

采用 GC/MS/MS 测定沉淀物样本中菊酯类农药¹

摘要

本文主要介绍了一种检测沉淀物样本中菊酯类农药的简单方法，为了得到高精密度和低检出限，本文采用了电子轰击电离源（EI）结合串联质谱（MS/MS）的仪器方法，并配有程序升温进样口（PTV）。

1. 引言

菊酯类农药是经化合物除虫菊酯结构修饰得到的合成农药，目的是增强该类农药在光照作用下的稳定性。这类农药即使是在极其低的浓度下对水生生物也具有很强的毒性，尤其那些处于食物链底端的无脊椎动物^[1]。绝大多数的菊酯类农药由于无效的水处理而残留在污水排水口。因此，美国联邦机构开始对供水中这些污染物的范围及其对水生生物潜在的影响进行监控。总的来说，这类化合物还没有最低检测限设定和报告的要求。然而，通过技术手段，我们可以获得更低的检测限。

配有 EI 源的 SCION TQ 三重四极杆串联质谱结合 PTV 进样口是分析沉淀物样本中菊酯类农药的理想工具，最低浓度可以低至亚 ppb 级。

2. 实验部分

正己烷作为溶剂配置标准校正溶液，浓度分别是 0.1，1，5，10，25，50，100 和 200 ppb。另外配制空白沉淀物样本基质加标溶液，浓度分别是 0.5，5，10，25，50，100 和 200ppb。按照表 1-2 进行分析。

表 1. 仪器条件

仪器	SCION 451 GC-TQ，配 8400 自动进样器
进样口	PTV（配有 3.4 mm 内径的衬管），进样量为 8 μ L
进样口升温程序	初温 60°C，保持 0.4 min，以 20°C/min 的升温速率升至 310°C，保持 30 min
色谱柱	BR-5ms，30m \times 0.25mm，0.25 μ m
载气	氦气，1.0 mL/min

¹ 文章来源：Bruker 公司

柱温	55°C保持 3 min , 以 40°C/min 升到 200°C , 保持 1 min , 再以 5°C/min 升到 310°C , 保持 1 min。
传输线温度	280°C
离子源	EI 源 , 70eV
离子源温度	250°C
灯丝电流	80 μ A
溶剂延迟时间	12 min
驻留时间	100 ms

表 2. 菊酯类农药的 MS/MS 参数

化合物名称	保留时间	时间窗口	母离子	子离子	碰撞能量
λ-三氟氯氰菊酯	19.150	1.000	208	181	-10
	19.150	1.000	181	152	-20
甲氰菊酯+杀灭阿菊酯	24.230	1.000	167	125	-15
	24.230	1.000	225	91	-25
	24.230	1.000	225	119	-10
联苯菊酯	17.560	0.500	181	165	-18
	17.560	0.500	181	166	-10
	17.560	0.500	181	115	-40
正+反-苄氯菊酯	20.880	1.000	183	168	-18
	20.880	1.000	183	128	-20
	20.880	1.000	183	152	-20
氯氰菊酯-异构体	22.580	1.200	181	152	-20
	22.580	1.200	181	127	-30
氟氯氰菊酯-异构体	21.980	1.200	226	206	-15
	21.980	1.200	206	151	-15
苄呋菊酯_1+2	16.690	1.000	171	128	-12
	16.690	1.000	171	143	-12
甲氰菊酯	17.860	0.500	265	181	-20
	17.860	0.500	265	210	-10
溴氰菊酯_1+2	25.200	1.000	253	174	-10
	25.200	1.000	253	172	-10

	Name	Retention Time	RT Window	CAS Number	Scan Type	Scan Time (ms)	Polarity
1	Lambda Cyhalothrin_Ep1+2	19.15	1.00		MRM	100	Positive
2	Fenvalerate-Esfenvalerate	24.23	1.00		MRM	100	Positive
3	Bifenthrin	17.55	0.50		MRM	100	Positive
4	trans-cis-Permethrin	20.88	1.00		MRM	100	Positive
5	Cypermethrin-Isomers	22.58	1.20		MRM	100	Positive
6	Cyfluthrin-Isomers	21.98	1.20		MRM	100	Positive
7	Resmethrin_1+2	16.69	1.00		MRM	100	Positive
8	Fenpropathrin	17.88	0.50		MRM	100	Positive
9	Deltamethrin_1+2	25.20	1.00		MRM	100	Positive
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25							

	Precursor	Product	Collision Energy	Q1 Resolution	Q3 Resolution	Scan Time (%)	Qualifier Ion	Qualifier Ratio	Qualifier Ion
1	181.00	165.00	10.00	Standard	Standard	33.33%	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
2	181.00	166.00	10.00	Standard	Standard	33.33%	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00%	<input type="checkbox"/>
3	181.00	115.00	40.00	Standard	Standard	33.33%	<input checked="" type="checkbox"/>	0.00%	<input type="checkbox"/>
4							<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
5							<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

图 1. 从工厂的谱库中可以直接得到每种化合物的扫描优化信息

样品前处理：取 20 克湿的沉淀物样本，加入 5 克铜粉/硫酸镁，混匀，加入 75ml 丙酮：正己烷(1:1)混合溶液，185 rpm/min 条件下振荡 15 min，提取两次，将提取液合并 浓缩至 2 ml，上 Florisil® Sep Pak 萃取柱纯化。

3. 结果与讨论

SCION TQ 软件拥有一个独特的功能即基于化合物名称的筛查技术（CBS），通过它可以非常方便地建立分析方法中所需要的 MRM 反应。菊酯类农药通过软件 CBS 功能选项工厂提供的谱库中找到，并且可以直接在扫描方法中调用（如图 1 所示）。另外，数据处理表格可以自动建立并且链接到扫描方法。这样可以节省时间因为操作者不需要另外建立表格和修改分析方法。

PT V 进样口与高灵敏度、高选择性的 MS/MS 联合使用 可以检测浓度很低的河流及湖泊沉淀物当中的菊酯类农药。

Scion TQ 与基于化合物名称的筛查技术（CBS）结合可以非常容易的进行菊酯类农药的 MRM 参数的设置 和处 理。化合物的 MRM 信息可以直接从工厂提供的数据库或者用户自建的数据数据库调用到方法当中去，同 时质谱采集化合物列表可以同步到数据分析方法，以方便后续数据的处理。

使用 MS/MS 分析可以得到很高的灵敏度和选择性。如图 2 所示，浓度仅为 0.5ppb 的化合物可在沉淀物样本加标实验中检测出来。用纯正己烷溶剂和空白沉淀物基质加标做校正曲线，线性关系均良好，说明没有基质干扰。样品的校正曲线如图 3 所示。

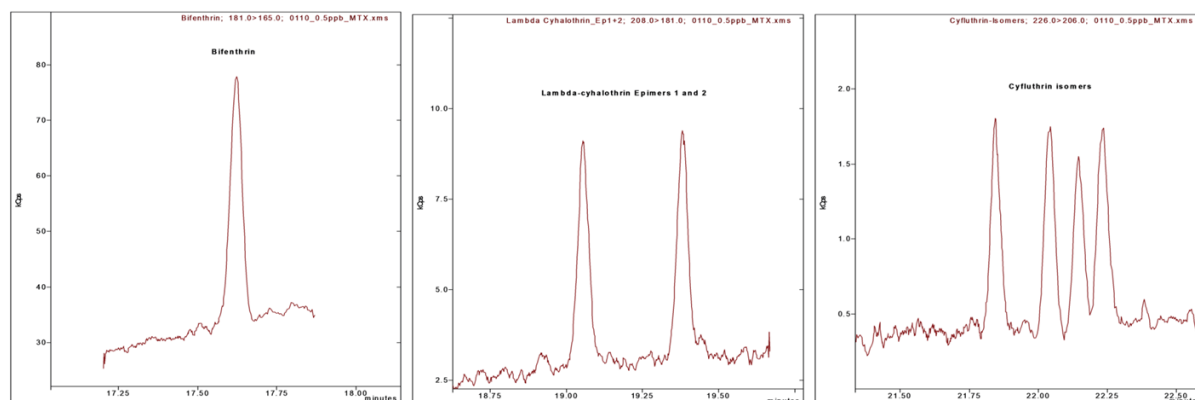


图 2. MS/MS 分析沉淀物样本基质中的联苯菊酯（左），氟氯氰菊酯的两个差向异构体（中）和氟氯氰菊酯的同分异构体（右）

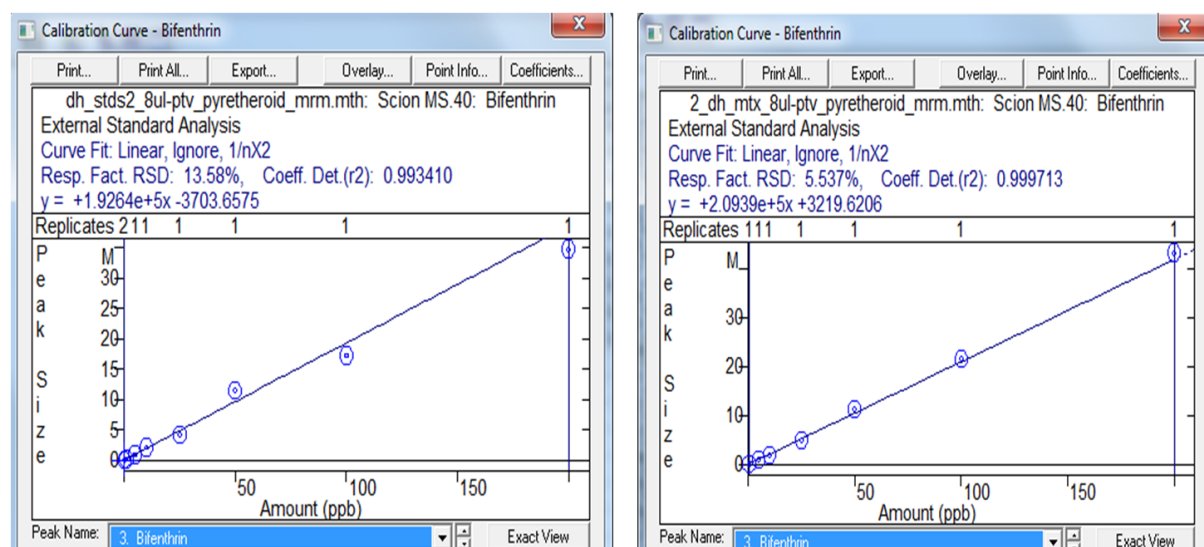


图 3. 用正己烷制备的联苯菊酯（0.1-200ppb）的校正曲线（左）；
用沉淀物样本加标制备的联苯菊酯（0.5ppb-200ppb）的校正曲线（右）

4. 致谢

California Department of Food and Agriculture.

5. 参考文献

[1] <http://www.beyondpesticides.org/pesticides/factsheets/Synthetic%20Pyrethroids.pdf>

作者：



Ed George

(本文仅用于研究，不能用于诊断过程。)