

方法开发报告：2013-APP-GC-

菊酯类化合物的 GCMS 分析-EI 与 NCI 灵敏度的比较

检测项目	百菌清、丙烯菊酯、胺菊酯、联苯菊酯、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯
样品基体	标准品
仪器型号	ThermoFisher GC 1300 系列： 主机：GC1310 自动进样器：AS1310 进样口：SSL 进样口 检测器：MS 检测器
色谱柱类型尺寸、S/N 号及柱温	TG-5 MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μ m 柱温：80 $^{\circ}$ C (1 min), 20 $^{\circ}$ C/min 到 250 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 15 $^{\circ}$ C/min 到 300 $^{\circ}$ C, 保持 5 min。P/N:26098-1420; S/N: 1149220
检测器类型、工作参数	MS 检测器，选择离子监测模式 离子源温度：280 $^{\circ}$ C 传输线温度：300 $^{\circ}$ C
载气类型及流速	高纯氦气，恒流模式，流速：1.2 mL/min
进样方式及进样体积	进样模式：splitless, 进样体积：1 μ L。温度：300 $^{\circ}$ C。不分流时间：1 min。
方法开发者	吕建霞
分析时间	2013.08.12-10.09
审核人	余翀天

1. 简介

GC-MS 的电离方式中，相对于常用的 EI，NCI 电离方式对具有强电负性的物质（如含有卤素、硫、磷、氮、氧的物质）有高选择性和高灵敏度，电负性愈强，灵敏度愈高。由于多数菊酯类化合物含卤素等电负性基团，因此，GC-NCI/MS 可成为此类农药残留的特征分析方法。另一方面，使用 NCI 时，由于其高选择性，很多杂质没有响应，从而避免了杂质的干扰，降低本底。本方法对分析的九种化合物分别采用 EI 模式和 NCI 模式进行了分析，对几个关键参数进行了优化，比较了 EI 和 NCI 两种模式分析菊酯类化合物的灵敏度差异。

2. 标准品配制

九种目标物用正己烷配制成混合标准工作溶液，其中百菌清、丙烯菊酯、联苯菊酯、胺菊酯、甲氰菊酯的浓度为 10mg/L，氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的浓度为 100mg/L。

3. 方法优化

采用 1mg/L（百菌清等）的标准溶液，全扫描模式对气相色谱部分的参数进行了简单优化，比较了不同的进样口温度、程序升温条件、载气流速对化合物响应的影响，发现较高的进样口温度，较快的程序升温、较快的载气流速可以使该类化合物的峰型良好，响应较高，因此确定气相色谱部分的参数设置如下：进样模式：splitless，进样体积：1 μ L。温度：300 $^{\circ}$ C。不分流时间：1 min。载气：高纯氦气，恒流模式，流速：1.2 mL/min。柱温：80 $^{\circ}$ C（1 min），20 $^{\circ}$ C/min 到 250 $^{\circ}$ C，保持 1 min，15 $^{\circ}$ C/min 到 300 $^{\circ}$ C，保持 5 min。

相对 EI 方式，影响 NCI 方式离子化效率和稳定性的因素较多，需要考虑到特征离子、离子源和反应气等各种因素对分析结果的影响，以达到最佳的灵敏度和重现性。本方法主要考察了离子源温度、反应气流量两个影响较大的参数。

NCI 离子源使用温度一般较 EI 源低，因为离子源温度设置过高，会造成离子易断裂，难以得到 M-离子。在本方法中，优化了 150 $^{\circ}$ C-300 $^{\circ}$ C 的离子源温度，发现大部分化合物在离子源温度为 220 $^{\circ}$ C 时灵敏度最优（图 1），所以确定离子源温度为 220 $^{\circ}$ C。

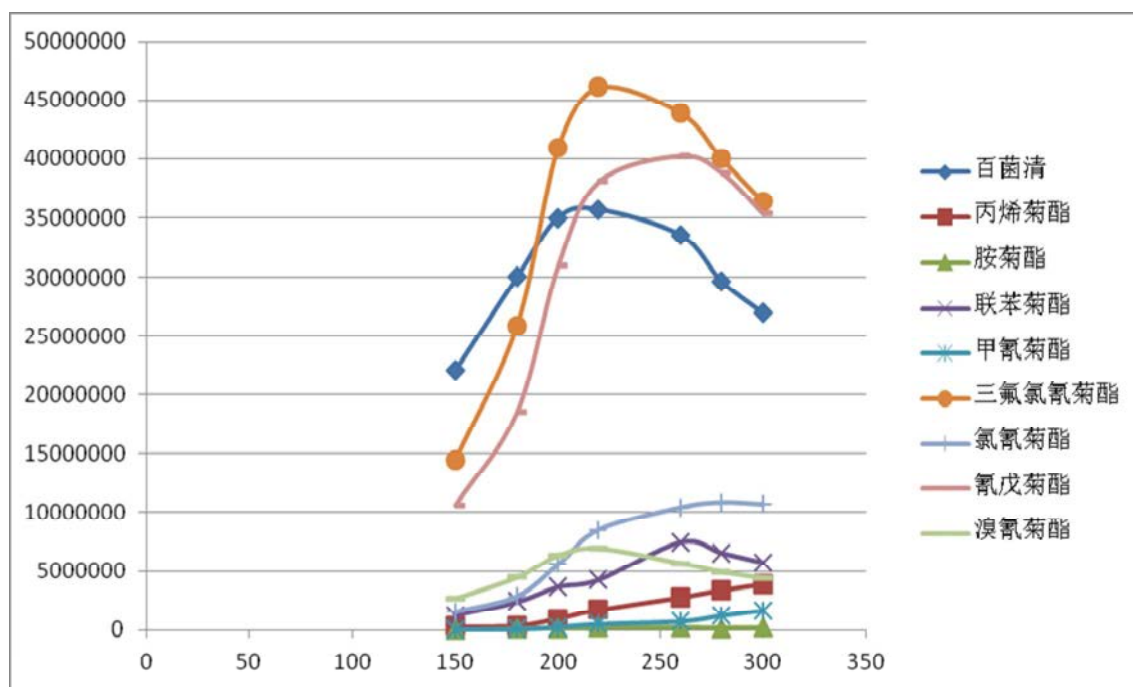


图 1 NCI 离子源温度对化合物响应的影响

反应气甲烷的流量也直接影响到分析物的灵敏度，甲烷气流量过低，产生的阴离子碎片丰度很小，目标物信号弱；流量过大，产生的阴离子碎片丰度会增大，但在目标物信号增强的同时，背景噪声也急剧升高，反而降低了灵敏度。本方法中优化了甲烷气流速在 1.0~2.0 mL/min 时对灵敏度的影响（图 2），最后选用 1.8mL/min 为甲烷气的流速。

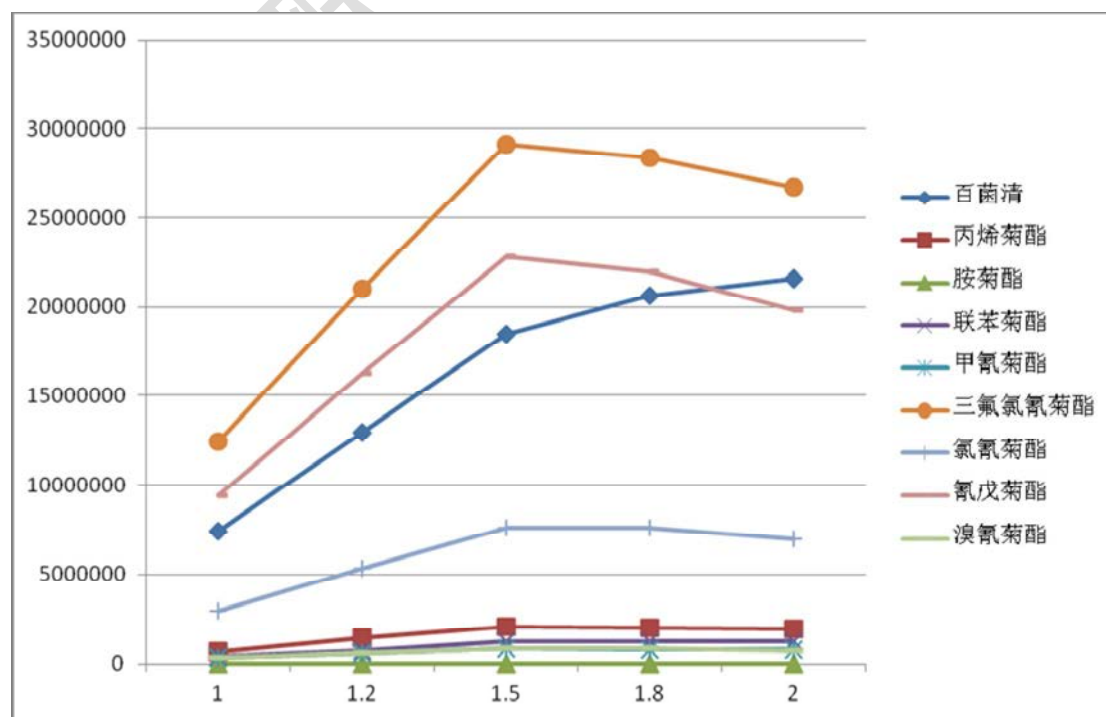


图 2 NCI 甲烷气流速对化合物响应的影响

扫描模式采用选择离子监测模式，保留时间、定量离子列于表 2 中。

表 2 化合物保留时间、定量离子

保留时间	化合物	EI 模式定量离子	NCI 模式定量离子
8.96	百菌清	266	266
10.21	丙烯菊酯	123	167
12.53	胺菊酯	164	331
12.60	联苯菊酯	181	205
12.71	甲氰菊酯	181	141
13.16,13.30	三氟氯氰菊酯	181	241
14.53,14.61,14.68	氯氰菊酯	181	207
15.38,15.58	氰戊菊酯	125	211
15.92,16.15	溴氰菊酯	181	297

4. 标准品谱图

图 3 为 EI 模式下得到的九种化合物的谱图

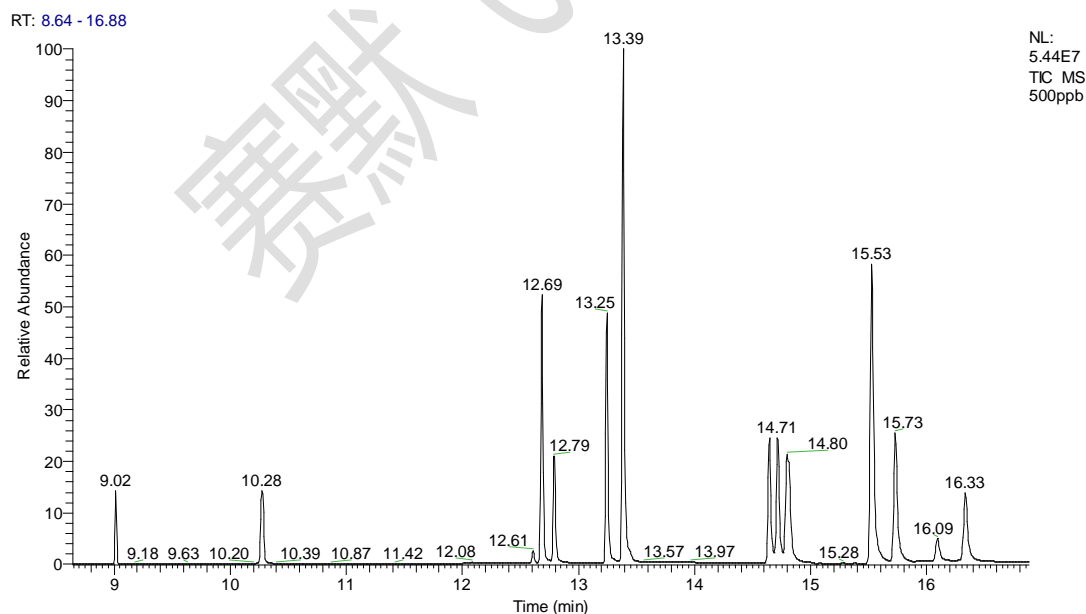


图 3 EI 模式下得到的九种化合物的谱图

图 4 为 NCI 模式下得到的九种化合物的谱图

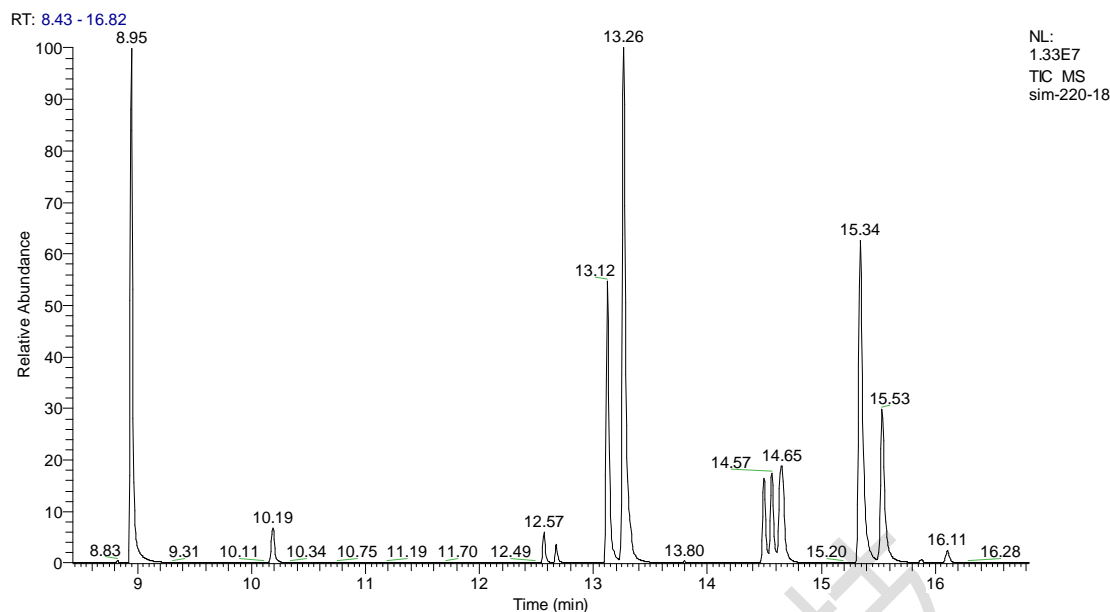


图 4 NCI 模式下得到的九种化合物的谱图

5. EI 与 NCI 模式灵敏度比较

比较了 1ppb 的标准溶液在 EI 和 NCI 两种模式下的灵敏度情况, 谱图见图 5, 信噪比提高情况见表 3。

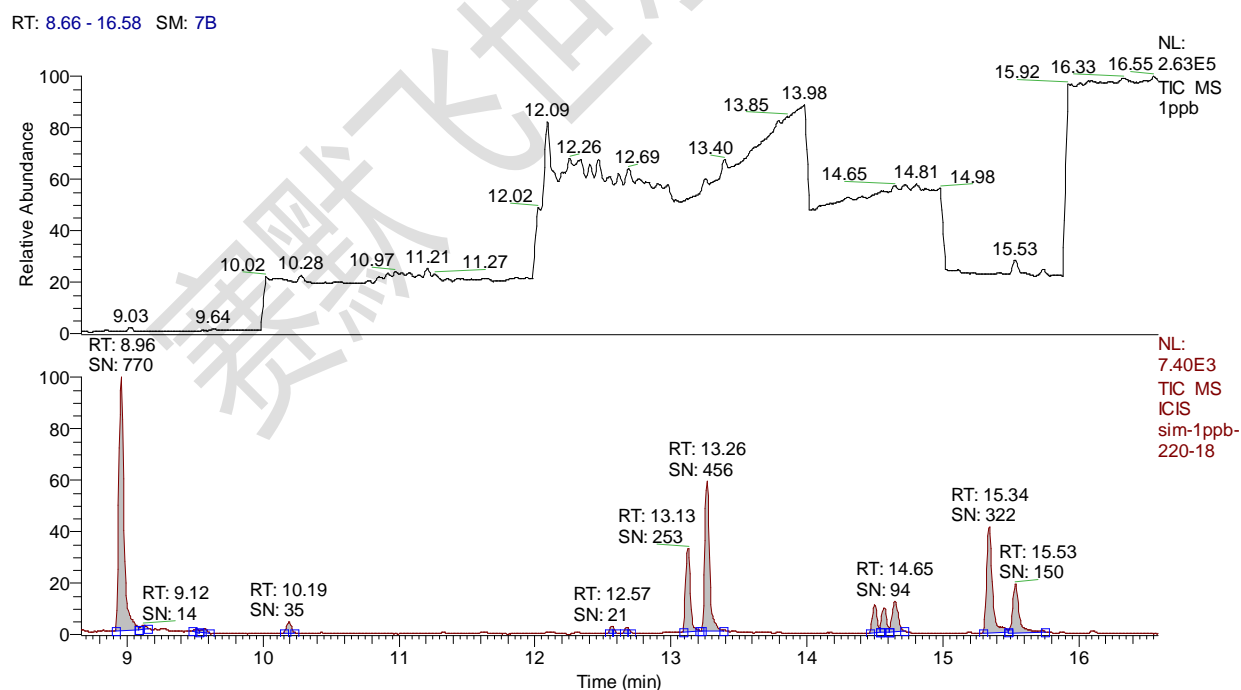


图 5 1ppb 标准溶液在 EI 和 NCI 两种模式下的谱图比较(上图为 EI, 下图为 NCI)

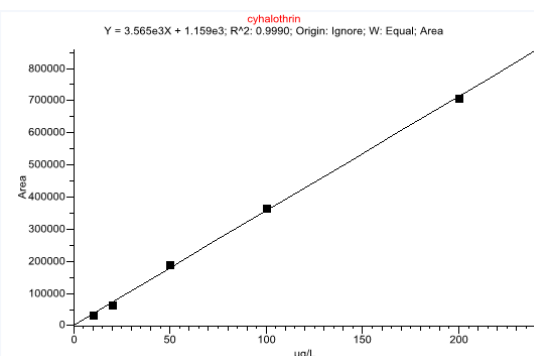
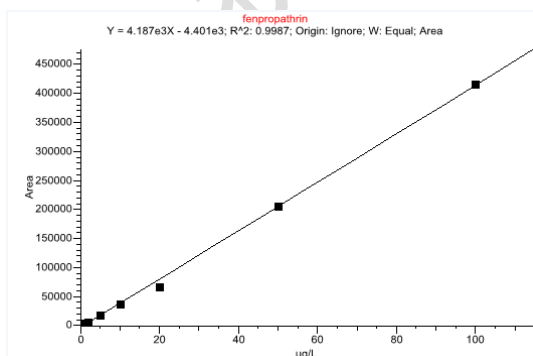
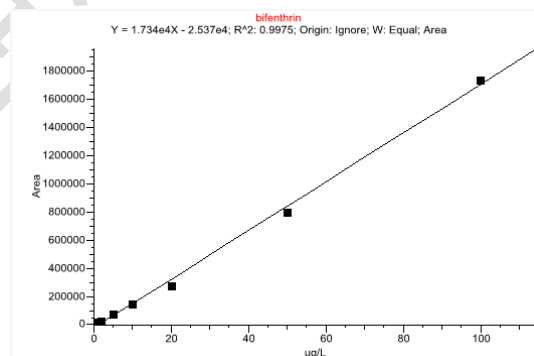
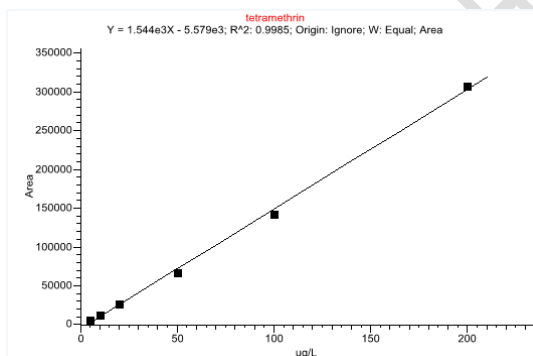
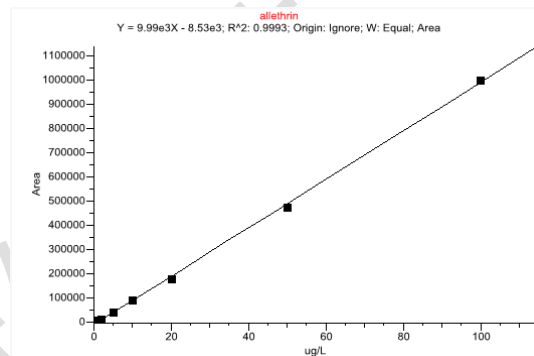
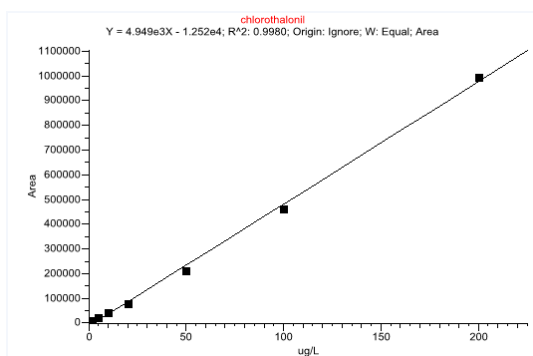
表 3 信噪比提高情况

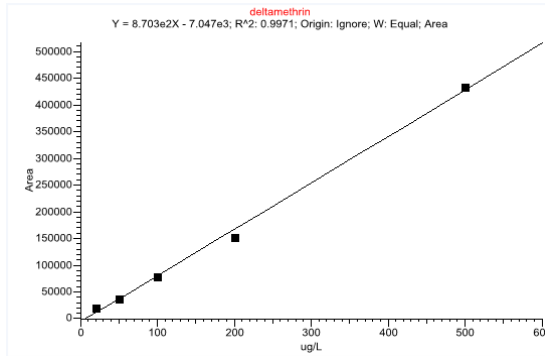
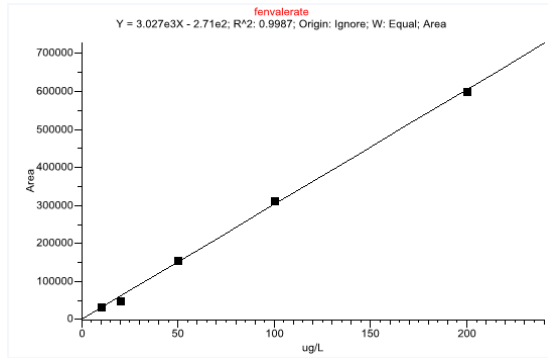
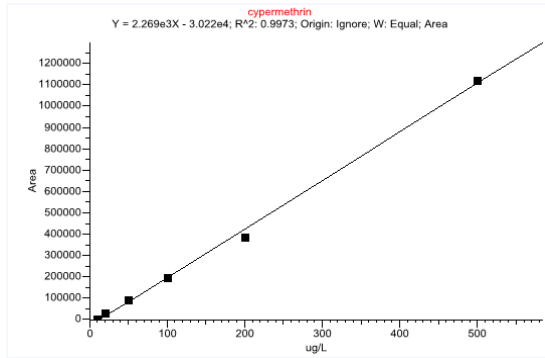
	EI-SN	NCI-SN	提高倍数
百菌清 1ppb	56	389	6.9
丙烯菊酯 1ppb	58	119	2.1

胺菊酯 1ppb	7	14	2.0
联苯菊酯 1ppb	47	21	0.4
甲氰菊酯 1ppb	11	88	8.0
三氟氯氰菊酯 10ppb	60	122	2.0
氯氰菊酯 10ppb	15	78	5.2
氰戊菊酯 10ppb	38	134	3.5
溴氰菊酯 10ppb	14	33	2.4

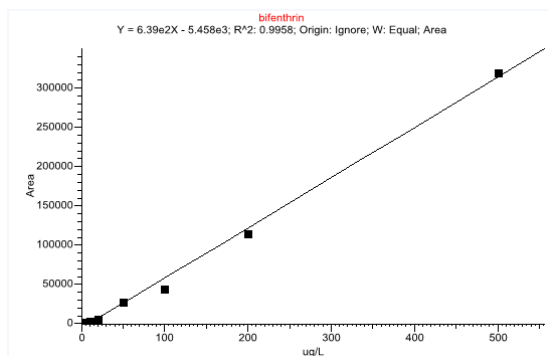
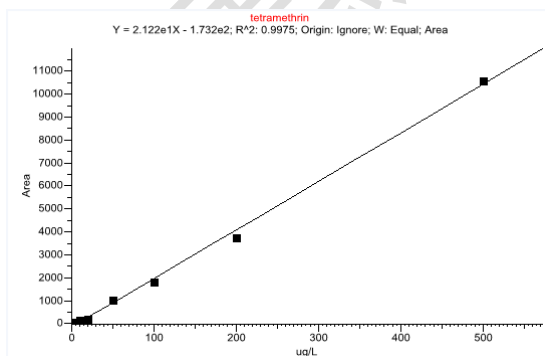
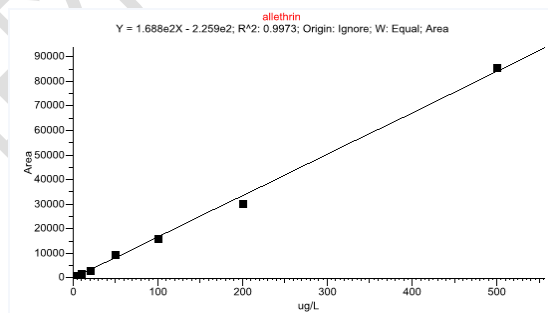
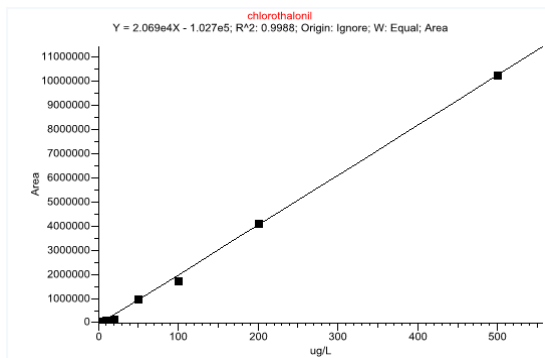
6. 标准曲线

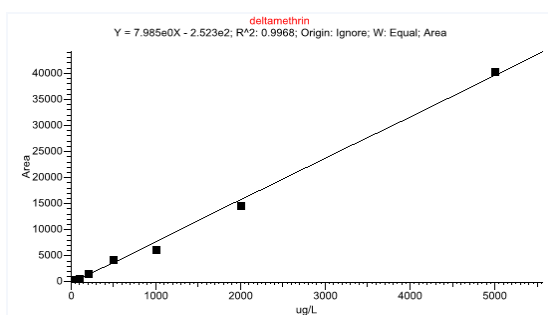
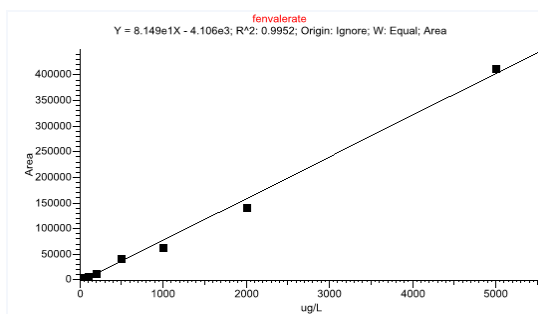
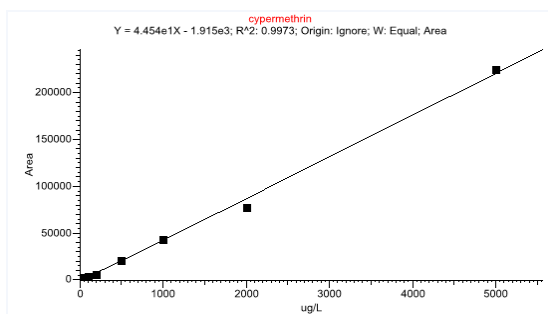
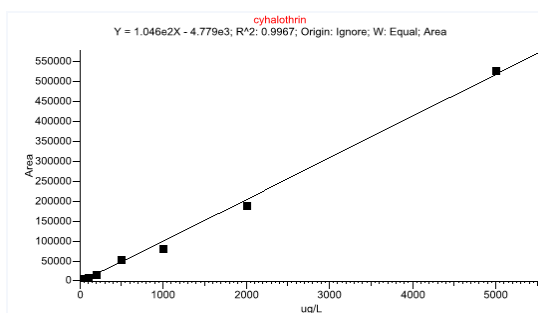
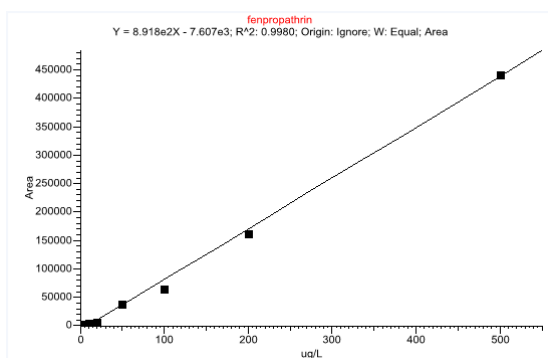
EI 模式下九种化合物的标准曲线





NCI 模式下九种化合物的标准曲线





7. 可行性建议

菊酯类化合物含有电负性基团，用 NCI 模式检测灵敏度有一定提高，在实际样品测定时，NCI 由于具有很高的选择性，因此能去除基质干扰，能体现出更大的优势。赛默飞的 ISQ 单四级杆气质联用仪具有不泄真空更换离子源的优势，适合该类化合物的检测应用技术的推广。