

苯脲, 氨基甲酸酯及硫代氨基甲酸酯 类型农药的场解吸质谱

H. R. Schulten

(波恩大学物理化学研究所)

【摘要】应用场解吸质谱研究了苯脲, 氨基甲酸酯及硫代氨基甲酸酯类型的除莠剂、杀虫剂和杀菌剂, 得到了高的分子离子强度和特征碎片谱。考虑到环境样品中(例如地表水)对这类农药鉴定的需要, 估价了标样的检测极限和对配制的混合样的分析能力。本文还介绍了在低—高分辨质谱仪上对于痕量分析这种类型化合物的最佳方法参数。应用多道分析器来存储谱图的电信号检测方法, 可有效地记录分子离子群的同位素分布, 从而增加了对环境化学物质鉴定的可靠性。

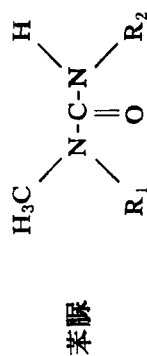
引 言

许多具有除莠, 杀虫和杀菌作用的商品农药中^[1], 包含苯脲, 氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯作为有效成分^[5,8,9]。在天然水样, 即由一个复杂的混合物所组成的样品中, 对这类农药可靠的痕量分析存在很多问题。一方面, 样品预处理的工作量相当大, 另一方面, 对萃取样品中的农药, 需借助质谱仪来做可靠的鉴定。

考虑到上述第二个方面, 采用场致电离(FI)和场解吸(FD)质谱方法, 研究了一系列用途广泛的苯脲和氨基甲酸酯类化合物的性质, 这对于地表水质分析是重要的^[1,14]。首次应用场解吸质谱(FD-MS)研究氯化环状结构的农药及其代谢物时, 已表现出这种方法对于鉴定环境中化学物质的独特本领^[15,19,21]。由二苯甲烷类型(如DDT)农药标样及其某些重要的分解产物所配制成的混合样产生的场解吸质谱, 几乎全是由组成这个混合试样的每个组分的分子离子所组成^[2,16]。商品农药混合物也有类似的情况, 尽管这类混合物包含着很不相同的物质(如二苯砒和氨基甲酸酯)^[3]。常用的商品除莠剂, 本身是由一些盐类(如不同取代的苯氧基醋酸钠盐)所组成, 尽管它们不具挥发性, FD方法仍适用,^[16,17]因为可借助谱图中出现的离子群识别。

以有机磷农药^[7](敌敌磷, 磷胺, Temik)为例, 比较由不同的电离方法如EI, CI, FI和FD电离源所得到的谱图, 可以看出, 在上述电离过程中, FD有独特的优点。在苯脲, 氨基甲酸酯类型农药的情况下, 同样也应得到具有较高的分子离子强度和微弱碎片化的FD谱图。这些条件, 对于鉴定预先净化过的环境样品萃取物中的这类化合物, 也是特别合适的。

表 1 所研究的苯脲类型农药及其对于质谱研究有用的重要数据 (官能团以国际通用表示法示出)



化合物	R ₁	R ₂	元素组成	分子量	商 品 名 称
(I)	methyl (甲基)	hydrogen (氢)	C ₉ H ₁₂ N ₂ O	164.165	Fenuron (非草隆)
(II)	methyl (甲基)	4-chlorophenyl (4-氯苯基)	C ₉ H ₁₁ N ₂ OC1	198.055	Monuron (灭草隆)
(III)	methyl (甲基)	3-chloro-4-methyl-phenyl (3-氯-4-甲基-苯基)	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ OC1	212.072	Chloriuron
(IV)	methoxy (甲氧基)	4-chlorophenyl (4-氯苯基)	C ₉ H ₁₁ N ₂ O ₂	214.050	Monolinuron (绿谷隆)
(V)	methyl (甲基)	3-chloro-4-methoxy-phenyl (3-氯-4-甲氧基-苯基)	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ O ₂ Cl	228.067	Metoxuron (毒草隆)
(VI)	methyl (甲基)	3,4-dichlorophenyl (3,4-二氯苯基)	C ₉ H ₁₀ N ₂ OC1 ₂	232.017	Diuron (敌草隆)
(VII)	methyl (甲基)	3-trifluoromethyl-phenyl (3-三氟甲基-苯基)	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ F ₃ O	232.082	Piromethuron (伏草隆)
(VIII)	3-n-butyl (3-n-丁基)	4-chlorophenyl (4-氯苯基)	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ OC1	236.072	Buturon (布特隆)
(IX)	methoxy (甲氧基)	3,4-dichlorophenyl (3,4-二氯苯基)	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂ Cl ₂	248.011	Linuron (利谷隆)
(X)	methoxy (甲氧基)	4-bromophenyl (4-溴苯基)	C ₉ H ₁₁ N ₂ O ₂ Br	258.000	Metobromuron (秀谷隆)
(XI)	n-butyl (n-丁基)	3,4-dichlorophenyl (3,4-二氯苯基)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ OC1 ₂	274.063	Neburon (草不隆)
(XII)	methyl (甲基)	4-chlorophenoxy (4-氯苯基)	C ₁₃ H ₁₅ N ₂ O ₂ Cl	290.082	Chloroxuron (枯草隆)

结 果 与 讨 论

苯 脲

所研究的这类化合物及其重要数据列入表 1。由杜塞尔多夫水及废物研究所 (der Landesanstalt für Wasser und Abfall, Düsseldorf) 所提供的标样, 应用场解吸质谱研究, 表现出下列性质:

1. 当 FD 质谱在不太热的条件下收集时 (也就是接近最佳阳极温度 (BAT) 时)*, 仅出现分子离子及其同位素谱。当发射体的加热电流高于 BAT 时, 所有的化合物 (I—Ⅹ) 都表现出分子离子为基峰。如图 1 中以化合物 Ⅹ为例所示, 在此条件下, 除分子离子峰外, 还出现某些特征的离子峰。

2. 对于极性化合物的场解吸, 质子传递反应是主要的。尤其是应用极性溶剂和发射体加热电流较高的情况下, 这种反应起更主要的作用。与此相反, 对于化合物 Ⅹ, 没有见到由于生成 $(M+L)^+$ 离子而提高 $(M+1)^+$ 离子的强度。在极性化合物的 FD 谱图中, 经常能观察到的 $(2M+H)^+$ 离子不见了。正如具有亚胺基^[14]的另一类化合物, 在 I—Ⅹ中发现的是二聚物 $(2M)^+$ 。记录到 $(M)^+$ 或 $(M+H)^+$, 往往对于解析未知化合物的 FD 谱图十分重要。在一些 FD 谱图中, 能观察到的强离子 $(2M+H)^+$, 提供了辨别的可能性。相反, 在芳香环取代的苯脲化合物中, 当需要判断是 $(M)^+$ 或者 $(M+H)^+$ 离子时, 知道优先生成的是 $(2M)^+$ 离子也是非常重要的。

3. 对于 FD-MS 来说, 直接互补键断裂是特有的。这种方法的典型标志, 在许多类型的物质中, 已经做了介绍^[14]。图 1 中, m/z 114 和 m/z 160 的两个离子, 就体现了化合物 Ⅹ的互补键断裂。图 2 表明化合物 X 产生了更多的碎片, 分子离子碎裂成小于它原来的峰。尽

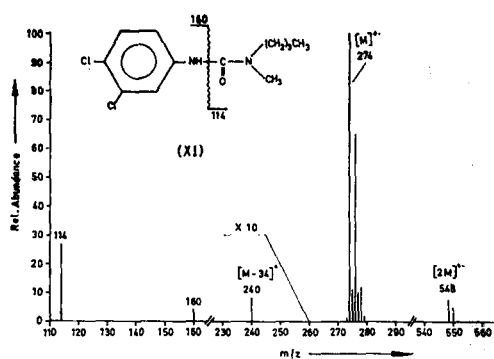


图 1

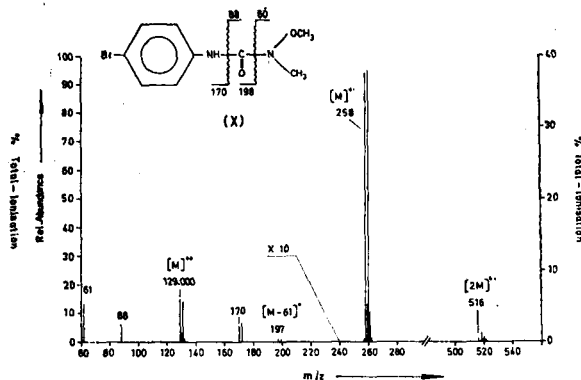


图 2

管得到的碎片离子强度比较弱, 但对结构剖析是非常有用的。两个碎片离子 m/z 88 和 m/z 170 是直接产生的。然而 m/z 61 的离子 (是从分子离子上脱掉 61 质量单位而代替 60 质量单位的离子) 以及所见到的 m/z 197 的离子是不常有的。对于这种断裂 (其它苯脲类化合物也能观察到) 过程的一种可能的解释, 是分子间的氢原子重排向末端的氨基团上, 从而脱掉一个仲

* 译者注: BAT 系指产生分子离子峰最强而碎片离子最少的发射体的温度条件。

胺。

4. 化合物X所产生的 m/z 129 的双电荷离子,为分子量测定提供了一个可靠的补充。这特别适用于要求得到足够的峰高以保证质量测定精度 ($129,000 \pm 0.002$) 的情况下。

5. 在芳香环上有卤原子取代的苯脲化合物中,场解吸分析遇到了困难。对化合物V (图3) 记录了 m/z 194 $[M-34]^+$ 的离子。有二种解释:一种可能是标样中混入了未被氧化的化合物V的微量杂质。类似的化合物X,则含有痕量的一氯化物(图1)。这类杂质,在商品农药和农药混合物中,已经用FD-MS证实了^[16]。另一方面,也可能在发射体表面,由于场解吸,如通过产物的脱氯和氢转移反应而产生。但是,这种反应至今只在脂肪族卤化物中发现,而对于芳香族化合物尚未被证实^[6]。

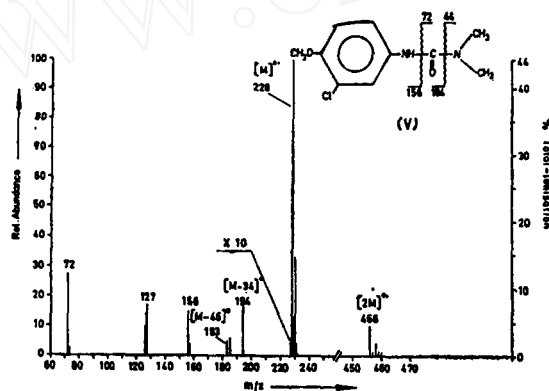


图 3

检测极限和所需样品量:

对上述苯脲化合物的FD分析,采用照象干板记录,分辨为20,000(按50%谷定义)时,样品量在微克范围内(指涂在发射体上的样品量)的分析是成功的。当记录全部质量范围,约从 m/z 50 至 m/z 400,采用电检测,只需用此样量的1/10—1/20。若事先有其它分析方法提供的数据(例如高压液体色谱(HPLC)的保留时间),则可将质量范围局限在离子群内,此时,样品量1—3ng就够了。最近应用激光间接加热900 pg的毒草隆时,产生了相当强的分子离子群信号(信/噪约为10:1)^[20]。对苯脲衍生物来说,相当于FD-MS灵敏度优于 $5 \times 10^{-11} \text{cb}/\mu\text{g}$ 。图4是应用多道分析器累积(accumulation)信号强度方法,检测3ng化合物V的质谱图。这种方法特别适合记录比较弱的和不断波动的离子流,最近在对莱茵河水

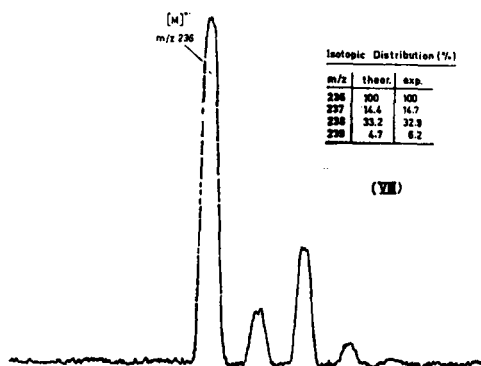


图 4

中锂的测定^[10]以及对极性生物化学物质和农药的同位素比的测定中已得到证明。图4表示当信噪比约为50:1,分辨为236(按10%谷定义),双聚焦质谱仪所达到的检测极限。

由图4还可看出,元素组成为 $C_{12}H_{13}N_2O_2Cl_2$ 的分子离子群的同位素分布的实验值与理论计算值是相当一致的。它表明了对于杀虫剂的可靠鉴定,除高压液体色谱的数据外,所得到的分子离子及碎片的低—高分辨FD质谱,为确认分析结果又提供了补充证据。但前提是要使实测样品(如苯萃取样)给出足够强的信号,最少要扫描30—40次。此外,所得到的同位素分布,不应受全部样品的综合影响,例如聚合物物质和无机盐类的影响而弄错(见(22))。

FD方法对于分析混合物的卓越本领可以由图5来说明。应用电测方法,在质量范围从 m/z 200至 m/z 250和由数据系统处理谱图的条件下,用Ⅲ、Ⅴ及Ⅶ各为10ng所配制成的混合试样给出的谱图只包含各组分的分子离子。

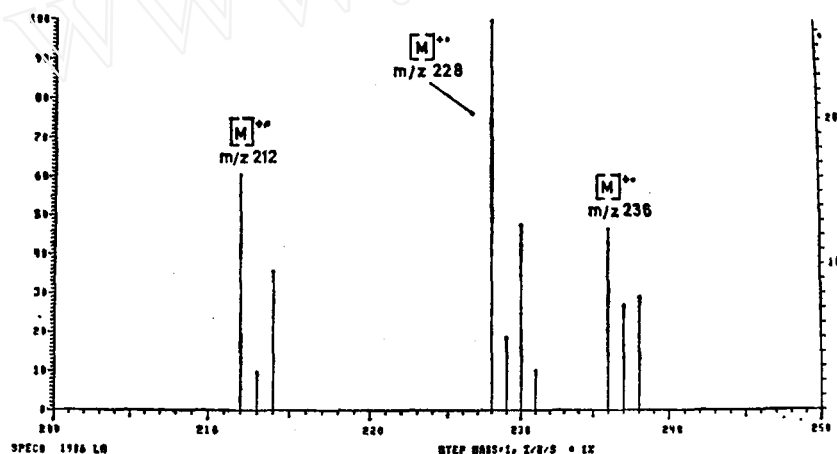


图 5

根据以上结果,应用FD-MS鉴定高压液体色谱流分中的苯脲的分析方法,可分为以下二步:

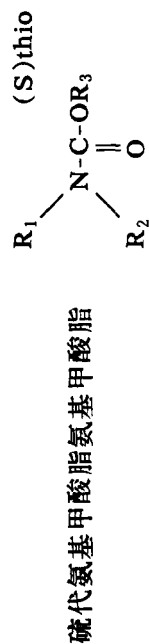
首先,在较大的质量范围内(能把样品中所遇到的化合物都能包括进去的),应用重复性磁场扫描和存储数据方法,可以得到一张全谱图。其次,根据FD谱图(扣除本底)和色谱分离所提供的信息,选择只包括农药分子离子的较窄的质量范围。在分析第二个样品时,可把所得到的离子信号存储在多道分析器中,并根据样品的需要,输出谱图。FD方法的特点是能够产生高强度的分子离子以及应用电测法记录的高灵敏度。

氨基甲酸酯, 硫代氨基甲酸酯

表2列出了研究这种类型农药的重要数据。挑选这类化合物进行分析,仍然是考虑到它们可能存在于周围环境中(例如地表水)。FD-MS分析结果如下:

1. 电测法记录时,化合物XⅢ—XⅩ总是只出现分子离子群或分子离子作为基峰,如果场解吸条件与苯脲相同,为了把所有碎片峰都能包括在内,以及能够对它们进行鉴定,还采用照象法记录了氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯的谱图。这种方法的优缺点,以前多次介绍过了。如图6所示,对于化合物XⅦ,互补裂片A和B容易识别出来,并可根据高分辨质谱(用凝胶照象干板,FD谱图通常在分辨为10000—20000时摄取)验证其准确的元素组成。在高灵敏度条件下,对于存在样品中的所有化合物(场解析是从室温开始至发射体变红)常

表 2 所研究的氨基甲酸酯及硫代氨基甲酸酯类型农药及其对质谱研究有用的重要数据



化合物	R ₁	R ₂	R ₃	元素组成	分子量	商品名称
(X I)	phenyl 苯基	hydrogen 氢	isopropyl 异丙基	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	179.095	Propam 苯胺灵
(X IV)	methyl 甲基	hydrogen 氢	naphthyl 萘基	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.079	Carbaryl 西维因
(X V)	methyl 甲基	hydrogen 氢	3-methyl-4-isopropyl-phenyl 3-甲基-4-异丙基-苯基	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.126	Promecarb 猛杀威
(X VI)	3-chlorophenyl 3-氯苯基	hydrogen 氢	isopropyl 异丙基	C ₁₀ H ₁₂ NO ₂ Cl	213.055	Chlorpropham
(X VII)	isopropyl 异丙基	isopropyl 异丙基	2,3-dichloroallyl-thio 2,3-烯丙基-硫代	C ₁₀ H ₁₇ NOSCl ₂	269.040	Diallat 燕麦敌
(X VIII)	3-methoxycarbonyl-aminophenyl-N-3-甲氧基羰基-氨基苯基-N-	hydrogen 氢	3-methylphenyl 3-甲基苯基	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄	300.111	phenmedipham 甜菜宁
(X IX)	isopropyl 异丙基	isopropyl 异丙基	2,3,3-trichloroallyl-thio 2,3,3-三氯烯丙基-硫代	C ₁₀ H ₁₆ NOSCl ₃	303.009	Triallat 燕麦畏
(X X)	Zink dithiocarbamat 二甲基二硫代氨基甲酸锌			C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₂ Zn	303.917	Ziram 福美锌

常记录到不是来自标样的信号,例如 m/z 171 的离子就不是来自甜菜宁,而是来自杂质。通过摄取本底谱图,并从所得到的 FD 谱图中扣除本底信号,可以断定,这些信号不是来自仪器的干扰。正如应用 FD 研究商品农药和农药混合物时一样,这些杂质,对于环境化学物质的鉴定,能提供有益的启示。

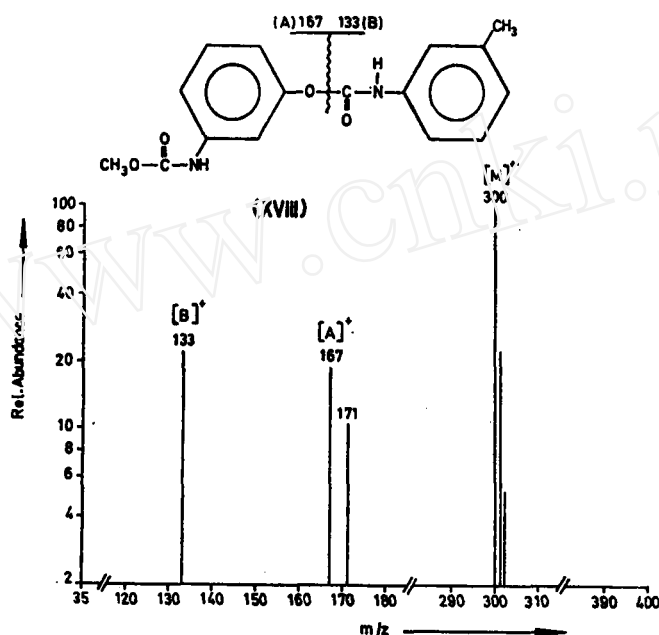


图 6

在两个重要的分析方法中,照象法不如电测法。首先,离子流的真实强度比不能直接看出来,而只能根据线条的阴暗程度来判断。其次,在常规操作中,对于结构分析有价值的一些过渡信号(被称为亚稳离子),在干板上看不到。在收集溶于酸性溶剂中的化合物 X Ⅸ 的 FD 谱图时(图 7),光点记录仪的结果表明, HCl 是从质子化的分子离子通过亚稳离子 m/z 236.36 (对于 $304 \rightarrow 268$) 和“女儿”离子 m/z 268 断裂下来的。此外,比较图 6 和图 7 中的一群离子,可立即看出比较好的同位素分布的再现性。然而应当指出,最新数据系统(例如 Varian SS 200)不仅能显示过渡信号,而且当这些信号有用时,可以在记录仪上指示出来。

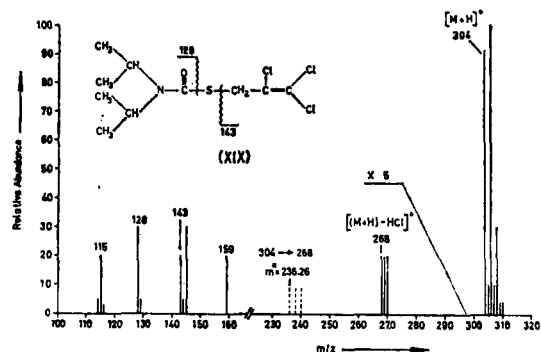


图 7

2. 对于定性和定量分析混合物,质谱方法是有优点的,因为几乎只生成(或者占优势

的) 分子离子。这作为一个突出的特征, 在应用 FD-MS 分析过的一系列试验混合样品中已经表现出来。在从生物物质和其它复杂的混合物如地表水分离时, 减少不可避免的杂质信号与被测物信号可能的重叠是关键性的。对比燕麦敌的 EI 和 FD 谱图 (图 8), FD 方法分析农药的能力就十分清楚了。鉴定燕麦敌样品中总是含有的微量杂质 Cheortoluron (MW 212), 即使是用具有很高分辨本领的 EI-MS, 也几乎是不可能的。此外, 由于水样萃取物可供分析的样品量很少, 测定大都是不能实现的。

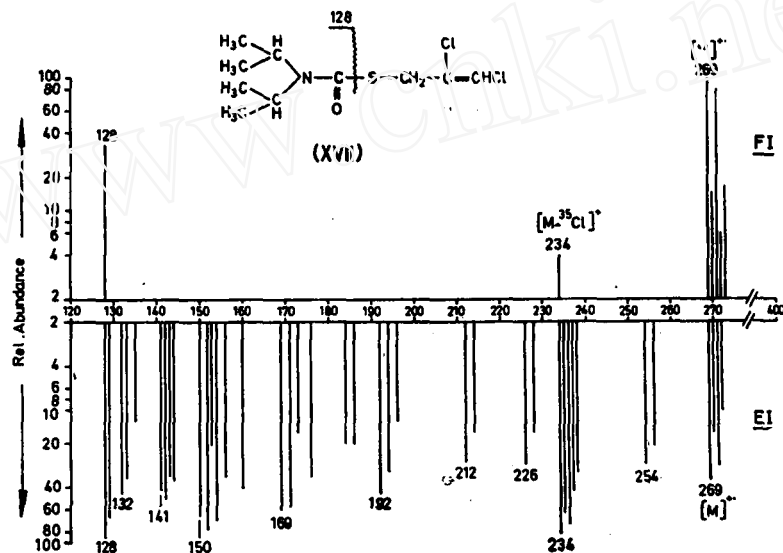


图 8

结 论

尽管应用 EI-MS 方法, 上述苯脲^[41], 氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯也大都表现出清晰可见的分子离子(但还有很强的碎片离子), 然而, 对于鉴定经色谱预纯化过的生物或环境样品的萃取物, FD-MS 还是具有优点。也正如应用于医学中的氨基甲酸酯所报导那样^[12], 场解析产生几乎无碎片的谱图。如上所述, 在 ng 和 pg 范围内的高灵敏度, 以及对所测数据的高选择性(高分辨值和同位素分析), 对于鉴定这一类农药(或更广泛的物质), 预料也会得到良好的结果。有关进一步分析被污染水样的研究结果, 将在下一篇文章中予以报导^[22]。

附: 图 1—图 8 的详细说明

图 1: 草不隆 (XII) 的场解吸质谱。应用双聚焦质谱仪 Varian MAT 731 和 Varian SS 200 数据系统电信号测试。在全部 FD 研究中, 使用直径为 10 μ m 的钨丝发射体, 发射体上生长着约 30 μ m 长的碳针, 经高温活化处理。发射体电位为 +8KV, 另一极电位为 -2KV。离子源温度 50°—60℃。磁场扫描从 m/z 20 至 m/z 600, 直接加热发射体 (17mA), 给出

强的稳定的FD离子发射。分辨本领(10%谷定义)约为2000。应用微注射器涂样品量共约1 μ g。

图2: 秀谷隆(X)的场解吸质谱。离子源温度100 $^{\circ}$ C。发射体加热电流0mA。其它实验条件同图1。

图3: 毒草隆(V)的场解吸质谱。实验条件如同(X)图1。

图4: 应用C-1024 Varian多道分析器, 积分记录布特隆(VI)FD的离子信号(有关这种方法, 在不久前的文章中^[11]详细报导过)。质量范围, m/z 233至m/z 241。在10分钟内, 线性升高发射体加热电流从0至30mA。在这种条件下, 涂在发射体上的总样品量只有3ng。若保持其它实验条件不变(如图1所述), 很少的样量仍能给出良好的信噪比, 并使其能直接进行同位素分析。理论值与实验值一并列入图中。

图5: 由各为10ng的Chlorthaluron(II), 毒草隆(V)和布特隆(VI)所配成的混合试样的场解析质谱。各峰强对基峰%归一化。这张图是由20张以上的FD谱图平均而得出的(Mean Calculation, Varian SS 200 data System)。

图6: 应用Varian MAT 731质谱仪, 在非乳胶状溴化银干板上(Ionomet Waban, Massachusetts U. S. A.)所摄取的甜菜宁(XVII)的场解吸质谱。质量范围, m/z 35至m/z 400, 分辨率约为20000(按50%谷定义, 相当于对数变黑)。

图7: 应用西门子公司生产的光点记录仪(light point recorder, Siemens)记录下来的燕麦畏(XVIII)的场致电离质谱。在离子源温度为40 $^{\circ}$ C, 直接进样系统温度约为20 $^{\circ}$ C的条件下, 具有较高挥发性的硫代氨基甲酸酯, 允许测出比较强的场致电离质谱。示于图中的谱图, 是在单次扫描(20m μ /s)和分辨为2000的实验条件下, 所记录下来的。由于样品进入离子源后很快从发射体上解吸掉了, 所以不可能得到FD质谱。

图8: 燕麦敌(XIX)的电子轰击源和场致电离源的谱图比较。在这两种情况下, 离子源温度都是60 $^{\circ}$ C, 压力约为10 $^{-6}$ ton, 每经10分钟照象干板曝光一次。样品量和分辨率在两种情况下是相同的。

本文译自: Fresenius Z. Anal. Chem, Band 293, 273(1978)。

(科学院环化所 孙思恩译)

补遗: 上期封二所登照片均由熊磊摄