

文章编号: 0254 - 5357(2012)05 - 0863 - 05

以分析有机磷农药为例研究多反应气 - 负化学电离源质谱的行为

桂建业¹, 张莉¹, 张永涛¹, 左海英^{1*}, 李晓亚¹, 田来生¹, 赵国兴¹, 邢晨曦²

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803;

2. 河北省石家庄水文水资源勘测局, 河北 石家庄 050051)

摘要: 在气相色谱 - 质谱分析中, 负化学电离源质谱特别适合于高电负性目标物的分析, 但不同反应气的对比研究工作至今未见报道。本研究采用甲烷、异丁烷、氨气、甲烷 + 氨气混合气、异丁烷 + 氨气混合气作为反应气, 在负化学离子源内对电负性较高的有机磷农药进行电离实验, 对反应气压力、离子源温度、灯丝发射电流等多项参数进行了考察。结果表明: 采用纯氨气作为反应气, 检测背景低, 质谱真空负荷小, 并可在负化学源质谱上获得最高的灵敏度。配合加速溶剂萃取方法, 对土壤中的有机磷农药残留进行分析, 方法全流程回收率为 73.3% ~ 108.1%, 精密度为 2.5% ~ 8.8%, 检出限为 0.01 ~ 0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 各项指标均可满足实际样品测试需求。

关键词: 反应气; 负化学源质谱; 加速溶剂萃取; 有机磷农药

中图分类号: S482.33; O657.63

文献标识码: A

Negative Chemical Ionization Mass Spectrometric Analysis with Different Reaction Gases for Determination of Organophosphorus Pesticides

GUI Jian-ye¹, ZHANG Li¹, ZHANG Yong-tao¹, ZUO Hai-ying^{1*}, LI Xiao-ya¹, TIAN Lai-sheng¹, ZHAO Guo-xing¹, XING Chen-xi²

(1. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803, China;

2. Shijiazhuang Hydrology and Water Resources Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry (NCI-MS) is amenable to organic compounds with high electronegativity. However, nothing has previously been reported about the comparative study of a different reaction gas. In this paper, the methane, isobutane, ammonia, ammonia in methane, ammonia in isobutane as reaction gases for NCI are introduced. The effect factors of reaction gas pressure, source temperature, filament emission current and electron energy are evaluated for each high electronegativity pesticide considered in this study. Finally, the pure ammonia led to a remarkable reduction in background noise with a significant improvement for overall sensitivity of the method. Combining with ASE extraction, the limit of detection (LOD) for residue pesticides in soil is between 0.01 - 0.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the recovery is 73.3% - 108.1% and the RSD is between 2.5% ~ 8.8%.

Key words: reaction gas; Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry; Accelerated Solvent Extraction; organophosphorus pesticides

收稿日期: 2012 - 01 - 13; 接受日期: 2012 - 05 - 01

基金项目: 中国地质调查局项目(G201120); 中国地质科学院基本科研业务费项目(Q201017, SK201008)

作者简介: 桂建业, 工程师, 主要负责有机分析工作。E-mail: Agui_mail@163.com。

通讯作者: 左海英, 工程师, 从事有机分析研究工作。E-mail: 16253133@qq.com。

气相色谱-负化学源质谱(GC-NCI-MS)是用于分析含有杂原子的高电负性有机物的一种有效方法,对于该方法反应气的选择,绝大部分研究者都是采用甲烷^[1-8],但对于其他反应气的研究与应用较少。早在1986年Patrick等^[9]报道采用在甲烷中加入1%的NH₃作为反应气,使含有N、O等杂原子或者存在不饱和基团的有机物的测定灵敏度提高了1个数量级以上。2005年印度科学家Murty等^[10]利用氨气作为反应气进行电离,得到了三氯硝基甲烷的准分子离子信息。2008年加拿大Renata等^[11]对电子轰击(EI)、负化学源质谱(NCI)及气相色谱-串联质谱对(GC-MS)大气样品进行了详细的对比实验,结果表明,GC-NCI-SIM可以提供最高的灵敏度,检出限一般在2.5~10 pg/μL之间,而气相色谱电子轰击质谱(GC-EI/SIM),容易受到干扰,气相色谱-三重四极杆质谱(GC-EI/SRM)也不适合样品浓度<100 pg/μL的痕量分析。我国不少学者也对NCI的应用开展了较多的研究^[12],但是均未对不同反应气的电离参数进行系统实验。

有机磷农药的种类多,毒性高,使用量大和使用范围广,对环境造成了严重污染^[13-14],是典型的代表性有机污染物,国内外学者对其检测方法进行了大量的研究^[15-22]。本文以此类目标物为例,结合加速溶剂萃取方法^[23],对有机磷农药进行全流程实验,对比了甲烷、异丁烷、氨气、甲烷+氨气混合气、异丁烷+氨气混合气作为反应气的测定灵敏度,考察方法检出限、回收率及精密度,并对各种反应气最佳的质谱条件进行推荐。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

ASE 200型加速溶剂萃取仪,配33 mL萃取池(美国戴安公司)。GC-MS QP 2010气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司),配电子轰击源及负化学电离源。

K-D浓缩器(色谱科公司),MTN-2800W氮吹仪(天津奥特赛恩斯公司)。

高纯甲烷购自北京海谱气体有限公司,高纯异丁烷和高纯氨气购自光明化工研究设计院,混合气钢瓶及流量控制器等装置由成都莱峰科技有限公司提供。

敌敌畏、甲拌磷、敌杀磷、乐果、毒死婢、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷、毒虫畏、三硫磷、丰索磷、溴苯磷、蝇毒磷均购自于德国Dr. Ehrenstorfer公司。

丙酮、二氯甲烷、正己烷均为HPLC级(购自

德国Merk公司)。

无水Na₂SO₄为国产优级纯。

1.2 样品预处理

准确称取30.0 g样品,装入33 mL萃取池中并用石英砂填满,盖好萃取池盖子,装入加速溶剂萃取仪,采用二氯甲烷-丙酮混合液(体积比1:1)提取,萃取池压力为10.3 MPa,萃取池温度100℃,静态萃取时间10 min,循环次数2次。将提取液在K-D浓缩器上在80℃温度下浓缩,再在氮吹仪上用小气流吹至近干态,用2~3 mL正己烷定量转移至氟罗里硅土或硅胶柱净化柱上(预先用4 mL正己烷进行活化),采用8 mL丙酮-二氯甲烷混合液(体积比1:9)洗脱,收集洗脱液,将收集的洗脱液氮吹近干,用正己烷定容至1 mL备上机检测。

1.3 色谱和质谱分析条件

色谱条件:HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。程序升温为:初始温度50℃,以25℃/min升至180℃,再以15℃/min升至300℃,保持3 min。进样口温度220℃,不分流进样,进样体积1 μL。

质谱条件:负化学电离源,反应气为氨气,灯丝发射电流60 μA,电离能量70 eV,离子源温度200℃,连接杆温度220℃,选择离子扫描模式(SIM)。

2 结果与讨论

2.1 不同反应气参数的调节

反应气的输入压力以及离子源温度、灯丝发射电流、电离电压等诸多参数都会影响负化学源质谱的灵敏度。反应气输入压力越高,灵敏度也会越高,但是过多的反应气会使质谱信号背景变得复杂,同时质谱真空度也会变差,甚至使质谱不能正常工作。灯丝发射电流及离子化电压也会对灵敏度产生影响。

本文通过不同的灯丝电流(40~100 μA)和不同的电离电压(40~90 V)实验表明,灯丝电流在60 μA以上,离子轰击电压在60 V以上均可达到较好的电离效果。分别对甲烷、异丁烷、氨气作为反应气在不同离子源温度下进行实验,结果表明,随着离子源温度的提高,灵敏度均会提高;甲烷、异丁烷在高温下均表现稳定,氨气在高温下会导致检测数据不稳定,这可能是由于氨气的热能比其他气体高得多(大约是甲烷的7倍)^[24],与样品分子碰撞的同时还会产生大量的热量。就灵敏度而言,氨气在200℃的温度下灵敏度高出其他气体。对于不同反应气在以下条件下可以达到各自最好的响应,经实验各种反应气的优化参数见表1。

表1 各种反应气的优化参数

Table 1 Optimal parameters for each reaction gas

反应气	压力/ kPa	质谱真空度 p/Pa	离子源 温度/ $^{\circ}\text{C}$	灯丝电流 $/\mu\text{A}$	电离电压 $/\text{V}$
甲烷	200~300	$2.2 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3}$	250	100	70
异丁烷	60~80	$2.6 \times 10^{-3} \sim 3.9 \times 10^{-3}$	220	100	70
氨气	100~200	$0.86 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-3}$	200	60	70

注:压力是指反应气钢瓶出口的减压阀压力,也就是向离子源内输入时的入口压力;质谱真空度是指质谱整个真空腔内的压力;离子源温度、灯丝电流及电离电压均为离子源参数。

2.2 不同反应气的质谱行为研究

分别采用甲烷、异丁烷、氨气、甲烷+氨气混合气($V:V=9:1$)、异丁烷+氨气混合气($V:V=9:1$)作为反应气,对有机磷农药进行电离实验。不同反应气条件下的各离子碎片及其丰度见表2。对浓度为 $10.0 \mu\text{g/L}$ 的有机磷农药进行实验,灵敏度情况见表3。

从表2和表3数据可以看出,不同反应气下的质谱碎片基本相似,只是相对丰度不同,也就是说有机物的裂解位置是由该化合物本身的性质决定的,但反应气的类型会决定裂解程度的大小;在灵敏度方面,采用氨气作为反应气,有机磷农药的检测灵敏度最高,究其原因可能是由每种反应气本身性质的不同引起的。作为化学电离试剂,反应离子能有效质子化的化合物范围为 $\text{CH}_5^+ > t\text{-C}_4\text{H}_9^+ > \text{NH}_4^+$ ^[24],而本实验采用的负化学电离源,电离也主要是产生负离子,负离子能否有效地离子化主要取决于化合物本身的电子亲和势^[25],反应气对分子的电离作用可以理解为促进分子“富电子化”。根据一这规律进行反演,能够使有机物进行“富电子化”的能力大致应该依次为 $\text{NH}_3 > t\text{-C}_4\text{H}_{10} > \text{CH}_4$,通过不同反应气对有机磷农药离子化的检测结果证实了这一点。

2.3 方法线性范围、回收率和检出限

使用氨气作为反应气,对中国地质调查项目中的土壤样品按2.2节的步骤进行加标回收萃取实验,按1.3节的参数进行检测,以样品中各组分添加量为 $1.0 \mu\text{g/kg}$ 进行回收率及精密度(RSD)实验,以3倍信噪比计算检出限,各项指标见表4。方法全流程回收率为73.3%~108.1%,精密度为2.5%~8.8%,检出限为 $0.01 \sim 0.32 \mu\text{g/kg}$ 。可见,使用氨气作用反应气,方法线性范围、回收率、精密度及

检出限等指标均可满足实际样品测试需求,且具有很好的灵敏度。

表2 不同反应气对负化学源质谱行为的影响

Table 2 Effect of reaction gas on the NCI-MS spectrum

化合物	碎片 离子	相对丰度/%				
		甲烷	异丁烷	氨气	甲烷 +氨气	异丁烷 +氨气
敌敌畏	125	100	100	100	100	100
	35	58	88	44	55	89
	134	26	27	28	36	39
敌杀磷	153	100	100	100	100	100
	157	100	100	100	100	100
乐果	159	9	9	9	8	9
	313	88	100	100	100	100
毒死婢	315	63	71	71	68	72
	169	100	80	61	69	65
	212	65	61	45	73	39
	154	100	100	100	100	100
甲基 对硫磷	263	4	10	11	15	10
	157	100	100	100	100	100
马拉硫磷	172	3	9	10	3	11
	154	78	100	100	100	100
对硫磷	153	100	50	78	63	82
	291	7	19	22	27	25
毒虫畏	153	100	100	100	100	100
三硫磷	185	100	100	100	100	100
	143	66	65	62	63	64
丰索磷	169	100	100	100	100	100
	241	97	96	100	93	98
溴苯磷	79	100	100	80	100	100
	81	96	97	76	88	93
蝇毒磷	257	43	46	50	31	50
	225	100	100	100	100	100
	227	38	36	38	28	35
	362	15	22	27	18	29
	364	6	8	10	6	9

表3 不同反应气下的信噪比

Table 3 The S/N of each reaction gas

化合物	信噪比(S/N)				
	甲烷	异丁烷	氨气	甲烷+氨气	异丁烷+氨气
敌敌畏	17	26	85	31	39
敌杀磷	25	38	132	39	54
乐果	31	55	168	64	65
毒死婢	76	151	476	211	231
甲基对硫磷	52	89	295	147	138
马拉硫磷	52	98	316	151	132
对硫磷	41	67	215	104	94
毒虫畏	94	189	574	257	268
三硫磷	41	68	223	95	94
丰索磷	20	36	116	32	50
溴苯磷	40	75	230	93	91
蝇毒磷	49	87	286	120	116

表4 各物质的保留时间和方法线性范围、回收率、精密度及检出限

Table 4 The retention time linear range, recovery, precision and detection limits of the method

化合物	保留时间 t_R/min	线性范围 $w_B/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	相关系数 r^2	回收率/% ($n=7$)	RSD/%	检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
敌敌畏	5.72	5.0 ~ 100	0.997	73.3	8.6	0.30
敌杀磷	9.15	2.0 ~ 100	0.998	77.2	2.5	0.20
乐果	9.71	1.0 ~ 100	0.996	87.7	6.6	0.10
毒死婢	10.24	1.0 ~ 100	0.996	97.1	4.7	0.01
甲基对硫磷	10.33	1.0 ~ 100	0.998	88.8	3.2	0.05
马拉硫磷	10.44	1.0 ~ 100	0.995	91.2	3.3	0.02
对硫磷	10.80	1.0 ~ 100	0.997	78.9	5.6	0.05
毒虫畏	11.03	1.0 ~ 100	0.996	79.3	4.9	0.01
三硫磷	12.48	1.0 ~ 100	0.994	77.8	8.8	0.11
丰索磷	12.81	5.0 ~ 100	0.995	108.1	7.9	0.32
溴苯磷	13.64	1.0 ~ 100	0.998	77.8	3.7	0.08
蝇毒磷	15.95	2.0 ~ 100	0.997	78.1	5.7	0.16

3 结语

通过对气相色谱负化学源质谱(GC-NCI-MS)分析中不同反应气对不同化合物离子化行为的系统研究表明,甲烷、异丁烷、氨气、甲烷+氨气混合气、异丁烷+氨气混合气均可作反应气。由于氨气在离子源内的需求量少,对于质谱的真空负荷最小,可以在负化学源质谱上获得最高的灵敏度,不同组分的检出限可达0.01~0.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,与最新的加拿大Renata等^[11]采用甲烷作为反应气的实验结果(2.5~10 $\text{pg}/\mu\text{L}$)比较具有更高的灵敏度,因此使用纯氨气作为负化学源质谱的反应气具有广泛的应用前景。

4 参考文献

- [1] 张莉,张永涛,桂建业.水中氯代酸性除草剂衍生气相色谱法主要要素分析探讨[J].中国环境监测,2011,27(4):45-49.
- [2] 董静,潘玉香,秦亚萍,余琼卫,骆丹.气相色谱-负化学离子源质谱法同时检测蔬菜中103种农药残留[J].分析科学学报,2010,26(3):323-328.
- [3] 刘磊,郭永泽,张玉婷,邵辉,李辉,宋淑荣.中药材中有机氯类农药的GC-NCI-MS分析[J].天津农业科学,2009,15(5):34-36.
- [4] 董静,潘玉香,秦亚萍,吕建霞,余琼卫.程序升温大体积进样气相色谱-负化学离子源质谱法测定白菜和苹果中103种农药残留[J].色谱,2010,28(7):654-663.
- [5] 王旭亮,何欢,李文超,杨绍贵,孙成.加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱净化/气相色谱-负化学离子源质谱测定生物样品中的四溴联苯醚[J].环境化学,2011,30(6):1186-1191.
- [6] 沈伟健,林宏,赵增运,丁涛,徐锦忠,沈崇钰.固相

分散萃取与气相色谱-负化学离子源质谱联用法测定食品中三唑醇的残留量[J].色谱,2008,26(4):515-518.

- [7] Renata B. Large volume cold on-column injection for gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry analysis of selected pesticides in air samples [J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2007, 55(4): 1150-1155.
- [8] Silvia L, Miriam G. Validation of a pressurized solvent extraction and GC-NCI-MS method for the low level determination of 40 polybrominated diphenyl ethers in mothers' milk [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 70-75.
- [9] Patrick R, Burnaby M. Effect of ammonia partial pressure on the sensitivities for oxygenated compounds in ammonia chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58(14): 2903-2907.
- [10] Murty M R V S, Prabhakar S, Lakshmi V V S, Vijaya S U V R, Jagadeshwar R T, Vairamani M. Mass spectral analysis of chloropicrin under negative ion chemical ionization conditions [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(10): 3406-3410.
- [11] Renata R, Patricia H. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry with electron ionization and negative-ion chemical ionization for analyses of pesticides at trace levels in atmospheric samples [J]. *Analytical Chemistry Insights*, 2008, 3: 111-125.
- [12] 桂建业,张莉,齐继祥,张永涛,左海英,张琳,李桂香.固相萃取衍生气相色谱-负化学源质谱法检测水中酸性除草剂[J].分析化学,2010,38(8):1177-1181.
- [13] Lacorte S, Barcelo D. Rapid degradation of fenitrothion in estuarine waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(6): 1159-1163.

- [14] Munch D J, Frebis C P. Analyte stability studies conducted during the national pesticide survey [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26 (5): 921 - 925.
- [15] 李宏亮,蒋志华,汪志新. 饮用水中六种有机磷农药国标测定方法的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(12): 3498 - 3499.
- [16] 王一龙,杨敏,董春洲. 顶空固相微萃取-气相色谱法分析水中5种有机磷农药[J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2006, 40(3): 375 - 378.
- [17] 杨元,高玲,景露. SPE-GC/MS法测定水中有机磷农药和氨基酸酯农药[J]. 中国测试, 2009, 35(2): 86 - 89.
- [18] 许鹏翔,袁东星,邓永智. 水样中痕量有机磷农药的膜萃取-气相色谱法测定[J]. 分析化学, 2002, 30(3): 321 - 323.
- [19] 李朴,周海梅,马锦崎. 水中微量甲胺磷农药的检验[J]. 河南科技大学学报:医学版, 2006, 24(1): 59 - 60.
- [20] St-Amand A D, Louise G. Determination of acephate and its degradation product methamidophos in soil and water by solid-phase extraction (SPE) and GC-MS[J]. *Environmental Analytical Chemistry*, 2004, 84 (10): 739 - 748.
- [21] 贺敏,陶传江,姜辉. 乙酰甲胺磷在水中消解和残留动态研究[J]. 农药科学与管理, 2007, 25 (2): 13 - 16.
- [22] 宋淑玲,李重九,马晓东. 蔬菜中残留农药的石墨化碳黑净化和气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析化学, 2008, 36(11): 1526 - 1530.
- [23] US EPA Method 3545A, Pressurized Fluid Extraction (PFE) [S]. 2000.
- [24] 陈耀祖,涂亚平. 有机质谱原理及应用[M]. 北京:科学出版社, 2004: 70.
- [25] Adams N G, Babcock L M. *Advances in Gas Phase Ion Chemistry* [M]. Greenwich: JAI Press, 1998.

《中国无机分析化学》征稿征订启事

国内统一刊号: CN 11 - 6005/06

国际标准刊号: ISSN 2095 - 1035

投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>

国内邮发代号: 80 - 377

广告经营许可证: 京西工商广字第 0425 号

《中国无机分析化学》是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业性学术期刊。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》是美国化学文摘(CA)核心期刊;《中文科技期刊数据库》刊源;中国期刊网网刊;《中国科学引文数据库》刊源;《中国学术期刊》(光盘版)入编期刊;《中国核心期刊(遴选)数据库》刊源;《中国化学化工文摘》收录期刊。《中国无机分析化学》一直秉承“读者第一,作者至上,以人为本,以质为根”的办刊理念,全方位为中国无机分析化学工作者服务,促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行,季刊,大16开,单价10.00元,全年40.00元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

工作电话: 010 - 63299759 传真: 010 - 63299754

E-mail: zgwjfxhx@bgrimm.com

工作地址: 北京市南四环西路188号总部基地十八区23号楼905(邮政编码100160)

● 技术交流的平台

● 企业联系的桥梁

★ 欢迎投稿

★ 欢迎订阅

● 无机分析的阵地

● 同行朋友的纽带

★ 广告洽谈

★ 精诚合作