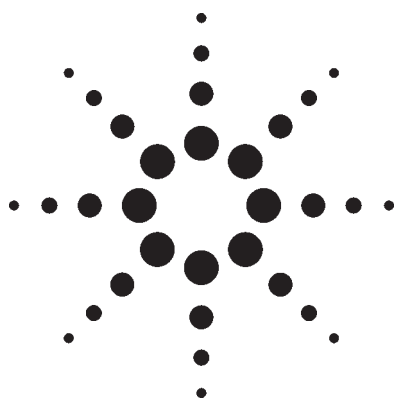




使用ESI-、APPI-和APCI/MSD分析苯基脲和氨基甲酸酯农药

应用

环境与食品

作者

Chin-Kai Meng
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

本文使用电喷雾电离源(ESI) 大气压化学电离源(APCI) 和大气压光电离源(APPI)源的液相色谱/质谱联用技术成功地分析了氨基甲酸酯(一类高效杀虫剂)和苯基脲(一类除草剂)。与ESI 相比, APPI 和 APCI检测时背景信号较低和背景峰较少。一般而言, 苯基脲用APCI或APPI 分析时比用ESI 分析得到的信噪比(S/N)更高。但是, 氨基甲酸酯的情况正好相反, 即: 用ESI分析氨基甲酸酯时得到比用APCI或 APPI 更好的S/N值。APPI 源需要在柱后加入少量的丙酮作为电离源掺杂剂, 用于电荷向待测物的转移。

引言

氨基甲酸酯是一类高效杀虫剂, 在全世界广泛用于防止农作物的病虫害。苯基脲则是一类除草剂, 是农业除草用的高效化学药品。所有这些农药都会存积在地

下水和地表水样品中成为潜在内分泌干扰物。

气相色谱/质谱(GC/MS)联用在传统上一直用于分析环境样品中的杀虫剂。但由于这些化合物的热不稳定性, 液相色谱已经成为分离这些农药的一种选择。许多同类的杀虫剂具有类似的紫外(UV)光谱图。随着大气压电离源(API)技术的发展, 液相色谱/质谱(LC/MS)联用已经成为分析地下水和地表水污染物的优选方法。LC/MS比二极管阵列检测器(DAD)的选择性和专属性更好, 即使待测物不能与相邻的色谱峰完全分开, LC/MS也能获得良好的分析结果。

本文用3种不同的API源进行对比研究: 电喷雾电离源(ESI)、大气压化学电离源(APCI) [1]和大气压光电离源(APPI) [2]。在ESI中, 离子化过程发生在溶剂蒸发过程之前。因此, 它是一种用于极性化合物的更通用的离子化技术。在APCI 和 APPI中, 直到溶剂蒸发之后, 被分析质才发生离子化。APCI 包括在离子化反应气体和待测物之间的电荷转移(质子或电子)。APPI要求待测物和/或一种掺杂剂能从10.6 eV氩光中吸收质子而被离子化。随后, 掺杂剂将电荷转移到待测物, 这可以看作是光致化学电离。



Agilent Technologies

实验

浓度为10 ppm (ng/ μ L)的氨基甲酸酯和脲杀虫剂混合物的乙腈溶液购于AccuStandard (New Haven, CT)。用乙腈稀释上述溶液得到一系列标准溶液用于研究线性关系。图1和图2分别显示了这些化合物及其结构。所有实验都在2台G1946D LC/MSD系统上完成，其中一台配有ESI，另一台配有APCI/APPI。表1列出了LC/MS条件。

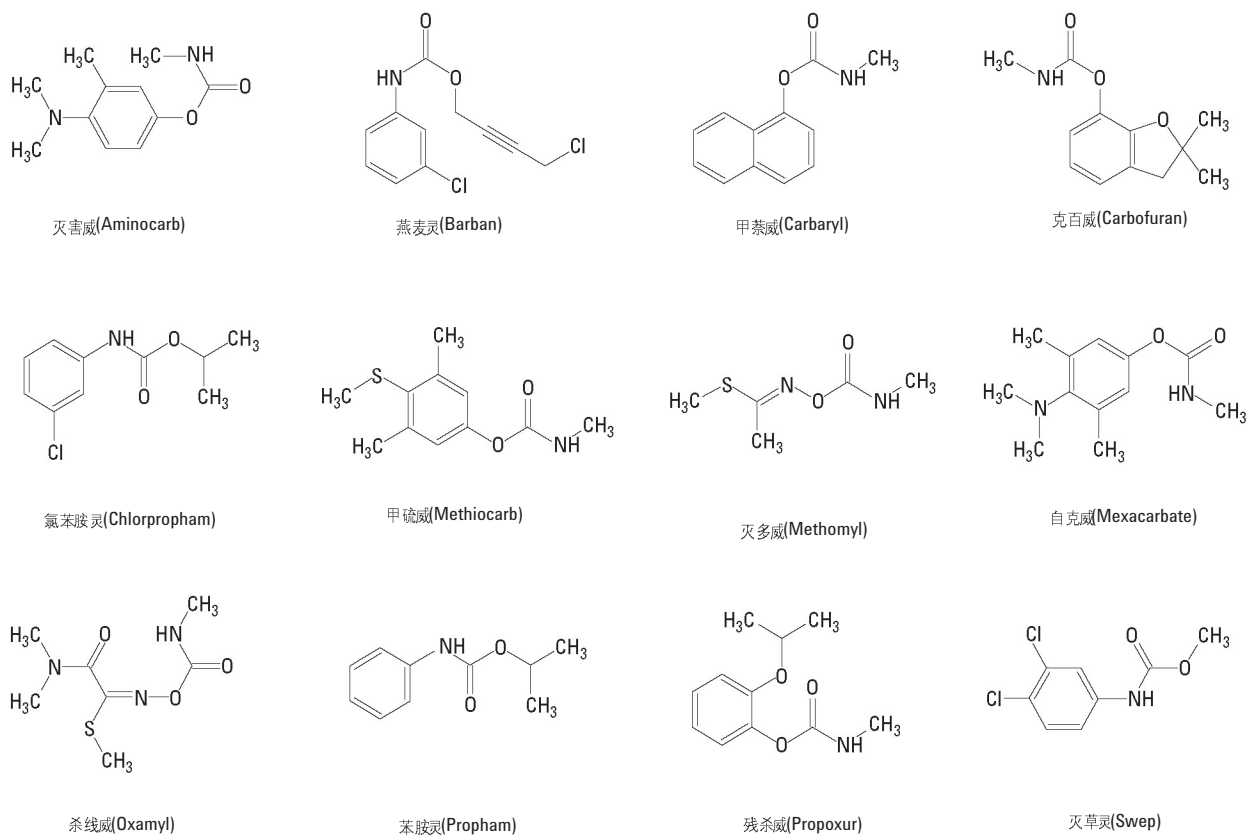
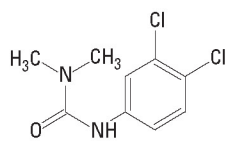
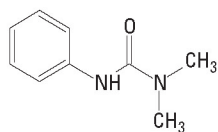


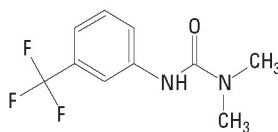
图1. 本研究使用的12种氨基甲酸酯



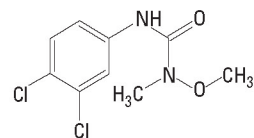
敌草隆(Diuron)



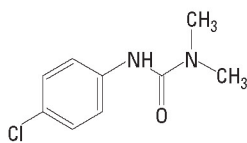
非草隆(Fenuron)



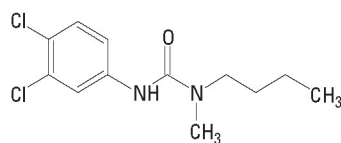
氟草隆 (Fluometuron)



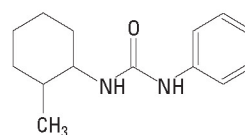
利农脞(Linuron)



灭草隆(Monuron)



草不隆(Neburon)



环草隆(Siduron)

图2. 本研究使用的7种苯基脲

表1 LC/MS条件

	ESI	APCI	APPI
色谱柱	Zorbax Eclipse XDB-C8, 4.6 x 50 mm, 3.5 μ m (部件号 935967-906)		
柱温	30°C	30°C	30°C
流速	1 mL/min	1 mL/min	1 mL/min
流动相A	水 含0.1%乙酸或详见文中特别说明	水	水
流动相B	乙腈, 含0.1%乙酸或文中特别说明	乙腈	甲醇
柱后	无	无	加入40 μ L/min 丙酮作为掺杂剂
梯度	B: 0 min 10%, 4 min 30%, 16 min 80%	B: 0 min 30%, 4 min 40%, 13 min 70%, 16 min 80%或如图中说明	
进样量	2 μ L	2 μ L	2 μ L
干燥气流速	12 L/min	11 L/min	11 L/min
干燥气温度	350°C	275°C	275°C
碰撞诱导解离电压 (CID 电压)	60 V	110 V	110V
毛细管电压(Vcap)	3500 V	4500 V	4500V
雾化器压力	60 psi	35 psi	35 psi
气化器	无	225°C	225°C
步长	0.1	0.1	0.1
峰宽(min)	0.15	0.15	0.15
时间过滤器	关	关	关
扫描范围(m/z)	150-800	115-500	115-500
极性	正	正	正

结果与讨论

图3显示在APPI中增加柱后掺杂剂（丙酮）可显著改善待测物的响应值。进入雾化器之前，丙酮以40 μ L/min的流速引入柱流出物。从图可见，某些待测物的峰高增加了1000倍。待测物之间的峰高增加倍数不同可能是因为它们的结构不同以及与掺杂剂的电荷转移效率的不同。

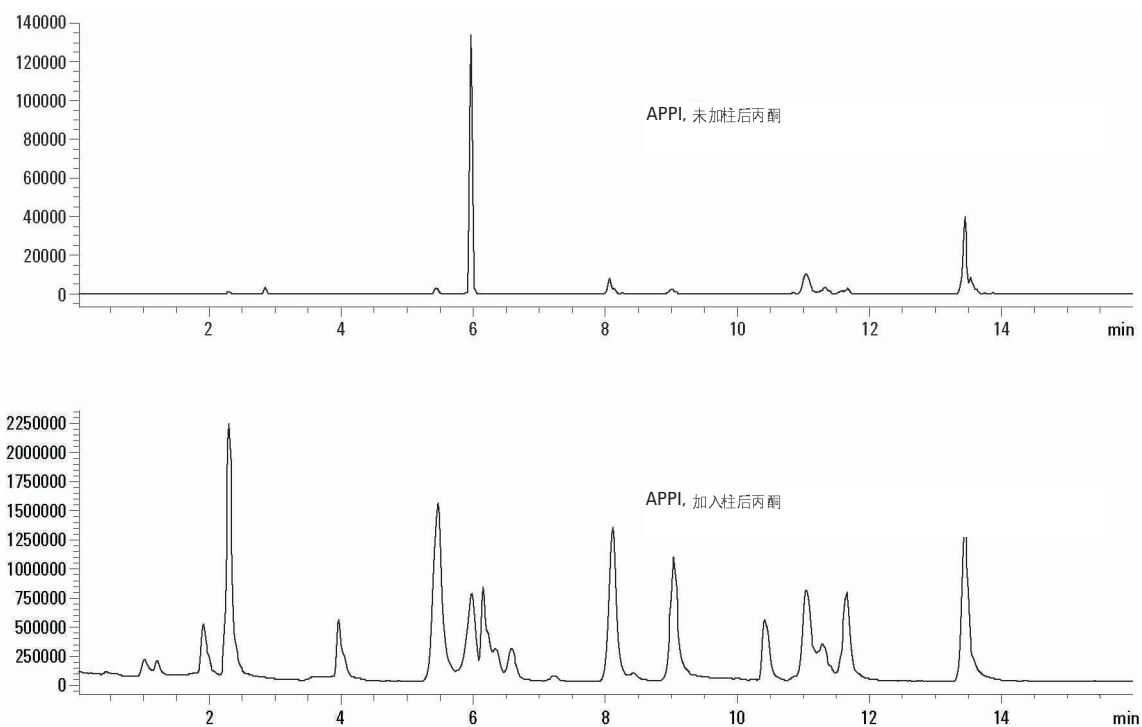


图3. 总离子流色谱图（TIC）显示在APPI中柱后引入丙酮可显著改善待测物的信号，两个TIC中都使用甲醇作为流动相B。

在APPI中，如果溶剂比待测物对质子的亲和力更强，LC流动相就会干扰离子化。图4显示，乙腈对于基线稳定是一个问题，所以在APPI中最好也尝试选择使用甲醇。

图5显示3种离子源15和15.5 min之间典型的背景质谱图。因为ESI是一种更通用的极性化合物离子源，而且在ESI中使用了离子改性剂，故基线有更多的峰，噪声通常为APCI和APPI的5到15倍。

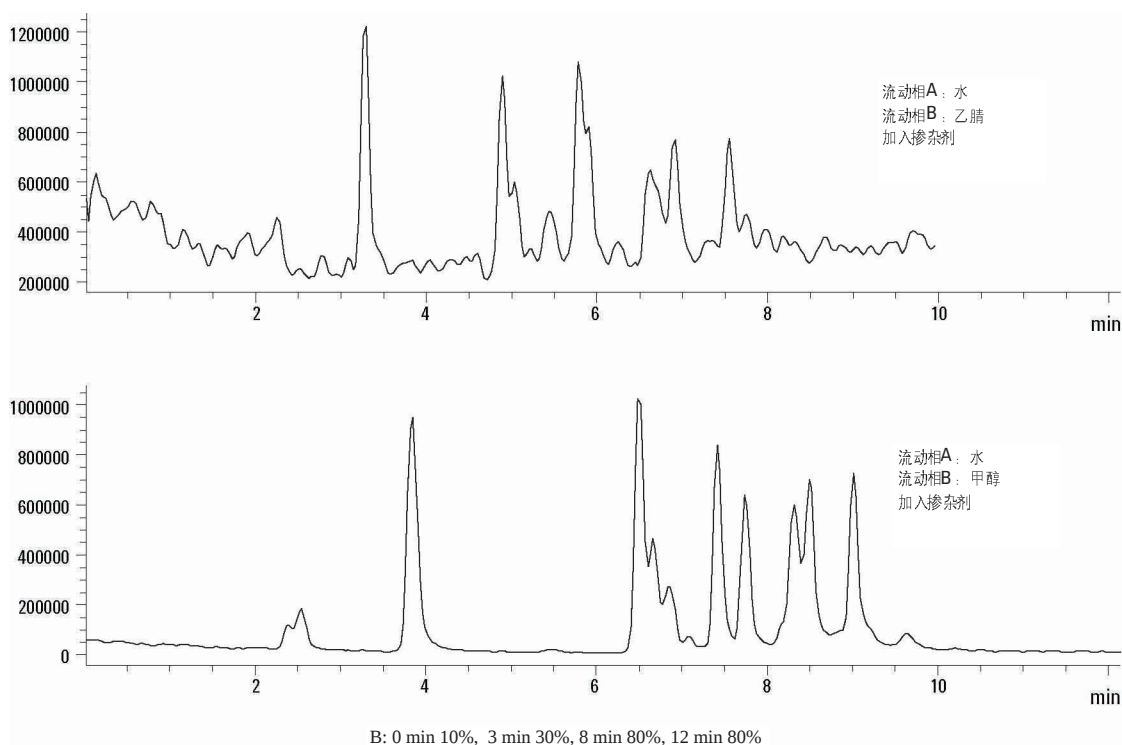


图4. TICs 显示在APPI中，甲醇是比乙腈更好的流动相，丙酮作为掺杂剂。

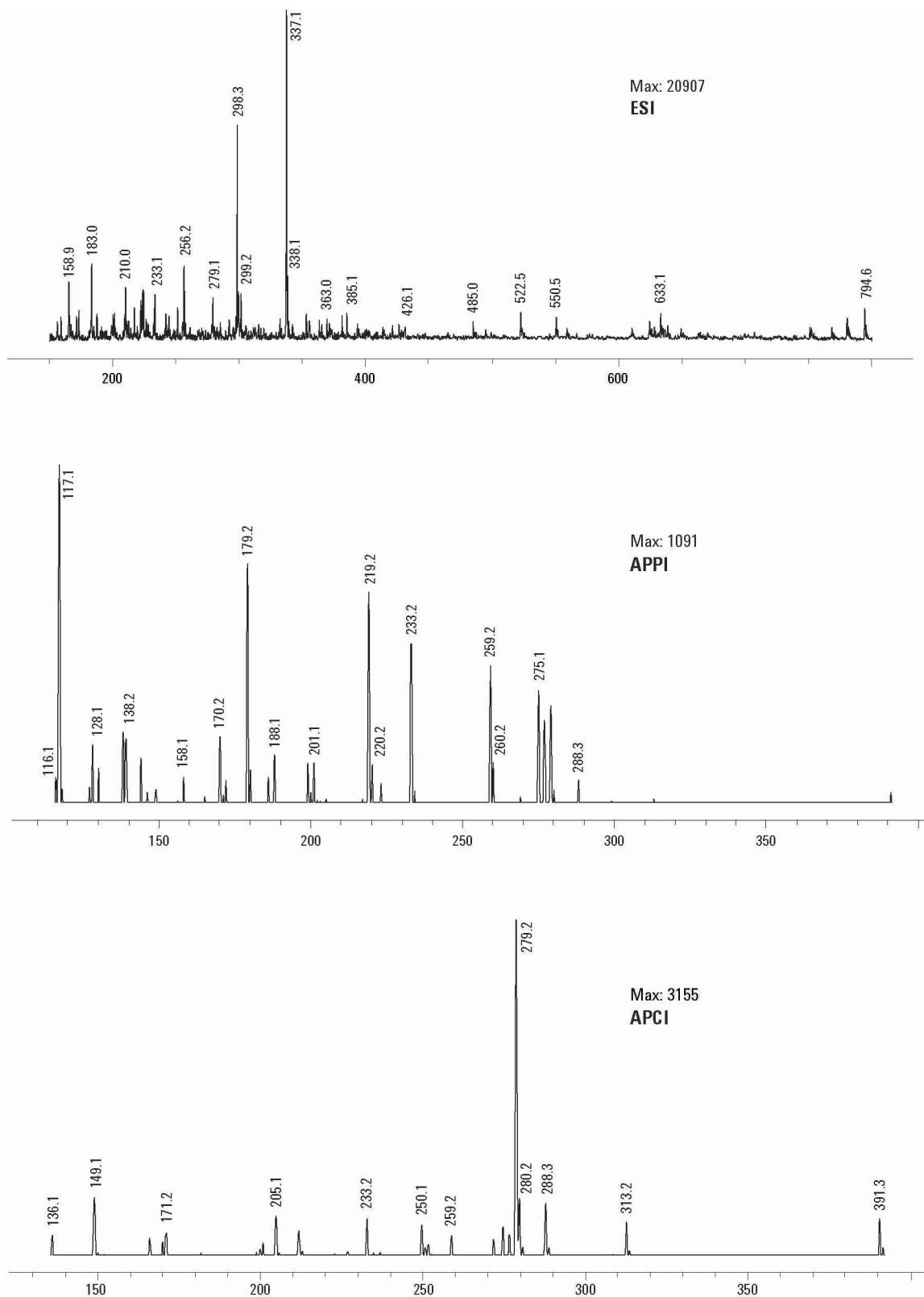


图5. 3种离子源的基线噪声比较。ESI的基线表现了更高的噪声和更多的峰。

20 ng敌草隆经色谱柱分离后在3种离子源（ESI、APCI和APPI）上的质谱图分别如图6、图7和图8所示。在质量为233的峰为[M+H]⁺峰，质量233、235和237的峰与两个氯原子的同位素峰强度相吻合，这就提供了化合物确认的附加信息。虽然ESI比其他两种离子源的响应更好，但ESI的信噪比（S/N）较低。

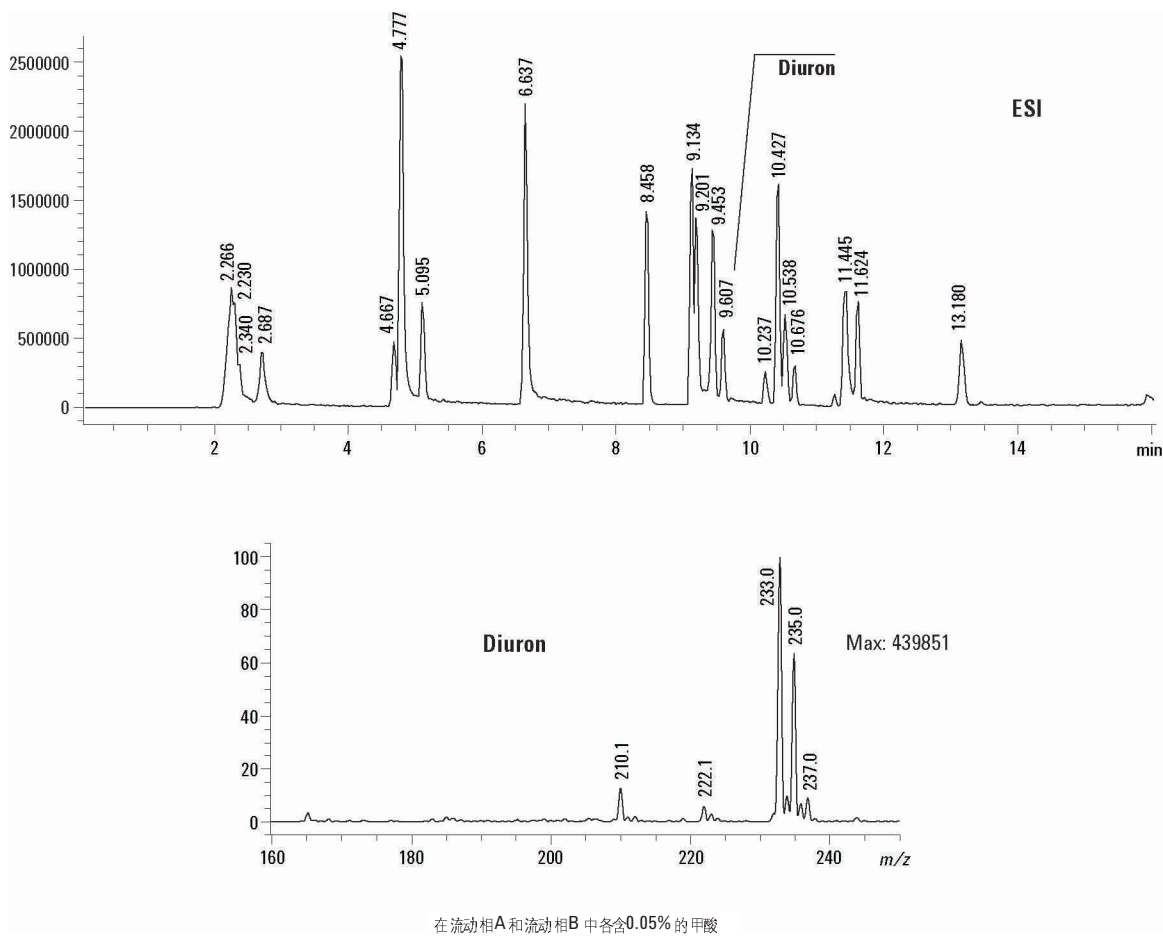


图6. ESI得到的所有目标化合物的TIC。底部图为20 ng敌草隆(Diuron)经色谱柱分离后得到的ESI质谱图。

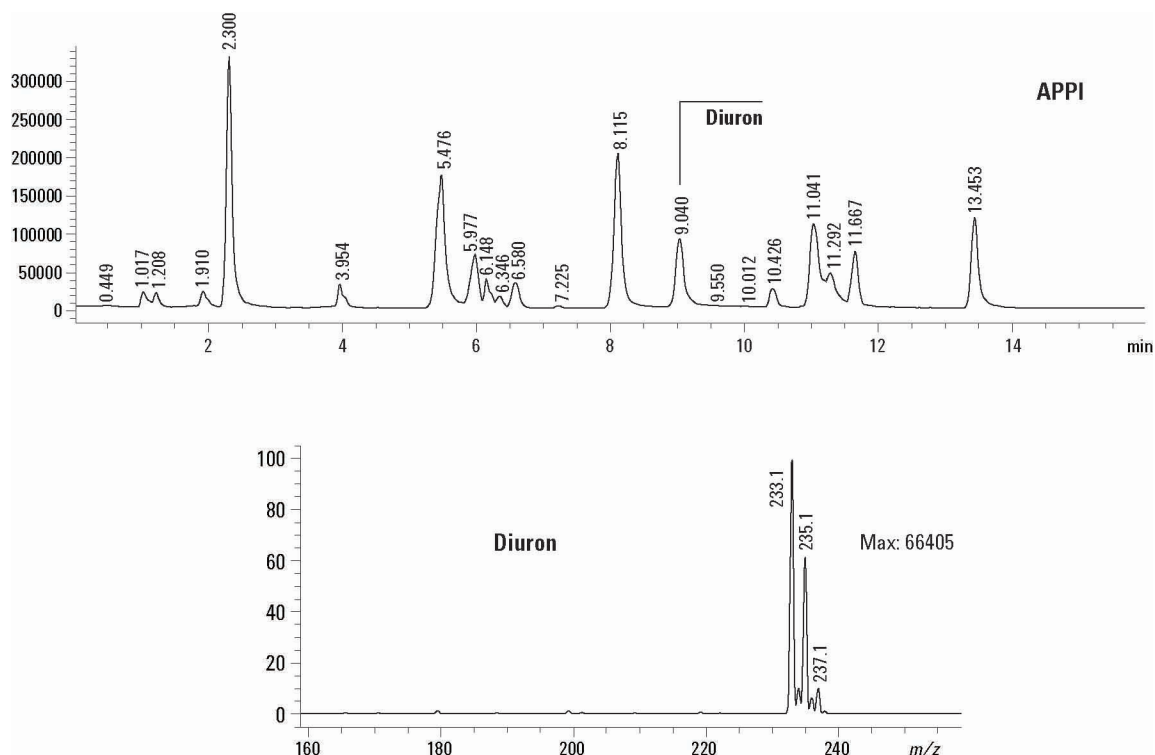


图7. APPI得到的所有目标化合物的TIC。底部图为20 ng敌草隆(Diuron)经色谱柱分离后得到的APPI质谱图。

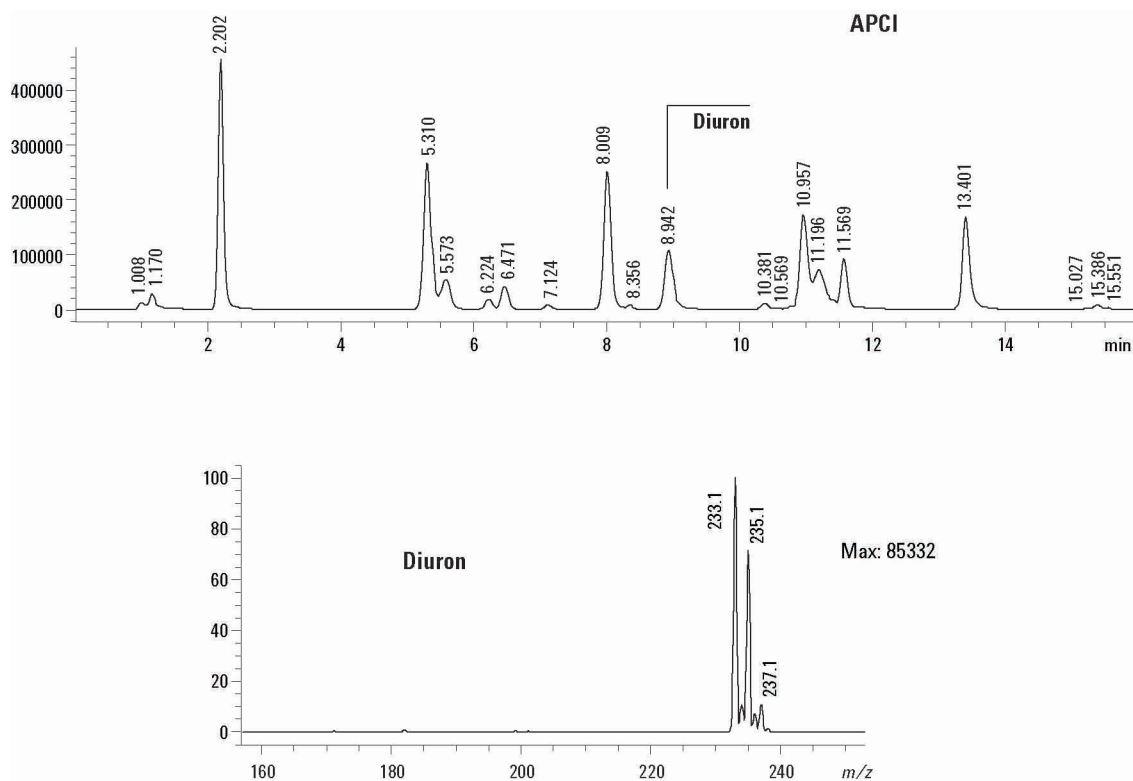


图8. APCI得到的所有目标化合物的TIC。底部图为20 ng敌草隆(Diuron)经色谱柱分离后得到的APCI质谱图。

图9显示用3种离子源得到的环草隆(Siduron) (在 m/z 233处的质子化离子) 的质谱图。在ESI质谱图中, 环草隆的质子化二聚体 (m/z 465) 和二聚体钠化物 (m/z 487) 的峰非常明显。然而, 在 APPI和APCI质谱图中只观察到极少量的质子化二聚体 (没有二聚体钠化物)。这主要是因为去溶剂和离子化的步骤不同。在ESI中, 离子化发生在去溶剂之前, 而在APPI和APCI中, 离子化发生在去溶剂之后。

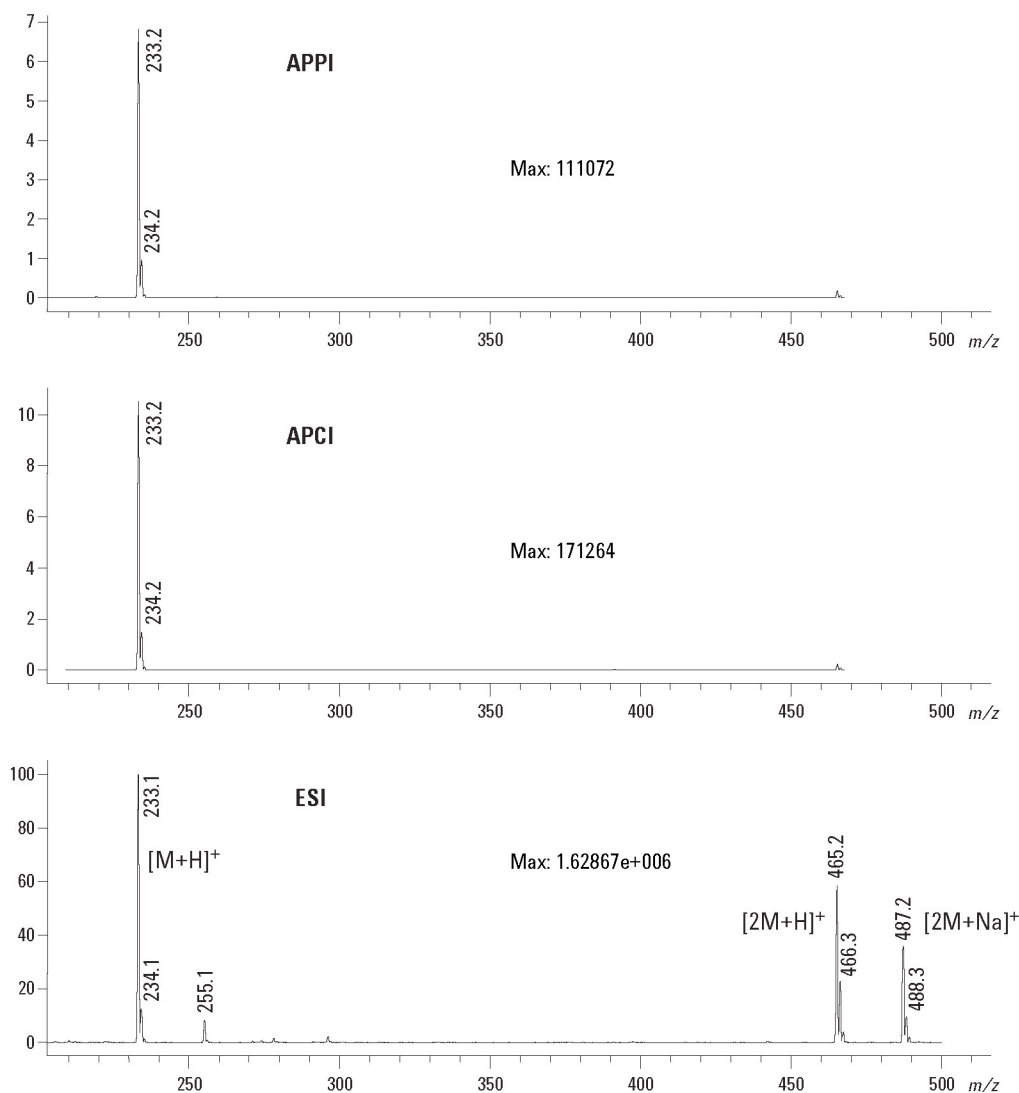


图9. 用APPI、APCI和ESI得到的环草隆的质谱图。在ESI中观察到明显的二聚体峰。

图10比较了用3种离子源分析某些目标化合物的S/N。由图可见，用ESI源时氨基甲酸酯的S/N一般优于用APCI或APPI源的S/N。但是，苯基脲的情况正好相反，比如，从APCI或APPI得到的S/N要优于从ESI得到的S/N。本研究中还有一点也值得注意，APPI的S/N值始终比APCI的S/N值高。

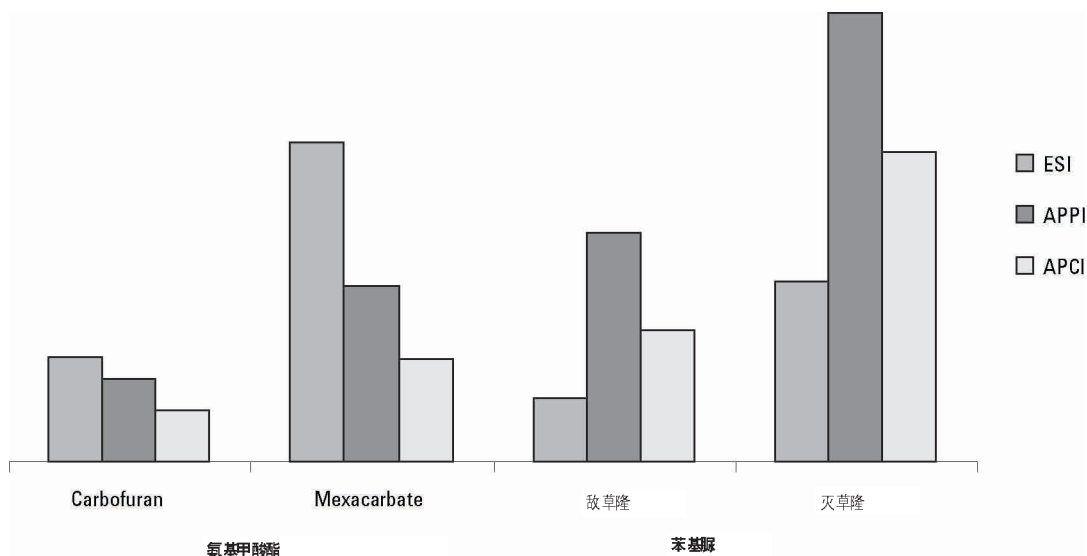


图10. 4个待测物从3种离子化模式得到的信噪比 (S/N)。

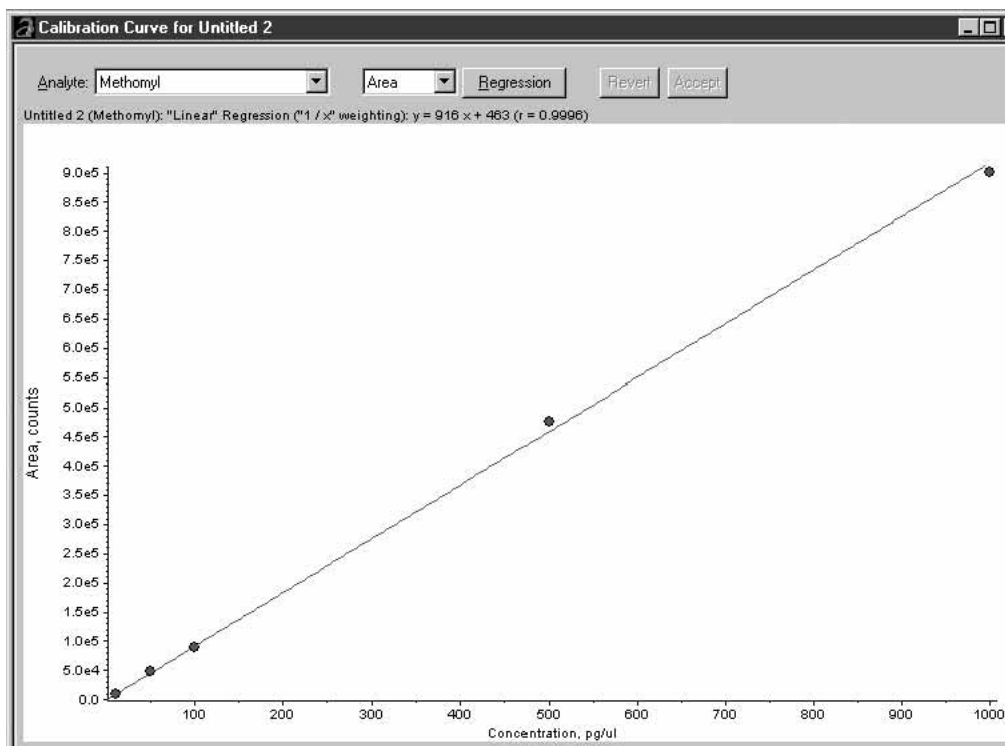


图11. 用ESI源在SIM模式 (质量163) 得到的灭多威(Methomyl)的校准曲线，显示柱上浓度范围为20-2000pg时线性关系良好 (进样量为2 μ L)¹。

¹ 校准曲线采用PE Sciex Analyst™ 软件生成

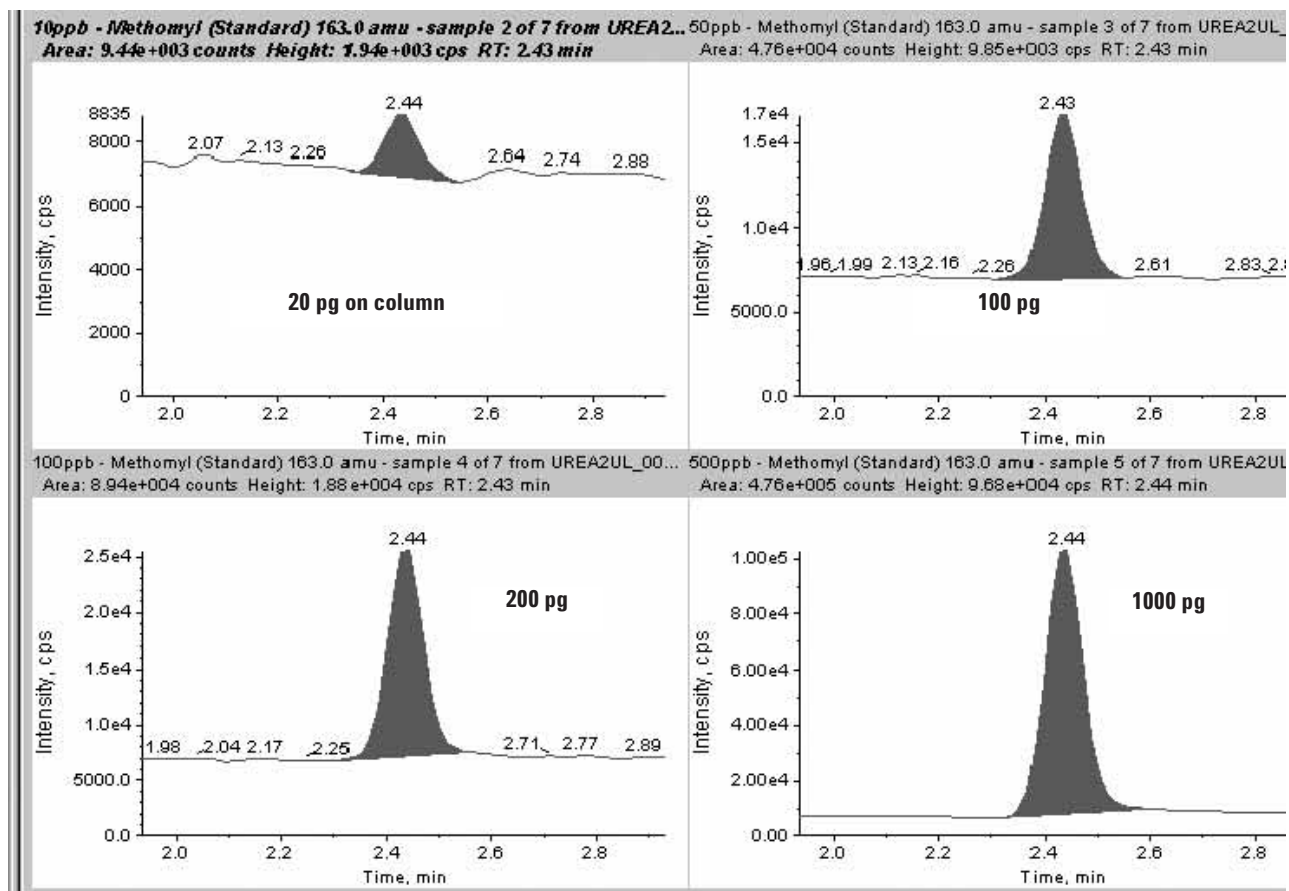


图12. Analyst™软件显示：用于生成图11中校准曲线的4个灭多威(Methomyl)峰（质量163）。

ESI模式中使用了3种改性剂（甲酸、乙酸铵和乙酸）以比较它们的有效性。图13的结果显示：一般而言，3种改性剂得到的峰强度时可比的。然而，mexacarbate（以及灭害威）峰的出峰顺序是不同的。因此，对于不同改性剂不应当使用单一选择-离子-监测方法 (SIM)。

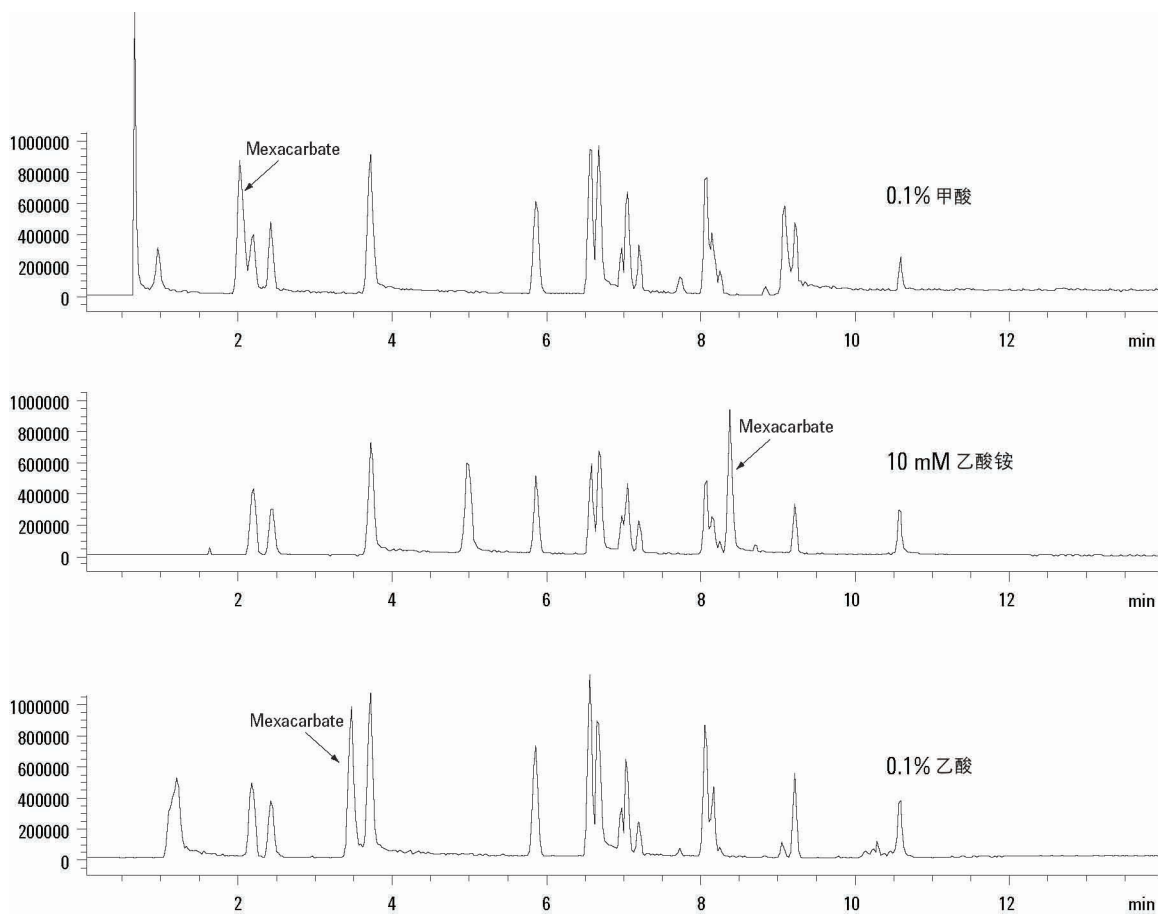


图13. ESI中3种不同的改性剂得到了可比的峰强度，但改变了峰的出峰顺序。

结论

用ESI、APCI和APPI三种离子源成功地分析了氨基甲酸酯和苯基脲。与ESI相比，APPI和APCI背景信号较低和背景峰较少。结果显示，用ESI分析氨基甲酸酯时，S/N值一般比用APCI或APPI更好，但是，苯基脲的情况正好相反，比如，APCI或APPI得到的S/N要优于ESI的S/N值。APPI源需要加入少量的柱后丙酮作为离子源掺杂剂，该掺杂剂是可光离子化的，并用于转移电荷到待测物。

使用SIM，这些化合物的典型ESI定量限是在柱上20pg。在全扫描的ESI谱图上，一些氨基甲酸酯和苯基脲（比如残杀威、克百威和环草隆）具有质子化二聚体和二聚体钠化物。

参考文献

1. "Basics of LC/MS, " Agilent Technologies Pimer, Publication 5988-2045EN, 2001年2月15日"
2. "PhotoMate Atmospheric Pressure Photoionization Source from Syagen Technology," Agilent Technologies Brochure, Publication 5988-3130EN, 2001年5月25日。

安捷伦科技公司生命科学与化学分析部用户服务中心免费热线：
800-820-3278

如需了解我们产品和服务的详细信息请访问我们的网站

<http://www.agilent.com/chem>

安捷伦将在此材料包含的错误或与本材料的供应、性能或使用相关的损失不承担责任。

本出版物的信息、说明和规格如果变更，恕不另行通知。

安捷伦公司版权所有 © 2002

2002年5月24日中国出版

出版号5988-6635CHCN

