

LC-MS/MS 测定水产品中的四聚乙醛

LCMSMS-721

摘要： 本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种测定水产品中的四聚乙醛含量的方法。样品经提取、净化后进样，目标化合物在 0.1~5 µg/L 浓度范围内均具有良好的线性关系，线性相关系数 > 0.998，检出限为 0.006 µg/L，定量限为 0.018 µg/L。选 0.25、2.5 µg/L 两个浓度水平标准工作液，连续 6 次进样，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.071~0.291% 和 2.293~4.134% 之间，系统精密度良好。同时还考察了空白基质加标，回收率在 80.2~104.8% 之间。方法准确可靠，可用于实际样品的检测。

关键词： 三重四极杆串联质谱 四聚乙醛 水产品

技术特点：

- ❖ 使用三重四极杆液质联用系统 5 分钟即可完成四聚乙醛含量检测；
- ❖ 采用内标法定量，线性最低浓度低至 0.1 µg/L。

四聚乙醛是一种选择性强的杀螺剂。外观浅蓝色，遇水软化，有特殊香味，有很强的引诱力。对人，畜、陆上及水生非靶生物毒性低。

虽然四聚乙醛毒性较低，但是因为误食四聚乙醛引起人畜中毒的事情还是时有发生，因此需要建立四聚乙醛的残留检测方法。高效液相色谱 - 串联质谱联用分析技术是近些年来快速发展的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的四聚乙醛有很

强的定性和定量能力，准确度高，是目前痕量残留定量分析的首选方法。

本文参考了 2022 年 2 月正式实行的《食品安全国家标准水产品中四聚乙醛残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》中规定的方法，使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱联用系统，建立了一种可以准确测定水产品中四聚乙醛残留量的方法，能够完全满足标准对实际样品的检测要求，用于实际样品的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

输 液 泵 : LC-30AD×2
脱 气 机 : DGU-20A5R
自动进样器 : SIL-30AC
柱 温 箱 : CTO-30A

系统控制器 : CBM-20A
质 谱 仪 : LCMS-8060NX
色谱工作站 : LabSolutions Ver. 5.99 SP2

1.2 分析条件

液相色谱条件

色 谱 柱 : Shim-pack C18 (50 mm x 2.1 mm I.D. 2 µm
岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N:227-30001-02)

流 动 相 : A 相 -5 mmol 乙酸铵 0.1% 甲酸水溶液; B 相 - 乙腈

流 速 : 0.3 mL/min

进 样 体 积 : 10 µL

柱 温 : 40°C

洗 脱 方 式 : 梯度洗脱, 初始 10%B

表 1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.5	Pumps	Pump B Conc.	30
1.50	Pumps	Pump B Conc.	95
3.00	Pumps	Pump B Conc.	95
3.01	Pumps	Pump B Conc.	10
5.01	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：	ESI (+)	D L 温度：	150℃
离子源接口电压：	4 kV	加热块温度：	400℃
离子源聚焦电压：	2 kV	接口温度：	200℃
雾化气：	氮气 3.0 L/min	干燥气：	氮气 3.0 L/min
加热气：	空气 15.0 L/min	扫描模式：	MRM
碰撞气：	氦气	MRM 参数：	见表 2
扫描方式：	正离子扫描 (ESI+)		

表 2 MRM 优化参数

序号	中文名	CAS 号	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	四聚乙醛	108-62-3	194.2>62.0*	-23.0	-7.0	-22.0
			194.2>106.2	-14.0	-6.0	-21.0
2	四聚乙醛 -D ₁₆	1219805-73-8	210>66.1*	-23.0	-7.0	-11.0

注：* 表示定量离子

1.3 标准品与试剂

标准品：购于上海安谱，于 -20℃ 冰箱保存，备用。

CNWBOND HC-C18 SPE 填料 (40-63 μm)：购于上海安谱。

CNWBOND PSA QuEChERS 专用超洁净填料 (40-63 μm)：购于上海安谱。

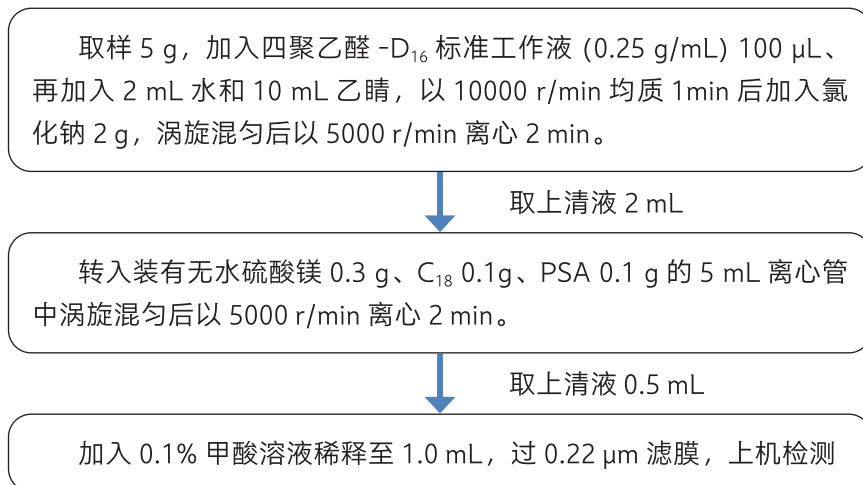
1.4 标准曲线的制备：

精密取四聚乙醛和四聚乙醛 -D₁₆ 标准品适量，分别用乙腈配置并稀释成浓度为 0.25 μg/mL 的标准工作液，现用现配。

精密量取 0.25 μg/mL 四聚乙醛标准工作液和 0.25 μg/mL 四聚乙醛 -D₁₆ 标准工作液，用 50% 乙腈溶液稀释成含四聚乙醛浓度为 0.1、0.25、0.5、1、2.5、5.0 μg/L 六个浓度的系列标准溶液（内标浓度均为 1.25 μg/L），现用现配。

1.5 样品前处理

水产样品经均质处理后根据《食品安全国家标准水产品中四聚乙醛残留量的测定 液相色谱 - 串联质谱法》中 8.1 和 8.2 测试步骤对样品进行前处理。



■ 结果与讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

按照 1.2 中的液相色谱条件进行测定, 标准样品的 MRM 色谱图如图 1 所示。

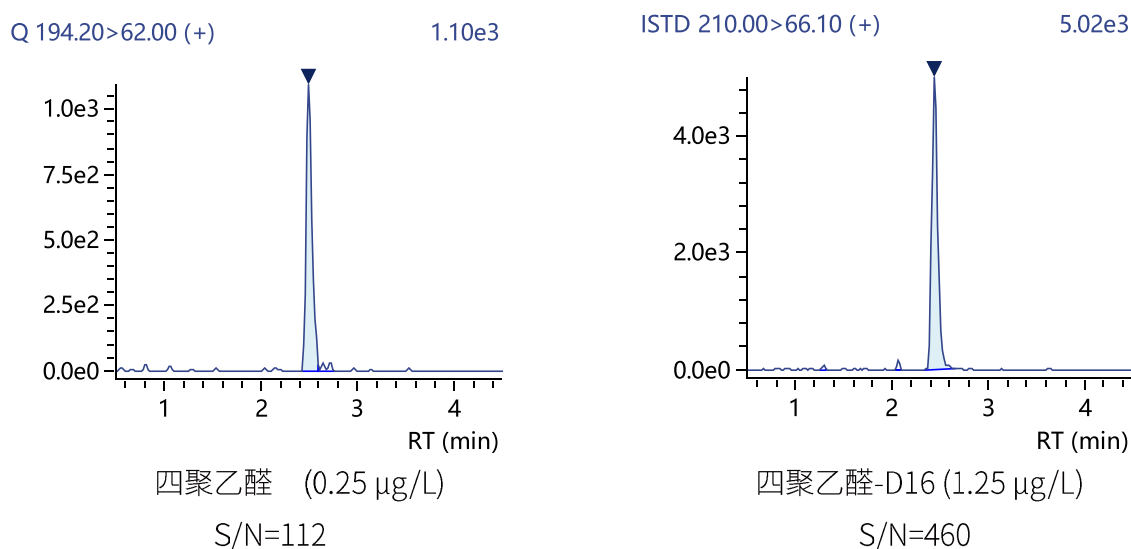


图 1 标准品及内标的 MRM 色谱图

2.2 线性

将不同浓度的标准液, 按相同条件进行测定, 以浓度比 ($C_{\text{标}}/C_{\text{内}}$) 为横坐标, 峰面积比 ($A_{\text{标}}/A_{\text{内}}$) 为纵坐标, 权重 $1/C$ 。采用内标法建立校准曲线, 结果如图 2 所示。四聚乙醛上机浓度在 0.1-5 μg/L 浓度范围内, 均具有较好的线性关系, 标准曲线方程为 $Y = 0.8602751X + 0.01221012$, 线性相关系数为 0.9986, 经测算的检出限为 0.006 μg/L, 定量限为 0.018 μg/L。

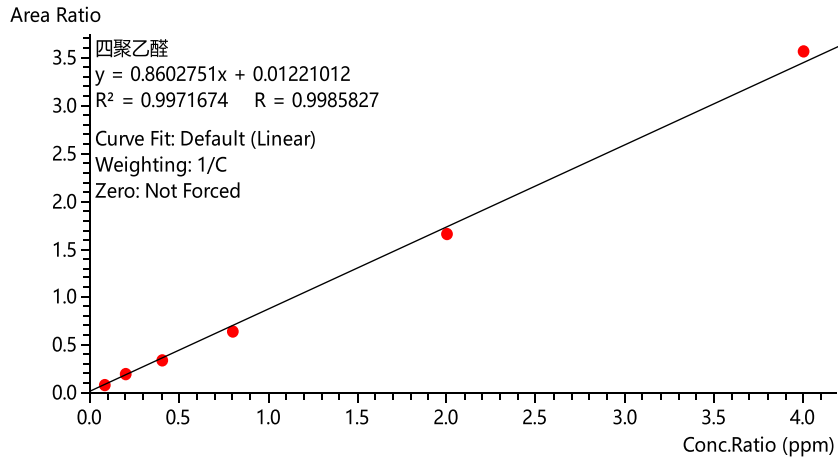


图 2 四聚乙醛的校准曲线

2.3 精密度实验

不同浓度的标准液按分析条件连续进样 6 次，用于考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示，保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.071~0.291% 和 2.293~4.134% 之间，仪器精密度良好。

表 3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

名称	RSD% (0.25 µg/L)		RSD% (2.5 µg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area
四聚乙醛	0.291	4.134	0.071	2.293

2.4 样品检测与加标回收率实验

分别取草鱼、花甲、河虾样品按 1.5 的方法提取净化后检测，目标化合物均未检出。后对空白草鱼样品进行加标回收实验，添加浓度为 2 µg/kg 和 5 µg/kg 的标准品溶液，每个浓度平行 4 份，经处理后进样检测并计算回收率，结果见表 4。

Q 194.20>62.00 (+) 5.10e1

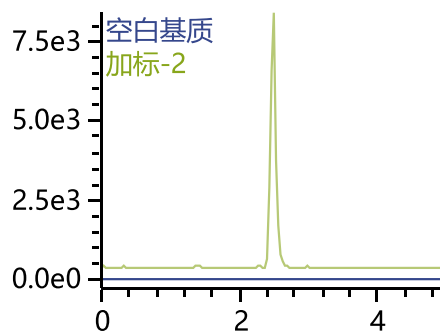


图 3 草鱼空白基质及加标 (1.25 µg/L) 色谱图

表 4 回收率结果

名称	加标水平 (μg/L)	回收率 %	RSD%	加标水平 (μg/L)	回收率 %	RSD%
四聚乙醛	0.5	80.2	4.30	1.25	101.8	2.77
		89.0			104.8	
		85.2			97.9	
		86.0			101.3	

■ 结论

本文使用岛津三重四极杆液质联用系统建立了一种测定水产品中四聚乙醛残留量的方法。目标物在 0.1~5 μg/L 浓度范围内均具有良好的线性关系, 线性相关系数 > 0.998, 检出限为 0.006 μg/L, 定量限为 0.018 μg/L, 样品经过提取净化后进行检测, 空白基质加标回收率在 80.2~104.8% 之间。该方法准确可靠, 可用于实际样品的检测。

岛津应用云

