

# 使用岛津高分辨原位探针离子化质谱系统 DPiMS-QT 快速筛查果蔬中农药残留

## DPiMS-010

**摘要：** 本文使用岛津高分辨原位探针离子化质谱系统 DPiMS-QT 建立快速筛查果蔬中农药残留的分析方法，该方法单针进样可在 1 min 内获取样本在  $m/z$  100-1000 Da 综合信息，可实现对目标残留农药的快速定性筛查。加标样品浓度为 10 ng/mL 的溶液，连续进样 3 次，一级精确质量误差  $\pm 3$  ppm 以内提取色谱峰，各目标物峰面积 RSD 在 25% 以内，重复性良好，且空白基质溶液中各目标物在一级精确质量误差  $\pm 3$  ppm 以内提取几乎无色谱峰。该方法提供了一种快速、灵敏的果蔬中农药残留筛查解决方案。

**关键词：** DPiMS-QT 果蔬 农药残留

### 技术特点：

- ❖ 使用 DPiMS-QT 无需 LC 分离，1 min 内即可完成样品采集，分析速度超快。
- ❖ 结合 LCMS-9050 获得精确质量数信息，可准确鉴定农药残留。

近年来，对于农药残留的分析不断地朝规模化、快速化发展。三重四极杆质谱仪可获得高选择性、高灵敏度的定量结果目前被广泛用于分析食品中的残留农药。但是，该方法无法检测出未作为目标的化合物，单次可测定的组分数量有限，因此在用作筛选用途时，综合性存在限制。使用高分辨率质谱仪的全扫描模式进行综合性分析农药残留的方法应运而生且备受关注。

DPiMS 是岛津开发一种开放式离子源结合实时质谱分析的技术，通过使用超细的原位探针在样品表面取极少量样品，并在针上施加电压，形成纳米液滴

和泰勒锥的射流，样品发生 ESI 电离，进而被质谱检测器捕获和分析。

岛津于 2021 年 8 月公开发售基于高分辨质谱 LCMS-Q-TOF 的探针电喷雾离子化 (PESI) 质谱仪 DPiMS-QT，能够满足快速、现场、直接、无损、高通量、高灵敏度和高特异性分析的需求。样品不需要复杂的前处理和色谱分离，1 分钟内就能够完成一次样品分析，在快筛领域具有广阔的应用前景。

本方法岛津高分辨原位探针离子化质谱系统 DPiMS-QT 建立了果蔬中 104 种常见农药的筛查方法，该方法快速、有效、灵敏。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津高分辨原位探针离子化质谱系统 DPiMS-QT，具体配置为：

质谱仪：LCMS-9050

离子源：探针电喷雾离子源 (PESI)

色谱工作站：LabSolutions Version 5.121；PESI Solution

### 1.2 分析条件

离子源条件

取样时间：30 msec

取样位置：46 mm

离子化时间：160 msec

放电电压：3.0 kV

探针速度：300 mm/sec

探针频率：3.12 Hz

### 质谱条件

离子源：PESI	DL 温度：250°C
加热块温度：50°C	事件时间：0.02 s
切换时间：1 min	扫描范围：100-1000 Da

### 1.3 分析过程

使用专用的 PESI Solution 软件选择分析方法，即可启动分析，过程如下：

- ① 探针取样；
- ② 探针升至最高位置，随着探针上升，样品被均匀地涂覆在针尖表面；
- ③ 施加在探针上的高电压会导致样品迁移，随后从探针尖端产生电喷雾。产生的离子流向 MS 入口进入质谱仪。

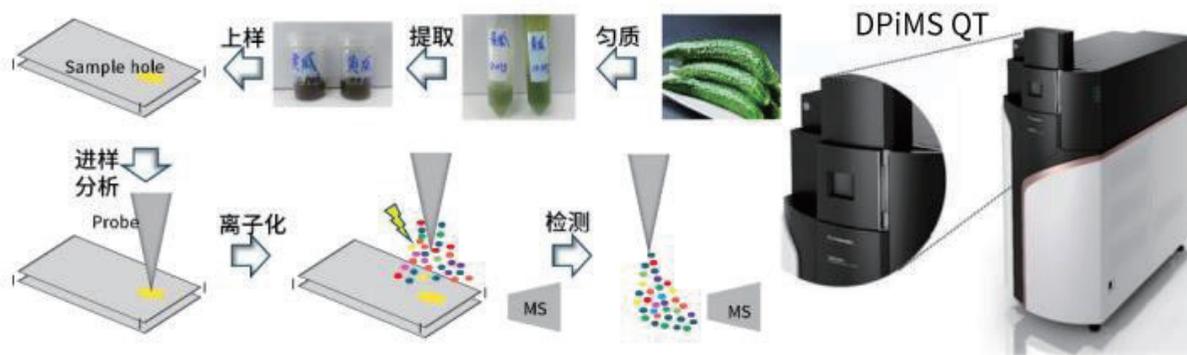


图 1 岛津 DPiMS-QT 及其分析过程

### 1.4 标准溶液配制

104 种农药混合标准品，用 50% 乙醇水溶液稀释至各农药浓度为 20 ng/mL，放置于 4°C 冰箱中保存。

### 1.5 加标样品前处理

使用快速磁性 QuEChERS 方法，操作步骤如下：称取 5 g 蔬菜样品（未提前均浆化）于 15 mL 塑料瓶中，加入 5 mL 的乙腈溶液、加入 3 g 无水硫酸镁、1 g 乙酸钠、0.5 g 氯化钠、25 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MWCNTs、25 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$ /PSA 和 10 颗 5 mm 的氧化锆珠在 3000 rpm 高速振荡 2 分钟，取 0.5 mL 上清液加入 0.5 mL 各农药浓度为 20 ng/mL 的标准溶液混匀，每次取 10  $\mu\text{L}$  用于原位探针离子化质谱仪 DPiMS-QT 分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 基质加标溶液 TIC 色谱图

市售黄瓜经 1.5 步骤前处理后，1.3 过程分析。加标样品中各目标物在  $[\text{M}+\text{H}]^+$  理论  $m/z$  质量误差  $\pm 3$  ppm 以内可以提取出簇色谱峰，空白基质样品中各目标物在  $[\text{M}+\text{H}]^+$  理论  $m/z$  质量误差  $\pm 3$  ppm 以内未提取到色谱峰，加标样品 TIC 色谱图和空白基质各目标物提取离子流色谱图如图 2 和图 3 所示。

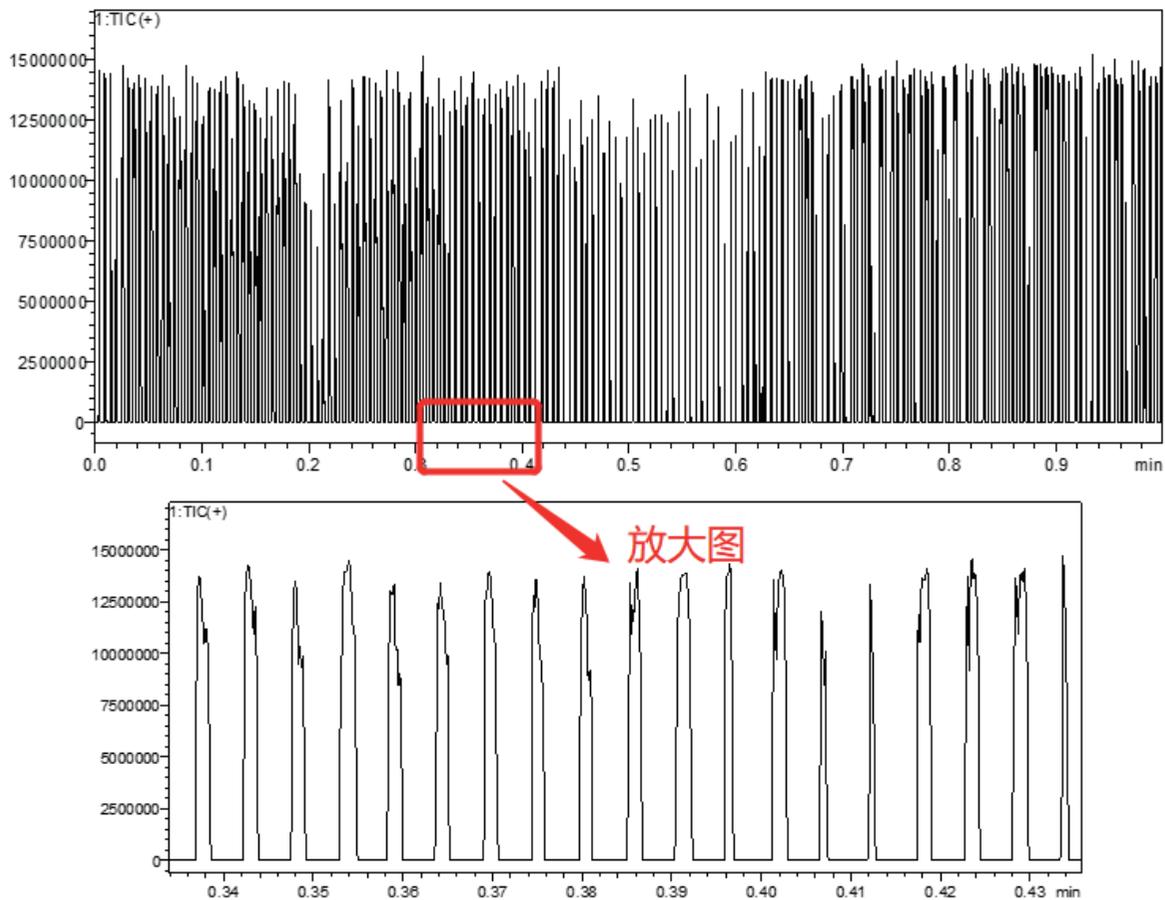


图2 加标样品 (10 ng/mL) TIC 色谱图和局部放大图

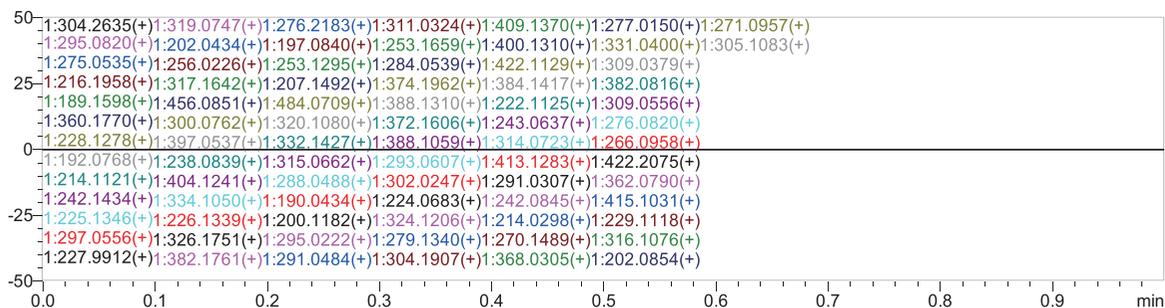


图3 空白基质各目标物提取离子流色谱图

## 2.2 数据处理

采用 Labsolutions 后处理软件，将添加农药的化合物名称和  $[M+H]^+$  理论  $m/z$  输入方法视图中的化合物列表中，积分运行误差设为  $\pm 3$  ppm，通过“积分”中的“时间程序”进行总面积积分，在 0.01-0.99 min 内获取各目标物的提取离子流色谱图总面积，具体设置如图 4 所示。

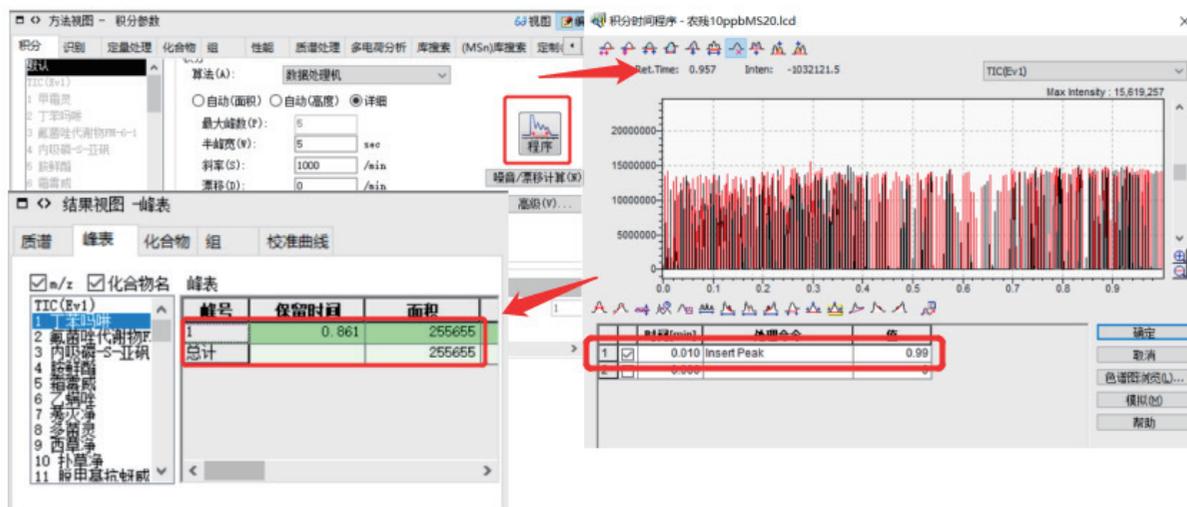


图 4 积分参数设置

### 2.3 加标化合物筛查结果列表

配制 104 种农药的基质加标溶液，各农药浓度为 10 ng/mL，上机分析。各目标物信息和一级精确质量误差  $\pm 3$  ppm 以内提取的色谱峰面积见表 1。

表 1 104 种加标农药信息及筛查结果

序号	化合物名称	CAS 号	分子式	理论 m/z	面积
1	丁苯吗啉	67564-91-4	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO	304.2635	255655
2	氟菌唑代谢物 FM-6-1	131549-75-2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	295.0820	160403
3	内吸磷-S-亚砷	2496-92-6	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	275.0535	123724
4	胺鲜酯	10369-83-2	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	216.1958	178464
5	霜霉威	24579-73-5	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	189.1598	150205
6	乙螨唑	153233-91-1	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	360.1770	132617
7	莠灭净	834-12-8	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	228.1278	78921
8	多菌灵	10605-21-7	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	192.0768	75066
9	西草净	1014-70-6	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	214.1121	82611
10	扑草净	7287-19-6	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	242.1434	72567
11	脱甲基抗蚜威	30614-22-3	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	225.1346	54766
12	抑霉唑	35554-44-0	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> C <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	297.0556	102638
13	甲基硫环磷	5120-23-0	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	227.9912	59645
14	环酯草醚	135186-78-6	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	319.0747	50480
15	噻菌灵	148-79-8	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	202.0434	44701
16	硫环磷	947-02-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	256.0226	48525
17	乙嘧磺酸酯	41483-43-6	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	317.1642	40664
18	丙嗪啉磺隆	570415-88-2	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>7</sub> O <sub>5</sub> S	456.0851	57011

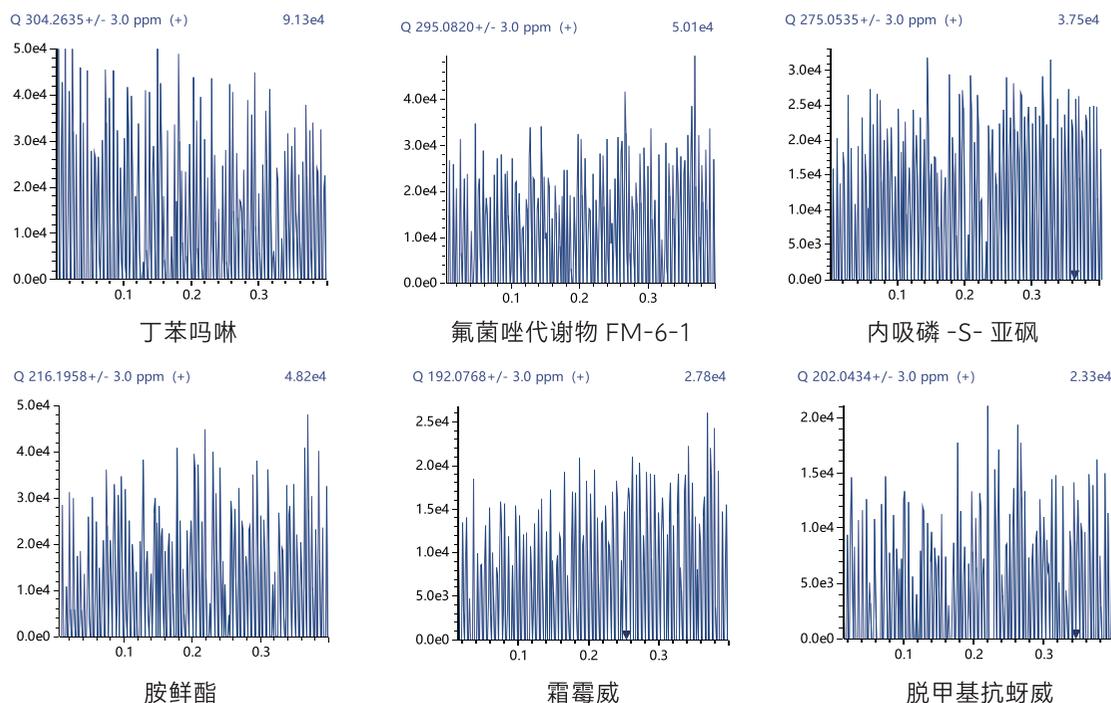
19	磷胺	13171-21-6	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>5</sub> P	300.0762	40168
20	氟吡菌酰胺	658066-35-4	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	397.0537	31571
21	百治磷	141-66-2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> P	238.0839	33250
22	嘧菌酯	131860-33-8	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	404.1241	24218
23	呋草酮	96525-23-4	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	334.1050	33682
24	嘧菌环胺	121552-61-2	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	226.1339	30853
25	苯霜灵	71626-11-4	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	326.1751	32383
26	唑胺菌酯	915410-70-7	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	382.1761	23534
27	唑啉菌胺	865318-97-4	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub>	276.2183	21547
28	杀虫脒	6164-98-3	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub>	197.0840	38850
29	脱甲基甲酰胺基抗蚜威	27218-04-8	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	253.1295	28466
30	异丙隆	34123-59-6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	207.1492	27098
31	五氟磺草胺	219714-96-2	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> F <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	484.0709	16189
32	苯线磷亚砷	31972-43-7	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>4</sub> PS	320.1080	23554
33	胺苯吡菌酮	473798-59-3	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	332.1427	21130
34	马拉氧磷	1634-78-2	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> PS	315.0662	25262
35	蚜灭磷	2275-23-2	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	288.0488	20782
36	三环唑	41814-78-2	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	190.0434	22624
37	嘧霉胺	53112-28-0	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	200.1182	10076
38	倍硫磷亚砷	3761-41-9	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	295.0222	13541
39	内吸磷-S-砷	2496-91-5	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>	291.0484	17834
40	敌瘟磷	17109-49-8	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	311.0324	18551
41	环嗪酮	51235-04-2	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	253.1659	20229
42	噻唑膦	98886-44-3	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	284.0539	19496
43	螺虫乙酯	203313-25-1	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>5</sub>	374.1962	17539
44	烯酰吗啉	110488-70-5	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	388.1310	12878
45	氟吗啉	211867-47-9	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> FNO <sub>4</sub>	372.1606	10869
46	吡唑醚菌酯	175013-18-0	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	388.1059	11737
47	氧丰索磷	6552-21-2	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> PS	293.0607	17542
48	氧亚胺硫磷	3735-33-9	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS	302.0247	11899
49	久效磷	6923-22-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> P	224.0683	14055
50	氟酰胺	66332-96-5	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	324.1206	10673
51	噁霜灵	77732-09-3	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	279.1340	13369
52	螺虫乙酯-单-羟基	1172134-12-1	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	304.1907	12127
53	肟菌酯	141517-21-7	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	409.1370	13734
54	烯肟菌酯	238410-11-2	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	400.1310	15332

55	环丙噻磺隆	136849-15-5	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S	422.1129	11142
56	吡氟禾草灵	69806-50-4	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	384.1417	17820
57	克百威	1563-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	222.1125	11712
58	灭线磷	13194-48-4	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	243.0637	10965
59	三唑磷	24017-47-8	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	314.0723	8474
60	环氟菌胺	180409-60-3	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	413.1283	6290
61	乙拌磷亚砷	2497-07-6	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	291.0307	9265
62	甲硫威亚砷	2635-10-1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> S	242.0845	9773
63	氧乐果	1113-02-6	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> PS	214.0298	12717
64	灭锈胺	55814-41-0	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	270.1489	6694
65	莎稗磷	64249-01-0	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	368.0305	6067
66	甲拌磷亚砷	2588-03-6	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	277.0150	12274
67	氯苯嘧啶醇	60168-88-9	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	331.0400	10809
68	丰索磷	115-90-2	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	309.0379	10223
69	甲磺隆	74223-64-6	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S	382.0816	3236
70	氧丰索磷砷	6132-17-8	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> PS	309.0556	7683
71	二甲吩草胺	87674-68-8	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S	276.0820	12346
72	丙硫多菌灵	54965-21-8	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	266.0958	10917
73	唑螨酯	134098-61-6	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	422.2075	5929
74	噁唑禾草灵	66441-23-4	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>5</sub>	362.0790	7221
75	吡噻磺隆	93697-74-6	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S	415.1031	4394
76	丁噻隆	34014-18-1	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	229.1118	5702
77	氟硅唑	85509-19-9	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si	316.1076	1821
78	西玛津	122-34-9	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	202.0854	5288
79	烯啶虫胺	150824-47-8	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	271.0957	6919
80	二嗪磷	333-41-5	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	305.1083	8419
81	杀草敏	1698-60-8	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	222.0429	5248
82	特丁硫磷亚砷	10548-10-4	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>3</sub>	305.0463	6690
83	甲基二磺隆	208465-21-8	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	504.0854	5118
84	喹螨醚	120928-09-8	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	307.1805	7018
85	特丁硫磷砷	56070-16-7	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	321.0413	4720
86	硫线磷	95465-99-9	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	271.0950	6484
87	啶氧菌酯	117428-22-5	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	368.1104	4585
88	烯草酮砷	111031-17-5	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>5</sub> S	392.1293	2247
89	啶虫脒	135410-20-7	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	223.0745	5702

90	噁嗪草酮	153197-14-9	$C_{20}H_{19}Cl_2NO_2$	376.0866	3560
91	毒草胺	1918-16-7	$C_{11}H_{14}ClNO$	212.0837	6071
92	治螟磷	3689-24-5	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$	323.0300	2167
93	噻吩磺隆	79277-27-3	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$	388.0380	1290
94	乐果	60-51-5	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	230.0069	5821
95	苯线磷	22224-92-6	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	304.1131	7103
96	咪鲜胺	67747-09-5	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$	376.0381	3074
97	氟唑菌酰胺	907204-31-3	$C_{18}H_{12}F_5N_3O$	382.0974	2443
98	哒螨灵	96489-71-3	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	365.1449	1773
99	乙基多杀菌素J	187166-40-1	$C_{42}H_{69}NO_{10}$	748.4994	12139
100	唑啉磺草胺	98967-40-9	$C_{12}H_9F_2N_5O_2S$	326.0518	2043
101	啶草酯	111479-05-1	$C_{22}H_{22}ClN_3O_5$	444.1321	2363
102	毒虫畏	470-90-6	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	358.9768	2208
103	苯菌酮	220899-03-6	$C_{19}H_{21}BrO_5$	409.0645	1338
104	咪鲜胺 - 脱氨基咪唑	139520-94-8	$C_{12}H_{15}Cl_3N_2O_2$	325.0272	1868

## 2.4 加标样品提取离子流色谱图

10 ng/mL 加标样品溶液，连续进样 3 次，一级精确质量误差  $\pm 3$  ppm 以内提取色谱峰，计算峰面积，各目标物峰面积 RSD 在 25% 以内，部分目标物的提取离子流色谱图，见图 5。



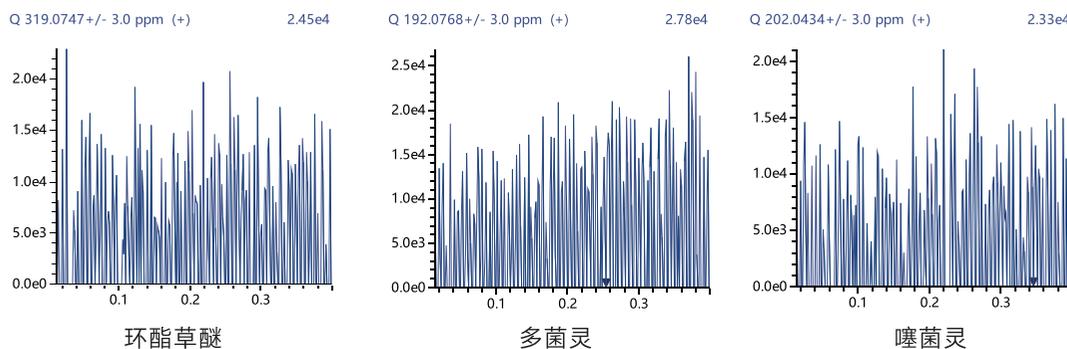


图5 部分农药提取离子流色谱图（加标浓度 10 ng/mL）

## ■ 结论

本文使用岛津高分辨原位探针离子化质谱系统 DPiMS-QT，在 1min 内完成果蔬中农药残留的快速筛查，可用于大型活动餐饮场所食材中农药残留的快速定性筛查分析。本方法中使用的自动化快速磁性 QuEChERS 前处理设备进行样品前处理，简化了传统 QuEChERS 的前处理过程，并利用 DPiMS-QT 在 1 min 内对样品进行全扫描分析，可进行快速筛查，并且可以随时添加筛查范围，有力补充了传统农残快筛技术的短板。

岛津应用云

