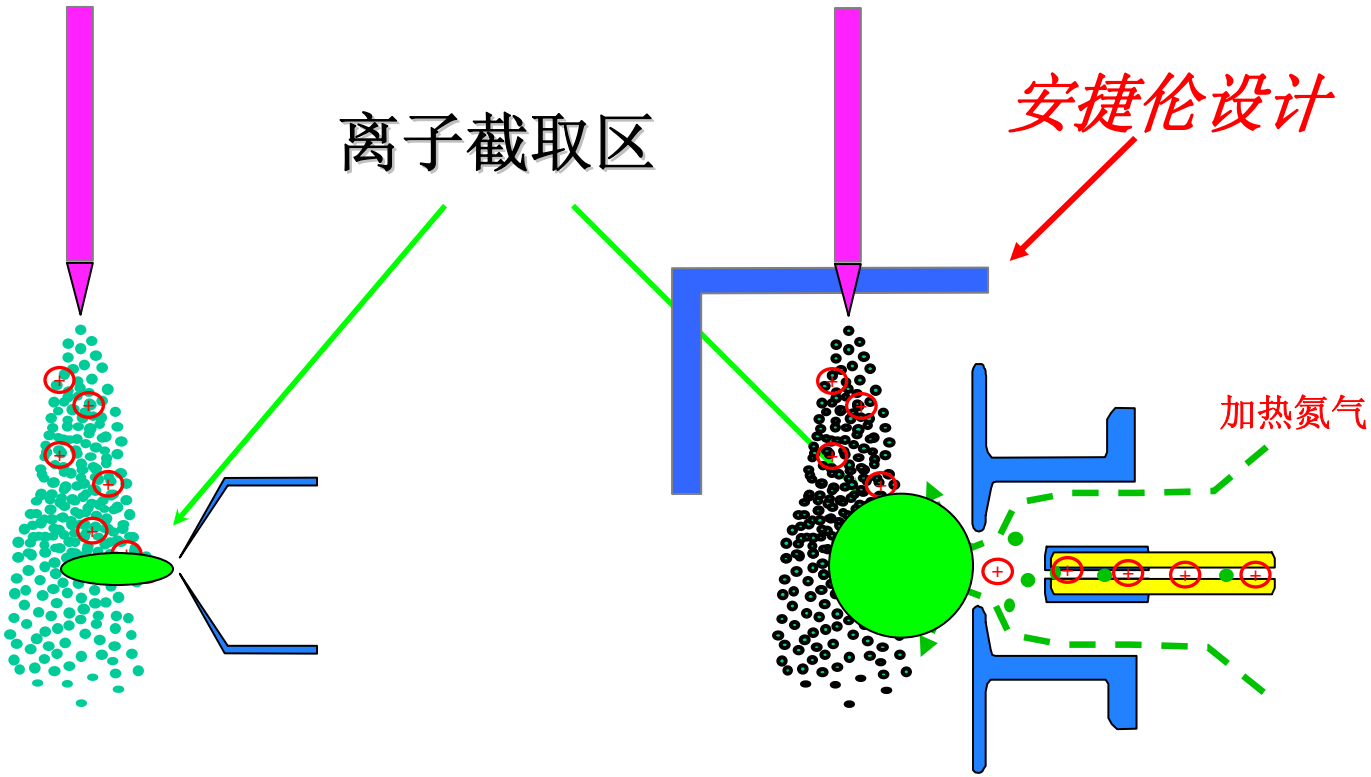
# 四极杆质谱




# 多极离子阱质谱



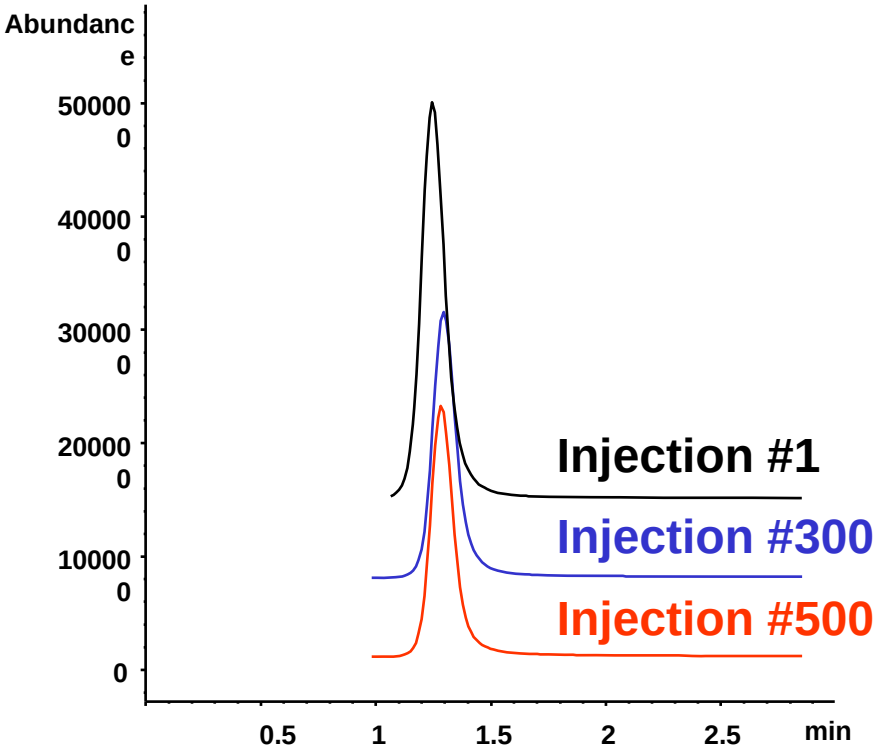
# 安捷伦1100液质联用仪接口－ 增强灵敏度

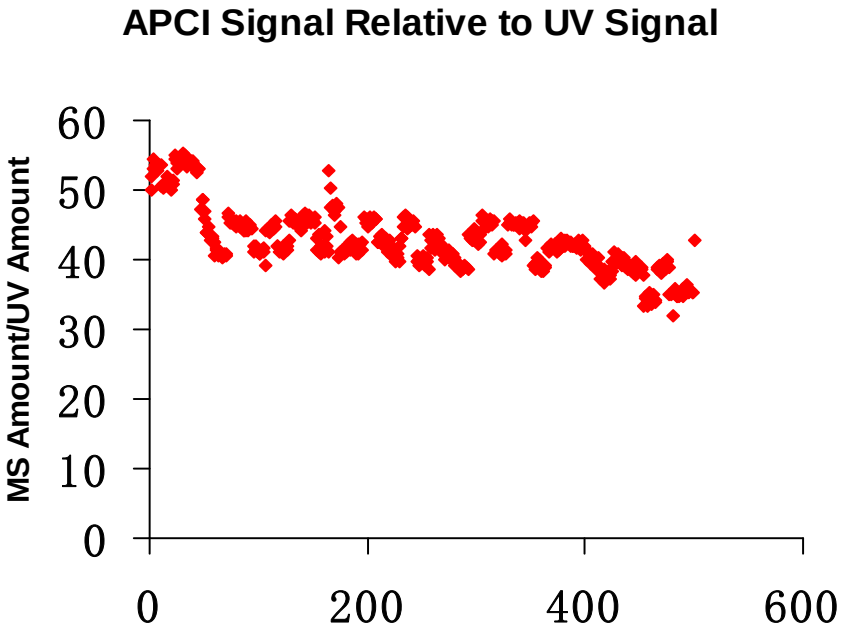



锥孔设计(Cone) －离子截取区小 “sweet spot”

平面设计具有较大离子截取区 “sweet spot” 用于离子的捕获，另外带有可控温的氮气流防止不带电荷的中性物质进入毛细管

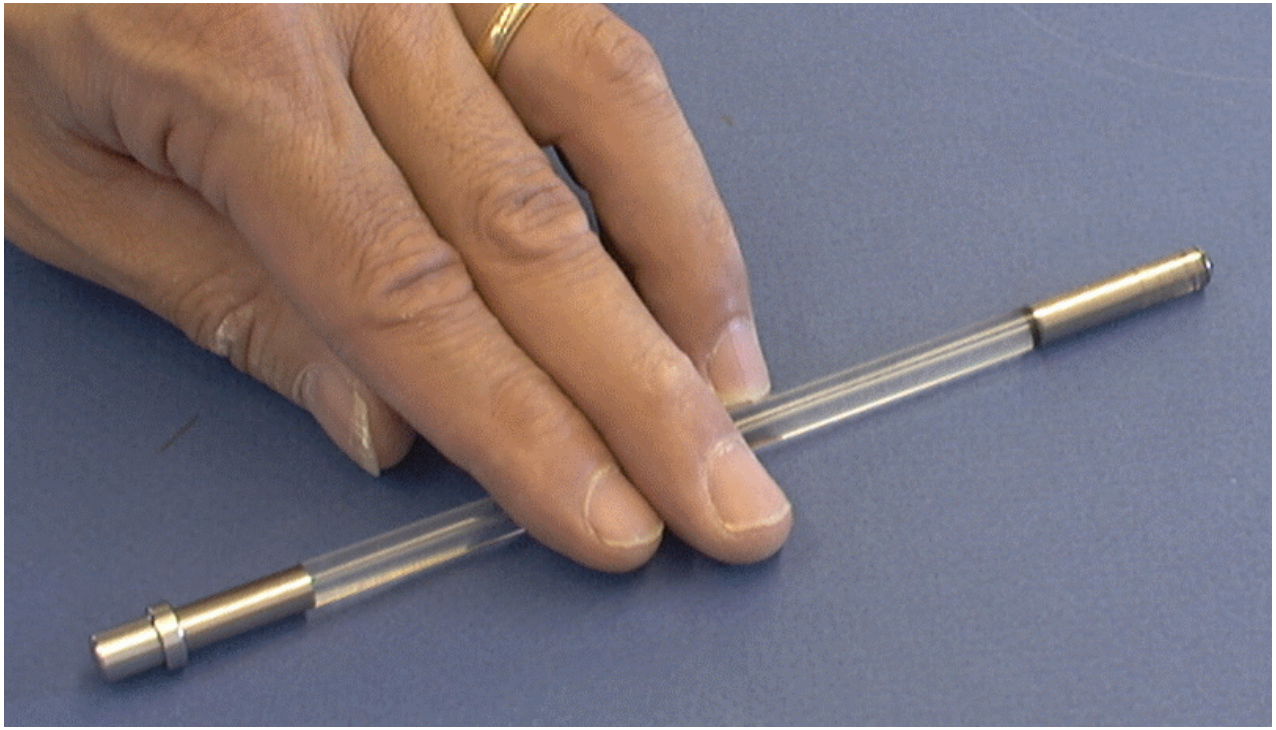
# 500次进样以后的APCI信号比较




Agilent Technologies
Innovating the HP Way

# LC/MSD离子光学设计：毛细管



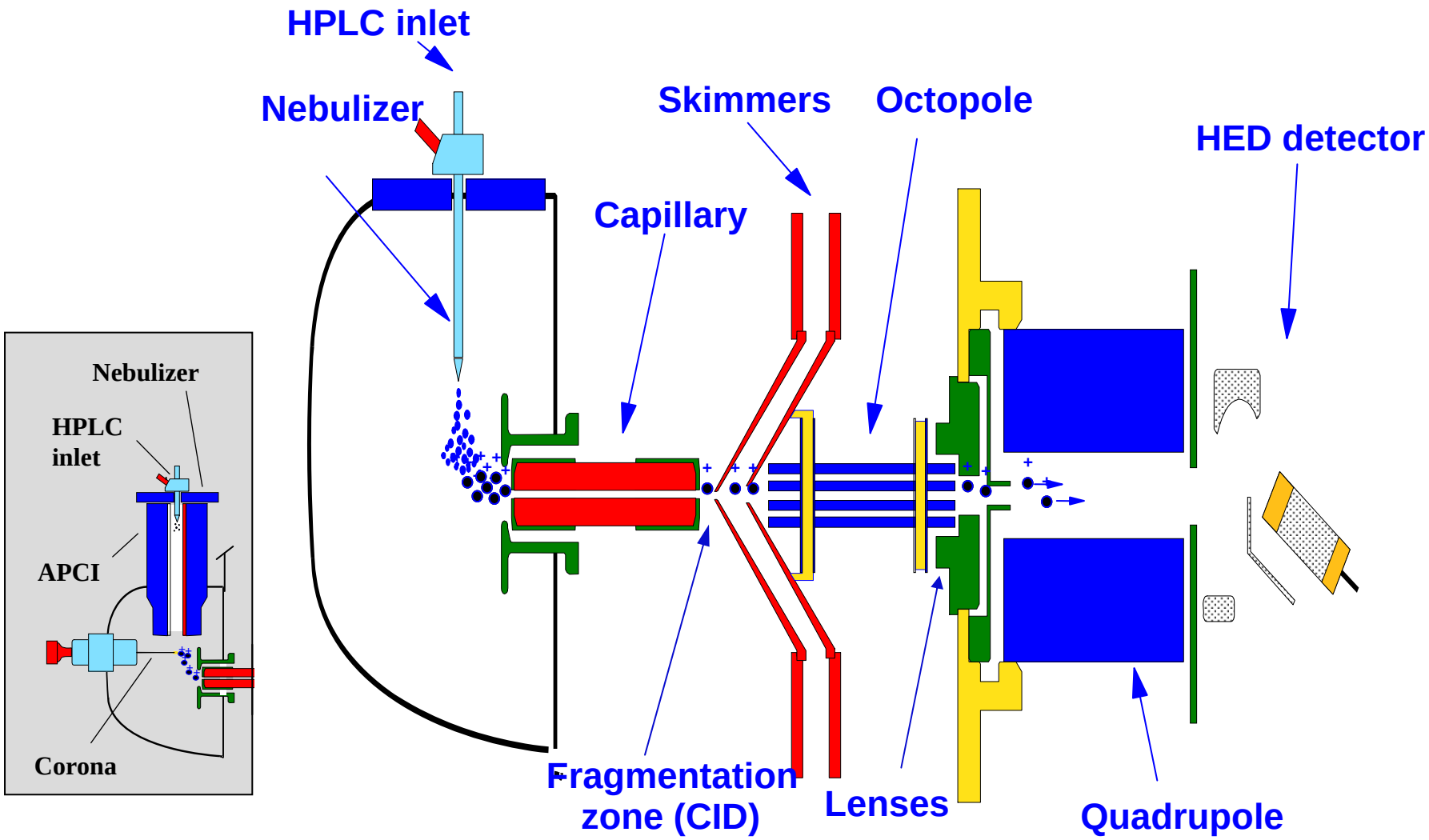
- → 调谐更稳定
- → 碰撞诱导解离质谱图更重复
- → 大口径毛细管 (0.6 mm)更耐污染

Agilent Technologies
Innovating the HP Way

# 全自动调谐和质量校正

内置式较正溶液
用于全自动调谐和质量较正

# Agilent1100 液-质系统(LC/MS)



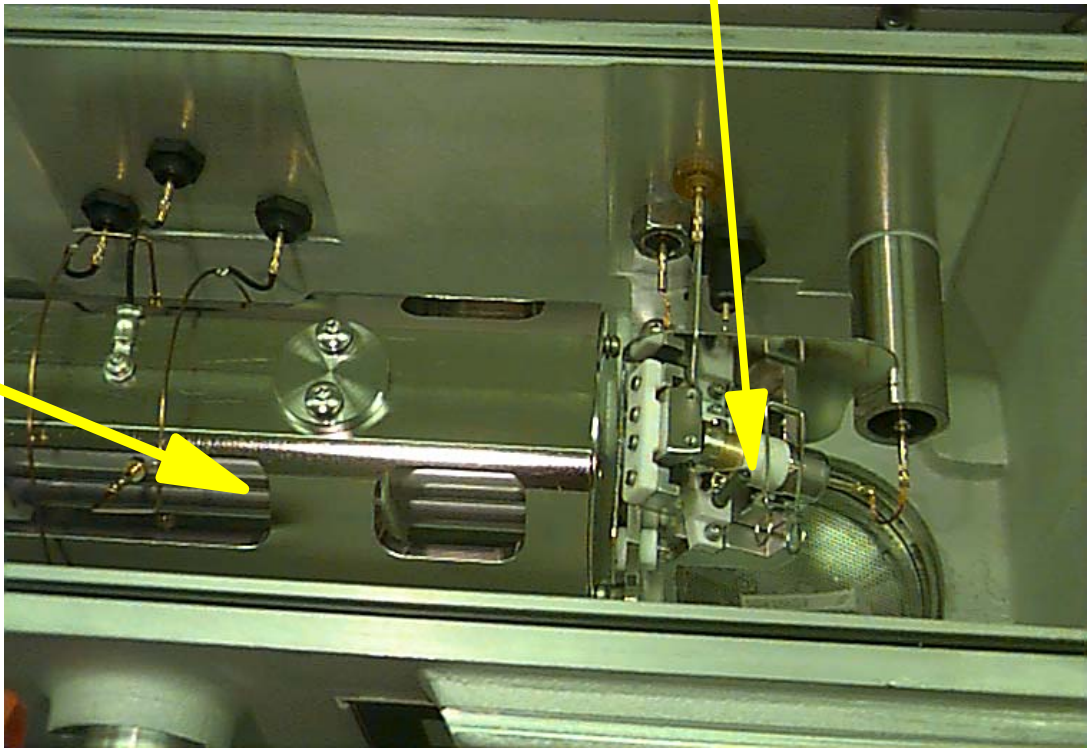

Agilent Technologies
Innovating the HP Way

# 四极杆及信号放大器

*双曲面金属钼四极杆质量分析器*

Accessible, easy to change HED multiplier

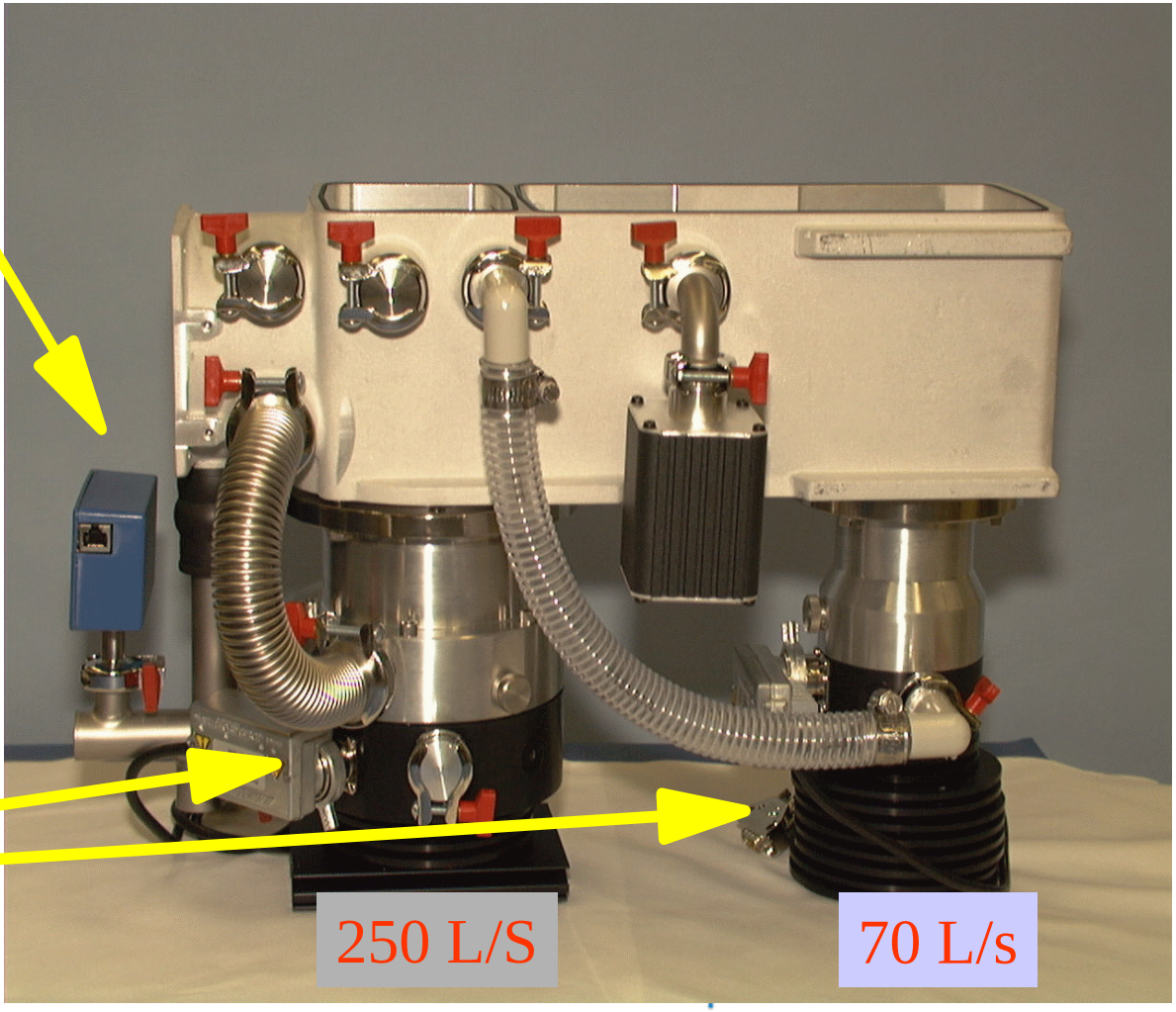
Quadrupole mass filter provides proven full scan and SIM sensitivity for full range of applications



# LC/MSD 真空系统

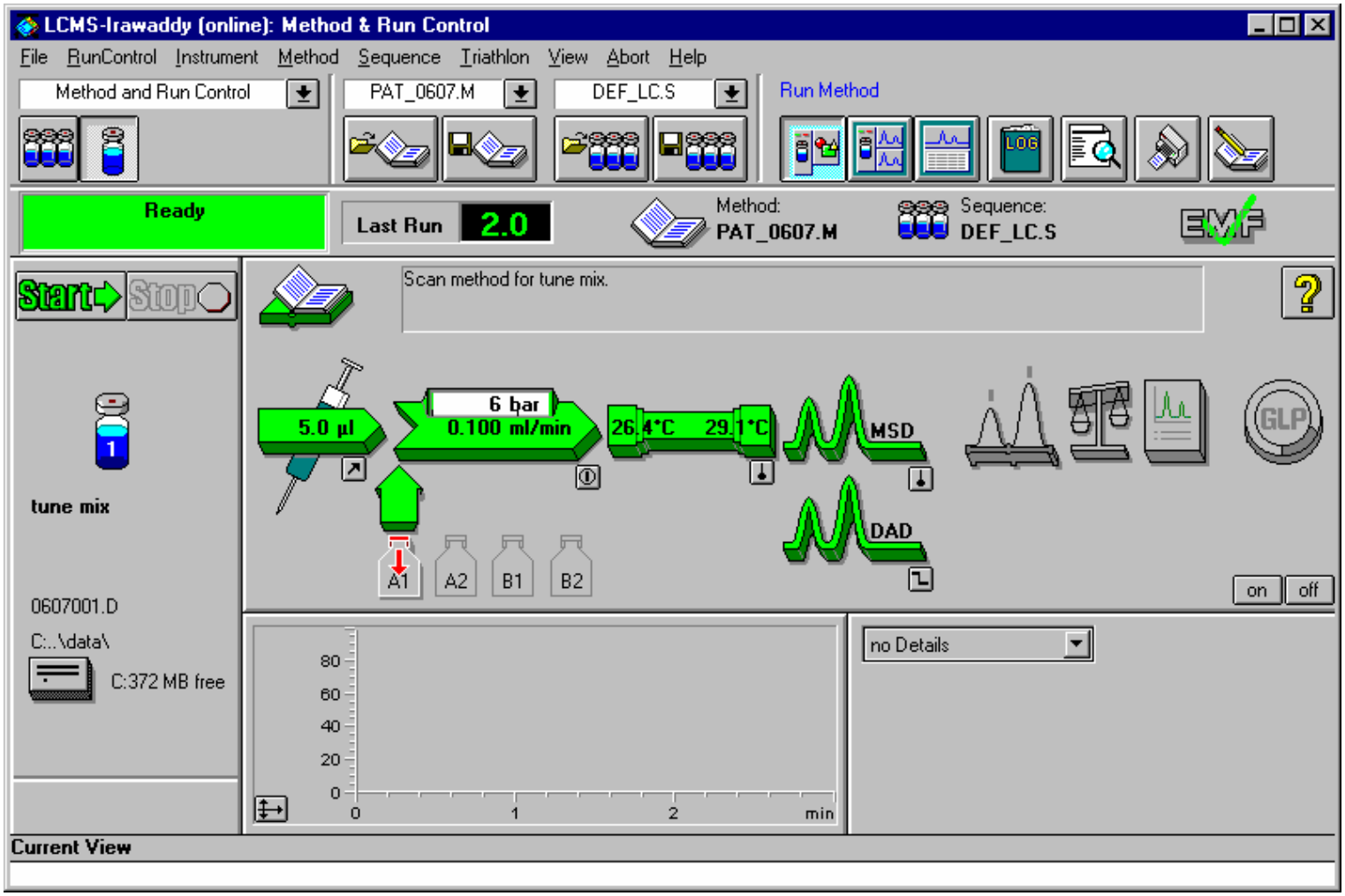
Vacuum system is digitally controlled for early maintenance feedback

Twin turbo pumps for fast pump-down and rugged operation



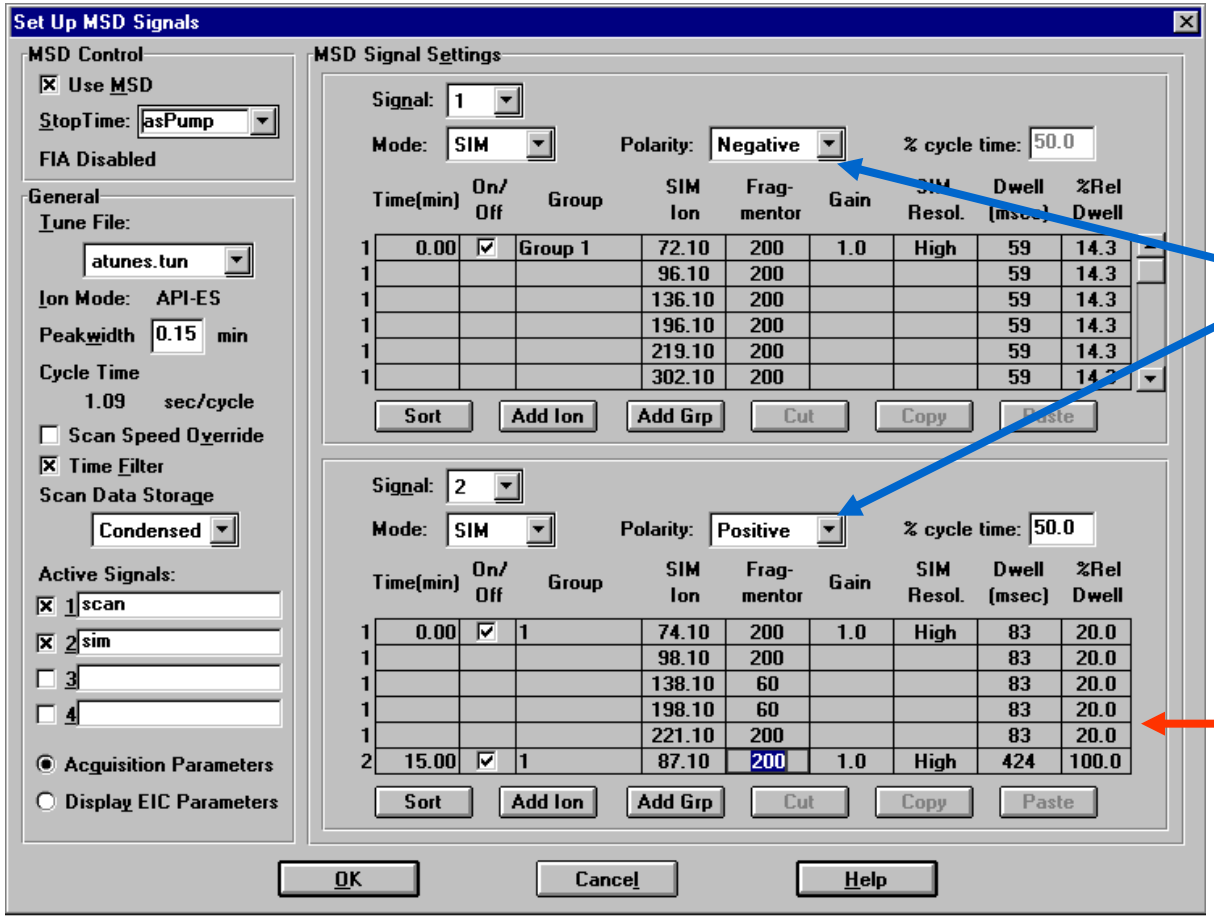

Agilent Technologies
Innovating the HP Way

# 安捷伦1100 系列 LC/MSD：易懂，易用的图型化的液相和质谱控制及分析软件




Agilent Technologies
Innovating the HP Way

# 可同时采集多种质谱信号：正离子和负离子模式

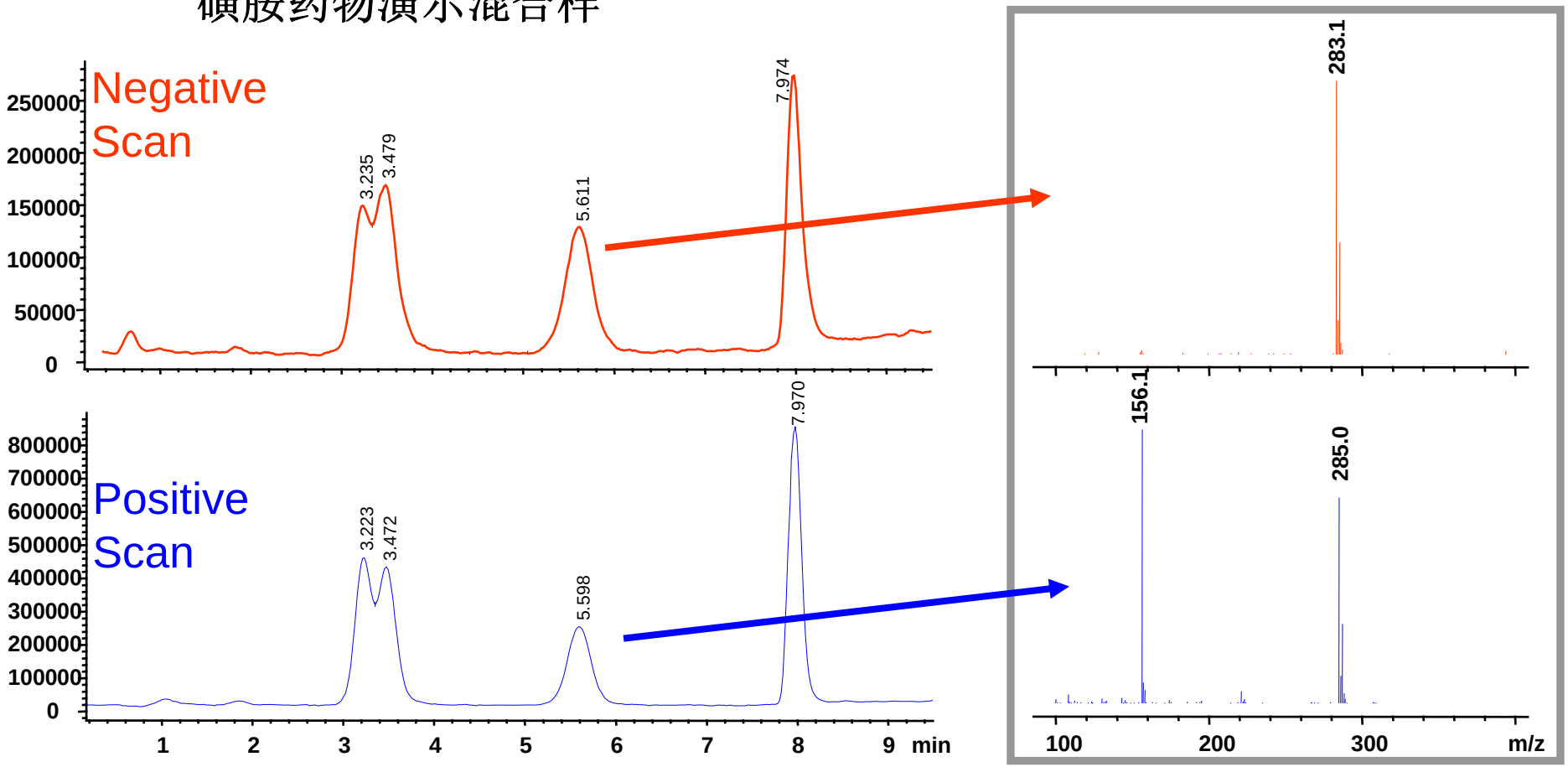



Set signal 1 for negative polarity and signal 2 for positive polarity

Same # of ions as current LC/MSD: up to 30 ions/grp up to 50 groups

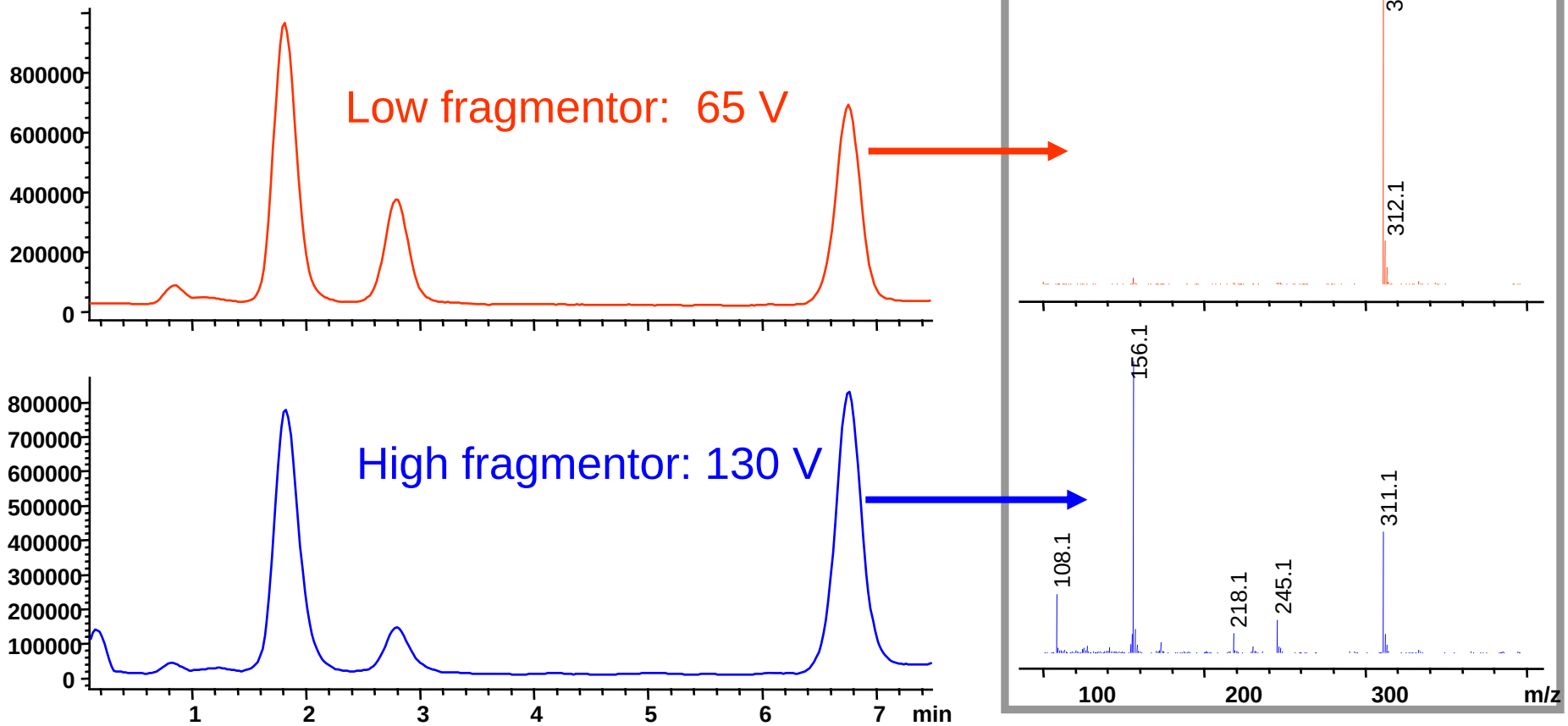
# 可同时采集多种质谱信号：正离子和负离子模式

磺胺药物演示混合样

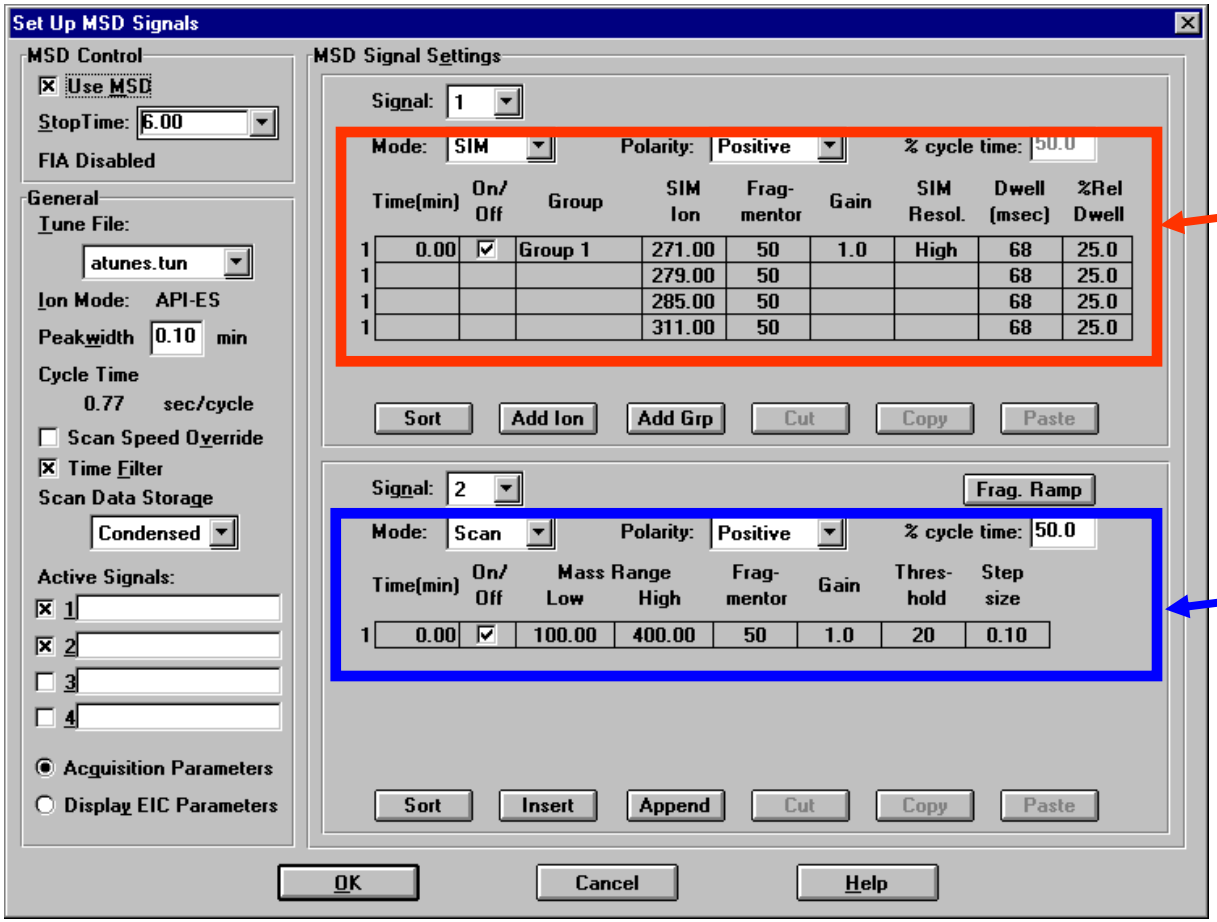


# 可同时采集多种质谱信号：高和低CID能量

磺胺药物演示混合样



# 可同时采集多种质谱信号：SIM/Scan




SIM signal for quantification of target compounds

Scan signal for screening for unknowns or for structural information (CID)

# 如何建立自己的
# HPLC/ESI和HPLC/APCI谱库

# 质谱库检索特点

- 检索用户自建谱库
  - 使用 NIST 程序和检索规则
  - 没有应用独特的筛选, 如PBM
- 谱库可以包含结构式
- 交互式或自动检索
- DAD/MSD 组合检索报告

# 自动生成谱库检索报告

```
Library search mode:    Automatic library search

Library file No.      : 1
Library file name     : S:\SPYDER\MSLIBR~1\DOUGLIB.UVL
Match threshold       :    950       Purity threshold: Calculated
Time window  left [%] :   None        Case sensitive : No
Time window right [%] :   None            Whole word : No
Wavelength shift      :    0.0      Compare spectrum : Yes
Absorbance threshold  :    0.0          Search logic : OR
Search range          :    All

Signal 1: DAD1 A, Sig=254,8 Ref=450,80
Signal 2: MSD1 TIC, MS File
```

```
NIST MS library search mode:    Automatic library search

NIST MS library file No.  : 1
NIST MS library file name : douglib

RetTime Sig  MW    Library Match Formula          Name
 [min]           #   Id
-------|---|----|-|-------|-----|----------------|------------------
  2.746  2  270  1      4   720  C9H10N4O2S2      Sulfamethizole
  2.987  2  278  1      5   748  C12H14N4O2S      Sulfamethazine
  3.571  2  284  1      6   583  C10H9ClN4O2S     Sulfachloropyridazine
  6.143  2  310  1     25   868  C12H14N4O4S      Sulfadimethoxine
```

# 样品纯化系统

**Analytical scale**

**Preparative scale**

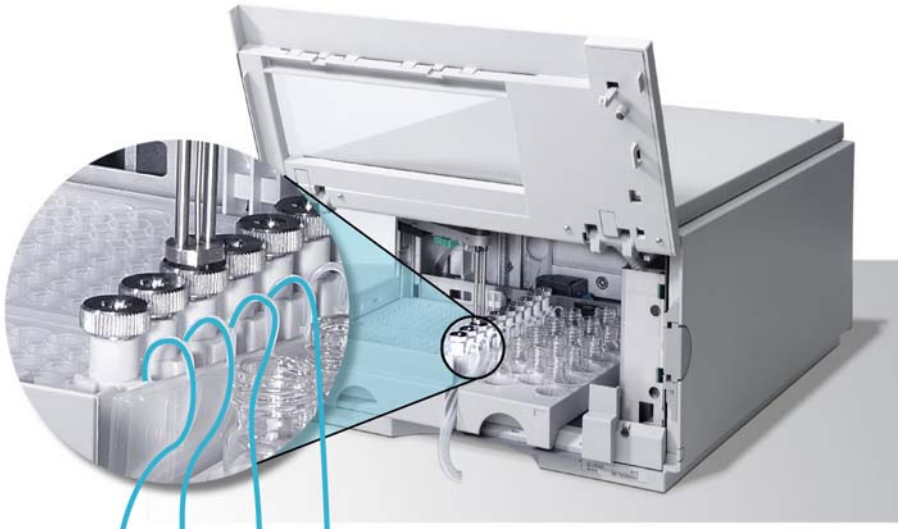
# Agilent 1100 Series Fraction Collector

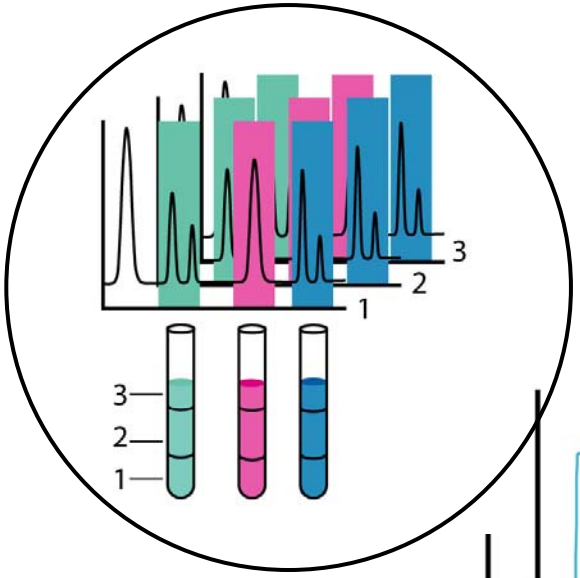
- Designed for analytical and preparative scale applications
- Variety of trays for well plates, vials and test tubes
- Fraction collection in standard 96 and 384 * well plates
- Parallel operation of up to 3 fraction collectors

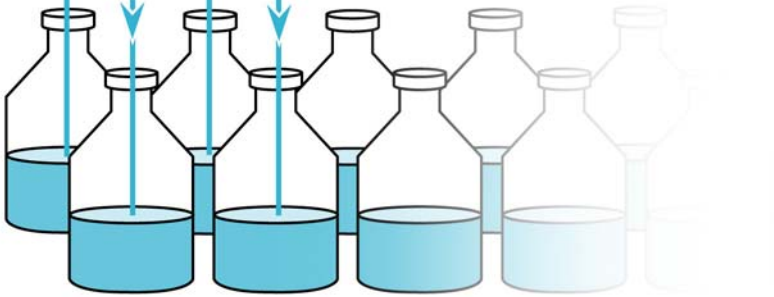
- Automatic tray recognition
- Collect high volume sample to up to 10 remote vessels *
- Pre-defined recovery locations for unwanted eluent or missed peaks
- Pooling
- Automated fraction delay volume calculation and visualization of peak dispersion *
- Cooling option for temperature sensitive samples *
- Drop-less needle movement
- Optional needle rinse between fractions
- Diverter Valve
- Integrated safety concept: Forced fume extraction
- Designed for unattended operation

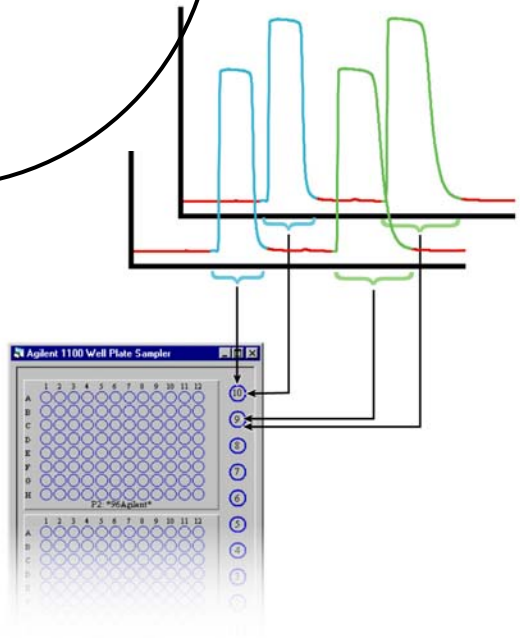
*** Analytical Scale only**

# 馏份收集






Pooling:

Combined collection of fractions from multiple injections of the same sample

**Analytical Scale only, long needle required**