



使用分析物保护剂并优化溶剂选择最大限度提高有机磷农药在 GC/MS 分析过程中的稳定性

应用简报

作者

Eduardo Morales
Weck Laboratories 公司
加利福尼亚州工业市
美国

Anthony Macherone
安捷伦科技公司
特拉华州威尔明顿市
美国

摘要

本文评价了多种溶剂和分析物保护剂在 GC/MS 分析过程中对稳定性和最大限度提高许多有机磷农药残留的回收率的作用。己烷能使多种农药获得最佳的分析物稳定性，而 d-山梨醇作为分析物保护剂有助于最大限度提高有机磷农药的回收率。

引言

进行气质联用系统 (GC/MS) 分析时，确保进样过程或所用溶液不会减损分析物的完整性，这需要不懈的努力。但是，由于基质效应和特定分析物在某些溶剂中的不稳定性，报告的许多分析物结果并不准确。

农药的定量会受到所谓“基质诱导色谱响应增强效应”的不利影响 [1]。当相关化合物与复杂基质一起进样时，这种效应就尤其显著——色谱峰的强度和峰形均得到改善。基质组分可能会覆盖气相色谱流路中的活性位点，导致这些位点无法与分析物发生相互作用，从而减少了分析物的损失，改善了峰形。

补偿基质效应的一种方法是使用分析物保护剂，使其结合到气相色谱流路的潜在活性位点上，从而避免这些位点干扰分析结果。以这种方式可以发挥“基质诱导色谱图改善（色谱峰更高、更尖）”的优势，又可避免基质干扰的风险。



Agilent Technologies

另外，某些农药在一些常用的萃取溶剂中不够稳定。例如，保存于乙酸乙酯溶液中的某些有机磷农药将随时间延长和温度升高而发生降解 [2, 3]。

本应用简报评价了多种有机磷农药在不同溶剂中的稳定性，从而选出最佳的溶剂。还评价了 GC/MS 分析中多种分析物保护剂对有机磷农药回收率的积极作用。己烷能使多种有机磷农药获得最佳的分析物稳定性，而 d-山梨醇作为分析物保护剂有助于回收率获得最一致的改善。

实验部分

标样和试剂

有机磷农药标样购自 CPI International 公司。

溶剂	来源
己烷	赛默飞世尔科技公司，农药级
二氯甲烷	Burdick & Jackson，高纯级
甲基叔丁基醚	赛默飞世尔科技公司，HPLC 级
壬烷	西格玛奥德里奇公司，纯度 99%
乙酸乙酯	Burdick & Jackson，农药级
分析物保护剂	来源
3-甲氧基-1,2-丙醇	CAS - 1874-62-0，西格玛奥德里奇公司，纯度 98%
L-古洛糖酸- γ -内酯	CAS - 1128-23-0，西格玛奥德里奇公司，纯度 95%
橄榄油	Carbonell，批号 82519B-45272
D-山梨醇	CAS - 50-70-4，西格玛奥德里奇公司，纯度 99%

此外，使用客户提供的地下水和废水的混合样来测试基质效应。

仪器

本实验采用配有多模式进样口 (MMI) 的 Agilent 7890A 系列 GC、Agilent 7693A 自动进样器，以及 Agilent 7000B 三重四极杆 GC/MS (EI 模式下)。使用两根通过安捷伦 Ulitimate 吹扫接头 (部件号 G1472A) 相连的 15 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m 色谱柱和电子气路控制 (EPC) 模块进行反吹。表 1 列出了仪器条件。

表 1. Agilent 7890A/7000B 气相色谱仪和三重四极杆质谱仪条件

气相色谱仪运行条件

分析柱	色谱柱 1: Agilent J&W DB-5 15 m \times 0.25 mm, 0.14 μ m DB-XLB (部件号 19091S-431UI) 色谱柱 2: Agilent J&W DB-5 15 m \times 0.25 mm, 0.14 μ m DB-XLB (部件号 19091S-431UI)
进样量	1 μ L
进样模式	MMI
进样口温度	在 65 $^{\circ}$ C 下保持 0.2 分钟，然后以 600 $^{\circ}$ C/min 升至 270 $^{\circ}$ C
载气节省	开启，3 分钟后降至 20 mL/min
吹扫流量	1 mL/min
放空流量	在 1 分钟时，20 mL/min
放空压力	13.842 psi
平均速度	23.498 cm/秒
冷却	打开
冷却使用温度	200 $^{\circ}$ C
故障检测	打开
超时检测	打开 10 分钟
柱箱温度	在 60 $^{\circ}$ C 下保持 1 分钟 以 40 $^{\circ}$ C/min 升至 170 $^{\circ}$ C，不保持 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 31 $^{\circ}$ C，保持 1 分钟
载气	氦气，恒流模式 色谱柱 1: 1.088 mL/min; 色谱柱 2: 1.188 mL/min
传输线温度	300 $^{\circ}$ C
运行时间	22.3 分钟

气相色谱反吹条件

运行时间	4 分钟
柱箱温度	310 $^{\circ}$ C
柱流速	色谱柱 1: -36341 mL/min; 色谱柱 2: 4 mL/min

质谱条件

调谐	自动调谐 FC-43
采集参数	多反应监测 (MRM)
碰撞气体	恒流，1.5 mL/min
淬灭气体	恒流，2.25 mL/min
溶剂延迟	4 mL/min
质谱仪温度	离子源 300 $^{\circ}$ C; 四极杆 150 $^{\circ}$ C

样品前处理

用于比较的基质由安捷伦客户提供，样品由取自加利福尼亚橙县的地下水和废水的混合物组成。样品采用 Horizon 4790 自动萃取器根据 EPA 方法 3535 萃取得到。样品萃取到 C-18 盘 (UCT-ECUNI525) 上并用两份二氯甲烷和乙酸乙酯将其洗脱。然后在适当流速的氮气流下将其浓缩至 1 mL。

在回收率研究中，将有机磷农药标样溶解于适当溶剂中得到 10 ppb 的溶液。在分析物保护剂研究中，将有机磷农药标样溶解于 1 mL 己烷中得到 10 ppb 的溶液，并加入 1000 ppm 的适当保护剂。

分析参数

表 2 列出了分析参数。

表 2. Agilent 7000B 三重四极杆 GC/MS 分析参数

化合物名称	母离子	子离子	CE (V)	化合物名称	母离子	子离子	CE (V)
硫丙磷	322.1	155.9	5	谷硫磷	160.1	132.1	5
硫丙磷	322.1	97	25	谷硫磷	160.1	77.1	20
毒死蜱	313.8	258	14	马拉松	173.1	117.1	5
毒死蜱	196.9	168.9	15	马拉松	173.1	99	15
蝇毒磷	362	334	6	脱叶亚磷	201.9	112.9	10
蝇毒磷	362	109	15	脱叶亚磷	168.9	57.1	5
内吸磷-O	171	114.9	5	速灭磷	192	127	10
内吸磷-O	171	96.9	25	速灭磷	127	109	10
内吸磷-S	169.9	114	5	二溴磷	144.9	108.9	10
内吸磷-S	88.1	59	15	二溴磷	108.9	79	5
二嗪农	304	179	15	乙基对硫磷	291	109	10
二嗪农	179.1	121.1	40	乙基对硫磷	291	81	10
敌敌畏	185	109	15	甲基对硫磷	263	246	2
敌敌畏	185	93	15	甲基对硫磷	263	109	10
乐果	229	87	10	甲拌磷	260	75.2	10
乐果	143	111	10	甲拌磷	231	175	10
乙拌磷	274	88.1	5	皮蝇磷	287	272	12
乙拌磷	88	60	5	皮蝇磷	285	270	12
灭克磷	158	114	5	四氯乙烯磷	333	109	18
灭克磷	158	97.1	15	四氯乙烯磷	331	109	25
丰索磷	293	141	10	丙硫磷	309	239	15
丰索磷	293	125	10	丙硫磷	267	239	5
倍硫磷	278	168	18	毒壤磷	297	223	34
倍硫磷	278	151	12	毒壤磷	296.8	269.2	16

结果与讨论

有机磷农药在溶剂中的稳定性

采用 GC/MS 分析有机磷农药所得回收率随溶剂的不同表现出显著差异，使用某些溶剂比使用萃取的空白基质作为溶剂能够获得更好的结果（图 1）。尽管分析有机磷农药时常采用二氯甲烷和乙酸乙酯作为溶剂，但用这些溶剂所得到的回收率往往低于使用

其他溶剂或萃取基质所得到的值。己烷能使所有测试的农药获得最高的回收率，高于使用萃取的空白基质作为溶剂所得到的值。一般而言，使用极性指数低的溶剂能够得到最高的回收率，但使用极性指数分别为 3.1 和 4.4 的二氯甲烷和乙酸乙酯所得到的回收率却最低。使用己烷、萃取基质和乙酸乙酯所得到的相对回收率说明，己烷和萃取基质比乙酸乙酯具有显著的优势（图 2）。

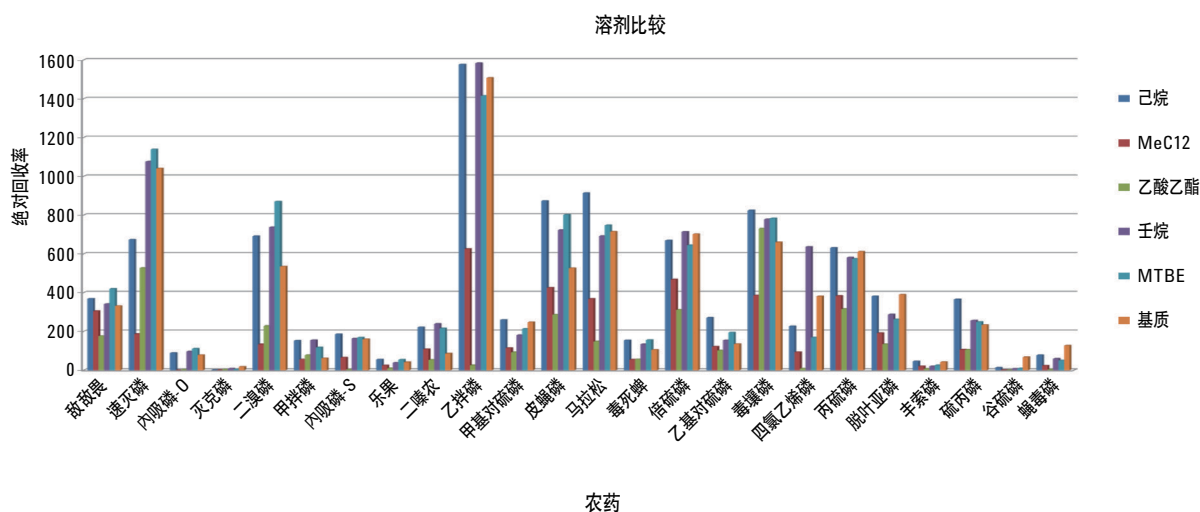


图 1. 24 种有机磷农药在不同溶剂中的绝对回收率

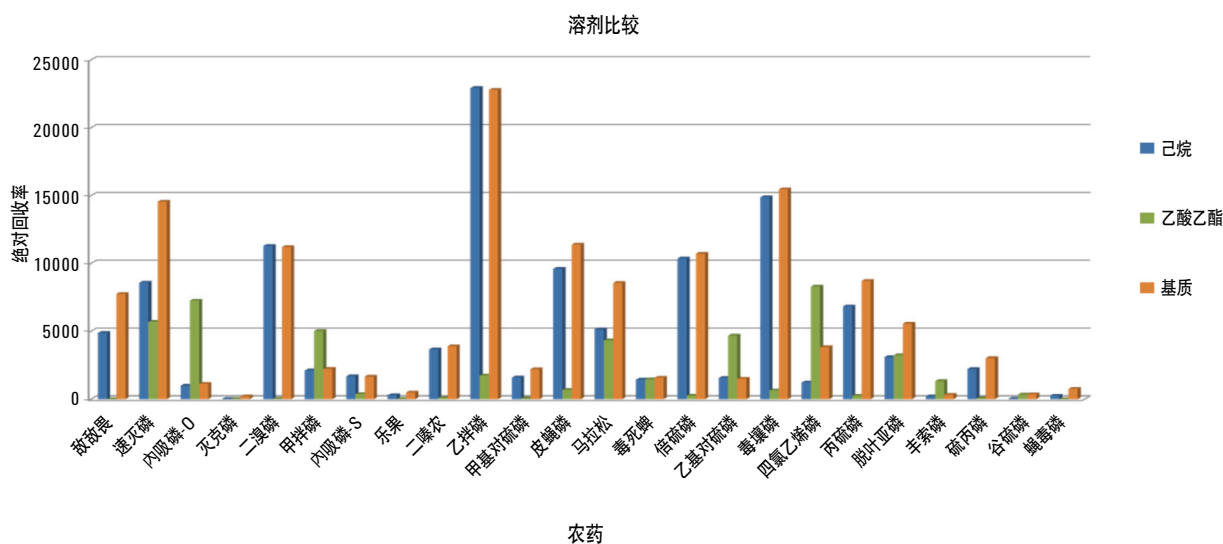


图 2. 使用己烷、乙酸乙酯和萃取基质所得回收率的比较

分析物保护剂的优势

气相色谱流路中可能存在活性位点，例如去活不彻底或未经去活的玻璃衬管内部的游离硅醇，涂层不完全或不均匀而暴露熔融石英的开管色谱柱，甚至包括一些硬件的界面。通常采用富含极性羟基的分析物保护剂能够抑制这些效应 [1]。尽管其机理尚不完全清楚，但有人推测活性位点与分析物保护剂之间形成的可逆氢键或朗格缪尔结合可能是其原因所在。尽管也可使用萃取的空白基质达到这一目的，但它费时而昂贵，还会引入更多的变量和潜在的干扰因素。

除橄榄油以外，在研究中加入各种保护剂都能够显著提高所测试的各种农药（敌敌畏除外）的回收率（图 3）。但是，d-山梨醇能使一半以上的测试农药获得最高的回收率。

还可以使用分析物保护剂提高有机磷农药的稳定性。当某些农药标样溶于己烷存放在 2 mL 的棕色瓶中达四周后，其回收率明显降低。但是，除橄榄油以外，在分析物保护剂存在条件下进行存放时，农药的长期稳定性得到了显著提高（图 4）。农药在 d-山梨醇存在条件下进行存放时，可最大限度提高回收率。

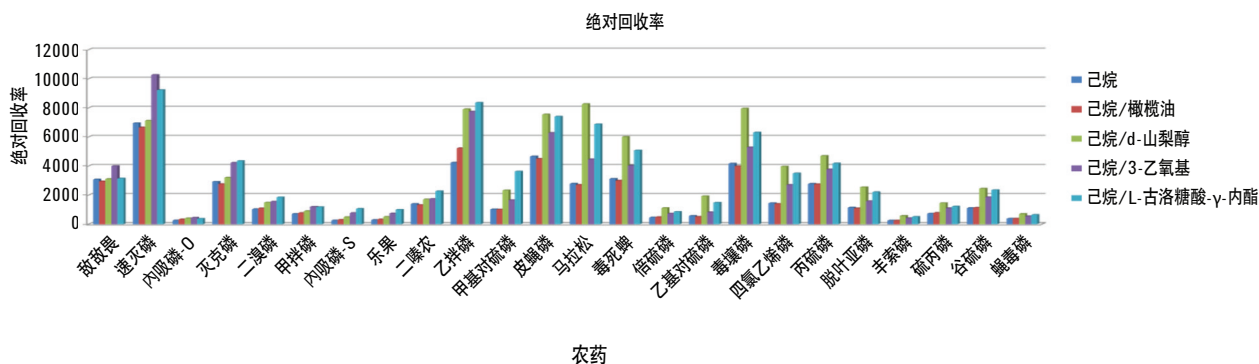


图 3. 以己烷作为溶剂并加入多种不同分析物保护剂所得到的回收率比较

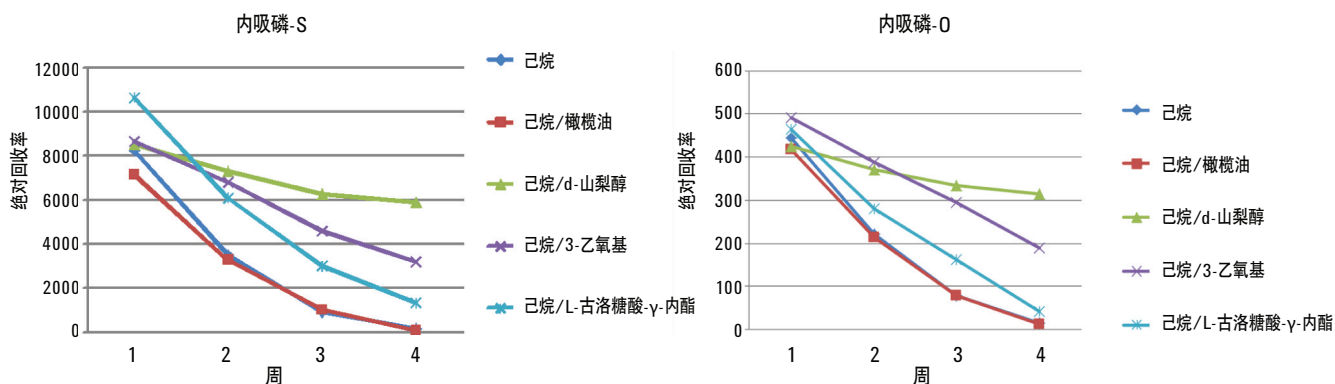


图 4. 分析物保护剂对存放 4 周以上的内吸磷-S (A) 和内吸磷-O (B) 的稳定性影响。除橄榄油以外，所有测试的保护剂均有助于提高这两种农药的稳定性，且 d-山梨醇对其稳定性的提高最为显著

结论

溶剂的选择会影响 GC/MS 分析有机磷农药的结果，己烷在测试的多种溶剂中能够获得最佳的回收率。通常所用的溶剂如二氯甲烷和乙酸乙酯对大多数化合物具有不利影响。

以 3-乙氧基-1,2-丙醇 (33%) 和 d-山梨醇 (54%) 作为分析物保护剂时，分别能够提高早洗脱化合物和晚洗脱化合物的回收率。某些分析物保护剂，尤其是 d-山梨醇，还可以提高某些有机磷农药在己烷中存放四周后的稳定性。这些溶剂和保护剂效应应当在使用校准曲线定量分析复杂基质中的有机磷农药时予以考虑。

参考文献

1. M. Anastassiades, K. Mastovská, S. J. Lehotay
“Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides.” *J Chromatogr A*, **10**, 163-84 (2003).
2. V. Kocourek, J. Hajslova, K. Holadova, J. Poustka
“Stability of pesticides in plant extracts used as calibrants in the gas chromatographic analysis of residues.” *J.Chromatogr. A* **800**, 297-304 (1998).
3. S.L. Reynolds, et al., Intercomparison Study of Two Multi-Residue Methods for the Enforcement of EU MRLs for Pesticides in Fruit, Vegetables and Grain (SMT4-CT95-2030), Phase I, Progress Report EUR 17870 EN, European Commission, Brussels, 1997.

如需更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013
中国印刷
2013 年 1 月 25 日
5991-1808CHCN