

液相色谱-离子阱质谱和飞行时间质谱分析橄榄油中的特丁津除草剂

王 颖, 梁 峰, 李 平

(安捷伦科技有限公司, 北京 100022)

Determination of Terbutylazine in Olive Oil by LC/Ion Trap MS and LC-TOF

WANG Ying, LIANG Feng, LI Ping

(Agilent Technologies Ltd, Beijing 100022, China)

Abstract: This application describes the use of LC/Ion Trap MS and LC/TOF for the identification of and quantization of terbutylazine in olive oil samples. The analysis by ion trap was achieved in MS/MS mode, monitoring the characteristic fragment ion at m/z 174. The identification by LC/TOF was accomplishment with accurate mass, along with the accurate mass of chlorine isotope cluster present in terbutylazine. The accuracy typically is better than 2 ppm. The method sensitivity, linearity precision accuracy matrix effect, and limit of detection were also studied.

Key words: terbutylazine; olive oil; LC/Ion Trap MS; LC/TOF

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-142-02

橄榄油是地中海国家最普遍的食品。欧盟和食品法典以及联合国世界粮农组织都规定了橄榄油中农药残留的最大限量。现在,橄榄核橄榄油中各种农药残留的法规正在被更新而且比以前更加严格。这些法规迫使分析实验室使用灵敏度和选择性更高的技术以满足食品如食用油的法规要求。在本文中,介绍了液相/离子阱质谱和液相/飞行时间质谱技术检测橄榄油中常见的农药残留——特丁津。

1 实验方法

1.1 橄榄油提取

基质固相分散方法用于橄榄油中的特丁津提取。在进行基质固相分散之前,先用液液预提取。

1.1.1 液-液提取 在 100 mL 的分液漏斗中,取橄榄油 5 g(约 5.5 mL)与 15 mL 石油醚混

合,用乙腈饱和。采用两部液-液萃取过程。

25 mL 乙腈-饱和石油醚加入到橄榄油中。将分液漏斗剧烈震荡 3 min,乙腈与石油醚分层。另外 10 mL 乙腈饱和石油醚加入到石油醚的提取物液中。将分液漏斗剧烈震荡 3 min。乙腈与石油醚分层,将乙腈与前一次的乙腈混合。

最后,7 mL 乙腈提取液转移至 10 mL 的试管中,浓缩至 2 mL。剩下的 2 mL 转移至玻璃研钵中进行基质固相分散净化。

1.1.2 基质固相分散净化(MSPD) 将 2 克的氨基(Bondesil-NH₂, 40 μ m 粒径,Varian)与上面的 2 mL 乙腈萃取液混匀,直到出现细小的颗粒。

混合物转移至装有 2 g Florisil 硅土的小柱上(12 mL Bond-Elute)。小柱连接在真空上,调节流速在 3 mL/min 左右。

用 5 mL 的乙腈洗脱两次。最后的洗脱液吹干。再用 1 : 1 的乙腈 : 水定容。在进样之前,用 0.45 μm 的 PTFE 膜过滤 (Millex FG, Millipore), 最然后进样进行液质分析。

使用基质固相分散净化 (MSPD) 法, 特定律的回收率大于 96%, 精密度 ($n=5$) 小于 5%。

1.2 安捷伦 1100 液相色谱/飞行时间质谱分析条件

液相条件: 液相泵采用 1100 二元泵; 进样体积: 50 μL , 采用 1100 标准自动进样器

色谱柱: ZORBAX Eclipse XDB- C_8 4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm (p/n 993967-906)

流动相: A = 乙腈; B = 0.1% 甲酸; 梯度: 10% A, 5 min, 在 25 分钟内, 梯度变为 100% A, 流速 0.6 mL/min; LC/MSD TOF: 离子源: ESI 正离子模式; 毛细管电压 (Capillary) 4 000 V; 雾化器压力: 40 psi; 干燥气: 9 L/min; 干燥气温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 碰撞电压: 190 V。

椎孔电压 (skimmer): 60 V; Oct DC1: 37.5 V; Oct RF V: 250 V。

扫描范围: m/z 50 ~ 1 000; 参比喷雾器 A: 恒流模式

安捷伦 1100 LC/MSD Trap

条件与 LC/MSD TOF 的条件一致; Capillary exit: 70 V; Skimmer: 60 V; Trap accumulation: 50 000, 最大积聚时间 200 ms。

2 结果与讨论

由于存在大量的基质, 橄榄油是最难分析的样品之一, 若使用全扫描模式, 将会产生很强的干扰峰。因此, 对于离子阱质谱, 可以采用 MS/MS 模式来提高信噪比。对于特丁津, 0.8 V 的碰撞电压是最佳的条件, 主要的特征离子是 m/z 174 (丢失 56 amu)。

除了离子阱质谱之外, 也尝试了液相色谱/

飞行时间质谱技术用于橄榄油中的特丁津的分析。采用源内碰撞诱导解离 (In-source CID) 产生碎片。由于在飞行时间质谱上可以获得精确质量数的分子离子峰和碎片离子, 因此更容易进行结构的确认。

3 分析方法验证

为了使分析方法能用于高油脂基质样品中的特丁津的分析, 对整个分析方法进行了评价。利用 MSPD 萃取法制备的橄榄油样品为基质制备校正曲线。在 0.005 至 0.5 mg/kg 的范围内, 进行有基质条件下的七点校正。利用离子阱质谱, 对 m/z 230 离子的进行 MRM 模式的定量分析。对于飞行时间质谱, 以分子离子峰 (质谱窗口的宽度为 0.1 Da) 为定量离子。结果表明, 得到的检测限远远低于法规要求的最大残留限量。飞行时间质谱可以使用窄质量窗口用于定量分析, 而且可以得到更高的信噪比, 最终得到更低的检测限。上述结果显示, 采用 MSPD 样品处理方法和液相/飞行时间质谱技术适用于含高脂肪基质样品中的农药残留分析。

5 结 论

液相/离子阱质谱和液相/飞行时间质谱用于橄榄油的农残的定性和定量分析。对于离子阱质谱, 采用 MS/MS 模式, 对特征离子 m/z 174 进行定量分析。对于飞行时间质谱, 可以利用分子离子的准确质量数的得到的实验分子式和氯原子的特征同位素分布对橄榄油中的微量特丁津进行确认。质量数精度误差一般小于 2 ppm。离子进液质和飞行时间质谱分析方法灵敏度, 线性, 精密度, 基质干扰和检测限适用于橄榄油中特丁津的常规检测。