

GCMS-TQ8050 测定蔬菜中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠含量

GCMSMS-124

摘要：本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050) 测定蔬菜中苯磺酰氯胺钠和对苯磺酰氯胺钠含量的外标定量方法。结果表明：在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，两组分线性相关系数 r 均在 0.999 以上。对 10 $\mu\text{g/L}$ 苯磺酰氯胺钠和对苯磺酰氯胺钠标准溶液进行重复性实验，组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别为 3.61 和 4.12% ($n=6$)，苯磺酰氯胺钠和对苯磺酰氯胺钠的最低检出限 (LOD) 均小于 0.52 $\mu\text{g/L}$ 。在 0.02 mg/kg 加标浓度下，两组分的加标回收率分别为 103.9% 和 110.6%，回收率 RSD 为 5.89% 和 6.10%。此方法可为蔬菜中苯磺酰氯胺钠和对苯磺酰氯胺钠的准确测定提供参考。

关键词：GC-MS/MS 苯磺酰氯胺钠 对甲苯磺酰氯胺钠

蔬菜中残留的苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠在酸性条件下被亚硫酸钠还原为苯磺酰胺和对甲苯磺酰胺，使用乙酸乙酯进行提取还原产物，并通过三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GC-MS/MS 进行测定。

根据此原理，用于出口食品中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留量的检测的标准 SN/T 4014-2013《出口食品中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留量的测定气相色谱-质谱/质谱法》于 2013 年在我国已实施。

本文参考 SN/T 4014-2013，优化了样品提取及净化过程，采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 建立了测定蔬菜中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠含量的外标方法。此方法的优点是样品的提取和净化过程更简单，结合 GC-MS/MS 的多反应监测模式 (MRM) 使基质对目标物的化学干扰更小，灵敏度更高，并且结果准确可靠，可为蔬菜中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠残留量测定提供参考。

实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8050)

1.2 分析条件

色谱柱：

InertCap-17 MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ _30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280(10 min)

恒线速度方式：40 cm/sec

进样方式：不分流进样，进样时间：1 min

高压进样：250 kPa(1 min)

柱流量：1.2 mL/min

溶剂切割时间：4 min

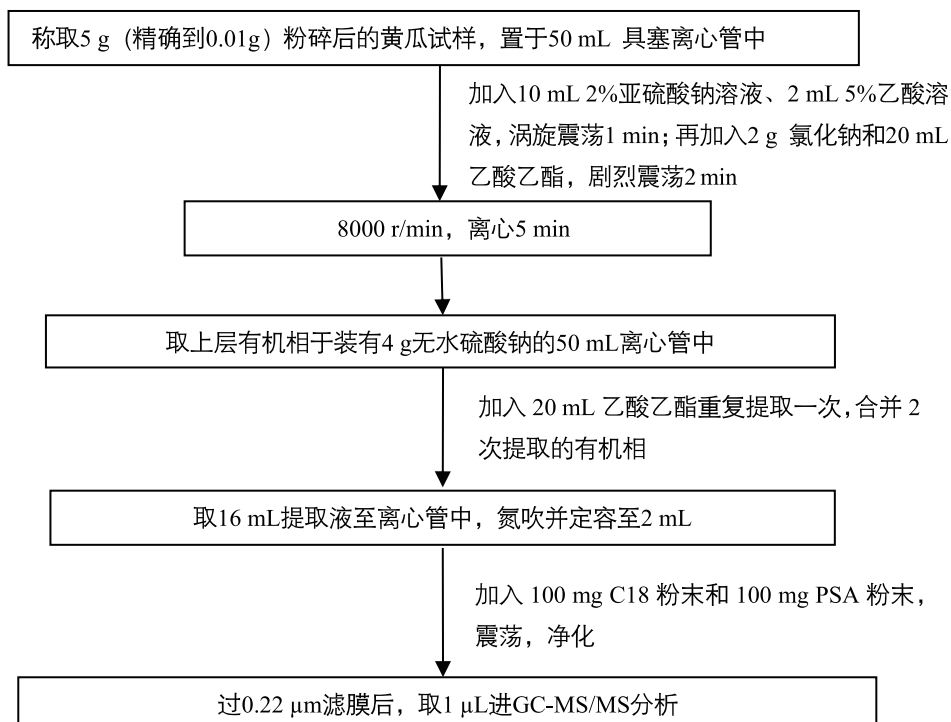
检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM，见表 1

1.3 样品前处理



结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 图

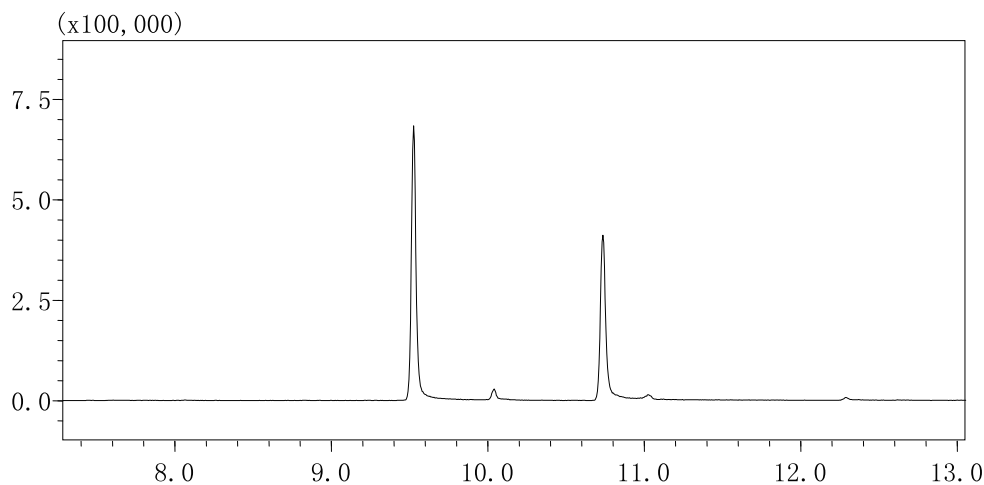


图1 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠衍生物标准溶液MRM图 (100 μg/L)

表1 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠衍生物保留时间及MRM参数

No	化合物名称	衍生产物	英文名称	CAS No.	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	苯磺酰氯胺钠	苯磺酰胺	Benzenesulfonamide	98-10-2	9.526	157.00>93.10	6	157.00>77.10	22
2	对甲苯磺酰氯胺	对甲苯磺酰	p-Toluenesulfonamide	70-55-3	10.736	155.00>91.10	10	171.00>107.10	6

2.2 标准曲线与质量色谱图

取 2 mL 200 $\mu\text{g/mL}$ 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠标准水溶液，置于 50 mL 具塞离心管中，加入 10 mL 2% 亚硫酸钠溶液、2 mL 5% 乙酸溶液，涡旋震荡 1 min，向其中加入 20 mL 乙酸乙酯，剧烈震荡 2 min，静止 10 min，取上层有机相于装有 4 g 无水硫酸钠的 50 mL 离心管中，再用 20 mL 乙酸乙酯重复提取一次，合并有机相，作为混合标准溶液储备液，浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 。使用带有黄瓜基质的乙酸乙酯提取液，配置浓度分别为 10、25、50、100、500、1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。取 1 μL 标准溶液进样，以苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠的浓度为横坐标，目标组分峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，两种目标物标准曲线及质量色谱图如图 2 和图 3 所示；目标组分的标准曲线方程、线性相关系数、检出限见表。

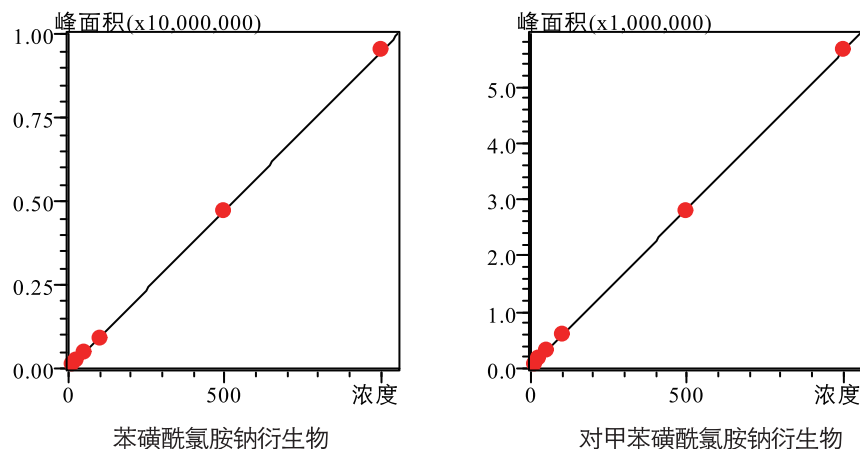


图2 苯磺酰氯胺钠衍生物和对甲苯磺酰氯胺钠衍生物的标准曲线

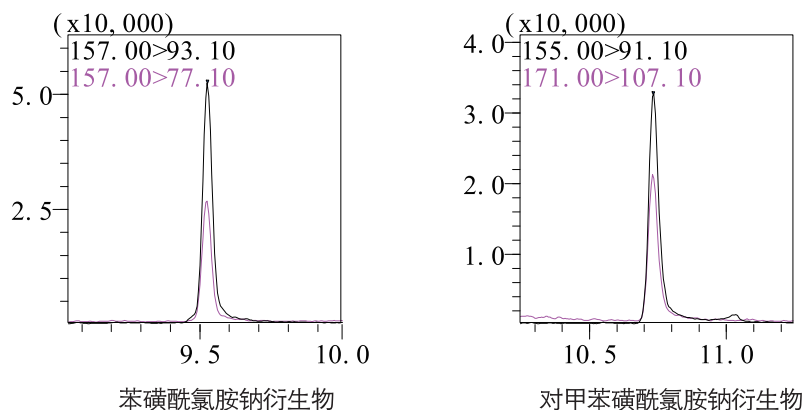


图3 苯磺酰氯胺钠衍生物和对甲苯磺酰氯胺钠衍生物质量色谱图 (10 $\mu\text{g/L}$)

表2 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠标准曲线方程、线性相关系数、检出限及重复性

编号	化合物名称	标准曲线方程	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD (%) (%, n=6)
1	苯磺酰氯胺钠	$Y=9507.14X - 8096.05$	0.9999	0.30	3.61
2	对甲苯磺酰氯胺	$Y=5600.61X+28550.49$	0.9999	0.52	4.12

2.3 重复性实验

将衍生后浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠标准混合溶液连续进样 6 次，考察目标组分的峰面积重复性，测定结果见表 2 中峰面积 RSD%。

2.4 回收率

称取两种目标物空白的黄瓜试样 5 g，加入 100 μL 浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠水溶液，此加标浓度为 20 $\mu\text{g/kg}$ 。加标样品按 1.3 样品前处理流程平行处理 3 份，3 个平行加标样品的 MRM 图见图 4，样品的加标回收率结果见表 3。

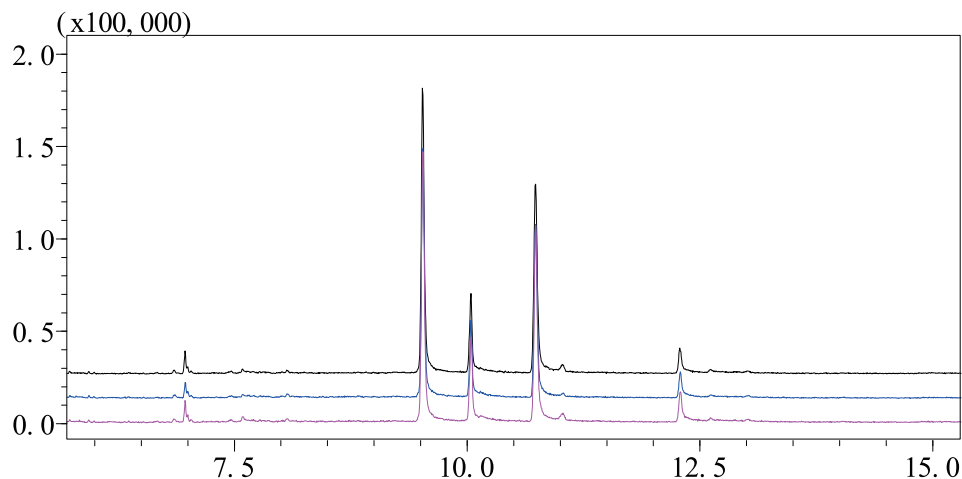


图4 加标样品MRM图(加标浓度20 $\mu\text{g/kg}$)

表3 黄瓜样品加标回收率结果

No	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
1	苯磺酰氯胺钠	103.9	5.89
2	对甲苯磺酰氯胺钠	110.6	6.10

结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 对黄瓜样品中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠进行定量分析。在浓度在 10~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内，苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠标准曲线线性相关系数均大于 0.999，目标化合物的检测限均小于 0.52 $\mu\text{g/L}$ ，在 20 $\mu\text{g/kg}$ 的加标水平下，苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠的加标回收率分别为 103.9% 和 110.6%，三个平行样品加标回收结果的 RSD 为 5.89% 和 6.10%。实验结果说明：此方法灵敏度高、定量准确，可为蔬菜中苯磺酰氯胺钠和对甲苯磺酰氯胺钠的准确测定提供一种参考。