

高效液相色谱-大气压化学电离质谱分析双(2-羟乙基)砒

于惠兰, 陈志升, 刘景全, 袁 铃, 张兰波

(防化研究院分析测试中心, 北京 102205)

摘要: 利用高效液相色谱-大气压电离质谱 (HPLC-APCFMS) 对硫芥子气的氧化产物之一双(2-羟乙基)砒进行了测定, 优化了获得最佳准分子离子峰的探头温度和锥体电压, 最低检出限为 0.4 ng (S/N > 3), 利用源内 CID 技术获得了丰富的离子碎片, 并对碎片进行了解释, 同时对禁止化学武器组织 (OPCW) 第十五轮水平考试中水样品中的双(2-羟乙基)砒进行了 28 天的定性、定量分析。

关键词: 质谱学; 硫芥子气; 高效液相色谱-大气压化学电离质谱 (HPLC-APCFMS); 双(2-羟乙基)砒
中图分类号: O657.63; E929.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)04-211-04

Analysis of Bis(2-hydroxyethyl) sulfone by High Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionisation Mass Spectrometry

YU Hui-lan, CHEN Zhi-sheng, LIU Jing-quan, YUAN Ling, ZHANG Lan-bo

(The Laboratory of Analytical Chemistry, Research Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

Abstract: High performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry (HPLC-APCFMS) was used to analyze bis(2-hydroxyethyl) sulfone, the degradation product of sulphur mustard. The conditions of HPLC-APCFMS were optimized under the probe temperature and cone voltage to facilitate acquisition of optimal molecular ion. The data were collected under collision induced dissociation (CID) conditions to facilitate acquisition of product ion information that could be used for structural identification purposes. The detection limit was at 0.4 ng. The method was successfully applied to qualitative and quantitative analysis of bis(2-hydroxyethyl) sulfone in aqueous samples of the 15th official OPCW (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons) proficiency test within 28 days.

Key words: mass spectrometry; sulphur mustard; HPLC-APCFMS; bis(2-hydroxyethyl) sulfone

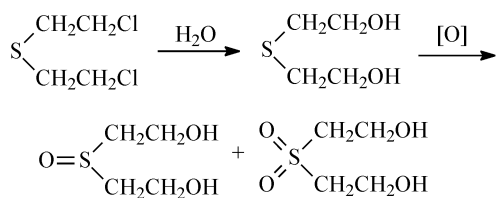
硫芥子气是糜烂性军用化学毒剂, 其结构式为 $S(CH_2CH_2Cl)_2$, 在第一次世界大战和伊朗-伊拉克战争中得到了大量使用。因其既具有卤代烷的结构, 又有硫醚的结构, 因此, 在化学反

应上, 大多是卤代烷上的取代反应和硫原子上的氧化反应。在环境中, 硫芥气水解形成极性、无毒、稳定的硫二甘醇 (TDG), TDG 经过氧化反应, 可生成双(2-羟乙基)亚砒、双(2-羟乙基)砒,

收稿日期: 2005-01-13; 修回日期: 2005-07-25

作者简介: 于惠兰 (1972~), 女 (汉族), 山东人, 助理研究员, 从事分析化学研究。E-mail: yuhuilan1@163.com

反应式为:



1997 年《禁止化学武器公约》正式生效以来,分析检测的重点不但是毒剂原体而且包括其降解产物。Robin M. Black 等^[1-4]采用两种样品处理方法,用气相色谱-负化学电离质谱(GC-NCFMS)检测到尿液中的双(2-羟乙基)亚砷,检测限为 2 μg/L,用高效液相色谱-大气压化学电离质谱(HPLC-APCFMS)对此化合物的检测限小于 0.2 ng,对双(2-羟乙基)砷的检测限小于 6 ng,用气相色谱-质谱(GC-MS)和气相色谱-串联质谱(GC-MS-MS)检测被化学武器袭击后库尔德地区采集的样品,所有样品均发现了硫芥气和(或)硫二甘醇。Edwin W. J. Hooijschuur 等^[5]用液相色谱-硫火焰光度检测器检测硫二甘醇的检测限为 1 mg/L,用电喷雾质谱(ESFMS)检测硫二甘醇,全扫描方式下检测限为 0.5 mg/L。Borrett V. T. 等^[6]用 ESFMS 快速筛选水中的化学毒剂水解产物,在水样中硫二甘醇、双(2-羟乙基)亚砷的检测限为 5~10 mg/L。G. Reid Asbury 等^[7]利用选择离子电喷雾高分辨质谱(IMS)分析液体样品中的硫二甘醇、双(2-羟乙基)亚砷、双(2-羟乙基)砷和二异丙胺基乙醇,在正离子方式下,大多数化合物的检测限低于 1 μg/L,钟近芝等^[8]用 APCFMS 对硫芥气水解产物硫二甘醇、部分氧化产物双(2-羟乙基)亚砷进行了详细研究,用大气压化学电离质谱选择离子(APCF-SIM-MS)检测硫二甘醇的检测限为 0.05 mg/L,双(2-羟乙基)亚砷的检测限为 0.025 mg/L。但对完全氧化产物双(2-羟乙基)砷的详细研究国内还没有报道。

本文采用 HPLC-APCFMS 对硫二甘醇完全氧化产物双(2-羟乙基)砷进行了定性、定量分析,解释了源内碰撞诱导解离技术(CID)裂解碎片,优化了获得最佳准分子离子峰的部分条件,得出了最佳条件下最低检测限为 0.4 ng(S/N > 3:1),比国外文献报道检测限^[2]提高了十倍以上。并对 OPCW 第十五轮水平考试中的水样进行了 28 天的定性、定量分析。

1 试验部分

1.1 主要仪器、样品及试剂

PU-980 型液相色谱:日本 JASCO 公司产品;VG PLATFORM II 型大气压化学电离质谱仪:英国 Micromass 公司产品;喹啉醇(内标物)、双(2-羟乙基)砷由我院合成,纯度 97%;甲醇:色谱纯,Scharlau 公司产品;去离子水:经亚沸蒸馏纯化;甲酸:分析纯,北京红星化工厂产品。

1.2 仪器及实验条件

1.2.1 色谱条件 HPLC 柱:Discovery C₁₈ 柱(2.1 mm ×150 mm ×5 μm),Supelco 公司产品;流动相:甲醇-水(pH=4),乙腈-水(pH=4);进样量:20 μL。

1.2.2 质谱条件 电晕电压 3 kV,倍增器电压 650 kV,锥体分离器透镜补偿 5 V;APCI 探头温度 150~450 °C,源温 200 °C;锥体电压 10~35 V;屏蔽气 50 L/h,干燥气 300 L/h;扫描方式:全扫描、选择离子扫描。

1.3 标准曲线的绘制

用移液管准确移取一定量的用去离子水配制的双(2-羟乙基)砷母液于 10 mL 容量瓶中,加入一定量的喹啉醇内标水溶液,用去离子水稀释至刻度,摇匀,配制成 5~45 mg/L 的系列标准溶液,采用内标法绘制标准曲线。本文选择的内标物为喹啉醇,是样品中不存在的化合物,出峰时间接近双(2-羟乙基)砷,标准曲线见图 1。

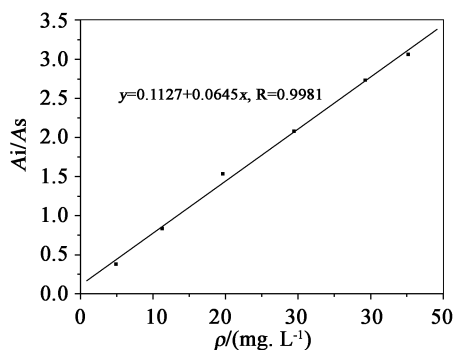


图 1 双(2-羟乙基)砷标准曲线

Fig. 1 Standard curve of bis(2-hydroxyethyl) sulfone

1.4 流动相的选择

通过在不同的流动相中离子强度的比较,发现双(2-羟乙基)砷在 APCI⁺ 条件下,在甲醇-水流动相中的响应比在乙腈-水流动相中的响应高,因此选用甲醇-水(2:8,体积比,pH=4)作为本试验的流动相。

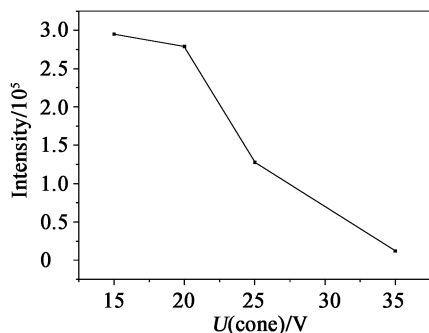


图 2 锥体电压优化实验结果

Fig. 2 Result of optimized cone voltage

1.5 锥体电压的优化

固定其他试验条件,采用单因素分析,对甲醇-水流动相中双(2-羟乙基)砒获得准分子离子峰所用锥体电压进行优化,最佳锥体电压 $U(\text{Cone}) = 15 \text{ V}$,结果见图 2。

1.6 探头温度的优化

固定其他试验条件,采用单因素分析,对甲醇-水流动相中双(2-羟乙基)砒获得准分子离子峰所用探头温度进行优化,最佳探头温度 $t(\text{Probe}) = 150$,结果见图 3。

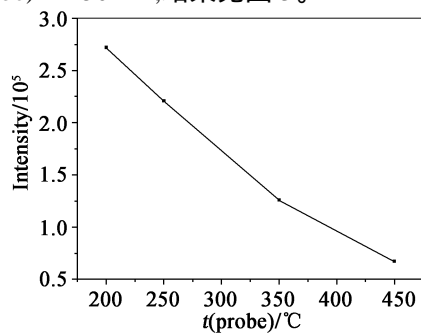


图 3 探头温度优化结果

Fig. 3 Result of optimized probe temperature

2 结果与讨论

2.1 试验结果

在获得最佳准分子离子峰即锥体电压 $U(\text{Cone}) = 15 \text{ V}$,探头温度 $t(\text{Probe}) = 150$ 时,双(2-羟乙基)砒的质谱图见图 4。

2.2 CID 断裂研究

为了确定双(2-羟乙基)砒的裂解过程,采用 CID 技术对样品进行分析。随着锥体电压的提高,碎片峰逐渐增多,在锥体电压 $U(\text{Cone}) = 35 \text{ V}$ 时获得最多的结构信息。质谱图见图 5,其碎片裂解峰见表 1。

2.3 定性分析水样样品

利用全扫描方式对有二十多个国家参加的,由我单位配制的 OPCW 第十五轮水平考试中水

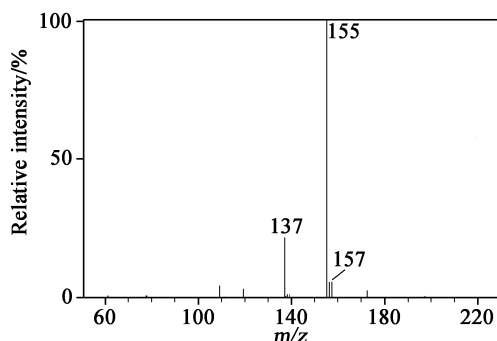


图 4 双(2-羟乙基)砒的质谱图

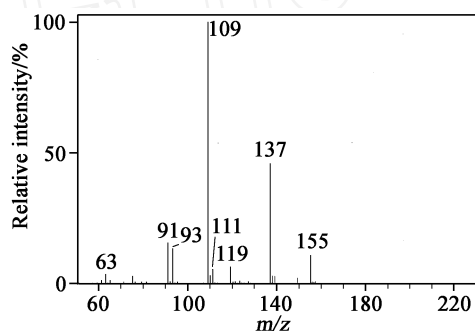
Fig. 4 Mass spectrum of bis(2-hydroxyethyl) sulfone at $U(\text{Cone}) = 15 \text{ V}$, $t(\text{Probe}) = 150$ 

图 5 双(2-羟乙基)砒的质谱图

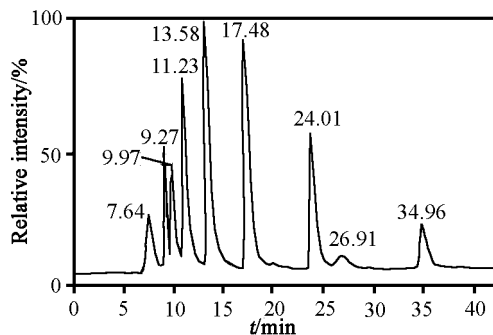
Fig. 5 Mass spectrum of bis(2-hydroxyethyl) sulfone at $U(\text{Cone}) = 35 \text{ V}$, $t(\text{Probe}) = 150$ 

图 6 水样样品的 TIC 图

Fig. 6 TIC of sample W at $U(\text{Cone}) = 35 \text{ V}$, $t(\text{Probe}) = 150$

样品进行分析,其总离子流见图 6,图中双(2-羟乙基)砒的保留时间为 9.27 min。水样中添加的化合物及干扰物见表 2。

2.4 双(2-羟乙基)砒的定量分析

根据标准曲线,利用选择离子(SIM)分析检测第十五轮水平考试水样中的双(2-羟乙基)砒,加入量为 10 mg/L,在放置不同时间中样品浓度和标准偏差见表 3。

表 1 双(2-羟乙基)砒的谱图解析

Table 1 Interpretation of bis(2-hydroxyethyl) sulfone fragmentation

m/z	相对丰度 Relative intensity/ %	归属 Assignment
155	10.56	[M + H] ⁺
137	45.90	[M + H - H ₂ O] ⁺
119	6.59	[M + H - 2H ₂ O] ⁺
109	100.00	[HOCH ₂ CH ₂ SO ₂] ⁺
93	13.52	[HOCH ₂ CH ₂ SO] ⁺
91	16.77	[CH ₂ CHSO ₂] ⁺
75	2.80	[OSCHCH ₂] ⁺
65	1.17	[SO ₂ H] ⁺
63	3.87	[CH ₃ SO] ⁺

表 2 水样中所添加的化合物及质量浓度

Table 2 Spiking chemicals in sample W and their mass concentrations

化合物 Compound	质量浓度 / (mg · L ⁻¹)
正丙基膦酸	10
异丙基膦酸	10
1,4-双(2-羟乙基磺酰)正丁烷	40
双(2-羟乙基)砒	10
聚乙二醇 PEG-200	500
磷酸	10
二氯甲烷	= 0.1 %

3 结论

本文采用 HPLC-APCFMS 对双(2-羟乙基)砒进行了测定,优化了条件,利用 CID 技术获得了丰富的碎片信息,得出了最低检出限。并且利用所建立的方法成功定性、定量分析了 OPCW 第十五轮水平考试中的水基质样品,验证了利用这种方法分析化学武器毒剂相关化合物的可靠性。

表 3 双(2-羟乙基)砒在不同时间的质量浓度(mg/L)及 RSD(n=3)

Table 3 Mass concentrations and RSDs of Bis(2-hydroxyethyl) sulfone in different time

时间 t/d	0	7	14	21	28
WSST-1	9.4	9.8	10.2	11.5	9.9
WSST-2	11.2	10.0	9.6	10.1	11.2
WSST-3	10.0	11.3	9.5	11.2	10.2
Mean	10.2	10.4	9.7	10.9	10.4
RSD/ %	9.0	3.8	3.9	6.7	6.5

参考文献:

- [1] Black RM, Read RW. Methods for the Analysis of Thiodiglycol Sulphoxide, a Metabolite of Sulphur Mustard, in Urine Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. J Chromatogr. 1991, 558: 393-404.
- [2] Black RM, Read RW. Application of Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, and Tandem Mass Spectrometry, to the Analysis and Identification of Degradation Products of Chemical Warfare Agents[J]. J Chromatogr A, 1997, 759: 79-92.
- [3] Black RM, Read RW. Analysis of Degradation Products of Organophosphorus Chemical Warfare Agents and Related Compounds by Liquid Chromatography Using Electrospray and Atmospheric Pressure Chemical Ionization[J]. J Chromatogr A, 1998, 794: 233-244.
- [4] Black RM, Clarke RJ, Read RW, et al. Application of Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry to the Analysis of Chemical Warfare Samples, Found to Contain Residues of the Nerve Agent Sarin, Sulphur Mustard and Their Degradation Products[J]. J Chromatogr A, 1994, 662: 301-321.
- [5] Hooijschuur EW, Kientz CE, Hulst AG, et al. Determination of Hydrolysis Products of Sulfur Mustards by Reversed-Phase Microcolumn Liquid Chromatography Coupled On-lined with Sulfur Flame Photometric Detection and Electrospray Ionization Mass Spectrometry Using Large Volume Injections and Peak Compression[J]. Anal Chem, 2000, 72: 1 199-1 206.
- [6] Borrett VT, Mathews RJ, Colton R, et al. Verification of the United Nations Chemical Weapons Convention: the Application of Electrospray Mass Spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 1996, 10: 114-118.
- [7] Asbury GR, Wu C, Siems WF, et al. Separation and Identification of some Chemical Warfare Degradation Products Using Electrospray High Resolution Ion Mobility Spectrometry with Mass Selected Detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 404: 273-283.
- [8] 钟近艺,刘景全.高效液相色谱-质谱甄别七种化学战剂相关化合物[J].分析测试学报,2004,23(3):90~92.