

大气压固体分析探头离子化技术在饮用水中乐果测定的应用研究

刘斌, 赵慧琴, 杨辉, 王浩然

秦皇岛市疾病预防控制中心, 河北 秦皇岛 066000

摘要: **目的** 建立生活饮用水中乐果的大气压固体分析探头离子源-串联质谱测定方法。 **方法** 水样用微量移液器直接上样, 通过大气压固体分析探头离子源离子化, 在大气压化学电离正离子模式下以多反应监测方式检测。 **结果** 乐果线性范围为 1.5~100.0 $\mu\text{g/L}$, 相关系数为 0.999 7, 检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 73.4%~85.7%, 相对标准偏差为 9.4%~15.3%。 **结论** 大气压固体分析探头离子化技术与串联质谱联用, 无需样品前处理和色谱分离即可对样品进行测定, 分析速度快、灵敏度高、准确性好, 适用于生活饮用水中乐果的测定。

关键词: 乐果; 生活饮用水; 检测; 大气压固体分析探头离子源

中图分类号: R123.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-3110(2019)08-0944-03 **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-3110.2019.08.013

Application of atmospheric-pressure solids analysis probe-triple quadrupole mass spectrometry technique to determination of dimethoate in drinking water

LIU Bin, ZHAO Hui-qin, YANG Hui, WANG Hao-ran

Qinhuangdao Municipal Center for Disease Control and Prevention, Qinhuangdao, Hebei 066000, China

Abstract: **Objective** To establish a method for the determination of dimethoate in drinking water by atmospheric pressure solids analysis probe-triple quadrupole mass spectrometry (ASAP-MS/MS). **Methods** Water samples were added to the probe by pipette, detected by mass spectrometer in positive mode using multiple reaction monitoring. **Results** The linear range of dimethoate was 1.5–100.0 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficient was 0.9997, and the limit of detection was 0.5 $\mu\text{g/L}$. The average recovery of standard addition was 73.4%–85.7%, and the relative standard deviation was 9.4%–15.3%. **Conclusions** The proposed ASAP-MS/MS technique can be a powerful tool for sample detection without any sample pretreatment and chromatographic separation. This technique has the advantages of rapidity, high sensitivity and accuracy, and it is suitable for the determination of dimethoate in drinking water.

Key words: dimethoate; drinking water; determination; atmospheric pressure solids analysis probe

乐果(dimethoate), 化学名为 O,O-二甲基-S-甲基氨基甲酰甲基二硫代磷酸酯, 是一种具有中等毒性的有机磷农药, 广泛用于防治多种农作物上的刺吸式口器害虫; 由于农业灌溉、雨水冲刷、径流等因素, 水体可能受到乐果农药的污染, 我国《生活饮用水卫生标准》^[1] 中乐果的限量为 0.08 mg/L。

目前乐果的检测方法有气相色谱法^[2-3]、液相色谱法^[4]、气相色谱质谱法^[5]、液相色谱质谱联用法^[6-8]等。大气压固体分析探头离子源(atmospheric pressure solids analysis probe, ASAP)是一种样品直接离子化技术, 通过离子源加热氮气气化和电晕针放电两步实现化合物的电离, 离子化产物进入质谱检测器进行

测定。ASAP 离子化技术目前的应用有小分子药物^[9]、农药^[10]、塑化剂^[11]、环境敏感物质^[12]等化合物的快速检测。该方法测定水样时, 水样无需进行提取、净化、浓缩等前处理, 无需进行色谱分离, 即可直接上样进行测定。

本研究中, 水样采用微量移液器直接上样到离子源探头末端, 通过大气压固体探头离子源-串联质谱仪检测, 2 min 内就可完成对生活饮用水中的乐果的测定; 该方法具有简单、快速、灵敏度高、准确性好的特点, 适用于生活饮用水中乐果的快速测定。

1 材料和方法

1.1 仪器和试剂 XeVO TQ 三重四级杆串联质谱仪, 配有大气压固体分析探头离子源(ASAP 源)及 Masslynx 4.1 工作站(美国 waters 公司); 封端毛细玻璃管(美国 waters 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国密

基金项目: 秦皇岛市重点研发计划科技支撑项目(项目编号: 201703A191); 秦皇岛市科技支撑项目(201601B043)

作者简介: 刘斌(1982-), 男, 山西交城人, 硕士, 主管医师, 主要从事食品与水质理化检验工作。

理博公司);微量移液器(美国 Thermo Fisher 公司);甲醇为色谱纯(美国 Fisher 公司);乐果标准溶液(100 μg/ml, 中国农业部环境保护科研监测所)。

1.2 标准溶液的配制 标准溶液现用现配,以甲醇为溶剂将标准溶液原液稀释成 10.0 mg/L 标准中间液,然后再用超纯水稀释为 1.0 mg/L 标准使用液,最后用空白出厂水样逐级稀释为标准工作溶液。

1.3 质谱条件 离子源温度:150 ℃;电离方式:ASAP+;电晕针电流:1 μA;去溶剂气温度:500 ℃;去溶剂气流量:1 000 L/H;锥孔气流量:50 L/H;扫描方式:多反应监测模式(MRM),其他质谱参数见表 1。

1.4 测定 用微量移液器吸取 2 μl 水样于 ASAP 离子源探头毛细管末端,匀速将探头送入 ASAP 离子源主体,进行测定,采用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化 将乐果标液用 50% 甲醇/水配制成 1.0 mg/L 的调谐液,以流动注射的方式,进行质谱方法的自动优化,发现乐果在 APCI 正离子模式下,母离子以[M+H]⁺的离子化形式存在,信号稳定,定量离子主要为母离子丢失[-CH₃NH₂]碎片所致,乐果具体质谱参数见表 1。

表 1 乐果质谱采集参数

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	驻留时间 (s)	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
乐果	230.1	199.0 *	0.245	12	10
		125.0	0.245	12	20

注: * 为定量离子。

2.2 离子源条件优化 在空白水样中加入一定量乐果标液,模拟一浓度为 50.0 μg/L 的阳性水样,分别考察了离子源探头毛细管位置、离子源去溶剂气温度、离子源电晕针放电电流因素对水样中乐果测定的影响。

2.2.1 离子源探头毛细管位置的选择 比较了玻璃毛细管伸出金属探头末端长度在 2.0、2.5、3.0 cm 时乐果测定的面积响应和精密度,发现探头在不同位置时乐果强度响应差异较大,在 3.0 cm 处离子强度最强,但该位置乐果测定的相对标准偏差较大,因而综合考虑精密度和灵敏度,通常把 ASAP 源探头毛细管位置固定在伸出探头末端 2.5 cm 处,见表 2。

2.2.2 离子源去溶剂气温度的选择 比较了乐果在不同去溶剂气温度下的峰形及峰强度,发现去溶剂气温度对乐果峰形影响明显,在较高去溶剂气温度下,目标物峰形较好,但也不宜选择过高去溶剂气温度,避免

化合物分解;在去溶剂气温度为 500 ℃对乐果进行测定,峰形及峰强度均良好,见图 1。

表 2 毛细管位置对乐果的面积及其精密度影响(n=6)

毛细管伸出探头末端长度(cm)	平均面积	RSD(%)
3.0	325 549	25.9
2.5	35 936	15.2
2.0	6 976	20.1

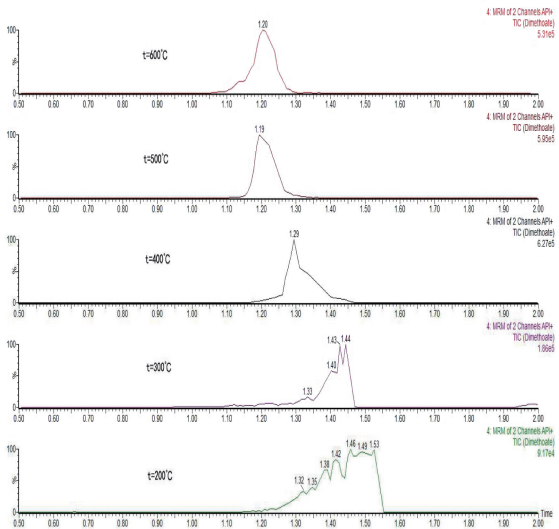


图 1 去溶剂气温度对乐果峰形及响应影响

2.2.3 离子源电晕针电流的选择 比较了乐果在不同电晕针放电电流时的峰形及峰强度,发现电晕针电流对峰强度及峰形也有一定影响,在峰强度及峰形良好的情况下一般选用较低的电晕针放电电流,从而避免化合物源内裂解及基质过度电离,因此在电晕针电流为 1 μA 时对乐果进行测定,见图 2。

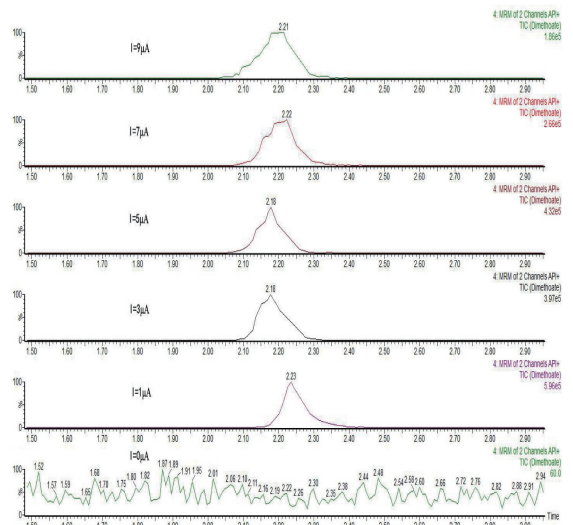


图 2 电晕针放电电流对乐果峰形及响应影响

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线及检出限 按照 1.2 方法配制乐果标准系列,浓度为 0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$,上机测定,以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。乐果线性范围为 1.5 ~ 100.0 $\mu\text{g/L}$,回归方程为 $y = 192.1x - 197.1$,相关系数 r 为 0.9997,检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$,定量限为 1.5 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3.2 精密度与回收率 选取一空白自来水样,进行加标回收和精密度试验,每水平测定 6 次。乐果加标回收率在 73.4% ~ 85.7% 之间,相对标准偏差为 9.4% ~ 15.3% 之间。见表 3。

表 3 乐果加标回收率及相对标准偏差 ($n = 6$)

物质名称	加标水平 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
乐果	5.0	73.4	15.3
	10.0	80.2	13.7
	20.0	85.7	9.4

2.3.3 基质效应 以纯水和空白出厂水样为溶剂,分别配制乐果标准系列,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,比较不同溶剂下曲线斜率,进行实际水样基质效应评价。由图 3 可见,实际水样对乐果的测定存在一定的基质增强效应,采用空白水样配制基质匹配曲线,对实际水样测定可获得较好效果。采用该方法测定水样时,样品由于未经过前处理净化及色谱分离,因此测定水样时需做基质效应评价,避免测定水样与空白基质水样由于基质效应不同所造成的结果差异;当水样间的基质效应差异较大时,需使用经典方法进行测定。

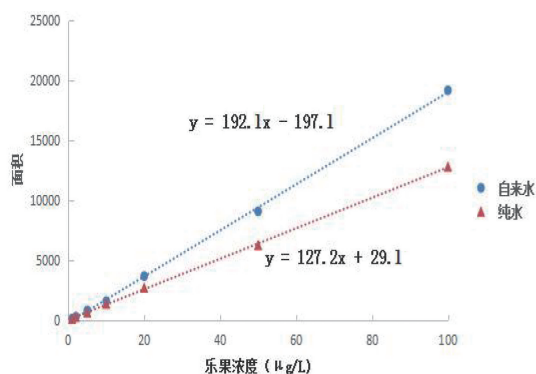


图 3 乐果在纯水和自来水中响应

2.3.4 实际水样测定 采用本方法对秦皇岛市的 21 份水样进行检测,均未检出乐果。

3 结论

本研究建立了生活饮用水中乐果的大气压固体探头离子源串联质谱检测方法。该方法水样无需前处理,直接上样,采用大气压固体探头离子源串联质谱仪进行检测,具有前处理简单,分析速度快,灵敏度高的特点,能够满足生活饮用水卫生标准限值要求,适用于生活饮用水中乐果的快速测定。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB5749-2006,生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2007:1-11.
- [2] 黄芬,夏文斌,李雄伟,等. 蔬菜中多种有机磷农药残留的固相萃取-气相色谱测定方法的研究[J]. 实用预防医学,2017,24(5): 627-629.
- [3] 舒凤,王宏磊,王姣姣. LC MS/MS 和 GC 测定水中乐果的方法比较[J]. 广东化工,2016,43(14):231-232.
- [4] 林抗美,马丽娜,朱育菁,等. 乐果液相色谱与气相色谱检测方法的比较[J]. 中国农学通报,2008,24(10):453-456.
- [5] 徐燕,王志强,乔永青,等. 自动固相萃取-气相色谱串联质谱法测定果蔬中的多组分农药残留[J]. 实用预防医学,2017,24(1):117-119.
- [6] 付慧,张海婧,胡小键,等. 水中呋喃丹及 5 种有机磷农药的超高效液相色谱串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2015,32(3):243-246.
- [7] 许欣欣,毛丽莎,陈慧玲,等. 高效液相色谱-串联质谱联用法测定果汁中的展青霉素、乐果和多菌灵[J]. 实用预防医学,2015,22(6):749-751.
- [8] 王谢,张洁,马青青,等. UPLC-MS/MS 检测生活饮用水中部分非常规项目[J]. 环境卫生学杂志,2015,5(3):275-278.
- [9] Petucci C, Diffendal J. Atmospheric solids analysis probe: a rapid ionization technique for small molecule drugs[J]. J Mass Spectrom, 2008, 43(11):1565-1568.
- [10] 黄宝勇,欧阳喜辉,孙江,等. 大气压固体分析探头离子源-串联质谱法快速检测蔬菜中多种农药残留[J]. 高等学校化学学报,2013,34(7):1591-1597.
- [11] 李尧,党献民,任正东,等. ASAP 离子源及其在粮油产品快速检测中的应用[J]. 粮油食品科技,2015,23(3):79-84.
- [12] Mosely JA, Stokes P, Parker D, et al. Analysis of air-, moisture- and solvent-sensitive chemical compounds by mass spectrometry using an inert atmospheric pressure solids analysis probe[J]. Eur J Mass Spectrom (Chichester), 2018,24(1):74-80.

收稿日期:2019-01-22