

液相色谱-电喷雾串联质谱法测定豇豆中的水胺硫磷

邹树丹, 黄金凤, 罗东辉, 罗海英, 陈立伟, 吴玉銮

(广州市质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州)广州市食品安全检测技术重点实验室, 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

摘要: 建立了豇豆中水胺硫磷的液相色谱-电喷雾串联质谱分析方法。样品经乙腈超声提取后进行液相色谱-电喷雾串联质谱分析。方法检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N=3$)。空白样本添加水平在 0.1、1.0、5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 平均回收率为 80.1~87.9%, 相对偏差 ($n=6$) 为 6.7~8.1%。使用 MRM-IDA-EPI 的模式, 一次进样可得到 MRM 色谱图及 MS^2 质谱图。该方法具有前处理简单、回收率高、精密度好, 选择性强, 灵敏度高的优点, 符合农药残留的分析要求。

关键词: 水胺硫磷; 分析; 残留; 质谱; 豇豆

文章编号: 1673-9078(2012)4-473-475

Determination of Isocarbophos in Cowpea by LC/MS/MS with MRM-IDA-EPI

ZOU Shu-dan, HUANG Jin-feng, LUO Dong-hui, LUO Hai-ying, CHEN Li-wei, WU Yu-luan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

Abstract: An analytical method for the determination of isocarbophos residues in cowpea with HPLC/MS/MS was established. Samples were extracted by acetonitrile with sonic extracting and detected LC/MS/MS. The LODs ($S/N=3$) were 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. For spiking level at 0.1, 1.0, and 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the average recoveries were 80.1%~87.9% and RSD ($n=6$) values ranged from 6.7% to 8.1%. Using the MRM-IDA-EPI model, MRM chromatograms and the MS^2 mass spectrum of the samples can be obtained by only one single injection. The method was simple, precise and had high recoveries, which can meet the requirement for residues analysis.

Key words: isocarbophos; analyst; residue; MS; cowpea

水胺硫磷(图1)为高毒杀虫剂, 对皮肤有一定的刺激作用, 但在试验剂量下无致突变和致癌作用、无蓄积中毒作用。作为一种广谱杀虫、杀螨剂, 水胺硫磷对螨类、鳞翅目、同翅目具有很好的防治效果, 主要用于防治果树红蜘蛛、介壳虫和水稻、棉花害虫。作为一种高毒农药, 水胺硫磷禁止用于果、茶、烟、菜、中草药等植物或蔬菜、水果上。2010年1月, 武汉市三次检出海南产豇豆水胺硫磷残留超标。为保证市民食用安全, 全国多个城市随即对海南豇豆进行紧急抽查。

目前, 水胺硫磷的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[1]、气相色谱法(GC)^[2,3]、气相色谱-质谱法(GC-MS)(GB/T 23204-2008、GB/T

19426-2006、NY/T 1379-2007)^[4-6]。水胺硫磷的液相色谱-电喷雾串联质谱检测法未见报道。其中HPLC和GC的选择性和特异性较差, 在实际应用中, 对于基质复杂的样品, 分离效果不理想, 定性比较困难; GC-MS的选择性和特异性相对较强, 但由于是单级质谱, 灵敏度和抗干扰能力仍然有待改进。

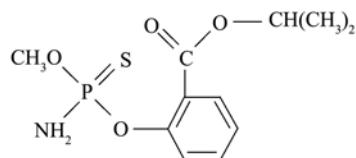


图1 水胺硫磷结构式

Fig.1 Molecular structure of isocarbophos

本文以液相色谱-电喷雾串联质谱检测法检测豇豆中水胺硫磷, 使用MRM-IDA-EPI的模式, 一次进样可得到MRM色谱图及 MS^2 质谱图, 具有前处理简单、选择性好、灵敏度高和定性准确的优点, 适用于实际检验工作。

收稿日期: 2011-12-10

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2011QK326); 广州市科技计划项目(广州市食品安全检测技术重点实验室)

作者简介: 邹树丹(1962-), 女, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测

1 实验部分

1.1 主要试剂

水胺硫磷标准品 (Dr), 乙腈 (色谱纯), 去离子水 (18.0 mΩ)。

标准储备液: 准确称取水胺硫磷标准品0.0100 g, 用丙酮溶解后定容至100.0 mL。此标准储备液浓度为100 mg/L, 于4 °C下至少能保存1年。

标准工作溶液: 准确吸取1.0 mL标准储备液, 用甲醇定容至100.0 mL。此标准工作液浓度为1 mg/L, 于4 °C下至少能保存1个月。

1.2 主要仪器

LD5-2A离心机, 北京京立离心机有限公司; WERKE T25 basci均质器, 广州仪科实验室技术有限公司; MS2 Minshaker漩涡振荡器, 广州仪科实验室技术有限公司; Milli-Q去离子水发生器, 美国Millipore公司。

液相色谱-串联质谱仪 (4000Q TRAP, 美国应用生物系统公司): 配有电喷雾离子源。

1.3 样品处理

准确称取样品10 g (精确至0.01 g) 至离心管中, 加入10 mL乙腈溶液, 用均质器于10000 r/min均质20 s。4000 r/min离心5 min, 准确吸取上层0.5 mL清液。以去离子水定容至10.0 mL, 摇匀, 经0.2 μm尼龙滤膜过滤后供液质联用分析。

样品添加实验: 称取阴性样品后添加适量的水胺硫磷标准溶液, 于室温下放置30 min, 样品处理同上。

1.4 液质联用仪分析条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: 菲罗门Luna C18 50 mm×2.0 mm (i.d.), 3 μm; 流动相: 0.1%甲酸乙腈和0.1%甲酸溶液, 梯度洗脱, 梯度洗脱表见表1; 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 30 °C; 进样量: 20 μL。

表1 梯度洗脱条件

Table 1 Conditions for gradient elution

时间/min	乙腈/%	0.3%乙酸水溶液/%
0.00	5	95
5.00	90	10
8.00	90	10
8.01	5	95
13.00	5	95

1.4.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源 (ESI); 扫描方式: 正离子扫描; 监测方式: 多反应监测; 电离电压: 5500 V; 离子源温度: 500 °C; 碰撞气、雾化气、气帘气、去

簇电压、碰撞能量和碰撞室出口电压均为最优。水胺硫磷的定性离子对、定量离子对、去簇电压 (DP) 和碰撞能量 (CE) 见表2。

表2 水胺硫磷的质谱参数

Table 2 Mass spectrometric parameters of isocarbophos

名称	定性离子对/(m/z)	定量离子对/(m/z)	去簇电压/V	碰撞能量/V
水胺硫磷	312.2/270.0	312.2/270.0	80	19
	312.2/235.9		80	22

2 结果与讨论

2.1 离子碎片的推断及 Q1/Q3 离子对的选择

以水胺硫磷标准溶液在质谱ESI离子源正电压模式中做Q1的全扫描, 得到[M+H]⁺(m/z 290)、[M+Na]⁺(m/z 312)及[M+K]⁺(m/z 328)的分子母离子峰, 图2。可以看出, 水胺硫磷[M+Na]⁺强度最高, 因此选择其作为分子母离子。对[M+Na]⁺(m/z 312)进行二级碎片扫描, 得到270、236 m/z的碎片, 见图3。

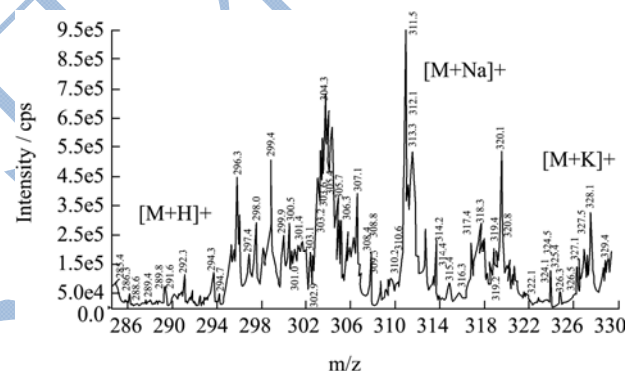


图2 水胺硫磷的全扫描质谱图

Fig.2 The mass spectra obtained in full-scan mode of isocarbophos

2.2 MRM-IDA-EPI 定量与定性

API4000Q-trap为串联四极杆线性离子阱质谱仪。当Q3作为线性离子阱使用时, QTRAP保留了传统串联四极杆质谱仪选择性好、灵敏度高的MRM, 同时增强了二级碎片全谱定性。设定该质谱仪使用MRM-IDA-EPI的工作模式, 可实现一次进样得到用于定量的MRM色谱图及用于定性的MS²质谱图 (图3)。

2.3 方法检出限与线性关系

临用时以去离子水稀释水胺硫磷标准工作溶液至0.05、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 μg/L。以浓度x (μg/L) 对峰面积y作水胺硫磷标准曲线回归方程为y=1.12×10⁴x+332, 回归系数为r=0.9999。仪器检出限为0.05 μg/L, 方法检出限为0.10 μg/kg (S/N=3)。水胺硫磷标准溶液色谱图0.05 μg/L (图4)。

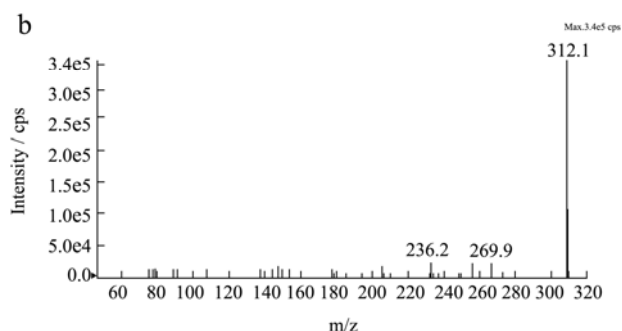
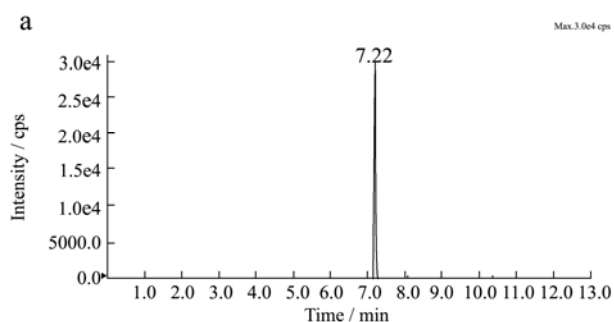


图3 MRM-IDA-EPI的MRM色谱图 (a) 与MS²质谱图 (b)

Fig.3 The Chromatogram and MS² spectra under MRM-IDA-EPI mode

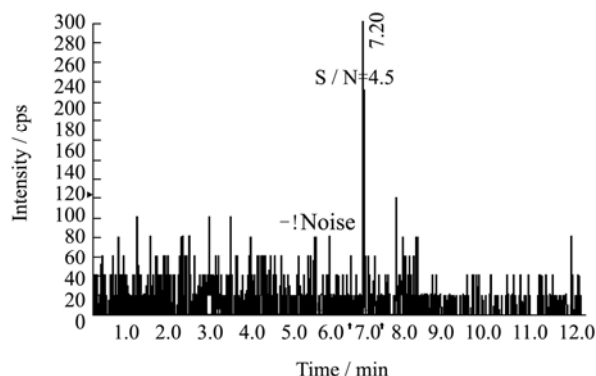


图4 水胺硫磷标准溶液色谱图 (0.05 µg/L)

Fig.4 Chromatogram of isocarbophos standard solution (0.05 µg/L)

2.4 回收率与精密度

以阴性缸豆进行3个水平的加标回收实验。加标量

为0.1、1.0、5.0 µg/kg。每个加标水平取6个平行样，其回收率与精密度数据见表3。

表3 缸豆中水胺硫磷的回收率与相对标准偏差 (n=6)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of isocarbophos in Cowpea

样品	添加水平/(µg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
缸豆	0.1	80.1	8.1
	1.0	85.6	6.7
	5.0	87.9	7.9

3 结论

本文建立了缸豆中水胺硫磷残留量的液相色谱-电喷雾串联质谱结合谱库检索测定方法，该方法前处理简单、回收率高、精密度好、定性准确，符合残留确证分析的要求，方法检出限为0.10 µg/kg，适用于缸豆中水胺硫磷的确证检验。

参考文献

- [1] 叶江雷,弓振斌,林芳,等.茶叶中水胺硫磷、亚胺硫磷、甲基对硫磷和伏杀硫磷农药残留的高效液相色谱法测定[J].厦门大学学报,2007,46(3):441-444.
- [2] 叶江雷,弓振斌,沈爱斯.茶叶中9种农药残留的毛细管气相色谱法测定[J].分析仪器,2005,2:20-23
- [3] 杨小钢,邝培翠.气相色谱法测定蔬菜和小麦中乙基异柳磷和水胺硫磷两种农药残留量[J].湖北医科大学学报,1995,16(1):3-5
- [4] GB/T23204-2008 茶叶中519种农药及相关化学品残留量的测定.气相色谱-质谱法.[S]
- [5] GB/T19426-2006 蜂蜜、果汁和果酒中497种农药及相关化学品残留量的测定.液相色谱-质谱法.[S]
- [6] NY/T1379-2007 蔬菜中334种农药多残留的测定.气相色谱质谱法和液相色谱质谱法.[S]