

表面解吸化学电离质谱法快速检测蔬菜中痕量氨基甲酸酯

梁华正^a 杨水平^a 邹延富^b 张 焱^a 陈焕文^{a,b*} 刘 清^c 刘清珺^c 郑 健^c
(^a东华理工大学应用化学系 抚州 344000; ^b吉林大学化学学院 长春 130021; ^c北京市理化分析测试中心 北京)

摘要 采用自行研制的表面解吸常压化学电离源(SDAPCI),样品未经预处理用质谱法直接测定了克百威、灭多威和异丙威3种氨基甲酸酯农药在蔬菜表面的残留,并用串联质谱法对所获得的信号离子进行结构鉴定,排除了检测结果的假阳性。结果表明,克百威和灭多威分别形成m/z 222和m/z 163的质子化的分子离子信号,异丙威形成m/z 193的自由基阳离子信号。串联质谱实验表明,3种氨基甲酸酯农药分子的裂解规律与其分子结构相吻合。表面解吸常压化学电离质谱法对待测样品无污染,方法检测限低于 $1.0 \times 10^{-14} \text{ g/cm}^2$,单个样品的测定时间平均少于1 s,特别适合于对批量样品进行快速检测。

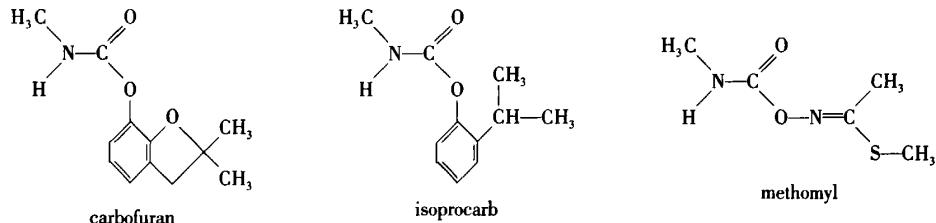
关键词 表面解吸常压化学电离质谱,氨基甲酸酯,快速检测

中图分类号:O656.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)10-1222-05

氨基甲酸酯是我国目前使用量较大的农药之一,其检测方法主要有气相色谱法(GC)^[1]、高效液相色谱法(HPLC)、高效液相色谱质谱法(HPLC/MS)^[2-4]、气相色谱质谱法(GC/MS)^[5,6]和酶抑制法^[7,8]。这些方法检出限一般在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/kg}$ 左右^[5-7],均要求将蔬菜样品进行预处理后才能够进行分析检测,单个样品分析时间较长,难以满足实际需要。理想的农残检测方法必须具有灵敏度高、方便快捷、非破坏、无污染等特点。表面解吸常压化学电离质谱(SDAPCI-MS)综合了电喷雾解吸电离质谱法(DESI-MS)^[9-14]无需样品预处理和常压化学电离质谱(APCI-MS)灵敏度高的优点,可在常温、常压和未经样品预处理的前提下对各种表面吸附的痕量物质进行解吸化学电离^[15,16]。与DESI相比,SDAPCI大幅度提高了检测的灵敏度^[15]。本文将自制SDAPCI电离源耦合到LTQ线性离子阱质谱仪中,在样品未经预处理的情况下,对蔬菜表面的3种氨基甲酸酯农药克百威、异丙威、灭多威(结构式如Scheme 1)残留进行了快速测定,并对测定物进行串联质谱鉴定。



Scheme 1 Structures of carbofuran, isoprocarb and methomyl

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国 Finnigan 公司);表面解吸常压化学电离源(SDAPCI)(自制^[15]);克百威(山东华阳科技股份公司)、异丙威(岳阳安达化工公司)、灭多威(山东胜邦鲁南农药公司);西红柿、黄瓜、小白菜均购于超市;色谱级甲醇(美国 Sigma 公司);冰乙酸等其它试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

2008-09-26 收稿,2008-12-02 修回

国家自然科学基金(20505003)和江西省自然科学基金(2007GZN0465)资助项目

通讯联系人:陈焕文,男,博士,教授;E-mail:chwan@jlu.edu.cn;研究方向:分析化学

1.2 氨基甲酸酯农药样品的配制

定量称取克百威、异丙威、灭多威3种氨基甲酸酯农药,分别单独或混合后以适量50%甲醇水溶液溶解后定容,配成1.0 mg/L的溶液,储存于4℃备用。

1.3 含氨基甲酸酯农药蔬菜样品的制备

取本文1.2节的储备液,分别用50%甲醇水溶液稀释至1.0 μg/L和1.0 ng/L,用微量注射器取10 μL稀释后的溶液,分别滴置西红柿、黄瓜、小白菜的表面约1 cm²范围,自然干燥后得含农药量为1.0 × 10⁻¹¹或1.0 × 10⁻¹⁴ g/cm²的蔬菜样品。

1.4 质谱实验

放电针电压为+2.50 kV,放电针尖至质谱入口毛细管的距离为5.0 mm,以湿度60%的空气作为反应气体,空气流速0.1 L/min。质谱仪采用正离子检测模式,离子透镜及检测系统由LTQ Tune功能自动优化,其它条件为LTQ缺省条件。所获得的一级质谱图经过背景扣除,而二级质谱通过碰撞诱导解离反应(CID)获得,CID碰撞能量20%~30%,碰撞时间为30 ms。质谱仪在normal模式下质量扫描范围为m/z 50~600,质量精度为m/z 0.01。

2 结果与讨论

2.1 单组分样品

小白菜中痕量异丙威(1.0 × 10⁻¹¹ g/cm²)的SDAPCI-MS谱图见图1a,空白实验结果见图1b,m/z 193的二级串联质谱(MS²)见图1c。从图1a可以看出,异丙威主要形成自由基阳离子(m/z 193)(S/N=7.53),而空白对照样品在m/z 193处没有可观测的信号(S/N=1)。自由基阳离子的能量一般较高,故而其CID碎片丰富,为该离子的结构鉴定提供了丰富的信息。比如母离子(m/z 193)丢失甲基后获得碎片离子m/z 178,然后丢失(CH₃)₂CH游离基获得m/z 137,并相继丢失H而获得m/z 135,133;母离子(m/z 193)丢失CO则得到m/z 165,该碎片继续丢失CH₃—CH=CH₂后得到m/z 123。同时,由于该自由基阳离子(m/z 193)的能量高,能够相继丢失H后获得m/z 192,191,这些碎片非常不稳定,必须继续深入裂解并且丢失能量后才能获得较为稳定的碎片。因此,m/z 191丢失CH₄后获得m/z 175。母离子(m/z 193)也可能直接丢失CH₃—CH=CH₂而产生m/z 151,该碎片可能再丢失H游离基而产生m/z 149,147。从这些碎片的产生机理可推断异丙威的质子亲和势较小,而且电离能也较低,这可能与它含有异丙基取代的苯环有关。为了验证上述推断,实验还用DESI考察了含高浓度异丙威的黄瓜样品,结果发现当异丙威含量高达1.0 × 10⁻¹¹ g/cm²时仍然难以检测到相关信号,表明SDAPCI离子源在检测氨基甲酸酯类物质时具有较高灵敏度。这与前期研究结

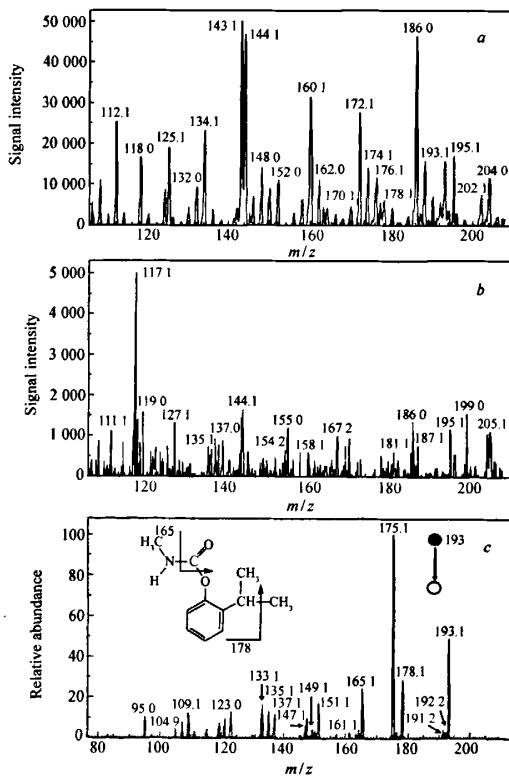


图1 异丙威的SDAPCI-MS谱图(a)、空白实验质谱图(b)及m/z 193的CID二级质谱图(c)

Fig. 1 (a) SDAPCI mass spectrum of isopropcarb,
(b) blank experiment mass spectrum, and
(c) CID spectrum of m/z 193

果一致^[15]。

实验获得小白菜表面痕量克百威($1 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2$)的SDAPCI-MS一级谱图如图2a所示。图中质荷比为222的质谱峰为克百威被解吸化学电离后获得的质子化分子离子($S/N = 7.26$)。由图2a可知,克百威的SDAPCI-MS谱图较复杂,导致这种现象的原因主要在于小白菜没有经过预处理,表面吸附的物质较多,而市售农药含有大量的辅料,使得该样品的组成更加复杂。与DESI-MS对复杂基体样品的检测类似^[15],SDAPCI-MS仅靠一级质谱进行判断的话,结果可能出现假阳性。为了进一步确认测定结果,对克百威质子化的分子离子峰(m/z 222)进行了串联质谱分析(MS^2),结果见图2b。由图2b可知,在克百威的二次串联质谱中,主要碎片离子为 m/z 165,是母离子发生重排并丢失 $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 中性碎片后得到的产物,该产物丰度较高(100%),表明该碎裂方式占主导地位。克百威分子中的仲氨基由于受羰基的影响,其碱性不大,因而在克百威质子化过程中,该质子可能主要在苯环和次甲基相连的氧原子上。由此实验现象也说明克百威难以被质子化,因而不容易被基于电喷雾(ESI)技术的离子源电离。实际上,对同一样品采用DESI源时就不能够获得明显的信号。实验还检测了含克百威的西红柿、黄瓜等样品,发现所获得的一级质谱与图2a不同,主要是因为样品的基体差距较大。但是在这些不同的样品中,观测到的离子为质子化的分子离子,其二级质谱与图2b一致。

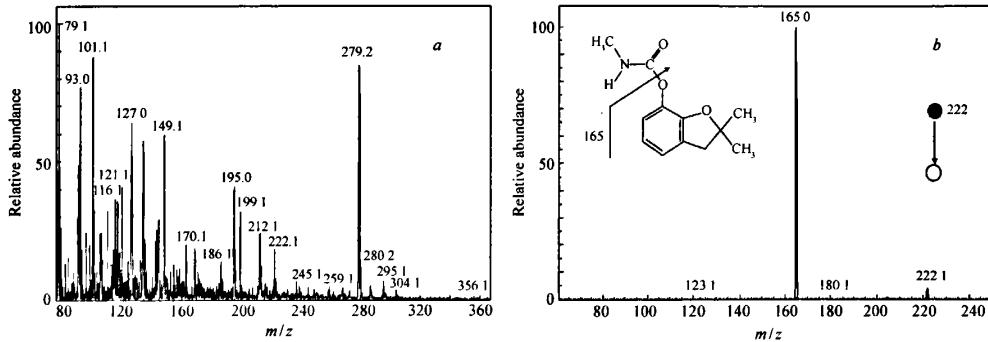


图2 克百威的SDAPCI-MS谱图(a)及其CID二级质谱图(b)

Fig. 2 (a) SDAPCI mass spectrum and (b) CID spectrum of carbofuran

本文还考察了SDAPCI-MS对小白菜、西红柿、黄瓜样品中痕量灭多威($1.0 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2$)的检测能力,实验结果如图3a所示。由图3可知,灭多威能够形成质子化分子离子(m/z 163),获得良好的信号($S/N = 8.12$)。同时,采用串联质谱对获得的离子(m/z 163)进行了结构鉴定,结果如图3b所示。其主要碎片离子 m/z 132、106和88分别为丢失 CH_3-NH_2 、 $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CHO}$ 和 $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{COOH}$ 后的碎片。

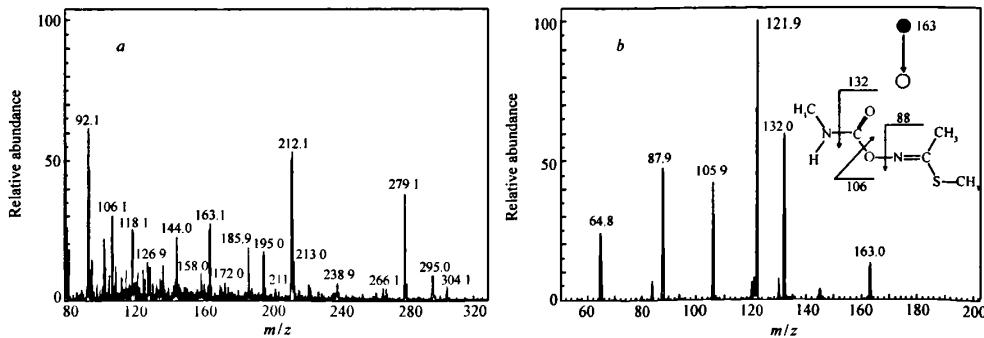


图3 灭多威的SDAPCI-MS谱图(a)及 m/z 163的CID二级质谱图(b)

Fig. 3 (a) SDAPCI mass spectrum of methomyl and (b) CID spectrum of m/z 163

2.2 混合样品

对含克百威、灭多威、异丙威混合样品的检测结果表明,SDAPCI 离子源对于蔬菜中混合存在的克百威、灭多威、异丙威均有较好的解吸能力,在含量为 $1.0 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2$ 条件下能检测到明显的质子化分子离子峰(m/z 222, 163 和 194)和异丙威自由基阳离子(m/z 193)。本文还使用 SDAPCI-MS 对克百威、异丙威、灭多威含量为 $1.0 \times 10^{-14} \text{ g/cm}^2$ 的蔬菜样品进行了检测,结果显示该方法可以检出明显的准分子离子峰信号,经 MS² 确认后符合 3 种氨基甲酸酯的碎裂特征,表明该方法检测限可以达到 $1.0 \times 10^{-14} \text{ g/cm}^2$ (相当于 $1.0 \times 10^{-11} \text{ g/kg}$)。目前,文献中报道的方法检测限一般在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/kg}$ 左右^[5~7],本方法以小白菜为例,检测限低于 $1.0 \times 10^{-11} \text{ g/kg}$,显著优于一般方法。另一方面,在病虫害防治过程中,农药需要均匀喷洒。在蔬菜采收后一般还需要洗涤,该过程使蔬菜表面可能存在的农药分布更加均匀。但是,为了确保不漏检农药残留超标的蔬菜,一般对蔬菜叶的正面进行检测。

2.3 样品分析速度

LTQ 质谱仪全谱扫描的最短时间为 0.001 ms,为提高实验结果的灵敏度和信号的稳定性,本实验设定全谱扫描的时间为 100 ms,CID 碰撞解离的时间一般为 30~50 ms。因此,即使对样品进行串联质谱研究,单个样品的测定时间也小于 1 s,特别适合于批量样品的快速检测。由于 SDAPCI 离子源不需要使用高压气体,适合在小型质谱仪上使用。

实验表明,SDAPCI 产生的初级离子与蔬菜表面的待测氨基甲酸酯农药分子相互作用,由于常见的氨基甲酸酯类农药分子一般均有氨基和羰基,容易与 SDAPCI 产生的初级离子产生电荷转移反应,因此可以被 SDAPCI-MS 法检测。此外,本实验表明,SDAPCI 可以方便地对液态农药样品进行检测,而以前的实验一般直接检测固体表面的待测物^[15]。可以预见,随着质谱的小型化和质谱应用的普及,由于 SDAPCI 离子源无需样品预处理、测定速度快、灵敏度高、通量大、无毒无污染等特点,在农产品的农药残留特别是氨基甲酸酯类农药残留检测方面将发挥重要作用。

参 考 文 献

- Ministry of Public Health of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部). Physical and Chemical Analysis of Food Hygiene(食品卫生检验方法理化部分)[S]. Beijing(北京):Chininese Standard Publish Company(中国标准出版社),2003:232
- Blasco C,Font G,Picó Y. *J Chromatogr A*[J],2005,1 098(1~2):37
- Goto T,Ito Y,Yamada S,Matsumoto H,Oka H,Nagase H. *Anal Chim Acta*[J],2006,555(2):225
- Noguera J,Sandra T,Sandra P. *Anal Chim Acta*[J],2004,505(2):209
- Syrago-Stylian E,Anthony T. *Anal & Bioanal Chem*[J],2006,385(8):1 444
- Kochman M,Gordin A,Goldshlag P,Lehotay S,Amirav A. *J Chromatogr A*[J],2002,974(1~2):185
- ZOU Ming-Qiang(邹明强),YANG Rui(杨蕊),ZHAO Li-Li(赵丽丽),YU Ai-Min(于爱民),JIN Qin-Han(金钦汉). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*[J],2003,24(6):1 016
- HUANG Yong-Chun(黄永春),LIU Hong-Mei(刘红梅),PEI Rui-Rui(裴瑞瑞),FU Xue-Qi(傅学起). *Environ Sci(环境科学)*[J],2006,27(7):1 469
- Takats Z,Wiseman J M,Gologan B,Cooks R G. *Science*[J],2004,306(5 695):471
- Takats Z,Cotte R,Talaty N,Chen H W,Cooks R G. *Chem Commun*[J],2005,(15):1 950
- Williams J,Lock R,Patel V,Scrivens J. *Anal Chem*[J],2006,78(21):7 440
- ZHANG Xin-Zhong(张新忠),MA Xiao-Dong(马晓东),HAN Hao(韩昊),LI Chong-Jiu(李重九). *J Instrum Anal(分析测试学报)*[J],2007,26(z1):222
- CHEN Huan-Wen(陈焕文),LI Ming(李明),ZHOU Jian-Guang(周建光),FEI Qiang(费强),JIANG Jie(姜杰),JIN Qin-Han(金钦汉),ZHANG Tian-Mu(张天幕),ZHANG Xie(张燮). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*[J],2006,27(8):1 439
- CHEN Huan-Wen(陈焕文),ZHANG Xie(张燮),LUO Ming-Biao(罗明标). *Chinese J Anal Chem(分析化学)*[J],2006,34(4):464
- CHE Huan-Wen(陈焕文),LAI Jin-Hu(赖劲虎),ZHOU Yu-Fen(周瑜芬),HUAN Yan-Fu(郇延富),LI Jian-Qiang

- (李建强), ZHANG Xie(张燮), WANG Zhi-Chang(王志畅), LUO Ming-Biao(罗明标). *Chinese J Anal Chem*(分析化学)[J], 2007, 35(8):1 233
16 LIANG Hua-Zheng(梁华正), CHEN Huan-Wen(陈焕文). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2008, 25(5):519

Determination of Carbamate Pesticides in Vegetables by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry

LIANG Hua-Zheng^a, YANG Shui-Ping^a, HUAN Yan-Fu^b, ZHANG Xie^a,
CHEN Huan-Wen^{a,b*}, LIU Qing^c, LIU Qing-Jun^c, ZHENG Jian^c

(^aDepartment of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000;

^bCollege of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021;

^cBeijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing)

Abstract Surface desorption atmospheric chemical ionization mass spectrometry (SDAPCI-MS) was used to directly determine pesticide residue on the surface of vegetables without any toxic chemical contamination. Three carbamate pesticides, carbofuran, isoprocarb and methomyl, were determined, and the structure of the molecular ions of each analyte was confirmed by collision-induced dissociation (CID) to exclude the fake positive conclusion. The results show that the carbofuran and methomyl exhibit protonated molecular ion signals at m/z 222 and m/z 163 respectively, but the isoprocarb displays free radical cation signal at m/z 193 under these conditions. The tandem mass spectrometry shows that the fragmentation regularity of the three carbamate pesticides coincide with their molecular structures. The detection limit of this method was found to be less than 1.0×10^{-14} g/cm², and the detection time less than 1 s. SDAPCI-MS is a good method to inspect bulk samples nondestructively without sample pretreatment.

Keywords surface desorption atmospheric chemical ionization mass spectrometry, carbamate pesticide, rapid analysis

作者: 梁华正, 杨水平, 郁延富, 张燮, 陈焕文, 刘清, 刘清珺, 郑健
作者单位: 梁华正, 张燮(东华理工大学应用化学系, 抚州, 344000), 杨水平(吉林大学化学学院, 长春, 130021, 东华理工大学应用化学系, 抚州, 344000), 郁延富(吉林大学化学学院, 长春, 130021), 陈焕文(东华理工大学应用化学系, 抚州, 344000; 吉林大学化学学院, 长春, 130021), 刘清, 刘清珺, 郑健(北京市理化分析测试中心, 北京)
刊名: 应用化学 [STIC PKU]
英文刊名: CHINESE JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY
年, 卷(期): 2009, 26(10)
引用次数: 0次

参考文献(16条)

1. Ministry of Public Health of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部). Physical and Chemical Analysis of Food Hygiene(食品卫生检验方法理化部分)[S]. Beijing(北京):Chininese Standard Publish Company(中国标准出版社), 2003:232
2. Blasco C, Font G, Picó Y. J Chromatogr A[J], 2005, 1 098(1-2):37
3. Goto T, Ito Y, Yamada S, Matsumoto H, Oka H, Nagase H. Anal Chim Acta[J], 2006, 555(2):225
4. Nogueria J, Sandra T, Sandra P. Anal Chim Acta[J], 2004, 505(2):209
5. Syrago-Stylian E, Anthony T. Anal & Bioanal Chem[J], 2006, 385(8):1 444
6. Kochman M, Gordin A, Goldshlag P, Lehotay S, Amirav A. J Chromatogr A[J], 2002, 974(1-2):185
7. ZOU Ming-Qiang(邹明强), YANG Rui(杨蕊), ZHAO Li-Li(赵丽丽), YU Ai-Min(于爱民), JIN Qin-Han(金钦汉). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)[J], 2003, 24(6):1 016
8. HUANG Yong-Chun(黄永春), LIU Hong-Mei(刘红梅), PEI Rui-Rui(裴瑞瑞), FU Xue-Qi(傅学起). Environ Sci(环境科学)[J], 2006, 27(7):1 469
9. Takats Z, Wiseman J M, Gologan B, Cooks R G. Science[J], 2004, 306(5 695):471
10. Takats Z, Cotte R, Talaty N, Chen H W, Cooks R G. Chem Commun[J], 2005, (15):1 950
11. Williams J, Lock R, Patel V, Scrivens J. Anal Chem[J], 2006, 78(21):7 440
12. ZHANG Xin-Zhong(张新忠), MA Xiao-Dong(马晓东), HAN Hao(韩昊), LI Chong-Jiu(李重九). J Instrum Anal(分析测试学报)[J], 2007, 26(z1):222
13. CHEN Huan-Wen(陈焕文), LI Ming(李明), ZHOU Jian-Guang(周建光), FEI Qiang(费强), JIANG Jie(姜杰), JIN Qin-Han(金钦汉), ZHANG Tian-Mu(张天幕), ZHANG Xie(张燮). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)[J], 2006, 27(8):1 439
14. CHEN Huan-Wen(陈焕文), ZHANG Xie(张燮), LUO Ming-Biao(罗明标). Chinese J Anal Chem(分析化学)[J], 2006, 34(4):464
15. CHEN Huan-Wen(陈焕文), LAI Jin-Hu(赖劲虎), ZHOU Yu-Fen(周瑜芬), HUAN Yan-Fu(郁延富), LI Jian-Qiang(李建强), ZHANG Xie(张燮), WANG Zhi-Chang(王志畅), LUO Ming-Biao(罗明标). Chinese J Anal Chem(分析化学)[J], 2007, 35(8):1 233
16. LIANG Hua-Zheng(梁华正), CHEN Huan-Wen(陈焕文). Chinese J Appl Chem(应用化学)[J], 2008, 25(5):519

相似文献(0条)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_yyhx200910019.aspx

下载时间: 2010年2月27日