

实验技术与方法

通过式固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中
7种非选择性环氧化酶抑制药物残留

励炯,金滕娜,邱红钰

(杭州市食品药品检验研究院,浙江 杭州 310017)

摘要:目的 建立并优化鱼肉中7种非选择性环氧化酶抑制药物残留的通过式固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱检测方法。方法 样品用提取剂(含90%乙腈水溶液和5%甲酸)提取后,提取液经Oasis PRiME HLB固相萃取柱净化,Waters CORTECS UPLC C₁₈色谱柱(100 mm×2.1 mm,1.6 μm)分离,以含0.1%甲酸的水溶液和含0.1%甲酸的乙腈溶液为流动相梯度洗脱,电喷雾电离,多反应监测(MRM)定性定量分析水杨酸、布洛芬、双氯芬酸钠、吲哚美辛、吡罗昔康、萘普生和保泰松7种成分。结果 7种化合物线性相关性良好,相关系数(r^2)≥0.995 2;方法回收率用三个浓度进行添加试验,回收率为80.3%~95.5%;定量限为2~10 μg/kg。结论 本方法前处理简单、回收率高、重现性好,可用于检测鱼肉中7种非选择性环氧化酶抑制药物的残留。

关键词:超高效液相色谱-串联质谱;通过式固相萃取;鱼肉;非选择性环氧化酶抑制药物

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)02-0116-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.02.004

Determination of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors in fish by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction

LI Jiong, JIN Mengna, QIU Hongyu

(Hangzhou Institute for Food and Drug Control, Zhejiang Hangzhou 310017, China)

Abstract: Objective An ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) with pass-through solid phase extraction method was developed to determine 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors in fish.

Methods Samples were extracted with extractant containing 90% acetonitrile and 5% formic acid, and then purified with Oasis PRiME HLB columns. The analysis was performed with Waters CORTECS UPLC C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.6 μm) column. The mobile phase was consisted of 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile containing 0.1% formic acid by gradient elution, and multiple reaction monitoring (MRM) mode with electrospray ionization was used to analyse salicylic acid, piroxicam, naproxen, indomethacin, diclofenac sodium, ibuprofen and phenylbutazone. The effect of the dosages of extractant, formic acid and acetonitrile in cleaning-up agent was studied. The main influence factors and analytical conditions were modified. **Results** Seven linear calibration curves were obtained with correlation coefficients (r^2) ≥0.995 2. The recoveries at three concentrations ranged from 80.3%-95.5%. The limits of quantifications were from 2 to 10 μg/kg. **Conclusion** The method has the advantages of simple pretreatment, high recovery and good reproducibility which is suitable for the determination of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors in fish.

Key words: Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; pass-through solid phase extraction; fish; non-selective cyclooxygenase inhibitor

非甾体类抗炎药(nonsteroidal anti-inflammatory drugs)是一大类非皮质激素结构的化合物,根据不同的化学结构可分为苯丙酸类、苯乙酸类、吲哚类、灭酸类等,能有效缓解肌肉、关节及炎症免疫性疾

病的局部疼痛、肿胀等症状,临床上广泛应用于腰背痛、牙痛、痛经、急性痛风、外伤或手术后疼痛、癌痛等的治疗^[1-3]。其中有一类非甾体类抗炎药的作用机理主要是通过其羧酸基团与环氧化酶(cyclooxygenase, COX)的120位精氨酸结合,所以其疗效和副作用相差不大,都能造成胃肠道功能紊乱、肝肾毒性等副作用,这类非甾体类抗炎药被称为非选择性环氧化酶抑制药物(非选择性COX抑制药物)^[4-5]。

收稿日期:2019-01-28

基金项目:浙江省食品药品监管系统科技计划项目(2018004);杭州市农业与社会发展科研自主申报项目(20180533B19)

作者简介:励炯 男 副主任技师 研究方向为食品和保健品检验

E-mail:jokelee2@126.com

由于非选择性 COX 抑制药物抗菌谱广、价格低廉、性质稳定,使得其广泛用于预防和治疗食源性动物的炎症感染性疾病^[6]。由于对非选择性 COX 抑制药物毒性危险认识不足,养殖者购买这类药物没有相关限制,造成了此类药物的滥用^[7],由此造成动物源性食品中非选择性 COX 抑制药物的残留,对人类的健康产生潜在的危害。欧盟已经规定了部分非选择性 COX 抑制药物的最大残留量^[8]。

目前,检测非选择性 COX 抑制药物的方法主要有毛细管电泳法^[9]、高效液相色谱法^[10-11]、气相色谱-质谱法^[12]、液相色谱-质谱联用法^[13-18]等,其中液相色谱-质谱联用法兼具灵敏度高和抗干扰性强的优势,广泛应用于非选择性 COX 抑制药物残留的定性定量分析。

鱼肉中含有较高的脂类物质,会导致基质效应较明显,合适的提取和净化方式能降低样品的基质效应,提高方法灵敏度和精密度。本试验采用通过式固相萃取技术,无需活化和平衡,直接将样品提取溶液加载到 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱,不仅能有效吸附脂类物质,且减少目标分析物的损失,提高了样品的分析通量^[19]。本试验建立的通过式固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱检测鱼肉中 7 种非选择性 COX 抑制药物残留的方法灵敏、简便、高效,可满足鱼肉的质量监测需求。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-串联四级杆质谱联用仪(配备 Agilent 1290 高效液相色谱仪和 Agilent 6425 串联四级杆质谱仪,美国 Agilent)、Mili-Q 去离子水发生器(美国 Millipore)、旋涡混合器。

标准品水杨酸(100106-201605,质量分数 99.7%)、布洛芬(100179-201406,质量分数 99.5%)、双氯芬酸钠(100334-200302,质量分数 100%)、吲哚美辛(100528-200904,质量分数 99.9%)、吡罗昔康(100177-200603,质量分数 99.8%)、萘普生(100198-201205,质量分数 99.6%)、保泰松(100481-200601,质量分数 99.9%)均购自中国食品药品检定研究院,冰乙酸、乙酸铵、氯化铵、碳酸氢铵均为分析纯,乙腈、甲酸均为色谱纯,Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(6 ml,200 mg,美国 Waters)。

1.2 方 法

1.2.1 标准溶液的配制

分别精密称取 7 种非选择性 COX 抑制药物标准品各 10 mg,用甲醇溶解转移至 10 ml 容量瓶中,

用甲醇定容至 10 ml,作为标准储备溶液(浓度为 1 000 mg/L)。用甲醇将上述标准储备溶液稀释成浓度为 10 mg/L 的混合标准中间溶液。吸取混合标准中间溶液适当体积于 10 ml 容量瓶中,用 1% 甲酸水溶液稀释定容,配制成 10、20、50、80、100、200 μg/L 的混合标准品系列溶液。

1.2.2 样品前处理

取 2.0 g 鱼肉,置 50 ml 聚氟乙烯离心管中,精密加入 2 ml 去离子水和 10 ml 含 5% 甲酸的乙腈溶液,涡旋混合 1 min,加入 2.5 g 氯化铵,振荡提取 15 min,5 000 r/min 离心 5 min(离心半径 6.50 cm)。取 8 ml 乙腈提取液直接加载到 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱上,流速为 1 滴/s,收集全部流出液。准确移取 5 ml 流出液,40 ℃ 水浴下氮吹至近干,精密加入 0.5 ml 含 0.1% 甲酸的水溶液-含 0.1% 甲酸的乙腈溶液(1:1, V/V),旋涡混匀 1 min 溶解残渣,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤。

1.2.3 仪器条件

色谱:色谱柱:Waters CORTECS C₁₈(100 mm×2.1 mm,1.7 μm);流动相:A 相为含 0.1% 甲酸的水溶液,B 相为含 0.1% 甲酸的乙腈溶液;梯度洗脱程序:0~8 min,90%~45% A;8~9 min,45% A;9.1~12 min,90% A。柱温 40 ℃;流速 0.4 ml/min,进样量 10 μl;运行时间 12 min。

质谱:离子源:电喷雾离子源(ESI);多反应监测(MRM)模式;干燥气温度 200 ℃;干燥气流速 14 L/min;毛细管电压 3.5 kV;毛细管出口电压 380 V;校准方法:质量轴自动调谐校正;MRM 进行分段扫描:0~4.5 min,水杨酸;4.5~6.0 min,吡罗昔康;6.0~7.5 min,萘普生;7.5~8.85 min,吲哚美辛、双氯芬酸钠和布洛芬;8.85~12.0 min,保泰松;其他质谱分析参数见表 1。

表 1 7 种非选择性 COX 抑制药物的质谱分析参数
Table 1 MS parameters of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors

化合物	监测离子对/(m/z)	碰撞能量/eV	监测模式
水杨酸	137.1>93.1*	20	ESI ⁻
	137.1>65.1	30	
吡罗昔康	332.0>121.2*	20	ESI ⁺
	332.0>164.0	20	
萘普生	228.8>185.0*	5	ESI ⁻
	228.8>170.0	5	
吲哚美辛	356.1>311.9*	10	ESI ⁻
	356.1>296.9	20	
双氯芬酸钠	296.0>214.0*	20	ESI ⁻
	296.0>251.0	10	
布洛芬	205.0>161.1*	5	ESI ⁻
保泰松	309.1>120.0*	25	ESI ⁺
	309.1>160.1	25	

注:* 为定量离子对

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

大多数非选择性 COX 抑制药物在负离子模式下能够得到较高的灵敏度和较低的基线噪音,但是有些成分如吡罗昔康和保泰松,在正离子模式下的灵敏度较高,稳定性和重现性较负离子模式好,所以本试验采用负离子模式对水杨酸、萘普生、吲哚美辛、双氯芬酸钠以及布洛芬进行检测,同时采用正离子模式检测吡罗昔康和保泰松。

以 m/z 100 ~ 400 扫描范围对 7 种非选择性 COX 抑制药物进行母离子扫描,得到 $[M-H]^-$ 或 $[M+H]^+$ 峰。确定母离子之后,调节离子源电压,最终当离子源电压为 3.5 kV 时一级扫描响应最高。确定母离子及其条件后,继续进行子离子扫描,选择两个特征性子离子作为定性定量离子对,并同时对其碰撞能量进行优化,最终得到 7 种目标化合物的二级质谱优化参数(见表 1)。其中发现布洛芬的碎片离子只有一个,所以本试验采用一个离子通道对鱼肉中的布洛芬进行检测。

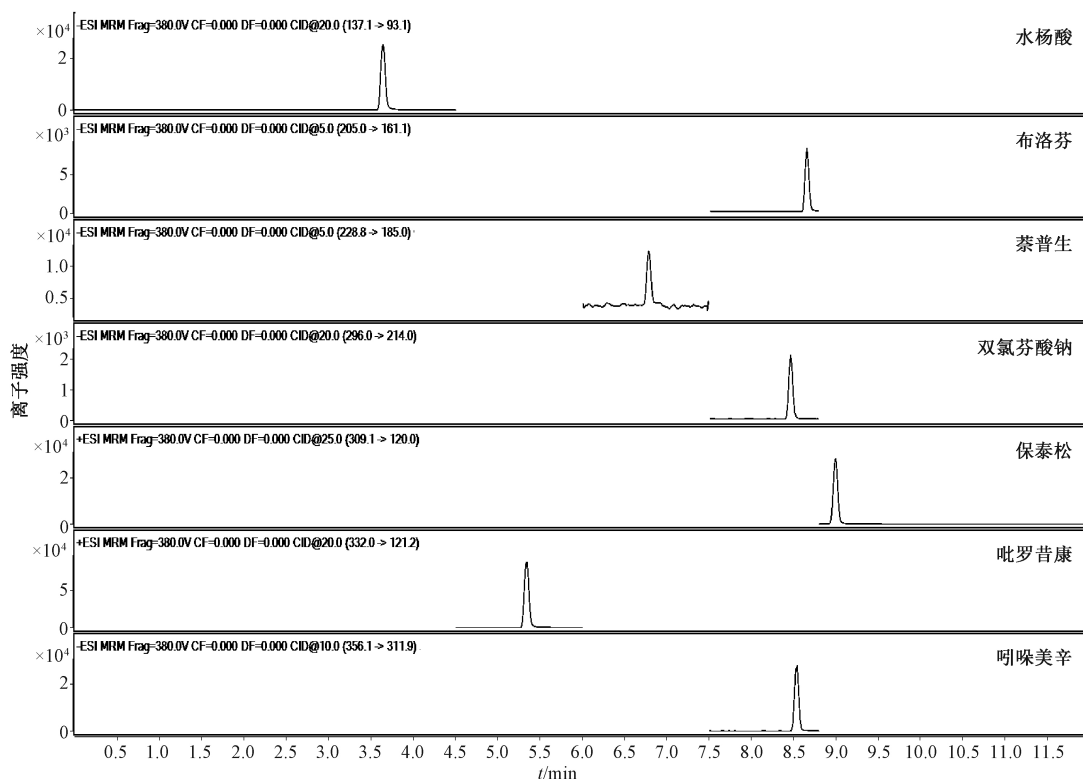


图 1 7 种非选择性 COX 抑制药物 (50 $\mu\text{g/L}$) MRM 谱图

Figure 1 MRM chromatograms of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors (50 $\mu\text{g/L}$)

2.3 提取和净化方式的优化

在样品提取过程中,为了使提取溶剂能与水和样品分离,需要加入一定量的无水硫酸镁以及氯化钠或柠檬酸盐。这些盐属于非挥发性盐,可能会污染质谱的离子源,引起堵塞等问题。所以本试验改

2.2 色谱条件的优化

流动相的选择是决定 7 种非选择性 COX 抑制药物的离子化效率的一大因素。在质谱分析时,流动相中加入一定比例的挥发性酸或盐能够提高目标化合物的离子化程度,故本试验考察了含 0.1% 甲酸的水溶液-甲醇、含 0.1% 甲酸的水溶液-乙腈、含 0.1% 甲酸的 5 mmol/L 甲酸铵溶液-乙腈、含 0.1% 甲酸的水溶液-含 0.1% 甲酸的乙腈溶液四组流动相梯度条件下的色谱行为,结果显示:有机相选择甲醇时,将其比例提高至 90%,布洛芬、双氯芬酸钠、保泰松和吲哚美辛四种成分在 30 min 内不能从色谱柱中洗脱出来;有机相选择乙腈时,当其比例达到 55% 进行梯度洗脱时,7 种目标物均能在 12 min 内被洗脱出来;在 0.1% 的甲酸水溶液中加入一定量的甲酸铵溶液时,五种负离子模式的目标峰均出现严重的拖尾现象;而在有机相乙腈中加入 0.1% 的甲酸,能进一步改善 7 种目标物的离子化程度。故本试验选择含 0.1% 甲酸的水溶液-含 0.1% 甲酸的乙腈溶液作为分析鱼肉中 7 种非选择性 COX 抑制药物的流动相,结果 7 种目标峰峰型较好,灵敏度较高,见图 1。

用一些易挥发性盐,包括氯化铵、碳酸氢铵和醋酸铵,按照 1.2.2 样品前处理对这三种盐进行回收率的考察。结果显示采用氯化铵时,回收率最高,7 种非选择性 COX 抑制药物回收率均高于 80%,而采用碳酸氢铵或者醋酸铵的回收率均低于 70%。

非选择性 COX 抑制药物的提取溶剂一般采用甲醇、乙腈等,而通过式固相萃取净化法一般采用乙腈作为提取溶剂。在提取剂中加入一定比例的甲酸,有助于沉淀样品中的蛋白质,净化样品,而提取剂的用量以及乙腈的浓度高低会影响最终目标物的提取率和通过式固相萃取柱的吸附作用,本试验通过对提取剂的用量、甲酸的比例以及乙腈的浓度进行正交试验优化,每个因素取三个水平,按照 L9(3³) 正交表试验,比较 50 μg/L 加标浓度水平下各因素组合的回收率和净化效果,选择最佳配比组合。正交试验结果表明,使用 10 ml 提取溶剂、甲酸含量为 5%、乙腈用量为 90% 时,可以获得良好的提取和净化效果,见表 2。

表 2 提取剂用量、甲酸含量及乙腈含量的正交试验因素水平

水平	提取溶剂体积/ml	甲酸含量/%	乙腈用量/%
1	5	2	100
2	10	5	90
3	15	10	80

除了蛋白质,脂类物质也是主要的基质干扰物质,样品经提取后,提取液经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化,去除其部分脂类物质,可以降低其造成的基质效应^[20]。本试验将经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化处理前后的一定体积的提取液置于蒸发皿蒸发至干,比较固形物含量,结果表明,净化处理后的固形物含量为未经处理的 55%,说明提取液经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化处理后,部分脂类物质被去除。进一步对净化效果进行回收率考察,加标样品(加标浓度为 50 μg/kg)经提取后,提取液未经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化处理,鱼肉中的 7 种非选择性 COX 抑制药物的回收率均低于 60%,脂类物质带来的基质效应较严重,而经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化处理后,7 种目标物的回收率均高于 80%,可见 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱对鱼肉中的脂类物质的净化效果明显,可以提高 7 种非选择性 COX 抑制药物的回收率,见图 2。

2.4 基质效应

基质干扰一直是鱼肉中药物残留检测的一大难题,常用基质标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率之比作为基质效应(ME)来评价前处理的净化效率,一般情况下,ME 在 85%~115% 之间不存在明显的基质效应。分别取 6 份空白样品(检测结果为阴性的鲫鱼)2.0 g 于 50 ml 聚丙烯离心管中,分别精密加入混合标准中间溶液适当体积,配制成为最终浓度为 10、20、50、80、100、200 μg/L 的基质标准系列

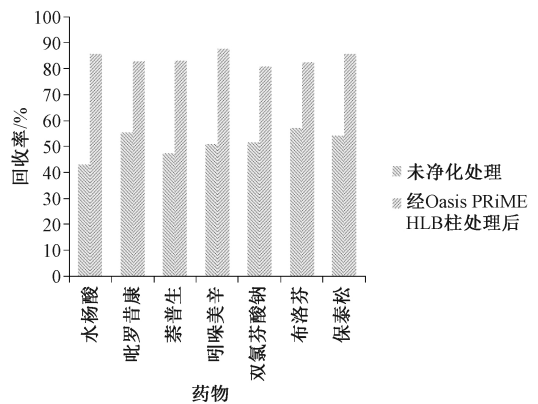


图 2 未使用和使用净化柱处理对加标样品(50 μg/kg)中 7 种非选择性 COX 抑制药物的回收率结果
Figure 2 Recoveries of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors in spiked sample(50 μg/kg) with and without SPE columns

溶液,按 1.2.3 仪器条件进行分析,得到以鲫鱼为基质的基质标准曲线,对基质标准曲线斜率与溶剂标准曲线斜率的百分比进行评估。试验结果显示,ME 范围在 86.7%~93.5% 之间,所以本检测方法较好的消除了基质效应,有效的保证了定性、定量结果的准确、可靠。

2.5 线性关系、定量限以及重复性

取配制的基质标准系列溶液,分别进样 10 μl,以定量监测离子对的离子流中谱峰峰面积(y)为纵坐标,标准品浓度(x, μg/L)为横坐标进行线性关系考察,结果见表 3。7 种非选择性 COX 抑制药物在各自线性范围内线性关系较好,相关系数(r²)均≥0.995 2。取空白样品(检测结果为阴性的鲫鱼)2.0 g,加入适当稀释的混合标准品溶液制备供试品溶液,得信噪比为 3 和 10 时分别为 7 种非选择性 COX 抑制药物的检测限(LOD)与定量限(LOQ),LOD 为 0.5~4 μg/kg,LOQ 为 2~10 μg/kg,见表 3。

表 3 7 种非选择性 COX 抑制药物的线性关系、检测限和定量限

Table 3 Linear regression results, LOD and LOQ of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors

化合物	线性范围 / (μg/L)	线性方程	r ²	LOD / (μg/kg)	LOQ / (μg/kg)
水杨酸	10~200	y = 3184.5x - 356.9	0.999 8	2	5
吡罗昔康	10~200	y = 10754.1x + 4632.3	0.999 3	0.5	2
萘普生	10~200	y = 1280.9x - 6701.2	0.995 2	4	10
吲哚美辛	10~200	y = 3481.8x - 8044.4	0.999 2	2	5
双氯芬酸钠	10~200	y = 255.9x - 684.8	0.999 0	2	5
布洛芬	10~200	y = 745.7x + 3454.7	0.996 2	4	10
保泰松	10~200	y = 3695.8x - 2760.8	0.999 9	2	5

2.6 方法回收率与精密度

取空白样品(检测结果为阴性的鲫鱼)2.0 g,分

别加入适量的混合标准中间溶液,最终加样浓度分别为10、20、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平行6份,按样品制备方法制备供试品溶液,检测含量,计算回收率,结果见表

4。7种非选择性COX抑制药物的三个浓度水平的平均回收率为80.3%~95.5%,相对标准偏差(RSD)为2.1%~7.9%。

表4 鲫鱼中7种非选择性COX抑制药物的回收率与精密度试验($n=6$)

Table 4 Recoveries and precision of 7 non-selective cyclooxygenase inhibitors in carp

化合物	加标水平 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD /%	化合物	加标水平 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD /%
水杨酸	10	92.5	7.2	双氯芬酸钠	10	89.6	3.4
	20	90.7	5.9		20	95.4	5.2
	100	93.6	3.8		100	90.8	6.5
吡罗昔康	10	85.9	5.2	布洛芬	10	82.7	3.4
	20	80.3	5.9		20	87.5	7.9
	100	85.3	2.1		100	89.1	5.2
萘普生	10	82.0	3.5	保泰松	10	90.0	6.9
	20	83.7	2.9		20	87.4	4.2
	100	81.6	3.7		100	85.6	5.5
吲哚美辛	10	92.1	2.9				
	20	87.9	4.7				
	100	95.5	4.3				

2.7 实际样品检测

利用本试验优化后的前处理和仪器条件检测45份鱼肉(包括10份鲫鱼,10份鲈鱼,10份黑鱼,5份草鱼,5份鳊鱼,5份桂鱼)中7种非选择性COX抑制药物残留,其中一份鲫鱼中检出布洛芬26.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、双氯芬酸钠13.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,一份鲈鱼检出萘普生18.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 小结

本试验建立了通过式固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱测定鱼肉中7种非选择性COX抑制药物的分析方法,优化了色谱质谱条件以及提取和净化条件。该方法无需太复杂的样品前处理条件,经含5%甲酸和90%乙腈水溶液提取,使用Oasis PRiME HLB固相萃取柱进行净化处理,有效降低了基质效应,提高了分析方法的选择性和灵敏度。

参考文献

[1] 郭胜才,潘锋君.非甾体抗炎药的进展[J].华西药学杂志,2000,15(6):469.

[2] 刘文强.非甾体抗炎药的研究进展及其合理使用[J].西南国防医药,2008,18(3):460-461.

[3] INOTAI A, HANKÓ B, MÉSZÁROS A. Trends in the non-steroidal anti-inflammatory drug market in six Central-Eastern European countries based on retail information [J]. Pharmacoeconom Drug Saf, 2010, 19(2): 183-190.

[4] 戴海霞,张晓燕,徐开俊,等.非甾体抗炎药研究的最新进展[J].药物生物技术,2012,19(1):90-94.

[5] 左橙子,彭文兴.非甾体抗炎药的安全用药与合理选择[J].中南药学,2017,15(5):639-642.

[6] 康永锋,邹世文,段吴平,等.鲫鱼中4种非甾体抗炎药残

留的分析研究[J].安徽农业科学,2011,39(1):286-288.

[7] 康永锋,邹世文,段吴平,等.超声波-微波辅助提取-高效液相色谱法同时检测羊肉组织中4种非甾体抗炎药物残留[J].色谱,2010,28(11):1056-1060.

[8] 胡婷,彭涛,李晓娟,等.离子交换固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物组织中的8类非甾体抗炎药残留[J].分析化学,2012,40(2):236-242.

[9] 陈珍斌.非甾体类抗炎药的毛细管电色谱分析研究[J].福建分析测试,2017,26(1):9-13.

[10] 侯小梅,冯安勇,袁平,等.中成药及保健品中违禁添加20种非甾体抗炎药的SPE-HPLC-DAD测定[J].中国医药工业杂志,2016,47(7):910-914.

[11] 文琼芳,丁世家,赵华.高效液相色谱法同时测定血浆中吲哚美辛和布洛芬的浓度[J].分析试验室,2017,36(2):216-219.

[12] 朱小红,李涛,马鹏飞,等.气相色谱-质谱检测方法快速筛查保健食品及中成药中8种非甾体抗炎药[J].药物分析杂志,2012,32(10):1847-1852.

[13] 励炯,朱健,沈国芳,等.UPLC-MS/MS测定抗风湿中成药中非法添加布洛芬、双氯芬酸钠和吲哚美辛[J].中国现代应用药学杂志,2014,31(10):1234-1238.

[14] 励炯,沈国芳,朱健,等.UPLC-MS/MS法测定抗风湿中成药中非法添加8种抗风湿性化学成分[J].中草药,2014,45(18):2647-2651.

[15] PIOTR J, MAŁGORZATA O, KONRAD P, et al. Simultaneous determination of residues of non-steroidal anti-inflammatory drugs and glucocorticosteroids in animal muscle by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(6): 1837-1848.

[16] RÚBIES A, GUO L L, CENTRICH F, et al. Analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs in milk using QuEChERS and liquid chromatography coupled to mass spectrometry: triple quadrupole versus Q-Orbitrap mass analyzers [J]. Anal Bioanal Chem, 2016, 408(21): 5769-5778.

[17] MOHAMAD H N, SANAGI M M, ISMAIL A K, et al. Rapid determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in aquatic

- matrices by two-phase micro-electrodriven membrane extraction combined with liquid chromatography [J]. Journal of Chromatographic Science, 2018, 56(2): 166-176.
- [18] TAMARA S C, FABIANO B, LEONARDO M, et al. Development of high-throughput multi-residue method for non-steroidal anti-inflammatory drugs monitoring in swine muscle by LC-MS/MS [J]. Food Additives & Contaminants, 2016, 33(7): 1166-1174.
- [19] 励炯, 邱红钰, 贾彦博, 等. 通过式固相萃取净化/UPLC-MS/MS 法测定特殊医学用途配方食品中的 13 种非法添加化学成分[J]. 分析测试学报, 2018, 37(3): 307-312.
- [20] 李诗言, 王扬, 王鼎南, 等. 通过式固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时快速测定鱼肉中 7 种微囊藻毒素[J]. 色谱, 2017, 35(8): 794-800.

实验技术与方法

顶空-气相色谱-串联质谱法同时测定饮用水中 8 种挥发性卤代烃类有机物

兰红军, 吴雪梅, 冯耀基, 黎少映

(佛山市南海区疾病预防控制中心, 广东 佛山 528200)

摘要:目的 建立同时测定饮用水中 8 种挥发性卤代烃类有机物的顶空-气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法。方法 准确移取 10 ml 水样于 20 ml 顶空瓶中,加入 1.0 g NaCl,55 ℃ 平衡 30 min,进入 GC-MS/MS 进行分析。样品经毛细管柱 HP-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)分离,采用多反应监测(MRM)模式进行测定,离子峰面积定量,保留时间及特征离子对的丰度比定性。结果 方法线性相关系数(r)为 0.999 0~0.999 7,相对标准偏差(RSD)为 1.6%~5.2%,加标回收率为 85.0%~98.0%($n=6$),检出限为 0.005 1~0.064 μg/L。结论 本方法具有灵敏度高、精密度好、快速、简便、准确性高等特点,适用于饮用水中的 8 种挥发性卤代烃准确检测。

关键词:顶空; 气相色谱-串联质谱; 饮用水; 卤代烃

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)02-0121-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.02.005

Simultaneous determination of eight volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace-gas chromatography-tandem mass spectrometry

LAN Hongjun, WU Xuemei, FENG Yaoji, LI Shaoying

(Nanhai Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Foshan 528200, China)

Abstract; Objective To establish a method for the simultaneous determination of eight volatile halogenated hydrocarbons in drinking water by headspace-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** 10 ml of water sample was accurately transferred to a 20 ml headspace vial and 1.0 g NaCl was added, the mixture was equilibrated at 55 ℃ for 30 min, then analyzed by GC-MS/MS. The samples were separated by capillary column HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) and determined by multi-reaction monitoring (MRM) mode. The quantitative ion peak area was used for quantification, retention time and abundance ratio of characteristic ion pairs was used for qualitative analysis. **Results** The linear correlation coefficients (r) were from 0.999 0 to 0.999 7, the relative standard deviation (RSD) were from 1.6% to 5.2%, the spiked recoveries were in the range of 85.0%-98.0% ($n=6$), and the detection limits were between 0.005 1-0.064 μg/L. **Conclusion** This method was rapid, simple, precise and sensitive. It was suitable for the accurate detection of 8 volatile halogenated hydrocarbons in drinking water.

Key words: Headspace; gas chromatography-tandem mass spectrometry; drinking water; halogenated hydrocarbons

挥发性卤代烃类有机物具有难以降解、毒性强等特点,同时该类物质具有致畸、致癌、致突变及抑制中枢神经系统等严重毒害作用^[1-2]。由于生活饮用水采取的氯及氯的衍生物的消毒方式,使得其中常存在这一类物质,该类物质对人体的健康影响受

收稿日期:2019-01-30

基金项目:佛山市南海区“十三五”重点专科(特色专科)建设项目

作者简介:兰红军 男 主管技师 研究方向为理化检验

E-mail:359820312@qq.com