

# 实时直接分析-串联质谱法快速测定 环境水体中涕灭威及其代谢物

解迎双, 张欢, 王娟, 王波

(兰州海关技术中心, 甘肃 兰州 730010)

**摘要:**建立了实时直接分析-串联质谱法快速测定环境水体中涕灭威及其代谢物,通过优化实时直接分析离子源的离子化气体温度、采样速度、外置真空泵真空度、点样量及点样方式、点样位置等参数,使用三重四极杆质谱正离子模式直接进样分析。结果表明,最佳检测条件是离子化气体温度 300 °C、采样速度 0.6 mm/s、外置真空泵真空度 -70 kPa、点样量 10  $\mu$ L、点样位置 1~5 mm。在该条件下,涕灭威及其代谢物分别在 0.5~10  $\mu$ g/L 和 0.1~10  $\mu$ g/L 浓度范围内的线性关系良好,线性相关系数为 0.995 6~0.998 9。本方法的检出限为 0.1~0.7  $\mu$ g/L,添加回收率为 94%~102%。该方法简单、快捷,可实现环境水体中涕灭威及其代谢物的实时直接和高通量检测。

**关键词:**实时直接分析-串联质谱法; 水体环境; 涕灭威

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2022)01-0099-10

doi: 10.7538/zpxb.2021.0030

## Rapid Determination of Aldicarb and Its Metabolites in Water Environment by Real-Time Direct Analysis-Tandem Mass Spectrometry

XIE Ying-shuang, ZHANG Huan, WANG Juan, WANG Bo

(Lanzhou Customs Technology Center, Lanzhou 730010, China)

**Abstract:** Aldicarb, aldicarb sulfoxide (aldicarb) and aldicarb sulfoxide (aldicarb) are carbamate insecticide and acaricide, which are widely used in the growth of crops. Aldicarb and its metabolites will create pollution for aquatic environment during the spraying process, and enter the human body directly or indirectly. At present, the detection standard of aldicarb and its metabolites in water environment has the problems of complicated sample pretreatment process and long time consuming in instrument detection, it is difficult to meet the demand of increasing sample size. Therefore, it is of great significance to establish a rapid detection method for alidcarb and its metabolites in different water environment. In this study, the parameters of ionization gas temperature, sampling speed, vacuum degree of external vacuum pump, point sample quantity, point sample mode, point sample position were optimized. There were two problems in the determination of alidcarb and its metabolites in water environment by real-time direct analysis ion source. Firstly, the real-time direct analysis ion source is an open ion

source, after the analyte was ionized in the open environment, the parallelism between the samples was poor because of the difference in the amount of analyte entering the mass spectrometry. The difference of ionization efficiency between the parallel samples due to the different positions of the target compound in TIP leads to the poor parallelism. Secondly, if the solvent of the water sample cannot completely volatilize after sampling, the water solvent will consume too much energy in the process of ionization, the target material cannot be sufficiently ionized because it cannot distribute enough energy, which affects the detection sensitivity. A rapid method for the determination of aldicarb and its metabolites in water environment was established. The results showed that the best detection condition was when the temperature of ionized gas was 300 °C, the sampling speed was 0.6 mm/s, the vacuum degree of external vacuum pump was -70 kPa, the sample amount was 10 L and the sample position was 1-5 mm. Under the optimized conditions, 0.5-10 g/L for aldicarb and 0.1-10 g/L for its metabolites had good linear relationship with the correlation coefficient of 0.995 6-0.998 9. The detection limit was 0.1-0.5 g/L and the recovery was 94%-109%. This method is simple and rapid, which can be used to detect aldicarb and its metabolites in water environment in real-time and high-throughput.

**Key words:** real-time direct analysis-tandem mass spectrometry; water environment; aldicarb

涕灭威是一种氨基甲酸酯类杀虫、杀螨剂,广泛用于多种农作物。涕灭威在喷洒后会迅速氧化生成性质较稳定的涕灭威亚砷,进而氧化生成性质更稳定的涕灭威砷。涕灭威亚砷和涕灭威砷在农业生产中被用作杀虫、杀螨剂<sup>[1]</sup>。随着人们对健康饮食的需求越来越高,关于食品中涕灭威及其代谢物研究的报道层出不穷,但更多的是关注食品中涕灭威及其代谢物残留所带来的危害,而对于其在环境中造成的危害关注度不够<sup>[2-3]</sup>。涕灭威及其代谢物在喷洒过程中落入土壤,再通过淋溶作用进入水体,造成对水体环境的污染,对人体的健康存在致癌、致畸、致突变的潜在威胁。世界卫生组织(WHO)《饮用水水质准则》规定:饮用水中涕灭威(包括涕灭威砷和涕灭威亚砷)的限量为 10 μg/L;美国国家环境保护局《饮用水标准和健康指导》规定:饮用水中涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷的限值标准分别为 3、2 和 4 μg/L,三者之和不能超过 7 μg/L<sup>[4]</sup>。我国对不同级别地下水中涕灭威的含量进行了限量要求<sup>[5]</sup>。

目前,涕灭威及其代谢物的检测方法主要有气相色谱法<sup>[6]</sup>、高效液相色谱法<sup>[7]</sup>和高效液相色谱-串联质谱法<sup>[8-9]</sup>。采用气相色谱法检测

涕灭威及其代谢物时,因涕灭威热不稳定,造成定量结果不准确,且只能测定涕灭威及其代谢物的总量,不能对单一化合物进行检测。采用高效液相色谱法需要进行柱后衍生,并且需要特殊的衍生装置;柱后衍生会由于衍生不充分而影响方法的灵敏度和重现性,且该方法对涕灭威及其代谢物检测的特异性不强,易产生假阳性。采用高效液相色谱-串联质谱法需要对样品进行预处理,然后进行复杂的色谱分离等过程,步骤繁琐、耗时较长、成本较高<sup>[9]</sup>。

实时直接分析离子源已广泛用于医疗、环境、食品等领域,但对环境水体中涕灭威及其代谢物的检测鲜有报道<sup>[10]</sup>。这主要存在 2 个技术难题:1) 实时直接分析离子源是一种开放性离子源,目标化合物在敞开环境下被离子化后进入质谱仪的量、在 TIP 头点样位置的不同引起的样品离子化效率的差异,造成了样品间平行性较差。2) 水体样品点样后,若水体样品的溶剂不能完全挥发,在离子化过程中则会消耗过多能量,使目标物质无法得到足够的能量,不能实现充分的离子化,影响检测灵敏度。

基于此,本研究拟通过优化 TIP 头的点样

位置和外置真空泵的真空度,保证准确取样和样品间的平行性;通过优化点样后的溶剂蒸干时间来提高目标物质的离子化效率,从而提高检测灵敏度<sup>[11-12]</sup>。希望为不同水体环境中相关农药残留的检测提供方法参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

DART 实时直接分析离子源:美国 Ion Sense 公司产品;三重四极杆质谱仪:美国 Waters 公司产品;移液器(0.5~10  $\mu\text{L}$ ):德国 Eppendorf 公司产品。

### 1.2 样品与试剂

涕灭威(100 mg/L)、涕灭威亚砷(100 mg/L)、涕灭威砷(100 mg/L)、乙腈:色谱纯,德国 Merck 公司产品。

按照《生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存》<sup>[13]</sup>标准的采样规程,随机采取各 10 批次兰州市及其周边区县的地下水、二次供水、矿泉水以及城市污水,共计 40 批次。

### 1.3 标准储备液与标准工作液的制备

**1.3.1 标准中间液** 分别吸取 100  $\mu\text{L}$  100 mg/L 涕灭威、涕灭威亚砷、涕灭威砷于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容,配制成 1 mg/L 的 3 种化合物的单标中间液。

**1.3.2 标准混合工作液** 分别吸取 200、100、100  $\mu\text{L}$  1 mg/L 涕灭威、涕灭威亚砷、涕灭威砷于 10 mL 容量瓶中,用乙腈定容,配制成 50、10、10  $\mu\text{g/L}$  标准混合工作液。

### 1.4 样品处理

地下水、二次供水、矿泉水:直接吸取 1 mL 样品,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜,准确吸取 10  $\mu\text{L}$  样液点至距 TIP 头 1~5 mm 处,于 35  $^{\circ}\text{C}$  电热板上氮气吹干后,供实时直接分析-串联质谱仪分析。

城市生活污水:准确吸取 5 mL 样品于 15 mL 离心管,以 13 000 r/min 离心 5 min 后,取上清液,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜,准确吸取 10  $\mu\text{L}$  样液点至距 TIP 头 1~5 mm 处,于 35  $^{\circ}\text{C}$  电热板上氮气吹干后,供实时直接分析-串联质谱仪分析。

### 1.5 实验条件

**1.5.1 实时直接分析离子源条件** 离子化气为氦气,流速 2 mL/min;正离子模式检测;12Dip-it Samplers 进样模式;点样量 10  $\mu\text{L}$ ;进样速率 0.6 mm/s;离子化温度 300  $^{\circ}\text{C}$ ;栅极电压 200 V;离子源出口距质谱进样口 2~4 cm;外置泵真空度 -70 kPa。

**1.5.2 MS/MS 条件** 毛细管电压 3.2 kV;离子源温度 120  $^{\circ}\text{C}$ ;脱溶剂气流速 0 L/h;锥孔气流速 0 L/h;多反应监测采集模式。优化后的质谱参数列于表 1。

表 1 涕灭威及其代谢物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of aldicarb and its metabolites

化合物 Compound	母离子 Parent ion ( $m/z$ )	子离子 Daughter ion ( $m/z$ )	驻留时间 Dwell time/ms	锥孔电压 Taper hole voltage/V	碰撞电压 Impact voltage/V
涕灭威	208.56	89.84	0.2	25	15
		116.76			10
涕灭威亚砷	224.34	89.59	0.2	25	10
		132.59			10
涕灭威砷	240.24	86.71	0.2	25	18
		81.64			18

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱条件的优化

**2.1.1 离子化气体温度的选择** 离子化气体温度会影响离子化程度,本实验在 250~400  $^{\circ}\text{C}$  范围内对离子化气体温度进行优化,涕灭威及

其代谢物的定量离子峰面积曲线示于图 1a。可见,同一浓度的 3 种目标化合物的峰面积随着离子化气体温度的升高先增加后减小,当达到 300  $^{\circ}\text{C}$  时,目标化合物的峰面积最高。这主要是因为较高的电离温度可以加速样品的热解

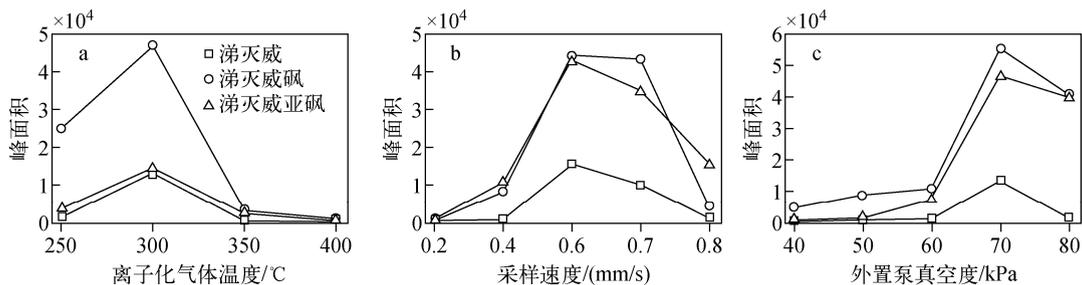


图1 不同气体温度(a)、进样速度(b)、真空度(c)下, 涕灭威及其代谢物的定量离子峰强度响应图

Fig. 1 Quantitative ion peak intensity of aldicarb and its metabolites with different gas temperatures (a), injection rates (b), vacuum degrees (c)

吸,增加单位时间内进入质谱仪的带电离子数量,从而增强分析物的响应。但是,温度过高会使化合物过早脱附,降低了灵敏度,当离子化气体温度达到 350 °C 时,3 种目标化合物的峰面积急剧下降。因此,本研究选择 300 °C 为最佳的离子化气体温度。

**2.1.2 进样速度的选择** 本研究采样方式为将点有样品的 TIP 头置于自动采样器的采样架上,当自动采样器匀速经过实时直接分析离子源的离子化区域时,样品被离子化,然后通过陶瓷管取样口进入三重四极杆质谱仪分析。在此过程中,样品的进样速度与样品在离子化区域的通过时间呈反比<sup>[12-14]</sup>,从而对样品的离子化效率产生影响。当进样速度较慢时,样品离子化时间增加,容易造成峰展宽,影响定量准确性。反之,当进样速度过快时,样品在离子化区域停留时间过短,使样品不能完全解吸附,从而降低灵敏度。以 3 种目标化合物定量离子的峰面积为指标,在 0.2~0.8 mm/s 范围内对进样速度进行优化,结果示于图 1b。可以看出,当进样速度为 0.6 mm/s 时,涕灭威及其代谢物的定量离子峰面积最大。

**2.1.3 外置真空泵真空度的选择** 实时直接分析离子源与三重四极杆的接口为敞开式,并且以 3.0 L/min 向质谱仪取样口吹氦气或氮气,因此,三重四极杆的真空度会受到影响,而实时直接分析离子源搭配的外置真空泵可以稳定三重四极杆质谱仪的真空度<sup>[15]</sup>。样品在稳定的真空度作用下被带入取样口,保证了实验的灵敏度和平行性,但真空度过高会使样品在进入质谱仪的过程中被抽离质谱,降低

了检测灵敏度。以 3 种目标化合物定量离子的峰面积为指标,在 -40~-80 kPa 范围内对外置真空泵的真空度进行优化,结果示于图 1c,当真空度为 -70 kPa 时,涕灭威及其代谢物的响应值最佳。

**2.1.4 点样量及点样方式的选择** 分别采用同一浓度的混合标准物质,在其他参数不变的情况下对点样量进行优化。本实验对比了 5、10、15、20  $\mu\text{L}$  点样量的离子峰面积,示于图 2a。可见,点样量为 10  $\mu\text{L}$  较 5  $\mu\text{L}$  的目标物响应明显增加;当点样量为 15  $\mu\text{L}$  和 20  $\mu\text{L}$  时,其结果与 10  $\mu\text{L}$  时差别不大,可能是由于点样量大于 10  $\mu\text{L}$  时,超出了 TIP 头正面的承载能力,点样后的溶剂会随 TIP 头扩散至 TIP 头背面,影响了离子化效率。点样量在 10~20  $\mu\text{L}$  范围内均可满足检测要求,但以点样量为 10  $\mu\text{L}$  时响应最佳。

以 10  $\mu\text{L}$  水体样品点样后,样液晾干时间较长,晾干后样品损失较大,影响检测灵敏度。本实验选择乙腈和水作为溶剂,分别配制 100  $\mu\text{L}$  涕灭威及其代谢物的标准混合溶液,结果表明,以乙腈为溶剂的标准混合溶液点样后的晾干速度更快,目标物响应更好。为进一步提高晾干速度,经优化后,本实验选择将水体样品点样后,于 45 °C 加热板加热,再以氮气流吹扫进行样品晾干,晾干时间控制在 5 min 内。结果表明,目标物响应明显增加,可满足国家标准要求的检测灵敏度。

**2.1.5 点样位置的选择** 当加载有样品的 TIP 头匀速经过离子化区域时,只有当点样位置在离子源和三重四极杆质谱仪同一水平时,

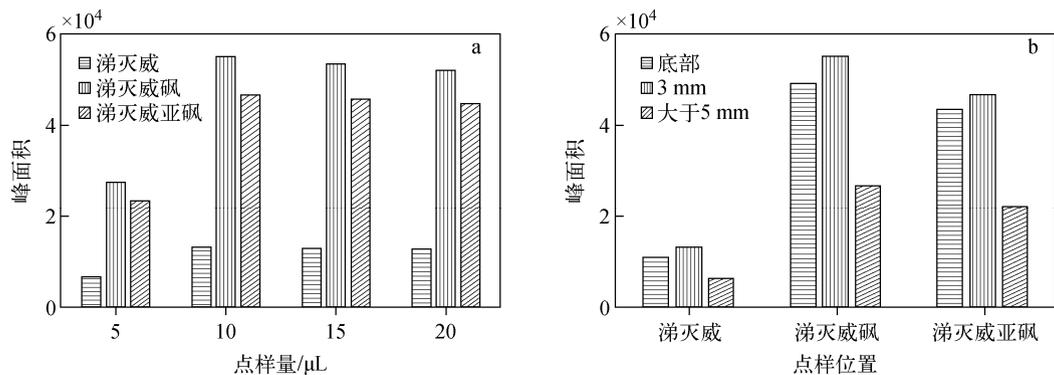


图2 不同点样量(a)和不同点样位置(b)下,涕灭威及其代谢物的定量离子峰强度

Fig. 2 Quantitative ion peak intensity of aldicarb and its metabolites with different sample sizes (a) and sites (b)

样品才可以实现最大程度离子化,且点样位置的不同会影响样品间的平行性。当点样位置出现以下2种情况时,样品不能被有效离子化,会影响检测灵敏度和样品间的平行性:1)在TIP头最下端点样时,样液易扩散至TIP头末端及背部;2)当在5 mm以上位置点样时,超出了离子化区域的高度。点样位置在距离TIP头下端1~5 mm之间时,离子化效果最佳,且样品间的平行性最好,示于图2b。

**2.1.6 TIP头抗污染能力实验** 本方法未进行样品前处理,为防止基质复杂的样品对仪器的灵敏度和稳定性造成影响,进行了优化实验:1)通过对TIP头1次点样后多次进样,考察TIP头上的样品残留所造成的污染,实验表明,

重复4次进样后依然有样品残留,将TIP头经乙腈浸泡、超声后再次进样后未发现样品残留,因此,本研究所用的TIP头经1次点样后,采用乙腈浸泡30 min,再超声10 min后可重复利用;2)通过每隔5个标准溶液穿插2个空白TIP头进样,不会对仪器造成残留影响。

**2.2 方法学考察**

**2.2.1 方法检出限、线性范围和精密度** 本实验将配制的不同浓度的目标物混合标准溶液添加到4种类型的水体样品中,同一样品平行测定10次,将平均值作为最终数据,以3倍信噪比计算检出限,10倍信噪比计算定量限,其结果列于表2,示于图3。在优化的仪器条件下测定配制的系列标准溶液,以目标化合物的质

表2 涕灭威及其代谢物的线性范围、检出限、定量限、精密度

Table 2 Linear range, detection limit, quantification limit and precision of aldicarb and its metabolites

化合物 Compound	线性范围 Linear range/ (μg/L)	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD/ (μg/L)		定量限 LOQ/ (μg/L)		添加值 Added value/ (μg/L)	平均回收率 Average recovery/ (%, n=3)	日内精密度 Intra-day precision/ %	日间精密度 Inter-day precision/ %
				其他 Other	污水 Wastewater	其他 Other	污水 Wastewater				
涕灭威	0.5~10	y=185.99x+147.39	0.9816	0.5	0.7	1.5	2.1	1	102	3.0	5.2
								1.5	96		
								2.5	94		
涕灭威砒	0.1~10	y=241.15x+412.51	0.9913	0.1	0.3	0.3	0.9	0.3	94	2.5	4.1
								3	98		
								5	101		
涕灭威亚砒	0.1~10	y=1402x+524.78	0.9989	0.1	0.3	0.3	0.9	0.3	95	3.0	4.0
								3	97		
								5	98		

注:其他指地下水、二次供水、矿泉水

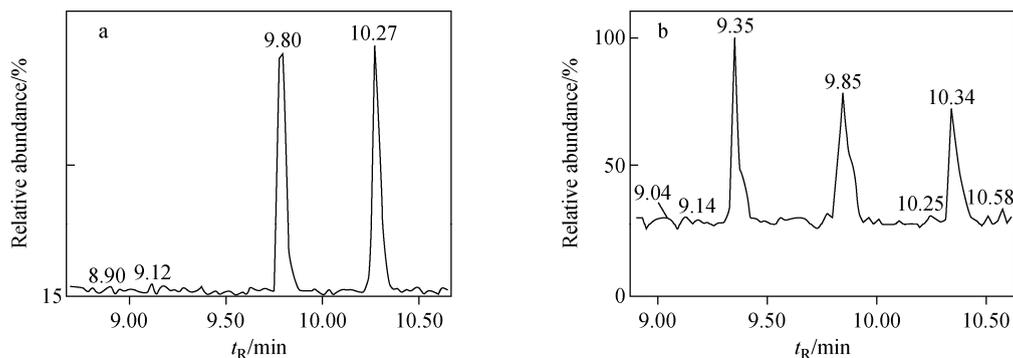


图3 矿泉水(a)、城市污水(b)中涕灭威及其代谢物检出限混合标准溶液平行2针谱图

Fig. 3 Chromatograms of aldicarb and its metabolites in mineral water (a) and municipal wastewater (b) by two-needle parallel

量浓度( $x$ ,  $\mu\text{g/L}$ )对其峰面积( $y$ )进行线性回归,各化合物的线性范围、相关系数及线性回归方程列于表2。3种目标物的相关系数均大于0.98。在10  $\mu\text{g/L}$ 加标水平下进行6次平行实验,相对标准偏差 $<10\%$ ,能够满足检测要求。

**2.2.2 加标回收率** 鉴于DART原位电离的特点,本方法对回收率的影响因素仅体现在离子化效率。为验证方法的准确性,本研究选取了3个不同的样品浓度值,按照1.3~1.5节方法对同一样品平行测试6次后,计算得到的回收率,列于表2。

### 2.2.3 抗干扰能力实验和仪器稳定性分析

本方法在检测过程中未对样品进行色谱分

离,容易产生假阳性。选择三重四极杆质谱多反应监测(MRM)模式,采用1个母离子对应2个子离子的方式对所测化合物进行二次分离。以本研究的阴性水体样品为溶剂配制的检出限基质标准溶液、10  $\mu\text{g/L}$ 基质标准溶液、100  $\mu\text{g/L}$ 基质标准溶液分别重复进样12次后,计算涕灭威及其代谢物的2个定性离子丰度比的平均值。以离子丰度值结合国际对离子丰度比最大偏差允许值的范围作为该化合物的抗干扰指标,列于表3。结果表明,涕灭威、涕灭威亚砷、涕灭威砷的定性离子对丰度比平均值分别为2.06、3.23、2.57,离子对丰度比 $K < 10$ ,允许最大偏差为 $\pm 50$ 。

表3 定性确证时,相对离子丰度的最大偏差

Table 3 Maximum deviation of relative ion abundance for qualitative confirmation

项目名称 Project name	离子丰度比要求1 Ion abundance ratio requirement 1	离子丰度比要求2 Ion abundance ratio requirement 2	离子丰度比要求3 Ion abundance ratio requirement 3	离子丰度比要求4 Ion abundance ratio requirement 4
相对离子丰度 $K$	$K > 50$	$20 < K < 50$	$10 < K < 20$	$K < 10$
允许最大偏差	$\pm 20$	$\pm 25$	$\pm 30$	$\pm 50$

## 2.3 基于实时直接分析离子源下涕灭威及其代谢物的裂解规律分析

涕灭威、涕灭威砷、涕灭威亚砷均属于氨基甲酸酯类化合物,含有R—COO—R结构,当样品基质为水体时,采用实时直接分析离子源进行检测易发生加合反应,形成 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ <sup>[15]</sup>。现对3个化合物的碎裂机理进行推测。

**2.3.1 涕灭威的裂解规律** 涕灭威的分子式是 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ,相对分子质量为190.29。将准分子离子 $m/z$  208.5  $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$ 裂解后,得到的主要碎片离子为 $m/z$  143.48、116.46、74.56和86.75,示于图4a。其中, $m/z$  86.75可能为含硫巫类氨基甲酸酯类农药的特征峰 $[\text{CHN}_2\text{HCOO}]^+$ ;  $m/z$  74.56和 $m/z$  116.46

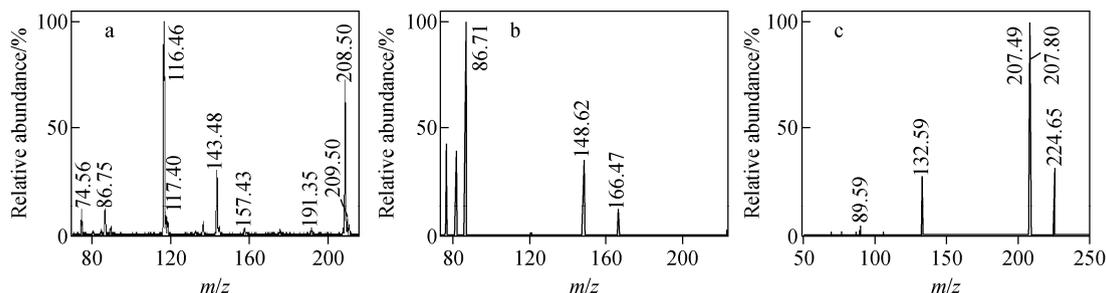


图4 涕灭威(a)、涕灭威砒(b)、涕灭威亚砒(c)的二级质谱图

Fig. 4 MS/MS spectra of aldicarb (a), aldicarb sulfone (b), aldicarb sulfoxide (c)

可能为涕灭威经过 C—N 键断裂后生成的  $[\text{CH}_3\text{NHCOO}]^+$  和  $[\text{CH}_3\text{SC}-\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CNH}]^+$ ;  $m/z$  143.48 可能为涕灭威结构中 C—S 键断裂后丢掉  $[\text{CH}_3-\text{S}]^+$  形成的。

**2.3.2 涕灭威砒的裂解规律** 涕灭威砒的分子式是  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ , 相对分子质量为 222.26。将准分子离子  $m/z$  240.24  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  裂解后, 得到主要碎片离子  $m/z$  166.41、148.62、86.71、81.64、76.70, 示于图 4b。其中,  $m/z$  166.41 可能为涕灭威砒结构中 C—S 键发生断裂后形成的碎片加合  $\text{Na}^+$  离子峰  $[\text{CH}_3\text{NHCOONCHCCH}_3\text{CH}_2\text{Na}]^+$ ;  $m/z$  148.62 可能为涕灭威砒结构中丢掉  $[\text{CH}_3\text{NHCOO}]^+$  后形成的碎片;  $m/z$  81.64 可能为涕灭威砒结构中 C—S 键发生断裂后形成的碎片加合 2 个  $\text{H}^+$  离子峰  $[\text{CH}_3\text{OOSH}]^+$ ;  $m/z$  76.70 可能为涕灭威砒结构中  $[\text{CH}_3\text{NHCOO}]^+$  加合 2 个  $\text{H}^+$  离子之后形成的碎片。

**2.3.3 涕灭威亚砒的裂解规律** 涕灭威亚砒的分子式是  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ , 相对分子质量为 206.26。将准分子离子峰  $m/z$  224.34  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  裂解后, 得到的主要碎片离子为  $m/z$  207.49、132.59、89.59, 示于图 4c。 $m/z$  207.49 可能是  $[\text{M}+\text{H}]^+$  峰;  $m/z$  132.59 可能为该化合物丢掉  $[\text{CH}_3\text{NHCOO}]^+$  后形成的碎片;  $m/z$  89.59 可能是碎片  $m/z$  132.5 产生中性丢失后, 丢掉 1 个  $\text{CO}_2$  形成的碎片。

综上所述, 在实时直接分析离子源条件下, 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒的常见裂解规律为: 一级质谱条件下易加合  $\text{NH}_4^+$  离子形成  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  峰; 在断裂过程中易发生 C—S 键断裂、易丢失  $[\text{CH}_3\text{NHCOO}]^+$ 、易形成硫巫类化合物的特征峰  $m/z$  86.50。在未来工

作中, 将结合 Massworks™ 等软件对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒在实时直接分析离子源条件下的断裂规律进行验证。

## 2.4 对比 DART-MS/MS 和 LC-MS/MS 方法检测实际样品

**2.4.1 方法对比结果** 从表 4 可以看出, 国标 GB/T 23214 方法中水体样品预处理繁琐<sup>[16]</sup>, 需要 11 种试剂, 单个样品的试剂总消耗量为 71 mL, 且分析耗时较长<sup>[17]</sup>。本方法简化了检测流程、缩短了检测时间、实现了样品的高通量检测, 同时节约试剂, 降低成本, 减少对环境的二次污染, 极少产生加和离子, 极少形成源外电离, 可以不进行色谱分离即可根据分子质量对混标样品中的不同化合物进行定性。将实时直接分析离子源与 MS/MS 串联后, 可发挥多反应监测功能, 通过碎片离子的不同, 实现化合物的二次分离和准确定性, 极大地提高了该技术的检测灵敏度<sup>[18-22]</sup>。单个样品的分析时间只有几秒钟, 实现了水体样品的原位高通量检测, 且本方法的检出限可达到国家标准要求。

**2.4.2 实际样品测定结果** 为了进一步验证本方法的准确性, 随机抽取了兰州市部分地下水样品, 采用国标方法和本方法进行检测, 3 种目标物质均未检出。

## 3 结论

本研究采用实时直接分析法快速检测环境水体中涕灭威及其代谢物。通过优化点样位置、点样方法和离子化效率等参数, 克服了 DART 离子源取样不均、平行性较差的缺点, 可实现定量分析。本方法基本无需样品前处理, 不消耗有机溶剂, 操作简单、省时, 能同时检测环境水体中涕灭威及其代谢物, 并可实现高

表 4 国标方法与实时直接分析离子源-串联质谱法的对比  
 Table 4 Comparison of national standard method and real-time direct ion source tandem mass spectrometry

方法 Method	样品预处理 Sample pretreatment	仪器检测 Instrument test	实验过程中的试剂消耗 Reagent consumption during the experiment	检测周期 Detection cycle	检出限 Detection limit/( $\mu\text{g/L}$ )	优点 Merit	缺点 Fault
GB/T23214—2008 (UPLC-MS/MS法)	预处理过程为称样-提取-脱膜,样品净化-浓缩-定容-过膜,样品预处理需要2~3 h,对前处理人员的熟练程度要求较高	UPLC 分离-MS/MS 检测,仪器检测时间 10~20 min	消耗的试剂种类为乙腈、丙酮、异辛烷、甲苯、正己烷、甲醇、乙酸、甲酸、乙酸铵、无水硫酸镁、无水硫酸钠、甲苯,消耗的试剂体积为 71 mL	单个样品的检测周期 2~3 h	2.14~26.1	方法准确度高、重现性好	操作步骤繁杂、耗时较长,试剂消耗量大,易造成环境的二次污染
快筛方法 (DART-MS/MS法)	预处理过程为称样-过膜,样品预处理需要1~5 min,对前处理人员的熟练程度要求不高	无需色谱分离,直接质谱检测,单个样品分析时间 2~3 s	消耗的试剂种类为乙腈,消耗的试剂体积为 2~5 mL	单个样品的检测周期 10 min	0.1~0.5	操作简单、试剂消耗量小	重现性较差,不利于多种目标化合物的同时检测

通量检测,为快速准确检测环境水体中的农药残留提供了手段和思路。在未来工作中,将结合 Massworks<sup>TM</sup> 等软件对涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒在实时直接分析离子源条件下的断裂规律进行验证。

### 参考文献:

- [1] 宋春满,吴丽君,和智君,杨叶昆,李雪梅,王保兴,缪明明. UPLC-MS-MS 快速分析烟草中的农药残留[J]. 分析试验室,2014,33(12):1 434-1 438.  
SONG Chunman, WU Lijun, HE Zhijun, YANG Yekun, LI Xuemei, WANG Baoxing, LIAO Mingming. Rapid analysis of pesticide residues in tobacco by UPLC-MS-MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(12): 1 434-1 438(in Chinese).
- [2] 林涛,汪禄祥,杨东顺,樊建麟,兰珊珊,刘宏程. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定蔬菜水果中的 40 种农药残留[J]. 分析试验室,2014,33(10):1 165-1 170.  
LIN Tao, WANG Luxiang, YANG Dongshun, FAN Jianlin, LAN Shanshan, LIU Hongcheng. Simultaneous determination of 40 pesticide residues in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(10): 1 165-1 170 (in Chinese).
- [3] 马立利,贾丽,周欣燃,刘艳,范蓓京,潘灿平. 多壁碳纳米管滤过型净化柱净化-超高效液相色谱/串联质谱法同时测定生姜中的涕灭威及其代谢物[J]. 色谱,2014,32(6):635-639.  
MA Lili, JIA Li, ZHOU Xinran, LIU Yan, FAN Youjing, PAN Canping. Simultaneous determination of aldicarb and its metabolites in Ginger by multi-walled carbon nanotubes filtration column-high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrum[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(6): 635-639(in Chinese).
- [4] 赵祺平,韩梅,李慧慧,李明. 水中涕灭威、克百威和甲萘威的测定柱后衍生-液相色谱法[J]. 治淮,2019(6):17-19.  
ZHAO Qiping, HAN Mei, LI Huihui, LI Ming. Determination of aldicarb, carbofuran and carbaryl in water-post column derivatization of chromatography treat[J]. Huai River, 2019(6): 17-19

(in Chinese).

- [5] GB/T 14848—2017 地下水质量标准[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [6] GA/T 1623—2019 法庭科学生物检材中涕灭威检验气相色谱-质谱和液相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2019.
- [7] 江珊珊,胡晓玲,贾海舰. 液相色谱-串联质谱法检测水中的涕灭威[J]. 传播力研究,2019(22): 200-202.  
JIANG Shanshan, HU Xiaoling, JIA Haijian. Determination of aldicarb in water by liquid chromatography-tandem mass spectrum[J]. Research on Transmission Competence, 2019(22): 200-202(in Chinese).
- [8] 赵明雷,张琿,宗勇. 固相萃取-高效液相色谱法测定地下水中涕灭威[J]. 清洗世界,2020,36(3):23-24.  
ZHAO Minglei, ZHANG Hui, ZONG Yong. Determination of aldicarb in groundwater by solid phase extraction-high-performance liquid chromatography[J]. Cleaning World, 2020, 36(3): 23-24(in Chinese).
- [9] 冯芳敏,车国文,朱聪玲. 高效液相色谱/柱后衍生法测定水中涕灭威和克百威[J]. 生态环境与保护,2019(3):39-40.  
FENG Fangmin, CHE Guowen, ZHU Congling. Determination of aldicarb and carbofuran in water by high-performance liquid chromatography post column derivatization[J]. Ecological Environment and Protection, 2019(3): 39-40(in Chinese).
- [10] 吴新华,冯何松,周盾白. 活性炭净化-高效液相色谱法检测蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留[J]. 中国蔬菜,2020(3):67-70.  
WU Xinhua, FENG Hesong, ZHOU Dunbai. Activated carbon purification-high-performance liquid chromatography detection of carbamate pesticide residues in vegetables[J]. China Vegetables, 2020(3): 67-70(in Chinese).
- [11] 魏新宇,张颖. 实时直接分析-串联质谱法快速筛查 26 种塑料添加剂[J]. 分析试验室,2019,38(5):618-621.  
WEI Xinyu, ZHANG Ying. Rapid screening of 26 plastic additives by real-time direct analysis-tandem mass spectrum[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(5): 618-621(in Chinese).
- [12] 蓝草,邵琳智,徐娟. 实时直接分析-静电场轨道阱高分辨质谱法应用于化妆品中 15 种抗过敏药

- 物的定性和定量分析[J]. 理化检验(化学分册), 2020, 56(6): 686-691.
- LAN Cao, SHAO Linzhi, XU Juan. Real-time direct analysis-electrostatic field orbital well high-resolution mass spectrum for the characterization and quantitative analysis of 15 antiallergic agents in cosmetics[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(6): 686-691(in Chinese).
- [13] GB/T 5750.2—2006 生活饮用水标准检验方法水样的采集和保存[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [14] 韩晔华, 欧阳萍, 张艳芬, 黄凌, 张睿, 史权, 孟祥海, 刘植昌, 徐春明. 基于实时直接分析质谱技术的氯铝酸及其复合离子液体分析[J]. 中国科学: 化学, 2020, 50(6): 720-728.
- HAN Yehua, OUYANG Ping, ZHANG Yanfen, HUANG Ling, ZHANG Rui, SHI Quan, MENG Xianghai, LIU Zhichang, XU Chunming. Analysis of chloroaluminate and its complex ionic liquids based on real-time direct analytical mass spectrum[J]. Science China Chemistry, 2020, 50(6): 720-728(in Chinese).
- [15] 蓝草, 邵琳智, 陈思敏. 实时直接分析-高分辨质谱法快速检测化妆品中的氯霉素[J]. 分析测试学报, 2019, 38(12): 1 503-1 506.
- LAN Cao, SHAO Linzhi, CHEN Simin. Rapid determination of chloramphenicol in cosmetics by real-time direct analysis-high resolution mass spectrum[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(12): 1 503-1 506(in Chinese).
- [16] GB/T 23214—2008 饮用水中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] 齐春艳, 王立亚, 曾雪芳, 刘嘉飞, 叶靖怡, 林洁纯, 温海滨, 雷毅, 梁旭霞, 洗燕萍. 实时直接分析质谱法快速筛查南美白对虾中磺胺类药物[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8 048-8 055.
- QI Chunyan, WANG Liya, ZENG Xuefang, LIU Jiafei, YE Jingyi, LIN Jiechun, WEN Haibin, LEI Yi, LIANG Xuxia, XIAN Yanping. Rapid screening of sulfonamide in penaeus vannamei by real-time direct analysis mass spectrum[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(23): 8 048-8 055(in Chinese).
- [18] 郭天洋, 李杨, 雍炜, 阎爱侠, 董益阳. 实时直接分析-质谱结合化学计量学方法对赤霞珠葡萄酒地理区域的非靶向识别[C]. 中国食品科学技术学会, 2019.
- [19] 张毛毛, 蒋劲东, 刘波, 郭娟, 焦立超, 殷亚方. 实时直接分析质谱技术在木材识别研究中的应用[J]. 木材工业, 2019, 33(1): 29-33.
- ZHANG Maomao, JIANG Jindong, LIU Bo, GUO Juan, JIAO Lichao, YIN Yafang. Application of real-time direct analysis mass spectrum in wood identification[J]. China Wood Industry, 2019, 33(1): 29-33(in Chinese).
- [20] 潘兴鲁, 董丰收, 吴小虎, 刘新刚, 徐军, 郑永权. 农药残留分析实时分析新技术研究进展[J]. 植物保护, 2018, 44(5): 146-151.
- PAN Xinglu, DONG Fengshou, WU Xiaohu, LIU Xin'gang, XU Jun, ZHENG Yongquan. Research progress of new real-time analysis techniques for pesticide residue analysis[J]. Plant Protection, 2018, 44(5): 146-151(in Chinese).
- [21] 刘佳蓉. 实时直接分析质谱法在生物样品及食品安全快速检测中的应用研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018.
- [22] 张百乐. 实时直接分析串联质谱快速筛查土壤中农药和汤料中罂粟壳的方法研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2018.

(收稿日期: 2021-03-10; 修回日期: 2021-04-22)