

SBSE – LC – MS/MS 法检测胡萝卜汁中有机磷农药残留

倪永付, 闫秋成, 王 勇, 朱莉萍, 高 洁

(济宁出入境检验检疫局, 山东 济宁 272000)

摘 要:建立了搅拌棒吸附萃取(SBSE)—液相色谱串联质谱法检测胡萝卜汁中有机磷农药残留。样品经搅拌棒萃取, 解析液解析后, 上机检测。采用 ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱分离, 在多反应监测模式下进行检测, 用外标法定量。结果表明: 3 种有机磷药物在浓度 0.5 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 $r=0.9953\sim0.9999$, 方法检测限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。在不同添加水平下, 其平均回收率为 86.8%~95%, 变异系数为 4.3%~12.8%。

关键词:搅拌棒吸附萃取; 液相色谱—串联质谱; 胡萝卜汁; 有机磷农药

中图分类号: O 657.15; S 512.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2015)04-0080-03

Determination of organophosphorus pesticides residues in carrot juice by SBSE – LC – MS/MS

NI Yong – fu, YAN Qiu – cheng, WANG Yong, ZHU Li – ping, GAO Jie

(Jining Entry – Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jining Shandong 272000)

Abstract: The organophosphorus pesticides residues in carrot juice was determined by stir bar sorptive extraction (SBSE) combining with liquid chromatography – tandem mass spectrometry. The sample was extracted by SBSE. After being desorbed, the sample was performed on ZORBAX Eclipse Plus C18 column. The analysis was carried out in the multiple reaction monitoring mode and external standard method was used for quantification. The calibration curve of the three organophosphorus pesticides showed a good linear relationship as concentrations in the range of 0.5 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ with the correlation coefficient $r=0.9953\sim0.9999$, the detection limit of this method was 0.5 $\mu\text{g/kg}$. In different concentrations, the average recovery rate of this method was 86.8% ~ 95% and the coefficient of variation 4.3% ~ 12.8%.

Key words: stir bar sorptive extraction; liquid chromatography – tandem mass spectrometry; carrot juice; organophosphorus pesticide

有机磷类农药在农业种植中广泛使用, 但由于其高毒性容易引起中毒, 一直以来都是农药残留分析领域的研究热点。目前, 已报道的有机磷农药的检测方法主要有气相色谱法、液相色谱法、色—质联用法等, 常用的样品前处理方法包括固相萃取^[1]、液液萃取^[2]、液液微萃取^[3]、QuEChERS 技术^[4]等。搅拌棒吸附萃取技术(SBSE)作为一种新的前处理形式, 由于其萃取效率高、富集倍数相对较大、重现性好等优点, 更适用于分析痕量物质, 受到了分析工作者的广泛关注^[5-7]。本实验研究了搅拌棒吸附萃取技术结合液相色谱—串联质谱法(LC – MS/MS)

检测胡萝卜汁中有机磷农药残留。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

G6460 液相色谱—串联质谱仪: 美国 Agilent 公司; HS260B 型电动摇床: 德国 IKA 公司; CR22G III 型高速冷冻离心机: 日本 Hitachi 公司; 涡旋混匀器: 德国 IKA 公司。

搅拌棒(PDMS 涂层、PPESK 涂层); 乙腈、甲醇均为色谱纯; 实验用水为超纯水。三唑磷、啶硫磷、伏杀硫磷混标等标准品(100 mg/L, 1 mL): 美国 o2si 公司。使用时用乙腈进行稀释, 现用现配。

1.2 分析条件

1.2.1 液相条件

色谱柱: ZORBAX Eclipse Plus C18 (1.8 μm ,

收稿日期: 2015-02-15

基金项目: 山东出入境检验检疫局科研项目(SK201232、SK201426)

作者简介: 倪永付, 1983 年出生, 男, 工程师。

50 mm × 2.1 mm);柱温:30 ℃;进样体积:1 μL;流动相:0.1% 甲酸水—甲醇;流速:300 mL/min。流动相梯度洗脱程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱条件

时间/min	0.1% 甲酸水/%	甲醇/%	流速/(mL/min)
0.00	90	10	0.3
1.00	70	30	0.3
3.00	20	80	0.3
7.00	20	80	0.3
9.00	90	10	0.3
10.00	90	10	0.3

1.2.2 质谱条件

离子源:喷射流离子聚焦电喷雾离子源;扫描模式:正离子模式;检测方式:多反应监测;干燥气温度:325 ℃;干燥气流速:10 L/min;雾化气压力:40 psi;鞘气温度:350 ℃;鞘气流速:12 L/min;毛细管电压:4 000 V;碰撞气:高纯氮。3 种有机磷农药的质谱参数见表 2。

表 2 3 种有机磷农药的质谱参数

序号	名称	定性离子对/(m/z)	定量离子对/(m/z)	碰撞能量/eV
1	三唑磷	314.1/162	314.1/162	18
		314./119		35
2	啶硫磷	299/163	299/97	24
		299/97		30
3	伏杀硫磷	367.9/182	367.9/182	14
		367.9/111		42

1.3 样品处理

准确量取 10 mL 样品置于 50 mL 塑料离心管中,加入搅拌棒,在优化实验条件下进行萃取及解析。样品萃取条件:PDMS 搅拌棒;搅拌速度:150 r/min;萃取时间:30 min;盐浓度:5% (m/V)。解析液:甲醇;解析时间:6 min。

2 结果与分析

2.1 萃取条件的优化

2.1.1 萃取涂层

萃取涂层的种类是影响 SBSE 萃取效率的一个关键因素。由于 SBSE 是基于“相似相溶”原理来实现对待测物的萃取,因此只有选择极性合适的萃取涂层材料,才能实现对待测物的有效萃取。本实验考察了聚醚砜酮 (PPESK) 和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 两种不同极性萃取涂层对有机磷的萃取效率。其他条件不变,分别用这两种涂层的搅拌棒对浓度为 10 μg/L 的标准溶液进行萃取 20 min,然后用解析液解析 6 min,上机测定,结果表明,PDMS 萃取涂层对有机磷的萃取效率较高,而 PPESK 萃取涂

层的萃取效率较低。这可能是由于有机磷的极性与 PDMS 相近,因而更容易被 PDMS 涂层萃取。因此本实验选用 PDMS 涂层萃取搅拌棒,并优化了各种萃取条件。

2.1.2 搅拌速度

在振荡条件下使用溶剂进行搅拌棒吸附萃取。振荡和搅拌的目的,都是为了消除样品与涂层之间形成的一个较稳定的薄膜层,加快溶液中物质的传质速率,缩短萃取时间。本实验主要探讨振荡速度对萃取效率的影响。

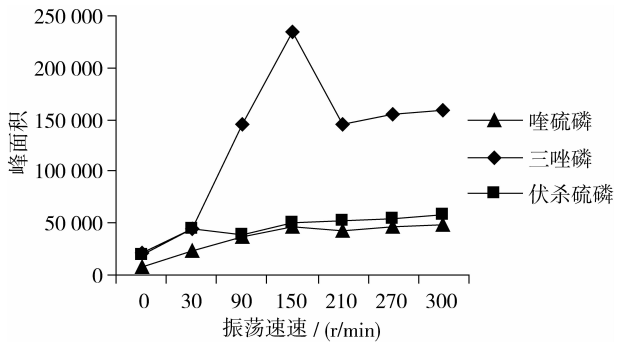


图 1 振荡速度对有机磷的萃取效率影响

如图 1 所示,当振荡速度在 0 ~ 150 r/min 范围时,提高搅拌速度对于提高萃取效率作用非常明显,之后继续提高搅拌速度,啶硫磷、伏杀硫磷的萃取效率的提高幅度明显减缓,而三唑磷的萃取效率大幅下降。因此,本实验选定振荡速度为 150 r/min。

2.1.3 萃取时间

设置萃取时间分别为 5、10、20、30、40 和 50 min,萃取后用解析液解析 5 min,然后上机测定。以峰面积对萃取时间作图,结果如图 2 所示。

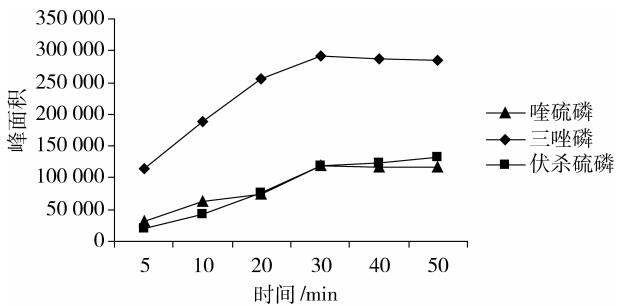


图 2 萃取时间对有机磷的萃取效率影响

从图 2 中可以看出,从 5 到 30 min,随着萃取时间的增加,萃取效率增加,在 30 min 时达到峰值。随后,伏杀硫磷萃取效率随时间增加而略有增加,啶硫磷、三唑磷萃取效率随时间增加而下降。根据固相微萃取的非平衡理论,在萃取条件一定时,即便萃取未达到平衡,待测物的萃取量与

其在溶液中的初始浓度仍呈线性关系。因此,在保证灵敏度的前提下可以选取较短的萃取时间以提高样品测试效率。为了提高工作效率,本实验选择萃取时间为30 min。

2.1.4 离子强度

离子强度的改变能够影响待测物在溶液和萃取涂层间的分配系数。本实验研究了在溶液中加入 NaCl 来调节离子强度,考察其对萃取效率的影响,分别加入浓度为 0、5%、10%、15%、20%、25% 的 NaCl,结果如图 3 所示。随着离子强度的增加,搅拌棒对四种待测物的萃取效率呈下降趋势,对于喹硫磷、三唑磷,在 NaCl 浓度 5% 时达到最大值;对于伏杀硫磷,一直呈下降趋势。因此,本实验选择加入 5% NaCl 来调节离子强度。

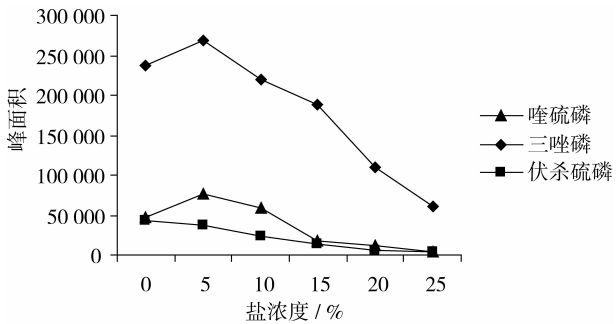


图 3 离子强度对有机磷的萃取效率影响

2.2 质谱条件的优化

为了得到最佳的质谱条件,通过标准溶液进样对 3 种有机磷农药的母离子、子离子、碰撞能量等参数进行了优化。首先采用全扫描的方式进行一级质谱扫描,获取 3 种有机磷农药的母离子;然后对选取的母离子在子离子扫描(Product Scan)模式下进行二级质谱扫描并对碰撞能量进行优化,选定子离子响应值最高条件下的碰撞能为最佳碰撞能,同时得到相应的离子对。3 种有机磷农药的 MRM 图见图 4。

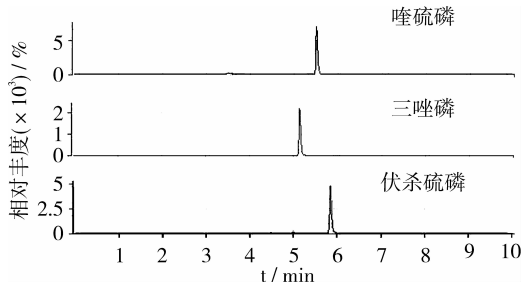


图 4 3 种有机磷农药的 MRM 图

2.3 方法评价

分别配制浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、

50.0 $\mu\text{g/L}$ 的 3 种有机磷农药空白基质标准溶液,按优化后的实验条件进行萃取、解析,然后利用液相色谱—串联质谱仪进行分析。结果表明:在 0.5 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内呈现较好的线性关系,相关系数为 $R = 0.9953 \sim 0.9999$,并以 3 倍信噪比确定方法的检测限,均为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。取阴性胡萝卜汁样品 3 份,每份准确称取 10 mL,分别准确添加 0.5、1.0、3.0 $\mu\text{g/kg}$ 水平的 3 种有机磷农药混标,在优化的实验条件下进行前处理并上机测定,计算回收率和精密度。3 种有机磷农药回收率和精密度见表 3。

表 3 3 种有机磷农药回收率和精密度 ($n = 6$)

名称	0.5 $\mu\text{g/kg}$		1.0 $\mu\text{g/kg}$		3.0 $\mu\text{g/kg}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
三唑磷	88.7	9.2	89.8	5.9	92.9	5.5
喹硫磷	93.3	11.6	91	4.3	91.7	10.6
伏杀硫磷	95	12.8	93.3	6	86.8	7.3

3 结论

建立了搅拌棒吸附萃取—液相色谱—串联质谱法检测胡萝卜汁中 3 种有机磷农药残留。通过优化净化条件,降低了基质干扰,同时结合液相色谱—串联质谱的高灵敏度和分辨率,使得该方法具有较低的检测限和良好的回收率。该方法操作简便快捷,溶剂消耗量少,缩短了分析时间,降低了检测成本。

参考文献:

[1] 刘永,唐英斐,宋金凤,等. 固相萃取—液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中 4 种有机磷农药及其代谢产物[J]. 色谱,2014,30(2): 139—144.

[2] 陈烨,许秀艳,王超,等. 地表水中有机磷农药残留的前处理方法比较[J]. 中国测试,2014,40(1): 51—54.

[3] 李晓晶,陈安,黄聪,等. 分散液液微萃取—气相色谱法快速测定水中 23 种有机磷农药[J]. 分析测试学报,2011,30(3): 326—329.

[4] 房宁,李倩,巩俐彤,等. QuEChERS 净化—气相色谱双柱法测定果蔬中 25 种有机磷农药[J]. 中国卫生检验杂志,2013,23(11): 2642—2644.

[5] Xiaojia Huang, Ningning Qiu, Dongxing Yuan, et al. Simple and sensitive monitoring of sulfonamide veterinary residues in milk by stir bar sorptive extraction based on monolithic material and high performance liquid chromatography analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2009, (1216): 8240—8245.

[6] 邹泊羽,熊越. 搅拌棒吸附萃取技术及其在食品分析中的应用[J]. 粮油食品科技,2011,(3): 58—61.

[7] 许志刚,胡玉玲,李攻科. 搅拌棒吸附萃取技术的研究进展[J]. 分析化学,2011,(11): 1766—1773.