

食品中氨基甲酸酯类杀虫剂的 LC/MSD 的常规分析应用

食品、环境

作者

Masahiko Takino
Agilent Technologies, Inc.
3-3-11, Niitaka,
Yodogawa-ku, Osaka, 532-0033
Japan

摘要

文章介绍了 9 种氨基甲酸酯类化合物的 LC/MSD 检测方法，并对该方法的线性、灵敏度和重复性进行了系统的评价。该方法对花椰菜提取物中 9 种目标化合物的检测限为 3~10 ppb。结果表明所建立的 LC/MSD 检测方法是一种有效的分析方法，可以替代非专属性的柱后衍生荧光检测法。

引言

食品中的杀虫剂是人类接触有害物质的重要途径。除了具有毒性以外，大多数的杀虫剂，包括 N-甲基

氨基甲酸酯类，还可能引起人体的内分泌紊乱。氨基甲酸酯类杀虫剂常用的检测方法是采取柱后衍生荧光检测法。该方法有以下缺点：专属性差，易导致假阳性；需要额外的硬件和管路；检测限不能满足要求。已有研究表明，经荧光检测器为阳性的样品，经证实为假阳性。[1]

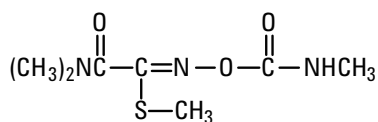
本文的研究目的是开发一种常规的液相色谱/质谱检测分析方法，不经衍生化处理，对食品中亚 ppb 级的氨基甲酸酯类杀虫剂进行检测。

实验部分

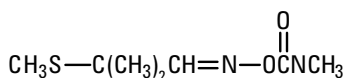
制备 9 种目标化合物标准品（见图 1）的甲醇混合溶液，用于评价方法的线性、灵敏度和重复性。用加标的花椰菜提取物评价基质效应的影响。实验用 LC/MSD 系统为 Agilent 1100 MSD SL Quad 系统。



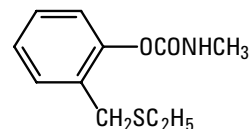
Agilent Technologies



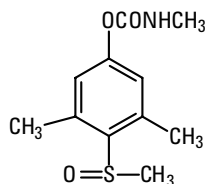
杀线威



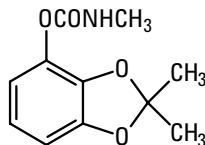
涕灭威



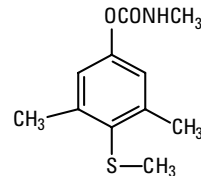
乙硫苯威



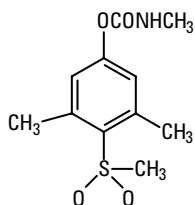
Methiocabsulfoxide



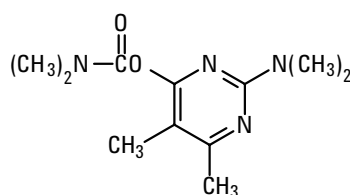
恶虫威



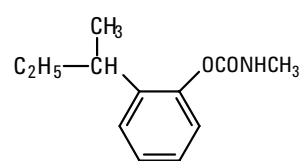
灭虫威



Methiocabsulfone



抗蚜威



仲丁威

图 1. 待测物的结构式

表 1. 液相色谱和质谱条件

液相色谱条件

色谱柱	Inertsil ODS3 (150 mm x 2.1 mm, 5 μm) Zorbax Eclips XDB C18 (150 mm x 2.1 mm, 5 μm)
流动相	A: 乙腈 B: 10 mM 乙酸氨水溶液 30 min 内, 溶剂 A 的比例由 20% 上升至 100%
流速	0.2 mL/min
柱温	40 °C
进样量	10 μL

质谱条件

离子化	ESI (+)
扫描范围	<i>m/z</i> 100 ~ 500
SIM 离子	基峰
干燥气	10 L/min, 350 °C
雾化气	50 psi
碎裂电压	60 V
EM 增益	7

结果与讨论

TIC 和 SIM

图 2 显示所有 9 个目标化合物在 1 ppm 的总离子色谱图 (TIC)。目标化合物多产生 $[M+H]^+$ 或 $[M+NH_4]^+$, 只有涕灭威 (Aldicarb) 除外, 从 N-O 键处断裂成为碎片。这些基峰在表 2 中列出。

图 3 和图 4 是所有 9 个目标化合物在 0.2 ppb 的选择性离子监测 (SIM) 图。目标化合物的信噪比 (S/N) 在 7 ~ 56。

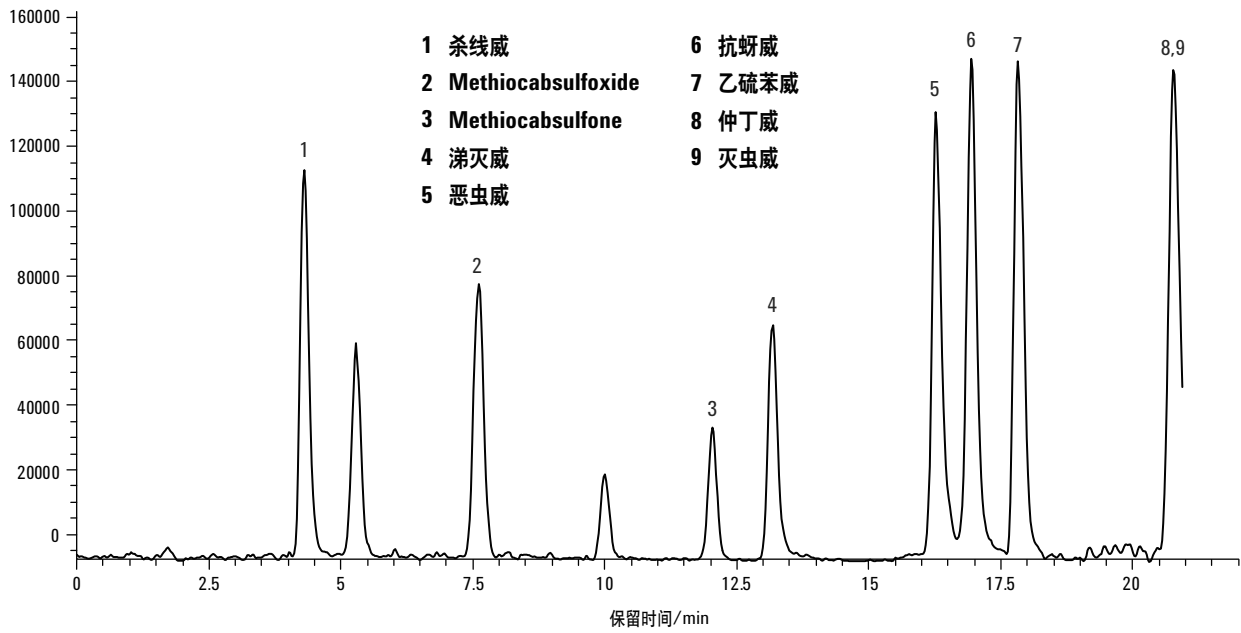


图 2. 1 ppm 的氨基甲酸酯标准品的总离子色谱图 (TIC)

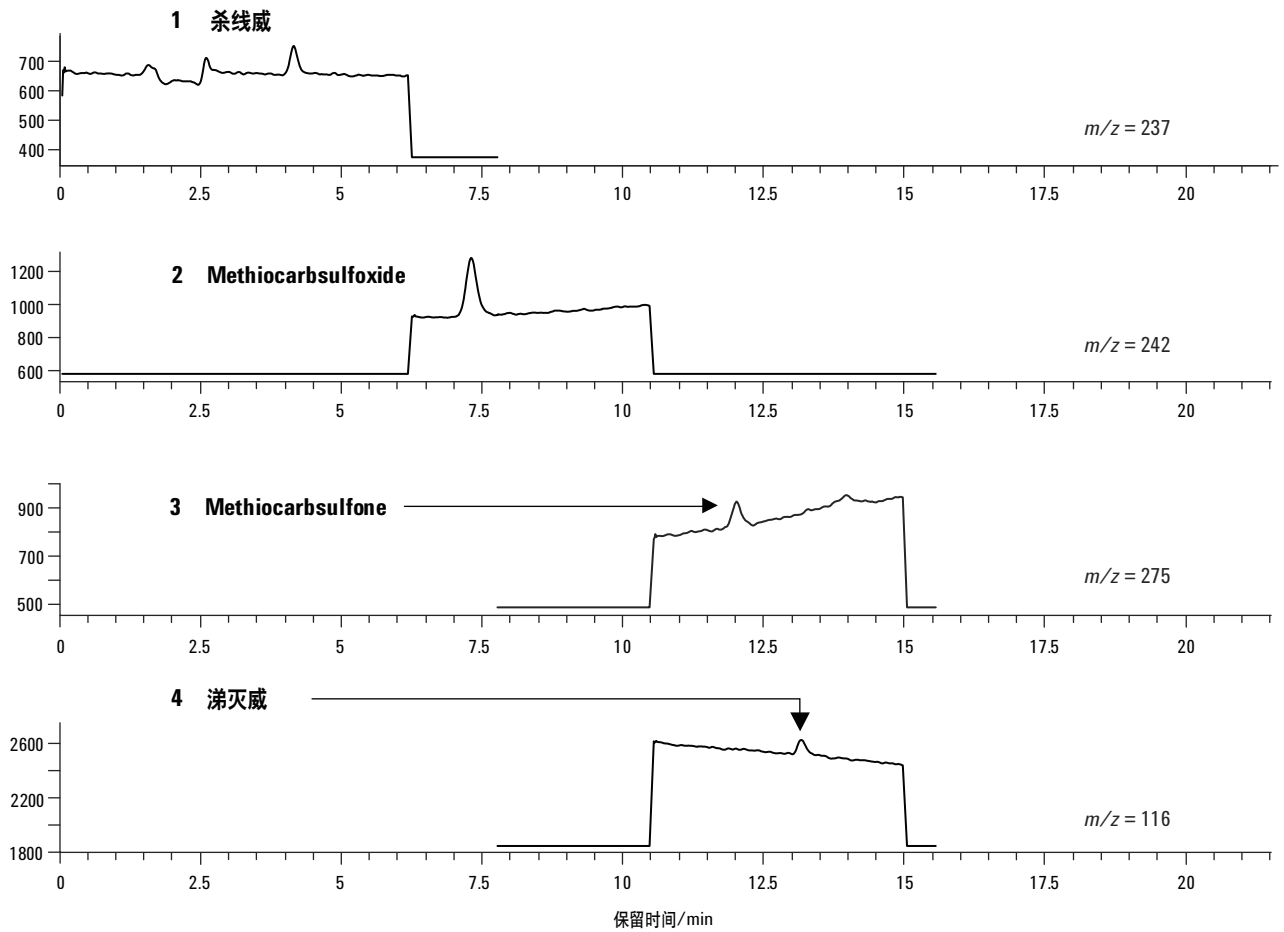


图 3. 0.2 ppb 的氨基甲酸酯标准品的 SIM 色谱图

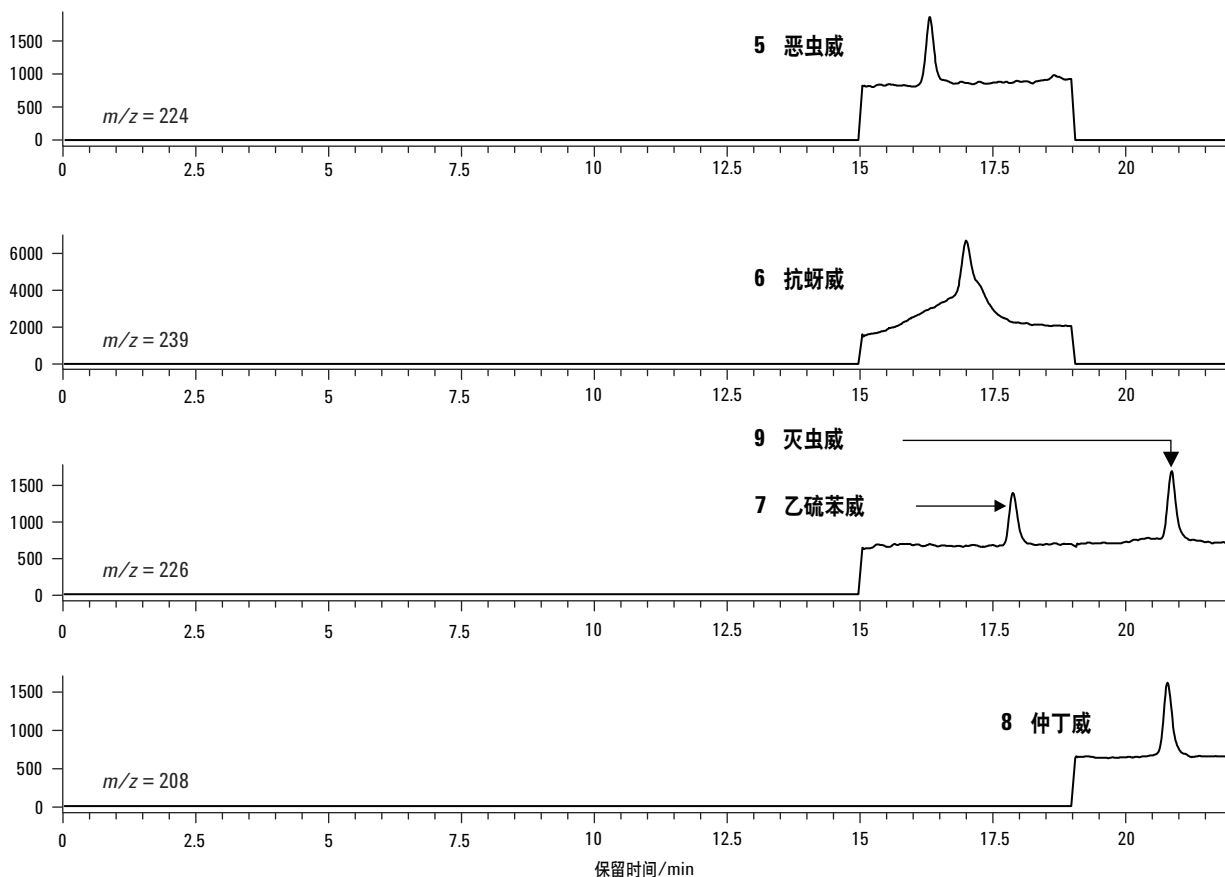


图 4. 0.2 ppb 的氨基甲酸酯标准的 SIM 色谱图

电离方式

电喷雾是一种软电离技术，可产生大量的分子离子峰或准分子离子峰，通常是质子化的分子离子峰 $[M+H]^+$ 。本次研究中， $[M+H]^+$ 和 $[M+NH_4]^+$ 均为主导的加成离子。碰撞诱导解离电压加在毛细管的出口端，并通过在这一部位的源内碰撞诱导解离，影响样品离子的传输和裂解。随着诱导解离电压的改变，可能产生不同程度的裂解。在低电压时，几乎不发生裂解。随着电压的升高，分子离子或准分子离子产生裂解的可能性增大。

图 5 中是在 40 V~120 V 之间不同的诱导解离电压下采集的 5 份不同的 SIM 色谱图。以 40 V 时氨基甲酸酯类的丰度为参照，在图 6 中显示了 4 种不同的诱导解离电压下氨基甲酸酯类的相对丰度变化。对于不易裂解的化合物，其离子传输能力在较高的电压下得到了提高，这是由于诱导解离电压给了这些离子一个推动力，帮助他们在毛细管出口和截取锥间相对压力较高的区域内穿行。对于稳定的化合物，诱导解离电压升至 100 V 时，基峰丰度最大。将诱导解离电压设置为 60 V 或 80 V 时结果最佳。

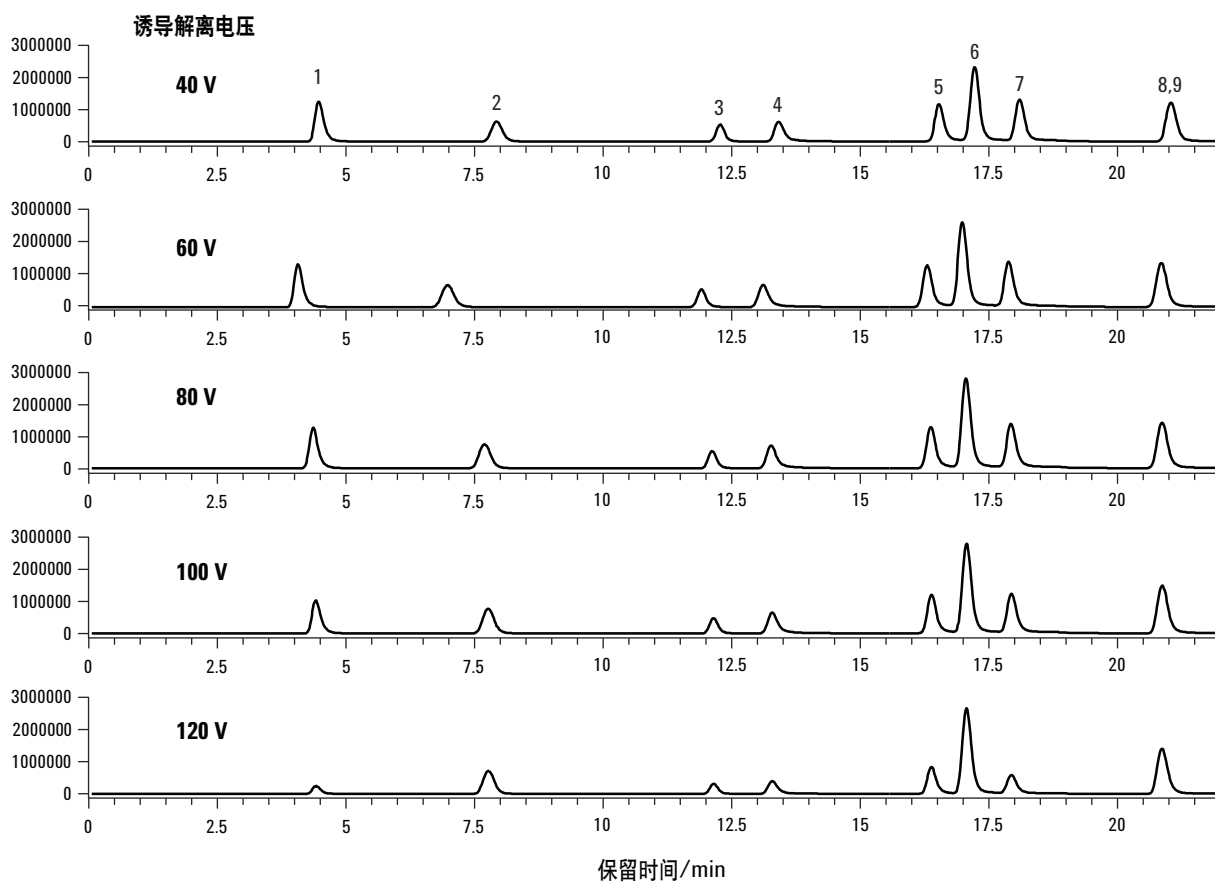


图 5. 不同诱导解离电压下氨基酸酯类标准的 SIM 色谱图

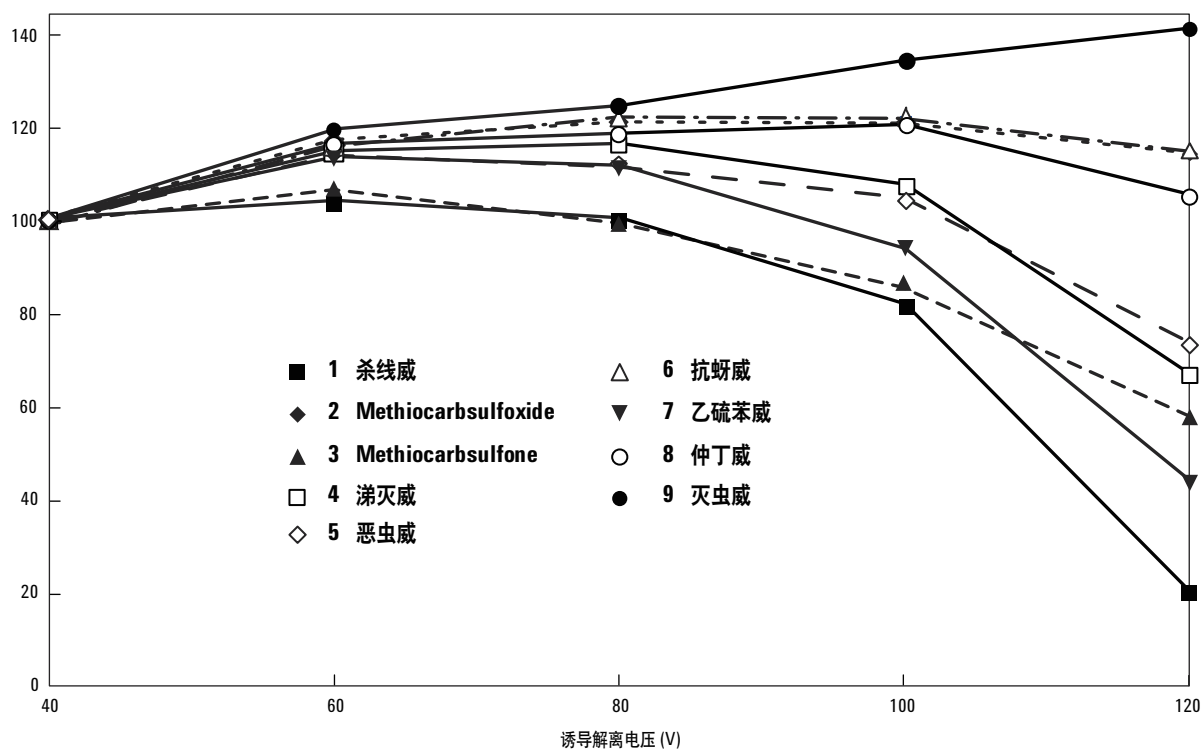


图 6. 不同诱导解离电压下氨基酸酯标准的相对丰度，以 40 V 时的丰度为参比值

重复性和线性

图 7 显示 5 ppb 的氨基甲酸酯标准品连续 5 次进样的重复性。目标化合物的 RSD (%) 在 1.4~13% 之间。Methiocarbsulfone 的 RSD (%) 为 13%，反映了低浓度下色谱峰的响应值相对较弱。

图 8 显示了部分氨基甲酸酯标准品的校正曲线。目标化合物的响应值在较宽的浓度范围内呈线性。在 0.2~1000 ppb 的浓度范围内，所有目标化合物的相关系数均大于 0.998 (见表 2)。

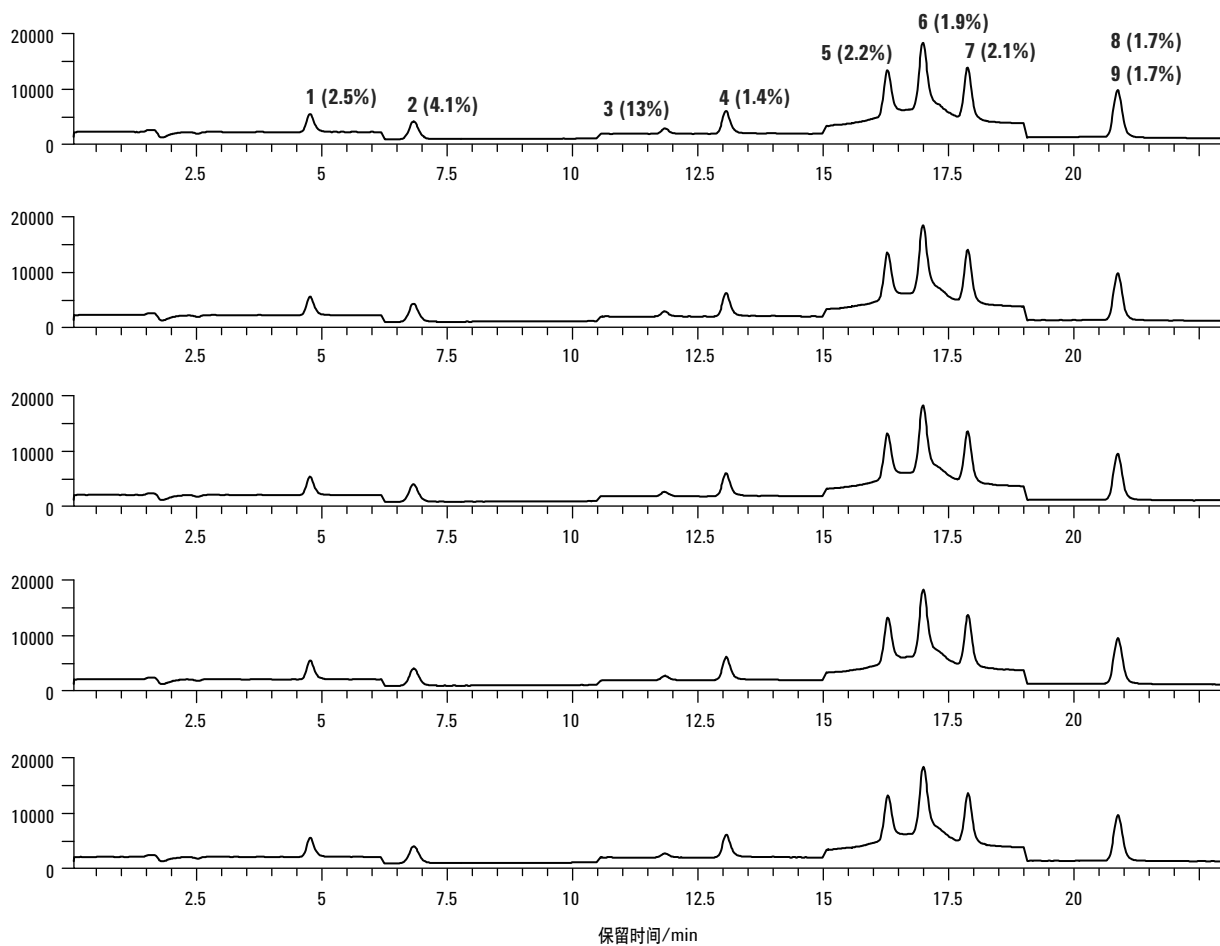
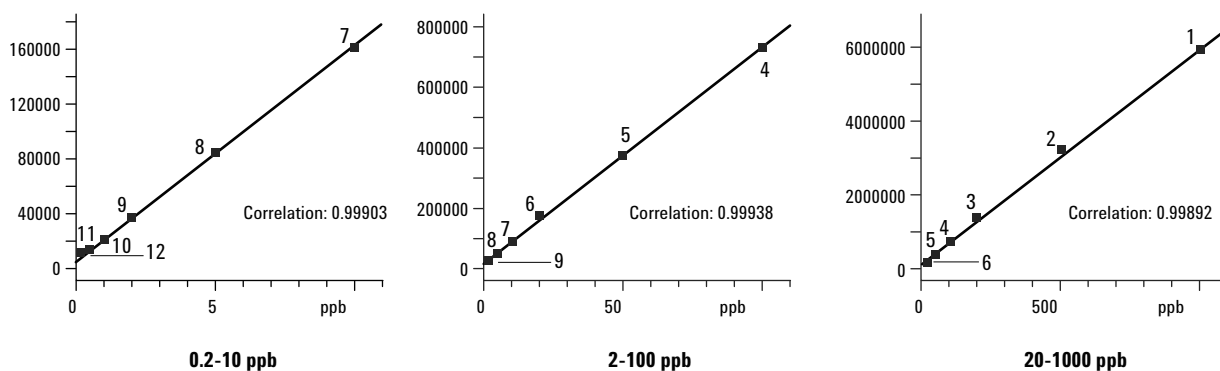


图 7. 氨基甲酸酯 (5 ppb) 5 次进样的重复性, 括号内的百分比为色谱峰的 RSD%

仲丁威 (Fenobcarb), 0.2~1000 ppb, 校正因子 = 0.998



Methiocarbsulfone, 0.2-1000 ppb, 校正因子 = 0.999

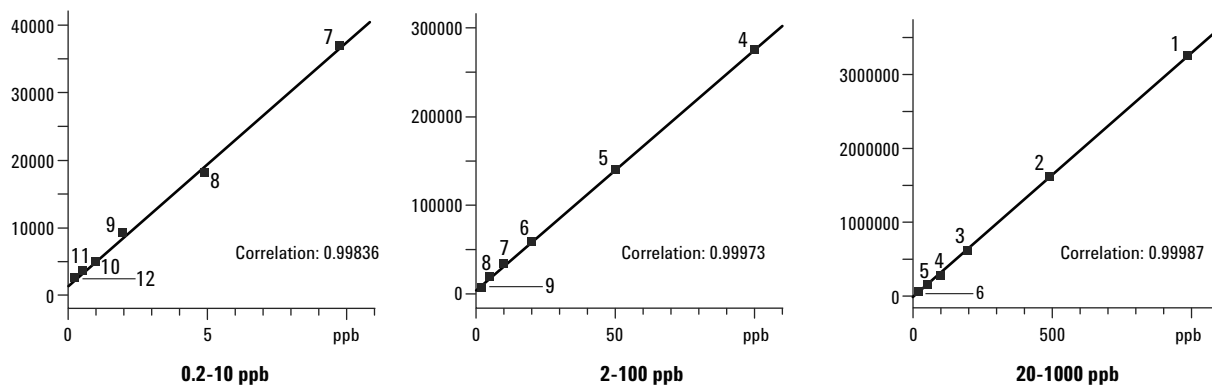


图 8. 部分氨基甲酸酯标准品的校正曲线

色谱柱的选择

图 9 是 10 ppb 氨基甲酸酯分别用 2.1 mm 和 4.6 mm 色谱柱获得的色谱图。当色谱柱的长度和粒径相同时，即使流速高出 5 倍，4.6 mm 色谱柱的响应值任大约为 2.1 mm 色谱柱的 40%。

基质效应和检测限 (LOD)

许多情况下，样品基质会干扰待测物的响应。SIM 模式采集的背景信号更低。图 10 为花椰菜提取物中

10 ppb 氨基甲酸酯的 SIM 色谱图。2.1 mm 色谱柱的进样量为 5 μ L。括号中的百分比是花椰菜提取物中待测物的响应值相对于甲醇中标准品的响应值百分比。多数的响应值与标准品相当 (98~115%)，只有 Methiocarbsulfone 除外，它的响应值只有甲醇中标准品的 71%。

检测限 (LOD) 的定义是信噪比 (S/N) 等于 3 时，花椰菜提取物中待测物的浓度的样品浓度。9 种氨基甲酸酯的 LOD 值列于表 2。

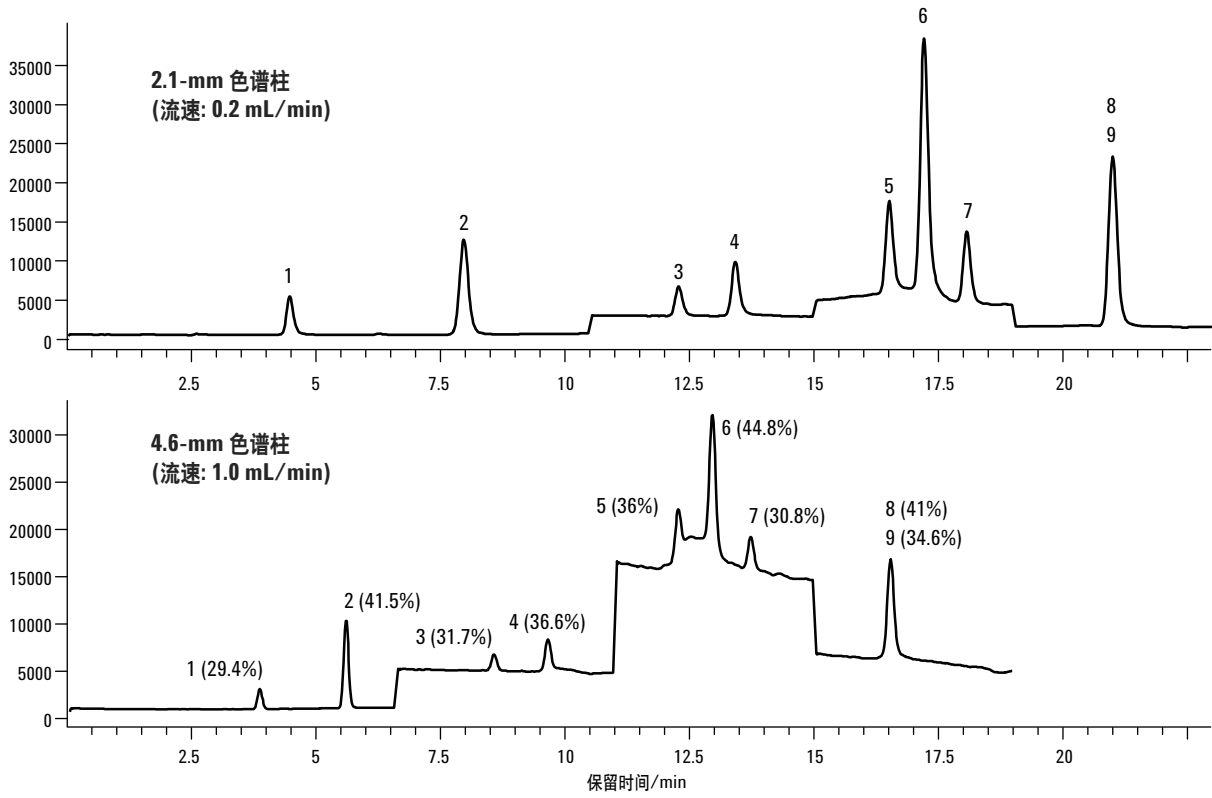


图 9. 10 ppb 氨基酸酯在 2.1 mm 和 4.6 mm 色谱柱上的色谱图比较。括号中的百分比为 4.6 mm 色谱柱相对于 2.1 mm 色谱柱的峰强度比值

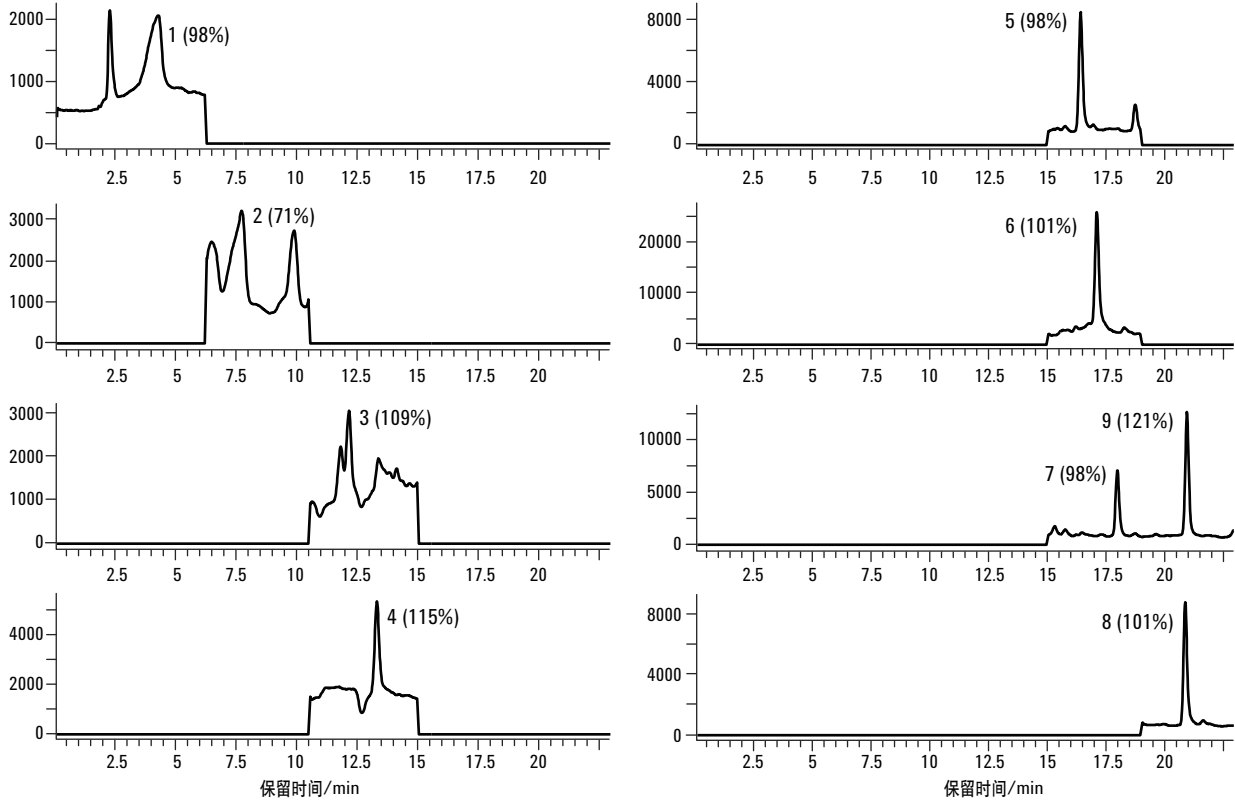


图 10. 花椰菜提取物中 10 ppb 氨基酸酯的 SIM 色谱图

表 2. 氨基甲酸酯的基峰、相关系数和花椰菜提取物的检测限 (LOD)

#	化合物	基峰	相关系数 (0.2-1000 ppb)	LOD (花椰菜提取物 S/N=3)
1	杀线威	237 [M+NH ₄] ⁺	0.999	3 ppb
2	Methiocarbsulfoxide	242 [M+H] ⁺	0.999	10
3	Methiocarbsulfone	275 [M+NH ₄] ⁺	0.999	10
4	涕灭威	116 (fragment)	0.999	2
5	恶虫威	224 [M+H] ⁺	0.999	1
6	抗蚜威	239 [M+H] ⁺	0.999	3
7	乙硫苯威	226 [M+H] ⁺	0.999	2
8	仲丁威	208 [M+H] ⁺	0.998	1
9	灭虫威	226 [M+H] ⁺	0.998	2

结论

可以用 LC/MSD 对一些氨基甲酸酯类杀虫剂进行常规分析，其在花椰菜提取物中的检测限可达亚 ppb 级，良好实验结果表明，LC/MSD 方法可替代非专属性的柱后衍生荧光检测法对氨基甲酸酯类杀虫剂进行常规检测。

参考文献

1. *Detection of Low Levels of Carbaryl in Food Using Agilent LC/MSD Trap System*, Agilent Application Note, 5980-0332, April, 2000.

更多信息

更多有关产品和服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦公司对本材料中可能有的错误或有关装备、性能或使用这一材料而带来的偶然或间接伤害不负任何责任。

本材料中的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司版权所有，2001

中国印刷
2001年12月7日
5988-4708CHCN