

## 全二维气相色谱-飞行时间质谱检测农药混标盲样

### 1 实验方法

#### 1.1 样品来源：

北京市植物保护站，68种农药混合标准溶液

#### 1.2 实验仪器：

全二维气相色谱-飞行时间质谱 (GC×GC-TOF MS 3300, 北京东西分析仪器有限公司)

#### 1.3 仪器条件：

色谱条件：正交二维柱系统由DB-1 MS 毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm) DB-17HT高温气相色谱柱(2.5m×0.25mm×1μm)两部分组成。色谱柱载气为氦气，流速为1 mL/min；进样量为1μL，不分流进样，分流比为30:1；进样口温度280℃；柱初始温度80℃，保持2 min，以40℃/min 升至120℃，以5℃/min 升至140℃，以20℃/min 升至180℃，以5℃/min 升至230℃，以10℃/min 升至280℃，保持12 min。二维色谱柱为DB -17HT 高温气相色谱柱，与一维色谱柱相同的升温程序。调制器周期7 s，热喷持续0.3 s；调制器升温程序设置比一维色谱柱温度高50℃。

飞行时间质谱条件：EI电离源，电离电压为70 eV；溶剂延迟时间3 min；离子源温度220℃；传输线温度280℃；全扫描监测，质量数范围为45~650 amu，采集频率50 HZ，监测电压1 800 V。

### 2 实验结果

#### 2.1 已检索的农药结果分析

农药混合盲样经东西分析仪器 GC×GC-TOF MS 3300 检测，运用 3300 数据处理软件，与 Nist 谱图对照，结合人为辅助判别，已检索出约 43 种农药。与 NIST 库匹配度 70%以上的有 31 种。表 1 是按匹配度降序排列的 43 种农药定性表。

表 1 盲样中 43 种农药定性表 (按匹配度降序排列)

序号	一维保留时间	二维保留时间	中文名称	英文名称	匹配度%	分子式	分子量	CAS#
1	0.65	1.27	2-异丙基苯酚 (合成农药)	Phenol, 2-(1-methylethyl)-	94	C9H12O	136	88697

异丙威中间体)								
2	0.65	1.54	4-氯苯胺(合成沙稗磷、灭幼脲、抗倒胺)	p-Chloroaniline	90	C6H6ClN	127	106478
3	1.82	2.52	氟尿杀, 除虫脲	2,6-Difluorobenzamide	87	C7H5F2NO	157	18063031
4	0.77	2.3	甲胺磷	Phosphoramidothioic acid, O,S-dimethyl ester	87	C2H8NO2PS	141	10265926
5	0.18	1	对氯苯异氰酸酯	Benzene, 1-chloro-4-isocyanato-	86	C7H4ClNO	153	104121
6	7.08	5.44	克百威-1	Carbofuran	86	C12H15NO3	221	1563662
7	5.1	2.1	异丙威	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	86	C11H15NO2	193	2631405
8	2.17	1.31	阿司匹林	Aspirin	85	C9H8O4	180	50782
9	1.93	1.5	克百威-2	Carbofuran	85	C12H15NO3	221	1563662
10	8.02	4.85	百菌清	Tetrachloroisophthalonitrile	82	C8Cl4N2	264	1897456
11	9.53	6.22	甲霜灵	Metalaxyl	82	C15H21NO4	279	57837191
12	6.38	5.26	久效磷	Monocrotophos	82	C7H14NO5P	223	6923224
13	10.72	6	三唑酮	Triadimefon	82	C14H16ClN3O2	293	43121433
14	4.17	2.12	3-羟基-克百威	3-Hydroxycarbofuran	81	C12H15NO4	237	16655826
15	0.88	1.5	田乐磷	Phosphorothioic acid, O,O-diethyl S-methyl ester	81	C5H13O3PS	184	2404059
16	5.33	3.5	氧化乐果	Omethoate	81	C5H12NO4PS	213	1113026
17	5.57	2.25	二苯硫醚	Diphenyl sulfide	80	C12H10S	186	139662
18	12	1.7	腐霉利	Procymidone	80	C13H11Cl2NO2	283	32809168
19	6.97	4.8	乐果	Dimethoate	80	C5H12NO3PS2	229	60515
20	1.12	1.5	敌敌畏	Dichlorvos	80	C4H7Cl2O4P	220	62737
21	10.48	6.6	对硫磷	Parathion	78	C10H14NO5PS	291	56382
22	0.3	1	富马酸二乙酯	Diethyl fumarate	77	C8H12O4	172	623916
23	1	1.7	苯并噻唑	Benzothiazole	75	C7H5NS	135	95169
24	10.6	6.3	毒死蜱	Chlorpyrifos	75	C9H11Cl3NO3P <sub>S</sub>	349	2921882
25	12	4.75	杀扑磷	Methidathion	74	C6H11N2O4PS3	302	950378
26	0.18	1.29	喹唑啉	Quinazoline	72	C8H6N2	130	253827
27	8.83	6.1	磷胺	Phosphamidon	72	C10H19ClNO5P	299	13171216
28	9.07	5.8	甲基对硫磷	Methyl parathion	71	C8H10NO5PS	263	298000
29	10.23	0.6	马拉硫磷	Malathion	71	C10H19O6PS2	330	121755
30	13.63	5.15	噻嗪酮	Buprofezin	71	C16H23N3OS	305	69327760
31	9.88	6.56	杀螟松	Fenitrothion	71	C9H12NO5PS	277	122145
32	9.77	3.85	炔螨特-1	Phenol, p-tert-butyl-	69	C10H14O	150	98544
33	14.1	0.94	虫螨腈	Chlorfenapyr	66	C15H11BrClF3N <sub>2</sub> O	406	122453730
34	12.35	1.8	多效唑	Pacllobutrazol	64	C15H20ClN3O	293	76738620
35	13.28	1.97	腈菌唑	Myclobutanil	64	C15H17ClN4	288	88671890
36	4.03	2.45	速灭威	Carbamic acid, methyl-, 3-methylphenyl ester	64	C9H11NO2	165	1129415
37	7.32	6.46	环丙氨嗪	Cyromazine	58	C6H10N6	166	66215278
38	3.33	4.7	乙酰甲胺磷	Acephate	56	C4H10NO3PS	183	30560191
39	2.63	1.4	氟氯菊酯	Cypermethrin	52	C22H19Cl2NO3	415	52315078
40	15.97	2.56	丙环唑	Propiconazole	46	C15H17Cl2N3O <sub>2</sub>	341	60207901
41	16.55	6.62	炔螨特-2	propargite	45	C19H26O4S	350	2312358
42	18.08	2.31	氟氯菊酯	Bifenthrin	44	C23H22ClF3O2	422	82657043
43	16.32	2.75	叶菌唑、戊唑醇	Tebuconazole	43	C16H22ClN3O	307	107534963

## 2.2 全谱的结果分析

图 1 和图 2 展示了农药混标盲样的 3D 显示与 2D 显示图,从图 1 中可以直观的看出,农药盲样在两根正交的色谱柱上得到很好的分离。证明全二维气相色谱是完全有能力把复杂化合物分离,并且验证全二维气相色谱调制器的可靠性。

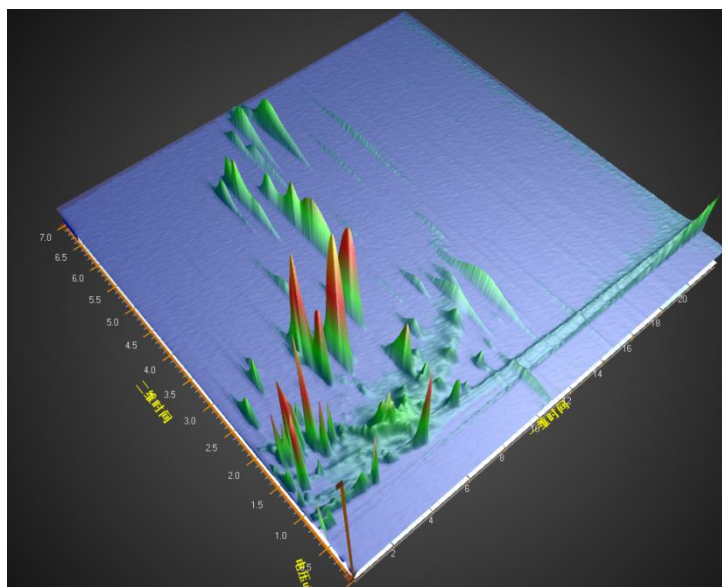


fig.1. The image of 3D in blind pesticides sample by GC× GC-TOFMS.  
图 1 GC×GC-TOF MS 检测农药盲样 3D 显示图

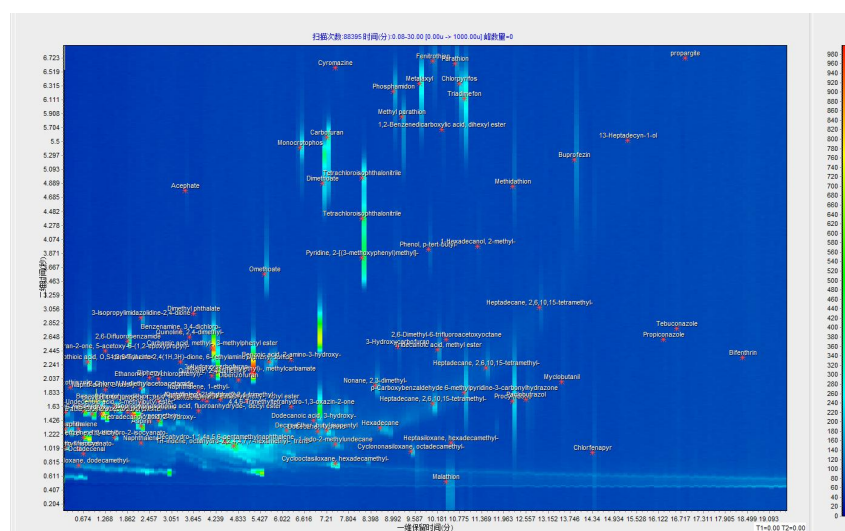


Fig. 2. The image of 2D contour in blind pesticides sample by GC× GC-TOF MS. A blob in the image represents one compound. The bar at the outside of the chromatogram is legend of concentration of compounds.

图 2 GC×GC-TOF MS 检测农药盲样 2D 等高显示图。图中每一点代表一个化合物。根据图右侧的比例尺可知化合物浓度大小。

用 GC×GC-TOF MS 3300 数据处理软件对整张谱图进行了手动定性,表 2 列出了 99 种定性的化合物。属于农药的化合物已列出中文名称。从表 2 中可以看出,很多化合物一维保留时间相同,二维保留时间不同,这表明了 GC×GC-TOF MS 3300 强大的分离能力。

例如,表 1 中序号为 1、2、3 的三个化合物,一维保留时间都是 0.18 min,说明在 DB-1MS 柱上没有分开。然而,二维保留时间分别是 1.0 s、1.29 s、1.5 s,说明此三个化合物在二维柱 DB-17HT 上得到完全分离。

表 2 农药盲样 GC×GC-TOF MS 定性表

序号	一维保留时间(min)	二维保留时间(s)	中文名称	英文名称	相似度%	分子式	分子量	CAS#
1	0.18	1.00	对氯苯异氰酸酯	Benzene, 1-chloro-4-isocyanato-	86	C7H4ClNO	153	104121
2	0.18	1.29	喹唑啉	Quinazoline	72	C8H6N2	130	253827
3	0.18	1.50		1-Pentene, 5-methoxy-	53	C6H12O	100	1191317
4	0.30	1.00	富马酸二乙酯	Diethyl fumarate	77	C8H12O4	172	623916
5	0.30	1.88	苯并噻唑	Benzothiazole	68	C7H5NS	135	95169
6	0.53	0.76		Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	57	C12H36O6Si6	444	540976
7	0.53	1.28	萘	Naphthalene	66	C10H8	128	91203
8	0.65	0.92	烯酮	5-Octadecenal	60	C18H34O	266	5655488 2
9	0.65	1.27	2-异丙基苯酚	Phenol, 2-(1-methylethyl)-	94	C9H12O	136	88697
10	0.65	1.54	4-氯苯胺	p-Chloroaniline	90	C6H6ClN	127	106478
11	0.77	2.30	甲胺磷	Phosphoramidothioic acid, O,S-dimethyl ester	87	C2H8NO2PS	141	1026592 6
12	0.88	1.50	田乐磷	Phosphorothioic acid, O,O-diethyl S-methyl ester	81	C5H13O3PS	184	2404059
13	1.00	1.70	苯并噻唑	Benzothiazole	75	C7H5NS	135	95169
14	1.00	1.82		Naphthalene, 2-methyl-	63	C11H10	142	91576
15	1.12	1.50	敌敌畏	Dichlorvos	80	C4H7Cl2O4P	220	62737
16	1.23	2.40		5,6-Dihydropyran-2-one, 5-acetoxy-6-(1,2-epoxypropyl)-	44	C10H12O5	212	6965104 3
17	1.47	1.15	2,6-二氯苯基异氰酸酯	Benzene, 1,3-dichloro-2-isocyanato-	86	C7H3Cl2NO	187	3992037 1
18	1.47	1.60		10-Undecenoic acid, 3-methylbutyl ester	54	C16H30O2	254	1021427 4
19	1.82	1.51		5-Hydroxy-2-methylthiopyrimidine	56	C5H6N2OS	142	4874333
20	1.82	2.52	氟尿杀, 除虫脲	2,6-Difluorobenzamide	87	C7H5F2NO	157	1806303 1
21	1.93	1.50	克百威	Carbofuran	85	C12H15NO3	221	1563662
22	2.17	1.31	阿司匹林	Aspirin	85	C9H8O4	180	50782
23	2.17	1.10		Naphthalene	41	C10H8	128	91203
24	2.17	1.65		Bicyclo[4.4.1]undecane- 1,3,5,7,9-pentaene	58	C11H10	142	2443461
25	2.17	1.84		2-Chloro-N,N-diethylacetamide	81	C8H14ClNO2	191	1584487 8
26	2.17	1.85		2-Chloro-N,N-diethylacetamide	76	C8H14ClNO2	191	1584487 8
27	2.17	2.86		3-Isopropylimidazolidine-2,4-dione	80	C6H10N2O2	142	6363790 1
28	2.40	1.40		Tetradecanoic acid, 2-hydroxy-	49	C14H28O3	244	2507553
29	2.40	2.05		Biphenyl	53	C12H10	154	92524
30	2.63	1.40	氟氰菊酯	Cypermethrin	52	C22H19Cl2NO3	415	5231507 8
31	2.63	1.69		Phosphorodithioic acid, O,O-diethyl ester	55	C4H11O2PS2	186	298066
3	2.63	2.00		Ethanone,	47	C8H7ClO	154	2142689

2				1-(2-chlorophenyl)-				
3 3	3.22	2.23		1,3,5-Triazine-2,4(1H, 3H)-dione, 6-(ethylamino)-	52	C5H8N4O2	156	2630106
3 4	3.22	2.68		Benzenamine, 3,4-dichloro-	68	C6H5Cl2N	161	95761
3 5	3.33	4.70	乙酰甲胺磷	Acephate	56	C4H10NO3PS	183	3056019 1
3 6	3.45	2.61		Quinoline, 2,4-dimethyl-	68	C11H11N	157	1198374
3 7	3.57	2.92	避蚊酯	Dimethyl phthalate	55	C10H10O4	194	131113
3 8	3.68	1.53		Isopropylphosphonic acid, fluoroanhydride-, decyl ester	60	C13H28FO2P	266	3334163 67
3 9	3.68	1.82		Naphthalene, 1-ethyl-	51	C12H12	156	1127760
4 0	3.80	1.70		Naphthalene, 1,3-dimethyl-	62	C12H12	156	575417
4 1	3.92	1.69		Naphthalene, 1,4-dimethyl-	65	C12H12	156	571584
4 2	4.03	2.02		Quinoline, 2,4-dimethyl-	80	C11H11N	157	1198374
4 3	4.03	2.12	3-羟基-克百威	3-Hydroxycarbofuran	81	C12H15NO4	237	1665582 6
4 4	4.17	2.45	速灭威	Carbamic acid, methyl-, 3-methylphenyl ester	64	C9H11NO2	165	1129415
4 5	4.28	1.70		Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-tri methyl-	65	C12H15N	173	147477
4 6	4.40	1.10		Decahydro-1,1,4a,5,6 -pentamethylnaphthal ene	74	C15H28	208	8065544 3
4 7	4.63	1.04		1H-Indene, octahydro-2,2,4,4,7,7 -hexamethyl-, trans-	72	C15H28	208	5483283 6
4 8	4.75	1.98		Dibenzofuran	74	C12H8O	168	132649
4 9	4.98	1.39		Benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester	77	C11H14O3	194	2367609 7
5 0	5.10	2.10	异丙威	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	86	C11H15NO2	193	2631405
5 1	5.33	3.50	氧化乐果	Omethoate	81	C5H12NO4PS	213	1113026
5 2	5.57	2.25	二苯硫醚	Diphenyl sulfide	80	C12H10S	186	139662
5 3	6.03	1.26		Decanal	76	C10H20O	156	112312
5 4	6.15	1.60		4,4,6-Trimethyltetrah ydro-1,3-oxazin-2-on e	51	C7H13NO2	143	2783077 9
5 5	6.15	2.28		Benzoic acid, 2-amino-3-hydroxy-	46	C7H7NO3	153	548936
5 6	6.38	5.26	久效磷	Monocrotophos	82	C7H14NO5P	223	6923224
5 7	6.73	1.40		Dodecanoic acid, 3-hydroxy-	54	C12H24O3	216	1883132
5 8	6.85	1.24		Dodecane, 1-chloro-	71	C12H25Cl	204	112527
5 9	6.97	4.80	乐果	Dimethoate	80	C5H12NO3PS2	229	60515
6 0	7.08	0.80		Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-	81	C16H48O8Si8	592	556683
6 1	7.08	1.06		1-Iodo-2-methylunde cane	84	C12H25I	296	7310567 6
6 2	7.32	1.26		Ether, butyl isopentyl	62	C9H20O	144	1707152 2
6 3	7.32	5.44	克百威	Carbofuran	86	C12H15NO3	221	1563662
6 4	7.32	6.46	环丙氨嗪	Cyromazine	58	C6H10N6	166	6621527 8
6 5	8.02	4.30	五氯酚	Phenol, pentachloro-	44	C6HCl5O	264	87865
6 6	8.02	4.85	百菌清	Tetrachloroisophthalo nitrile	82	C8Cl4N2	264	1897456
6 7	8.37	1.90		Nonane, 2,3-dimethyl-	79	C11H24	156	2884062
6 8	8.48	1.28		Hexadecane	80	C16H34	226	544763

69	8.83	6.10	磷胺	Phosphamidon	72	C10H19CINO5P	299	13171216
70	8.95	2.42	3-羟基-克百威	3-Hydroxycarbofuran	58	C12H15NO4	237	16655826
71	9.07	5.80	甲基对硫磷	Methyl parathion	71	C8H10NO5PS	263	298000
72	9.30	0.96		Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	72	C18H54O9Si9	666	556718
73	9.53	6.22	甲霜灵	Metalaxyl	82	C15H21NO4	279	57837191
74	9.77	3.85	炔螨特	Phenol, p-tert-butyl-	69	C10H14O	150	98544
75	9.88	1.64		Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	76	C21H44	296	54833486
76	9.88	6.56	杀螟松	Fenitrothion	71	C9H12NO5PS	277	122145
77	10.00	2.40		Tridecanoic acid, methyl ester	78	C14H28O2	228	1731880
78	10.12	5.60		1,2-Benzenedicarboxylic acid, dihexyl ester	66	C20H30O4	334	84753
79	10.23	0.60	马拉硫磷	Malathion	71	C10H19O6PS2	330	121755
80	10.23	2.56		2,6-Dimethyl-6-trifluoroacetoxyoctane	57	C12H21F3O2	254	61986672
81	10.35	1.08		Heptasiloxane, hexadecamethyl-	62	C16H48O6Si7	532	541015
82	10.48	6.60	对硫磷	Parathion	78	C10H14NO5PS	291	56382
83	10.60	6.30	毒死蜱	Chlorpyrifos	75	C9H11Cl3NO3PS	349	2921882
84	10.72	1.80		p-Carboxybenzaldehyde 6-methylpyridine-3-carbonylhydrazone	55	C15H13N3O3	283	341986525
85	10.72	6.00	三唑酮	Triadimefon	82	C14H16ClN3O2	293	43121433
86	11.07	3.88		1-Hexadecanol, 2-methyl-	54	C17H36O	256	2490484
87	11.30	2.16		Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	82	C21H44	296	54833486
88	12.00	1.70	腐霉利	Procymidone	80	C13H11Cl2NO2	283	32809168
89	12.00	4.75	杀扑磷	Methidathion	74	C6H11N2O4PS3	302	950378
90	12.35	1.80	多效唑	Paclobutrazol	64	C15H20ClN3O	293	76738620
91	12.70	3.02		Heptadecane, 2,6,10,15-tetramethyl-	69	C21H44	296	54833486
92	13.28	1.97	腈菌唑	Myclobutanil	64	C15H17ClN4	288	88671890
93	13.63	5.15	噻嗪酮	Buprofezin	71	C16H23N3OS	305	69327760
94	14.10	0.94	虫螨腈	Chlorfenapyr	66	C15H11BrClF3N2O	406	122453730
95	15.03	5.41		13-Heptadecyn-1-ol	52	C17H32O	252	56554779
96	15.97	2.56	丙环唑	Propiconazole	46	C15H17Cl2N3O2	341	60207901
97	16.32	2.75	叶菌唑、戊唑醇	Tebuconazole	43	C16H22ClN3O	307	107534963
98	16.55	6.62	炔螨特	propargite	45	C19H26O4S	350	2312358
99	18.08	2.31	氟氯菊酯	Bifenthrin	44	C23H22ClF3O2	422	82657043

### 3 实验总结

(1) 68 种农药混合标准溶液定性出大约 43 种，与 Nist 标准谱库匹配度大于 70% 的有 31 种农药。

(2) 由 2D 和 3D 显示图可以看出，GC×GC-TOF MS 3300 是完全有能力分离复杂

化合物，并且验证了调制器的可靠性与后处理软件强大的分析能力。

(3) 目前未能完全定性出 68 种农药，分析其原因，首先是因为此台 TOF MS 灵敏度偏低，质谱背景离子偏高，导致检索相似度不高。其次是色谱条件方法还可以优化，更换成 DB-5 MS 柱，或者是柱箱升温速度放慢一些，可能得到的数据会更好。由于仪器样机紧缺，新样机还在努力搭建中，目前没有条件对此样品作进一步仔细考究。待新样机搭建完成，将对此样品再作深入实验。