

直接进样杆大气压电离源-高分辨质谱法快速 检测水果中的乙氧基喹啉残留

徐昕荣^{*1}, 魏东洋², 朱 斌¹, 黄思静¹

(1. 华南理工大学分析测试中心, 广东广州 510640;

2. 环保部华南环境科学研究所, 广东广州 510655)

摘 要:将直接进样杆大气压电离源(DIP-APCI)与串联四级杆飞行时间质谱(QTOF-MS)联用, 无需复杂样品前处理和色谱分离, 建立了水果中乙氧基喹啉的快速检测方法。采用等体积进样和内标标准曲线法, 提高了常压直接分析质谱的定量准确性, 采用多反应监测(MRM)模式扫描, 可有效降低基质干扰。该方法在 $0.1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内呈线性, 相关系数 $R=0.9991$, 检测限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在样品中分别添加 0.05 、 2.0 、 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 浓度水平的乙氧基喹啉, 回收率为 $80\% \sim 106\%$, 相对标准偏差为 $4.2\% \sim 8.7\%$ 。

关键词:直接进样杆大气压电离; 高分辨质谱; 水果; 乙氧基喹啉

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1006-6144(2015)06-832-03

乙氧基喹啉是国内外广泛使用的抗氧化剂, 由于其较强的防霉和保鲜作用, 常用于苹果、梨等水果的保鲜^[1]。目前, 许多国家对水果中乙氧基喹啉的最高残留限量都做出了规定^[2,3]。我国食品添加剂使用卫生标准(GB2760-2011)中规定, 乙氧基喹啉可用作表面处理水果的保鲜, 残留量不得超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4]。乙氧基喹啉现有的测定方法主要有荧光分光光度法、液相色谱-紫外检测法、气相色谱法和液相色谱-串联质谱法等^[5,6]。但已有的检测技术样品前处理过程繁琐, 难以实现快速高通量的检测。近年来, 随着质谱技术的发展, 常压质谱迅速发展^[7], 出现了以大气压固体分析探头离子源(ASAP)^[8,9]、电喷雾解析电离(ESI)^[10]、实时直接分析(DART)^[11]和直接进样杆大气压电离(DIP-APCI)^[12]为代表的常压快速分析质谱技术, 尤其是 DIP-APCI 技术在定量研究方面取得了进展^[13,14]。

本文针对水果保鲜中常用到的乙氧基喹啉残留, 采用 DIP-APCI 源结合串联四级杆飞行时间质谱(QTOF-MS)进行分析, 方法无需复杂的样品前处理和色谱分离, 仅需 15 s 即可完成一个样品的检测。通过优化质谱条件、改进进样方式、采用内标标准曲线定量及减少基质效应等措施, 建立了简便、高效、灵敏的水果中乙氧基喹啉残留的快速检测方法, 可用于高通量快速筛查和应急检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

maXis impact 高分辨质谱仪(德国, Bruker 公司), DIP-APCI 源。Stuart SA-7 旋涡振荡器(美国, Barloworld 公司)。封端的毛细管(德国, Bruker 公司), $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜(美国, Waters 公司)。

乙氧基喹啉标准品(纯度为 97.5%, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH), 正己烷(色谱纯, 美国 Honeywell 公司), 维生素 C(VC)(分析纯, 广州化学试剂厂), 8-羟基喹啉(分析纯, 广州化学试剂厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备 取苹果或梨样品, 按 $0.5 \text{ g VC}/100 \text{ g}$ 样品比例加入一定量的 VC, 粉碎机中粉碎, 混

收稿日期: 2015-02-04

修回日期: 2015-05-04

* 通讯作者: 徐昕荣, 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为有机质谱分析。

匀,待用。准确称取 10 g 样品(精确至 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 正己烷,漩涡混匀,振荡提取 15 min 后离心,移取上清液待测。根据需要加入与标准溶液相同浓度的内标物。

1.2.2 质谱条件 采用 APCI 正离子模式;雾化气压力 50 kPa;干燥气流量 5 mL·min⁻¹;干燥气温度 200 °C。采用 tuning mix 校准液对仪器进行校准。

1.2.3 上样操作 将封端的毛细管末端浸入蘸取标准或样品溶液,或使用精密微量注射器向毛细管末端加入 2 μL 样品或标准溶液,将毛细管装在直接进样杆上,然后将毛细管完全插入 APCI 源中,热气流使样品快速脱附,经电晕针放电离子化产生质子化离子,进入质谱进行分析。

2 结果与讨论

2.1 DIP-APCI 质谱条件的优化

在 DIP-APCI 直接进样时,样品未进行色谱分离,基质干扰较严重,采用多反应监测(MRM)模式扫描,可以提高待测物的灵敏度,选取乙氧基喹啉(218.1542)和 8-羟基喹啉(146.0625)为检测离子,并对碰撞能量进行了优化,分别为 5 eV 和 10 eV。

气化温度和电晕针放电电流是影响离子化效率的主要因素。以浓度为 5 μg·mL⁻¹ 的乙氧基喹啉标准溶液(内标物浓度为 5 μg·mL⁻¹ 的 8-羟基喹啉)进行优化实验。结果表明,不同气化温度对峰形和峰面积均有影响,随着温度的升高,缩短了待测物的气化时间,提高了灵敏度,峰形更利于积分定量,400 °C 时峰形良好且相应面积趋于稳定,设定气化温度为 400 °C。考察了电晕针电流改变时样品出峰情况。结果表明,电晕针电流对峰形的影响较小,主要是对峰面积的影响,在 3 μA 时峰面积最大。

2.2 样品进样条件的优化

DIP-APCI 采用带封端的玻璃毛细管进样,进样精度相比于液相色谱要差,为了提高进样精度和定量可靠度,对以下的 3 种进样方式进行了考察:(1)直接将毛细管末端浸入蘸取样品;(2)用精密微量注射器在毛细管末端注入 2 μL 样品;(3)用精密微量注射器并采用内标法进行校正。以浓度为 5 μg·mL⁻¹ 的乙氧基喹啉标准溶液(内标物浓度为 5 μg·mL⁻¹ 的 8-羟基喹啉)连续进样 8 次,计算峰面积的相对标准偏差(RSD),结果表明直接蘸取进样的 RSD 为 31%;使用精密微量注射器进样的 RSD 约为 16%;使用微量注射器加内标校正后 RSD 为 4%。采用第三种方式可大大提高进样的精密性,满足定量检测的需求。

2.3 定量结果分析

2.3.1 标准曲线、检出限及定量限 用正己烷配制浓度分别为 0.1、0.5、1.0、3.0、5.0、10 μg·mL⁻¹ 的乙氧基喹啉系列标准溶液(内标物 8-羟基喹啉浓度为 5 μg·mL⁻¹)。采用内标法对标准溶液和待测组分进行检测,以不同浓度标准溶液中的乙氧基喹啉和内标物 8-羟基喹啉的峰面积之比(y)为纵坐标,标准溶液浓度(x)为横坐标建立标准曲线。其回归方程为: $y=4.3897x+0.2394$,相关系数 $R=0.9991$,测定的线性范围为 0.1~10 μg·mL⁻¹。按 3 倍信噪比确定检出限(LOD)为 0.02 mg·kg⁻¹,10 倍信噪比确定定量限(LOQ)为 0.05 mg·kg⁻¹,并计算 5 μg·mL⁻¹ 标准样品重复进样 8 次的 RSD 为 8.7%。

2.3.2 基质效应及回收率 本文采用相对响应值法考察基质影响,即样品空白提取基质中添加的乙氧基喹啉与内标物的峰面积比与在正己烷中相同浓度的乙氧基喹啉与内标物的峰面积比之间的百分比。据文献报道^[1,15],用正己烷提取苹果中的乙氧基喹啉有较高的提取效率,而黄超群等^[5]发现在样品制备前加入 VC,回收率可极大提升。分别对不添加和添加 VC 的苹果、梨样品用正己烷提取,进行回收率实验。每 100 g 样品添加 VC 0.5 g,添加浓度分别为 0.05、2.0 和 5.0 mg·kg⁻¹,每个浓度的加标样品重复测定 8 次,回收率的计算经过相对响应值法校正,所得回收率及 RSD 见表 1。

表 1 乙氧基喹啉的回收率及相对标准偏差($n=8$)

Table 1 Recoveries and RSDs of ethoxyquin($n=8$)

Matrix	Added(mg·kg ⁻¹)	Recovery(%)	RSD(%)
Apple	0.05, 2.0, 5.0	0, 8.2-14, 35-48	0, 22, 18
Apple(adding vitamin C)	0.05, 2.0, 5.0	80-91, 85-101, 92-105	8.7, 7.5, 5.1
Pear	0.05, 2.0, 5.0	0, 40-52, 71-83	0, 16, 9.2
Pear(adding vitamin C)	0.05, 2.0, 5.0	81-96, 88-103, 93-106	7.9, 7.4, 4.2

3 结论

本文将直接进样杆大气压电离(DIP-APCI)源与串联四级杆飞行时间质谱(QTOF-MS)联用,无需复杂样品前处理和色谱分离,建立了水果中乙氧基喹啉的快速检测方法。该方法的定量限为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,满足国家标准(GB2760-2011)的要求,且仅需 15 s 即可完成一个样品的检测,为检测水果中的乙氧基喹啉残留提供了一种更准确、快速、低耗的方法,且适宜于大批量样品的高通量和快速筛查。

参考文献:

- [1] DING Tao(丁 涛), SHEN Chong-yu(沈崇钰), JIANG Yuan, et al(蒋 原等). J Chinese Mass Spectrom Soc(质谱学报)[J], 2009, **30**(5): 307.
- [2] Ministry of Health, Labour and Welfare. Maximum Residue Limits (MRLs) List of Agricultural Chemicals in Foods. MHLW Notification No. 497, 2005.
- [3] European Parliament and Council. Regulation No 396/2005 of the European Parliament and of the Council on Maximum Residue Levels of Pesticides in or on Food and Feed of Plant and Animal Origin and Amending Council Directive 91/414/EEC.
- [4] GB/T 2760-2008. Standards of Use of Food Additives(食品添加剂使用标准)[S].
- [5] HUANG Chao-qun(黄超群), YU Zhi-hong(余志宏), XIE Wen(谢 文), LOU Cheng-jie(楼成杰), CHEN Ling-ling(陈玲玲), ZHANG Wen-hua(张文华). J Instrumental Anal(分析测试学报)[J], 2014, **33**(3): 358.
- [6] FENG Xia-ping(奉夏平), NING Huang-yan(宁焕焱), HUANG Fei(黄 飞), FU Li-min(付丽敏), HUANG Xiu-li(黄秀丽), CHEN Qing-qing(陈清清). J Instrumental Anal(分析测试学报)[J], 2013, **32**(12): 1482.
- [7] SONG Qing-hao(宋庆浩), ZHOU Jian-guang(周建光), WAN Tong-qing(万同青), JIN Qin-han(金钦汉). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2010, **26**(5): 587.
- [8] McEwen C N, McKay R G, Larsen B S. Anal Chem[J], 2005, **77**: 7826.
- [9] HUANG Bao-yong(黄宝勇), OU YANG Xi-hui(欧阳喜辉), SUN Jiang(孙 江), XIAO Zhi-yong(肖志勇), PAN Can-ping(潘灿平). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2013, **34**(7): 1591.
- [10] Takats Z, Wiseman J M, Gologan B, Cooks R G. Science[J], 2004, **306**(5695): 471.
- [11] Cody R B, Laramée J A, Durst H D. Anal Bioanal Chem[J], 2005, **77**(8): 2297.
- [12] Sonja K, Heiko H, Oliver J. Anal Bioanal Chem[J], 2013, **405**: 1373.
- [13] Sonja K, Heiko H, Oliver J. Anal Bioanal Chem[J], 2013, **405**: 8337.
- [14] Ballesteros-Gómez A, Brandsma S H, de Boer J G, Leonards P E. Anal Bioanal Chem[J], 2014, **406**: 2503.
- [15] GB/T 5009.129-2003. Determination of Ethoxyquin Residues in Fruits(水果中乙氧基喹啉残留量的测定)[S].

Rapid Quantification of Ethoxyquin Residue in Fruits by DIP-APCI-QTOF-MS

XU Xin-rong^{*1}, WEI Dong-yang², ZHU Bin¹, HUANG Si-jing¹

(1. Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640;

2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655)

Abstract: We describe a method using direct inlet probe-atmospheric-pressure chemical ionization(DIP-APCI) coupled to high resolution QTOF-MS for the rapid quantitative analysis of ethoxyquin in fruits without cleanup and chromatographic separation. The accuracy of quantitative analysis was improved by using equal volume of injection and internal standard calibration curve, and the matrix interference was effectively reduced through the multiple reaction monitoring (MRM) mode. The detection limit for ethoxyquin was $0.052 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the linear range was $0.1-10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ with a coefficient of 0.9991. The recoveries at three spiked levels were in the range of 80%-106% with relative standard deviations of 4.2%-8.7%.

Keywords: Direct inlet probe atmospheric pressure chemical ionization; High resolution mass spectrometry; Fruit; Ethoxyquin