

液相色谱-大气压光电电离源质谱法 同时测定电子电气产品中 16 种多环芳烃残留

殷居易¹, 谢东华¹, 陈建国¹, 章再婷¹, 俞雪钧¹, 刘罡一², 陈允华³, 陈杰¹

(1. 宁波出入境检验检疫局技术中心食品安全分中心, 浙江 宁波 315012;

2. 上海徐汇区中心医院实验室, 上海 200031; 3. 爱谱拜瑞斯美国应用生物系统公司, 上海 200040)

摘要:采用 HPLC-APPI-MS/MS 法同时测定电子电器产品中橡胶、塑料等材料中的 16 种多环芳烃(PAHs)残留量。样品经粉碎后,用甲醇提取,通过 C₁₈小柱过柱净化,以液相色谱分离,大气压光电电离源离子化电离串联质谱进行检测,采用多反应监测模式同时测定 16 种多环芳烃浓度。该方法定量下限(LOQ, S/N > 10)为 0.1~0.2 μg · g⁻¹,回收率为 72.0%~89.6%,变异系数小于 10%。在 0.1~10.0 μg · L⁻¹浓度范围内,峰面积与浓度呈良好线性(r : 0.993 2~0.999 2)。

关键词:液相色谱-大气压光电电离源质谱;电子电气产品;多环芳烃

中图分类号:O 657.63;S 767.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2009)05-0300-07

Simultaneous Quantitative Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by HPLC-APPI-MS/MS

YIN Ju-yi¹, XIE Dong-hua¹, CHEN Jian-guo¹, ZHANG Zai-ting¹,

YU Xue-jun¹, LIU Gang-yi², CHEN Yun-hua³, CHEN Jie¹

(1. Food Safety Testing Subsection, Inspection And Quarantine Technology Center,

Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China;

2. Xuhui Area Center Hospital Lab, Shanghai 200031, China; 3. Applied Bio-systems Co., Shanghai 200040, China)

Abstract: An HPLC-APPI(+)-MS-MS method was developed by solid phase extraction decontamination for the residue determination of PAHs. The sample was extracted by the methyl alcohol after comminution and operating for decontamination by C₁₈ cartridges. Samples were detected by a gradient elution flowing with a APPI positive mode detector at MRM(naphthalene m/z 128, acenaphthylene m/z 152, acenaphthene m/z 154, fluorene m/z 166, phenanthrene m/z 178, anthracene m/z 178, fluoranthene m/z 202, pyrene m/z 202, benz(a)anthracene m/z 228, chrysene m/z 228, benzo(b)fluoranthene m/z 252, benzo(k)fluoranthene m/z 252, benzo(a)pyrene m/z 252, benzo(g,h,i)perylene m/z 276,

收稿日期:2009-03-10;修回日期:2009-06-24

基金项目:国家标准化委员会(20090086-T-469)科技资助项目

作者简介:殷居易(1978~)男(汉族),浙江宁波人,工程师,从事食品安全有机危害物残留分析及液质联用仪方法开发研究。

E-mail:yinjuyi@126.com

indeno(1,2,3,c,d)pyrene m/z 276, dibenz(a,h)anthracene m/z 278). The LOQs ($S/N > 10$) of 16 PAHs residues in the negative meat sample are 0.1-0.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The recovery values is 72.0%-89.6%. The response for 16 PAHs is linear in the range of 0.1-10.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the correlation coefficient is excellent (r : 0.993 2-0.999 2).

Key words: HPLC-APPI-MS/MS; electrical and electronic equipments; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

对于多环芳烃类物质,由于化合物的复杂性,特殊的稠环结构特点(示于图 1),没有可供液相串联质谱离子源电离反应的侧链基团,所以难以用常规离子源进行离子化检测。本研究依据国外前沿科学研究的思路^[1-10],尝试采用大气

压光电电离源作为串联质谱分析方法的离子化源。既是对该类有机污染化合物分析方法途径的有利补充^[11],也是国内质谱分析领域针对非极性或弱极性化合物离子化模式分析新手段的最新应用。

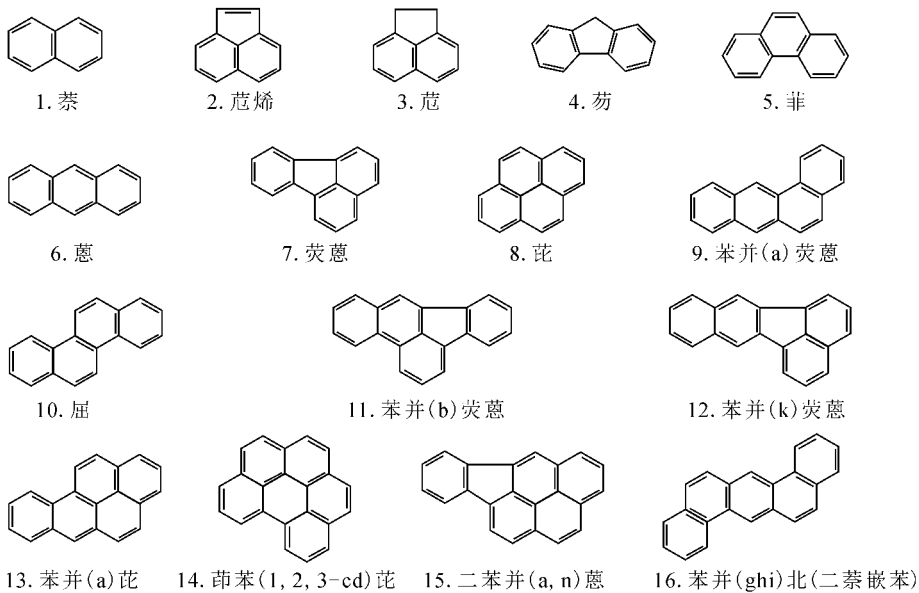


图 1 16 种多环芳烃类物质结构图^[11-12]

Fig. 1 Structures of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)^[11-12]

1 实验部分

1.1 药品与试剂

16 种多环芳烃混合标准物质 (CATALOG NO: Z-013-17) 中每个分量单标物质纯度 $\geq 98\%$: 萘 (naphthalene, CAS # 91-20-3), 苊烯 (acenaphthylene, CAS # 208-96-8), 苊 (acenaphthene, CAS # 83-32-9), 芴 (fluorene, CAS # 86-73-7), 菲 (phenanthrene, CAS # 85-01-8), 蒽 (anthracene, CAS # 120-12-7), 荧蒽 (fluoranthene, CAS # 206-44-0), 䓛 (benz(a)anthracene [即 1,2-benzanthracene], CAS # 56-55-3), 苯并(a)蒽 (pyrene, CAS # 129-00-0), 屈 (chrysene, CAS # 218-01-9), 苯并(b)荧蒽 (benzo(b)fluoranthene, CAS # 205-99-2), 苯并

(k) 荧蒽 (benzo(k)fluoranthene, CAS # 207-08-9), 苯并(a)䓛 (benzo(a)pyrene, CAS # 50-32-8), 茚苯(1,2,3-cd)䓛 (benzo(g,h,i)perylene, CAS # 191-24-2), 二苯并(a,n)蒽 (indeno(1,2,3,c,d)pyrene, CAS # 193-39-5), 苯并(ghi)北(二萘嵌苯) (dibenz(a,h)anthracene, CAS # 53-70-3)。

甲醇、乙腈为液相色谱纯, 甲苯为农残级色谱纯, 均购自迪马公司; 实验用水为去离子水; 固相萃取柱购于 VARIAN 公司消耗品部 (VARIAN-Bond Elut C_{18} 小柱: 6 mL/150 mg 或者相当)。

1.2 主要仪器

Agilent 1100 液相色谱仪; 美国 Agilent 公

公司产品,配有紫外可变波长检测器(VWD)和荧光检测器(FLD);串联 API 3000 大气压电离-三重四极杆质谱仪检测器系统,配有大气压光电电离(APPI)离子源,辅助加配独立精度液相恒流泵。前处理设备包括 XS-204DR 电子天平;Sigma 3K3O 高速冷冻离心机;美国 Sigma 公司产品;Votexgenie-2 旋涡混合仪;Organomation-24 氮吹仪;美国 Jnc. 公司产品;BUCH215 旋转浓缩仪;瑞士 BÜCHI 公司产品;超纯水器;美国 Milliporeco 公司产品。

2 分析方法

2.1 制样

实验以机电产品中的 PVC(polyvinyl chloride resin,即聚氯乙烯)材料为主要检测对象,将聚氯乙烯材料用磨粉机破碎成粉末状($\leq 1 \text{ mm}^2$),实验中每次称取约 0.50 g 聚氯乙烯粉末试样。另将经检测 PAHs 为阴性的 PVC 材料制成空白样品试样。

2.2 提取

称取 0.50 g 试样于 100 mL 具塞磨口容量瓶中,加入 40 mL 甲醇,置于涡旋式振荡器上,振荡 5 min,然后再超声提取 15 min,转入 150 mL 旋转振荡瓶中。用 20 mL 甲醇重复提取 1 次,合并 2 次提取液,在 40 °C 水浴中旋转浓缩,蒸至提取液近 1~2 mL。将浓缩液转移至 100 mL 玻璃试管中,用 5 mL 甲醇润洗旋转振荡瓶,涡旋振荡后,合并浓缩液于玻璃试管中,供净化用。

2.3 净化

将 SPE C_{18} 小柱(VARIAN-Bond Elut C_{18} 小柱:6 mL/150 mg 或者相当)分别用 5 mL 水、5 mL 甲醇活化,将浓缩液上样,并全部收集;另移取 2 mL 甲醇润洗玻璃试管,涡旋振荡后一并过柱收集。

将收集的洗脱液于 40 °C 水浴中用氮气吹至干,并用乙腈定容至 100 μL ,供液相色谱-串联

质谱测定。

2.4 液相色谱分离方法

色谱柱:Waters PAH C_{18} (Sz-5 $\mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), Thermo Hypesil Green PAH (Sz-5 $\mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) 或相当者;柱温:30 °C;流动相:初始 $V(\text{水}):V(\text{乙腈})=50:50$,保持 8 min 后,经过 20 min 过渡到 $V(\text{水}):V(\text{乙腈})=0:100$,保持 20 min 后,再经过 1 min 恢复至初始比例,保持 5 min;流速 1 000 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 20 μL 。

2.5 质谱条件

扫描方式:正离子扫描;检测方式:单/多反应模式监测(multiple reaction monitoring, MRM);APPI 源 VWD 灯保护氮气流速:4 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。电喷雾电压(ionspray voltage, IS):1 450 V;雾化气(nebulizer gas, NEB)相对开放流量:12.00 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (雾化气压力:0.12 MPa);气帘气(curtain gas, CUR)相对开放流量:9.00 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (气帘气压力:0.09 MPa);离子源温度(temperature, TEM):450 °C;碰撞池出口电压(collison exit potential, CXP):13 V;选择离子驻留时间(dwel):50 ms;碰撞池入口电压(entrance potential, EP):12.0 V;碰撞气(collison gas, CAD)相对开放流量:5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;去簇电压(decluster potential, DP):40 V;焦环聚焦电压(focusing potential, FP):200 V;检测器参数(detector parameters [positive]) DF:-200.0 V;CEM:2 300.0 V。

3 结果

3.1 色谱行为及质谱检测

实验建立了梯度分离的色谱条件:16 种多环芳烃混合标准品液相色谱分离检测色谱行为良好,16 种多环芳烃液相色谱部分(FLD 和 VWD 检测器)的分离图谱示于图 2;质谱分析器的多反应监测(MRM)色谱图示于图 3;定量离子对色谱图示于图 4。

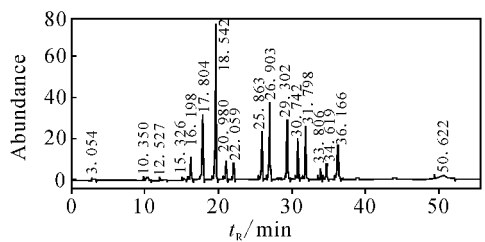
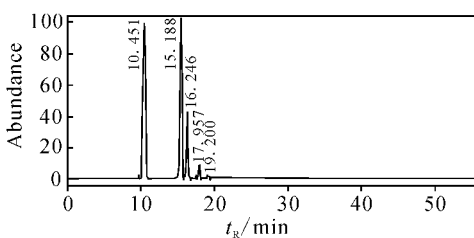


图 2 16 种多环芳烃混合标准品液相色谱分离检测色谱图

Fig. 2 Reverse phase chromatography separation for 16 PAHs mixture solution

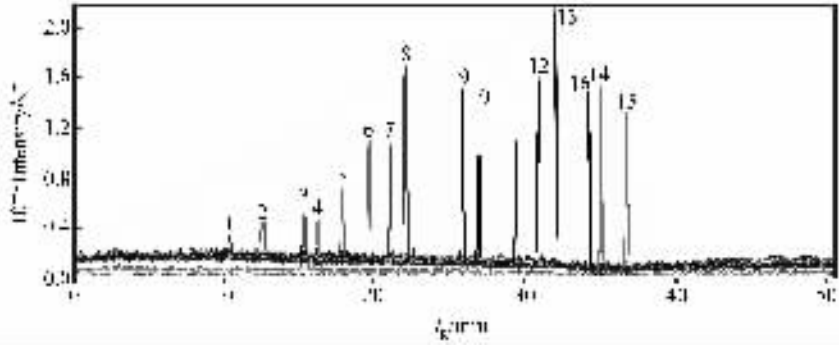
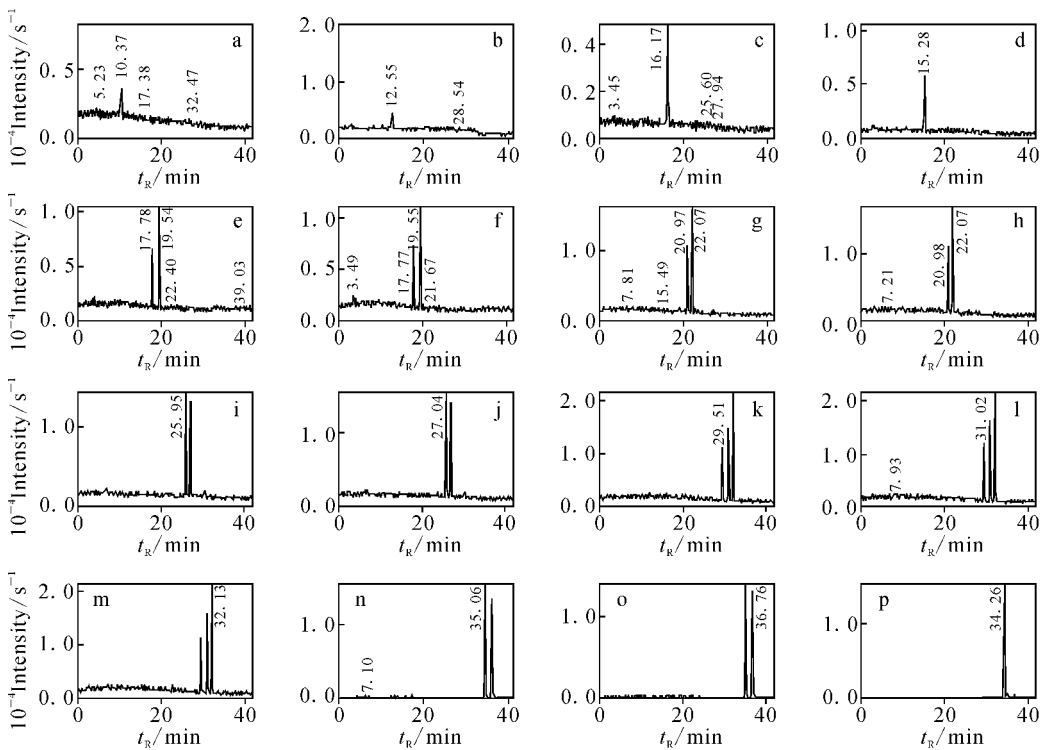


图 3 16 种多环芳烃混合标准品多反应监测(MRM)色谱图

Fig. 3 Multiple reaction monitoring chromatography of 16 PAHs mixture solution



注: a. 萘; b. 芴烯; c. 芴; d. 苊; e. 菲; f. 蒽; g. 荧蒽; h. 䓛; i. 苯并(a)蒽; j. 屈; k. 苯并(b)荧蒽;

l. 苯并(k)荧蒽; m. 苯并(a)䓛; n. 茚苯(1,2,3-cd)䓛; o. 二苯并(a,n)蒽; p. 苯并(ghi)北(二萘嵌苯)

图 4 16 种多环芳烃混合标准品多反应监测(MRM)定量离子对色谱图

Fig. 4 Multiple reaction monitoring transition chromatography of 16 PAHs mixture solution

3.2 方法最低检测限

实验以机电产品中的 PVC 材料为主要检测对象,聚氯乙烯粉末中 16 种多环芳烃方法最低检测限、保留时间及添加回收率数据列于表 1。

3.3 方法回收率

为减少基质对定量的影响,需要用空白样品液配制一系列基质标准工作液,并分别进样来绘制标准曲线,保证所测样品中各物质峰响应值均

在仪器的线性范围内。使用本方法检测的 16 种多环芳烃标准物质的回收率列于表 2。

3.4 精密度

添加浓度在 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,16 种多环芳烃的测定回收率及精密度数据是按照 GB/T 6379 规定确定的,获得重复性和再现性的值以 95% 可信度来计算。线性方程及相关系数列于表 3。

表 1 16 种多环芳烃目标化合物的检测离子、最低检测限和保留时间

Table 1 Determination conditions of 16 PAHS compound detection ion detection limit and retention time

序号	化合物名称	检测离子	反相色谱柱分离最低检测限 (过柱质量浓度/ μg)	保留时间/ min
1	萘 Naphthalene	128	100	10.37
2	萸烯 Acenaphthylene	152	200	12.55
3	萸 Acenaphthene	154	10	15.28
4	芴 Fluorene	166	20	16.17
5	菲 Phenanthrene	178	5	17.78
6	蒽 Anthracene	178	5	19.55
7	荧蒽 Fluoranthene	202	10	20.97
8	芘 Pyrene	202	10	22.07
9	苯并(a)蒽 Benz(a)anthracene	228	5	25.95
10	屈 Chrysene	228	5	27.04
11	苯并(b)荧蒽 Benzo(b)fluoranthene	252	10	29.51
12	苯并(k)荧蒽 Benzo(k)fluoranthene	252	10	31.02
13	苯并(a)芘 Benzo(a)pyrene	252	10	32.13
14	茚并(1,2,3-cd)芘 Benzo(g,h,i)perylene	276	20	35.06
15	二苯并(a,n)蒽 Indeno(1,2,3,c,d)pyrene	276	20	36.76
16	苯并(ghi)北(二萘嵌苯) Dibenz(a,h)anthracene	278	20	34.26

表 2 16 种多环芳烃在样品中不同添加水平的回收率和精密度实验数据

Table 2 Results of average recovery and precision of 16 PAHs in the negative samples ($n=9$)

化合物名称	添加水平/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$			回收率均值/%			变异系数 RSD/%		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
萘	0.2	0.5	1.0	75.0	82.40	82.20	2.61	1.45	1.43
萸烯	0.2	0.5	1.0	77.7	84.62	82.68	1.27	2.55	2.26
萸	0.2	0.5	1.0	78.0	82.70	86.98	1.38	2.00	2.71
芴 e	0.2	0.5	1.0	76.8	83.20	83.94	2.60	1.23	2.94
菲	0.2	0.5	1.0	75.1	82.20	82.74	1.74	1.44	2.73
蒽	0.1	0.5	1.0	76.8	86.96	86.78	1.14	1.26	1.18
荧蒽	0.1	0.5	1.0	85.1	85.14	85.14	2.25	2.25	2.35
芘	0.1	0.5	1.0	85.0	85.94	86.32	2.61	3.44	3.12
苯并(a)蒽	0.1	0.5	1.0	86.6	85.88	87.12	2.27	2.40	1.13
屈	0.1	0.5	1.0	84.5	85.34	88.92	2.55	1.55	1.99
苯并(b)荧蒽	0.1	0.5	1.0	84.6	85.50	91.52	0.716	1.39	2.51
苯并(k)荧蒽	0.1	0.5	1.0	85.4	85.24	93.36	2.02	2.18	2.05
苯并(a)芘	0.1	0.5	1.0	86.1	89.02	91.06	1.62	1.23	1.55
茚并(1,2,3-cd)芘	0.1	0.5	1.0	85.6	85.42	91.04	1.56	1.81	1.35
二苯并(a,n)蒽	0.1	0.5	1.0	86.2	86.38	89.42	1.14	1.68	1.49
苯并(ghi)北(二萘嵌苯)	0.1	0.5	1.0	85.8	84.72	89.88	1.70	2.42	1.40

表 3 16 种多环芳烃检测的线性方程及相关系数

Table 3 The linear equation and coefficient of determination of 16 PAHs

化合物名称	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	相关系数	线性方程
萘	0.2~5.0	0.969 9	$Y=160X+2.01 \times 10^3$
萘烯	0.2~5.0	0.980 3	$Y=386X+2.93 \times 10^4$
芴	0.2~5.0	0.987 5	$Y=1.03 \times 10^3 X+3.74 \times 10^4$
芘	0.2~5.0	0.988 9	$Y=833X+2.71 \times 10^4$
菲	0.2~5.0	0.989 2	$Y=1.09 \times 10^3 X+3.14 \times 10^4$
蒽	0.1~5.0	0.988 0	$Y=1.69 \times 10^3 X+6.5 \times 10^4$
荧蒽	0.1~5.0	0.988 9	$Y=1.65 \times 10^3 X+5.42 \times 10^4$
芘	0.1~5.0	0.982 7	$Y=2.27 \times 10^3 X+1.2 \times 10^5$
苯并(a)蒽	0.1~5.0	0.986 7	$Y=2.11 \times 10^3 X+8.74 \times 10^4$
屈	0.1~5.0	0.987 9	$Y=2.05 \times 10^3 X+7.26 \times 10^4$
苯并(b)荧蒽	0.1~5.0	0.979 3	$Y=1.6 \times 10^3 X+9.25 \times 10^4$
苯并(k)荧蒽	0.1~5.0	0.983 7	$Y=2 \times 10^3 X+1.12 \times 10^5$
苯并(a)芘	0.1~5.0	0.988 5	$Y=3.99 \times 10^3 X+1.1 \times 10^5$
茚苯(1,2,3-cd)芘	0.1~5.0	0.986 6	$Y=2.27 \times 10^3 X+9.71 \times 10^4$
二苯并(a, n)蒽	0.1~5.0	0.983 2	$Y=2.53 \times 10^3 X+1.27 \times 10^5$
苯并(ghi)北(二萘嵌苯)	0.1~5.0	0.987 1	$Y=2.19 \times 10^3 X+7.69 \times 10^4$

4 讨论

4.1 样品前处理条件的选择

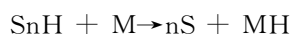
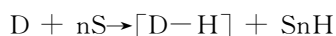
4.1.1 提取溶剂的选择 实验综合比较了丙酮、正己烷、甲苯和甲醇等提取溶剂,没有发现萃取效率存在明显差异。由于甲苯毒性比较大,并且存在溶胀样品作用,故被舍去。丙酮、正己烷都要完全挥干后置换溶剂才能运行液相色谱系统,所以实验采用甲醇作为提取溶剂。

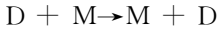
4.1.2 超声条件对提取效率的影响 超声辅助萃取是一种高效,快捷的固-液萃取方式。实验用甲醇作为提取剂,在 40 °C 恒温水浴、40 kHz 超声频率下,调节工作功率为全功率 420 W 的 0、40%、70%、100% (即 0、168、294、420 W),并在 0、15、30、60 min 内分别提取,重点考察超声波工作条件对萘、萘烯、芴等沸点较低稠环目标化合物提取率的影响。结果表明:阳性参考样品中检出的萘、萘烯、芴在 30 min 提取时间内检测值最高;在 40%~70% 功率条件下萃取,萘、萘烯、芴检测值较高。超声时间太长(60 min)或超声功率太大(420 W),萘、萘烯、芴的提取率都会下降。在上述条件下,其他 13 种目标化合物无显著提取效率差异。

4.2 色谱及质谱条件的选择

4.2.1 液相色谱条件的选择 16 种多环芳烃从萘、萘烯、芴到二苯并(a, n)蒽和苯并(ghi)北(二萘嵌苯),稠环化合物的非极性保留特性随苯环个数显著增强。通过使用梯度洗脱,保持液相色谱行为后期有机试剂比例的逐渐增加(50%→100%),能够合理分配 16 种多环芳烃目标物的分离度和适宜的保留时间。实验还综合比较了各种色谱柱,Waters PAH C₁₈ 柱(Sz-5 $\mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$),以及 Thermo Hypesil Green PAH C₁₈ 柱(Sz-5 $\mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$)等。结果表明,PAH C₁₈ 柱比正相分离柱效果优越。

4.2.2 APPI 离子源电离原理 本研究采用的 APPI 源离子化过程是通过实验中引入掺杂剂(甲苯),让甲苯捕获 APPI 源中 VWD 紫外灯释放的光子能量,使甲苯在能量传递过程中电离,继而让甾体或稠环类物质竞争性再次捕捉到甲苯分子上正电荷,实现目标化合物离子化后,进行质谱分析器的检测。大气压光电电离源主要离子化过程及工作原理如下^[12]:





实验经过 Q1 全扫描模式分别寻找 16 种多环芳烃类的母离子,证明离子化进程遵循(2)过程。其中(1)主要为溶液中电子及能量转移过程(solvent transfer process);(2)主要为目标物中电子及能量转移过程(charge transfer process)。

4.2.3 质谱离子化模式及电离条件的选择和建立 本实验的难点在于化合物的电离。首先尝试使用 ESI 和 APCI 源摸索质谱条件,效果并不理想:总离子流低, Q1 全扫描特征母离子响应不明显,针对该族化合物的特点,采用 APPI 源,通过改变方式,将连续推注针阀 PEEK 管端与 HPLC 接色谱柱的 PEEK 管端以三通的方式共同导入所使用的 APPI 源 LC 入口,进行质谱条件实验。设定 HPLC 四元泵以 $200 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右且适合各化合物液相等度分离的流动相比例运行,同时,取 16 种 PAHs 分析物单标(溶液单标浓度为 $5 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)的连续推注针阀,仍按常规方式以 $5 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度工作。由于解决了单标药物溶液的持续供给(ESI 方式不存在这个矛盾),并通过提供适量且连续流动液,再辅助以 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右的雾化加热,使得 APPI 电离方式得到发挥。HPLC-MS/MS 作为仪器分析的实验方法得以正常进行。

4.2.4 同分异构体的定性判断 同分异构体目标化合物之间虽然监控的质荷比离子相同,但是由于经过色谱分离后的保留时间存在差异,所以也可区别定性。进行样品测定时,质谱质量色谱峰保留时间与标准样品在液相色谱分离中一致,并且在扣除背景后的样品谱图中,各监测离子的丰度与浓度接近的同样条件下得到的标准溶液谱图一致,可进行定性判断。

如果存在基质干扰引起的峰形变宽或者不对称,则可以更换检测色谱柱的填料、规格和变换相应的色谱流动相运行梯度条件,可判定样品中存在对应被测物。

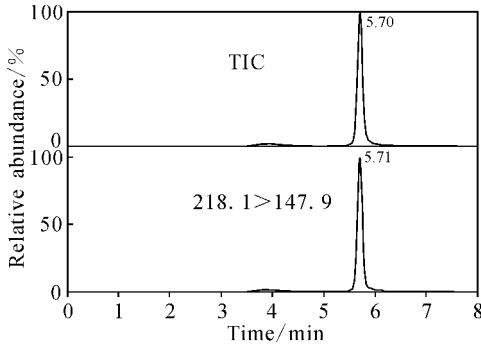
5 结论

本研究运用 HPLC-APPI(+)-MS/MS 法对电子电气产品橡胶、塑料材料中的 16 种多环芳烃(PAHs)残留量进行分析测定,可同时准确鉴别电子电气橡胶、塑料材料中的 16 种多环芳烃。该方法简明、可靠,克服了 HPLC-APPI

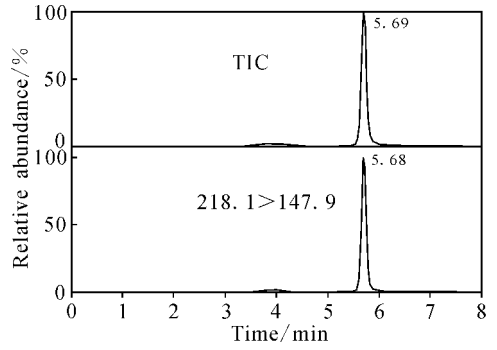
(+)-MS/MS 法常规离子化分析中检测稠环和甾体类化合物难以离子化测定的问题。

参考文献:

- [1] ROBB D B, COVEY T R, BRUINS A P. Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2000, 72(15): 3 653-3 659.
- [2] PÉREZ S, BARCELÓD. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage reference sludge by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical-ionization mass spectrometry [J]. *Chromatographia*, 2001, 53 (9/10): 475-480.
- [3] WANG G, HSIEH Y, KORFMACHER W A. Comparison of atmospheric pressure chemical ionization, electrospray ionization, and atmospheric pressure photoionization for the determination of cyclosporin A in rat plasma [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(2): 541-548.
- [4] KAUPPILA T J, OSTMAN P, MARTTILA S, et al. Atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry with a microchip heated nebulizer [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(22): 6 797-6 801.
- [5] HSIEH Y, MERKLE K, WANG G, et al. High-performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization/tandem mass spectrometric analysis for small molecules in plasma[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(13): 3 122-3 127.
- [6] DELOBEL A, HALGAND F, LAFFRANCHISE-GOSSE B, et al. Characterization of hydrophobic peptides by atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry and tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(21): 5 961-5 968.
- [7] HAKALA K S, LAITINEN L, KAUKONEN A M, et al. Development of LC/MS/MS methods for Cocktail Dosed Caco-2 samples using atmospheric pressure photoionization and electrospray ionization[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(21): 5 969-5 977.
- [8] KESKI-HYNNILA H, KURKELA M, ELOVAA-RA E, et al. Comparison of electrospray, atmospheric pressure chemical ionization, and atmospheric pressure photoionization in the identification of apomorphine, dobutamine, and entacapone phase II metabolites in biological samples[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(14): 3 449-3 457.



注:添加水平为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
 图 3 苹果样品加标图谱



注:添加水平为 $5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
 图 4 梨子样品加标图谱

Fig. 3 Chromatograms of ethoxyquin spiked in apple

Fig. 4 Chromatograms of ethoxyquin spiked in pear

3 结论

本工作采用高效液相色谱-串联质谱法测定水果中乙氧基喹啉的残留,利用串联质谱强抗干扰能力,简化前处理过程,提高了检测灵敏度和定性能力。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部. GB2760—2007 中华人民共和国国家标准食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2007.
 [2] Pesticide residues in food[EB/OL]. [2009-05-30]. http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_g-e.jsp.
 [3] Health and safety executive[EB/OL]. <https://secure.pesticides.gov.uk/MRLs/search.asp>.
 [4] Maximum residue limits (MRLs) list of agricultural chemicals in foods[EB/OL]. [http://www.](http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html)

m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html.

[5] 中华人民共和国国家进出口商品检验局. SN 0287—93 进出口水果中乙氧基残留量检验方法-液相色谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 1993.
 [6] HE P, ACKMAN R G. HPLC determination of ethoxyquin and its major oxidation products in fresh and stored fish meals and fish feeds [J]. J Sci Food Agric, 2000, 80(1):10-16.
 [7] HE P, ACKMAN R G. Residues of ethoxyquin and ethoxyquin dimer in ocean-farmed salmonids determined by high-pressure liquid chromatography [J]. Food Chemistry and Toxicology, 2000, 65(8): 1 312-1 314.
 [8] 中华人民共和国卫生部. GB/T 15518—1995 水果中乙氧基喹残留量的检验方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.

=====
 (上接第 306 页)

[9] KAUPPILA T J, KUURANNE T, MEURER E C, et al. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. ionization mechanism and the effect of solvent on the ionization of naphthalenes [J]. Anal Chem, 2002, 74(21): 5 470-5 479.
 [10] JALBERT J, GILBERT R, TETREAULT P. Simultaneous determination of dissolved gases and moisture in mineral insulating oils by static head-space gas chromatography with helium photoionization pulsed discharge detection [J]. Anal

Chem, 2001, 73(14): 3 382-3 391.
 [11] 郑红燕,汪利民,谭皓,等. 大气中 16 种多环芳烃化合物高效液相色谱法测定[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24(9): 564-566.
 [12] Product & Technical Literature. Analyze additional compound classes with the photospray?atmospheric pressure photoionization source[EB/OL]. http://www3.appliedbiosystems.com/cms/groups/psm__marketing/documents/generaldocuments/cms_040031.pdf.