

在线前处理LCMS-IT-TOF系统 测定蔬菜中农药残留的研究

No.LCMS-IT-TOF-003

摘要： LCMS-IT-TOF质谱仪结合离子阱与飞行时间质谱的优势，可提供高精度的多级质谱数据，是有机小分子化合物结构鉴定的有力工具。本文联合在线前处理系统与LCMS-IT-TOF进行农药残留的研究，可同时实现蔬菜中残留农药的准确性和高灵敏度定量分析。

关键词： 农药残留 LCMS-IT-TOF 离子阱飞行时间串联质谱 Co-sense 在线前处理

实验部分

1、仪器条件

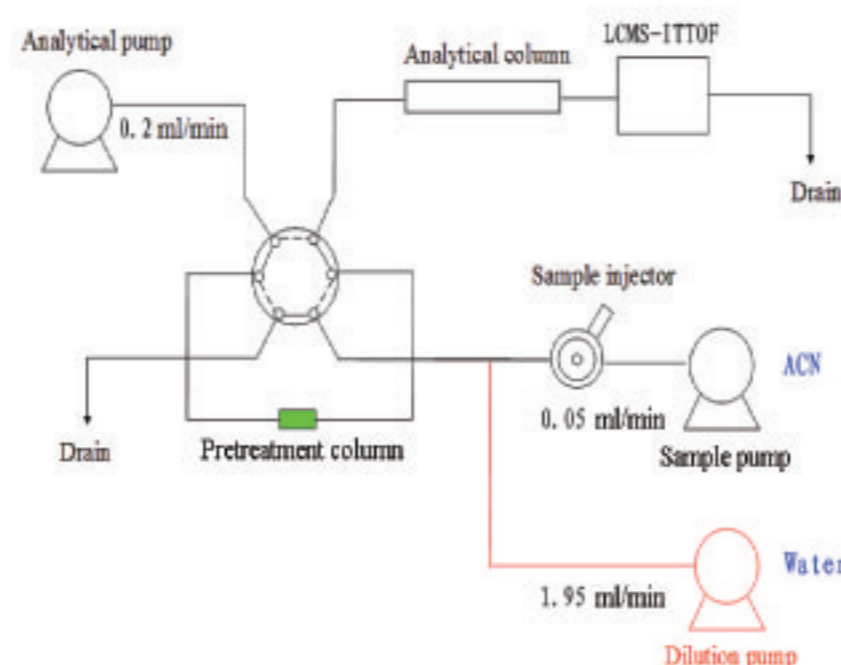


图1 在线前处理LCMS-IT-TOF系统

前处理流路色谱条件：

前处理柱：Shim-pack MAYI-ODS 4.6 mm I.D. x
10 mm L. 5 μm

样品流动相：乙腈

样品流速：0.05 mL/min

稀释流动相：水

稀释流速：1.95 mL/min

进样体积：50 μL

富集时间：4 min

分析流路色谱条件：

分析柱：Shim-pack VP-ODS 2.0 mm I.D.x 150 mm L.
5 μm

流动相：A 0.1%甲酸水溶液；B 乙腈

流速：0.2 mL/min

柱温：40℃

时间(min)	A(%)	B(%)
0	85	15
4	85	15
18	65	35
30	0	100
35	0	100
35.1	85	15
45	STOP	

质谱条件：

离子化模式：ESI源

分析模式：正、负离子模式

雾化气流速：1.50 L/min

CDL温度：200℃

加热模块温度：200℃

检测器电压：1.70 kV

采集范围：m/z 100-1000

碰撞能量：20%-50%

自动调谐优化质谱条件，外标法校正质量数

2、样品前处理

称样15 g，加入30 mL乙腈，高速分散机中匀浆3 min，然3000 r/min离心5分钟，取上清液过滤，上机测试。

结果与讨论

1、标准样品

取种农药标准样品，配制混合标样，浓度为10 μg/L。结果如下。

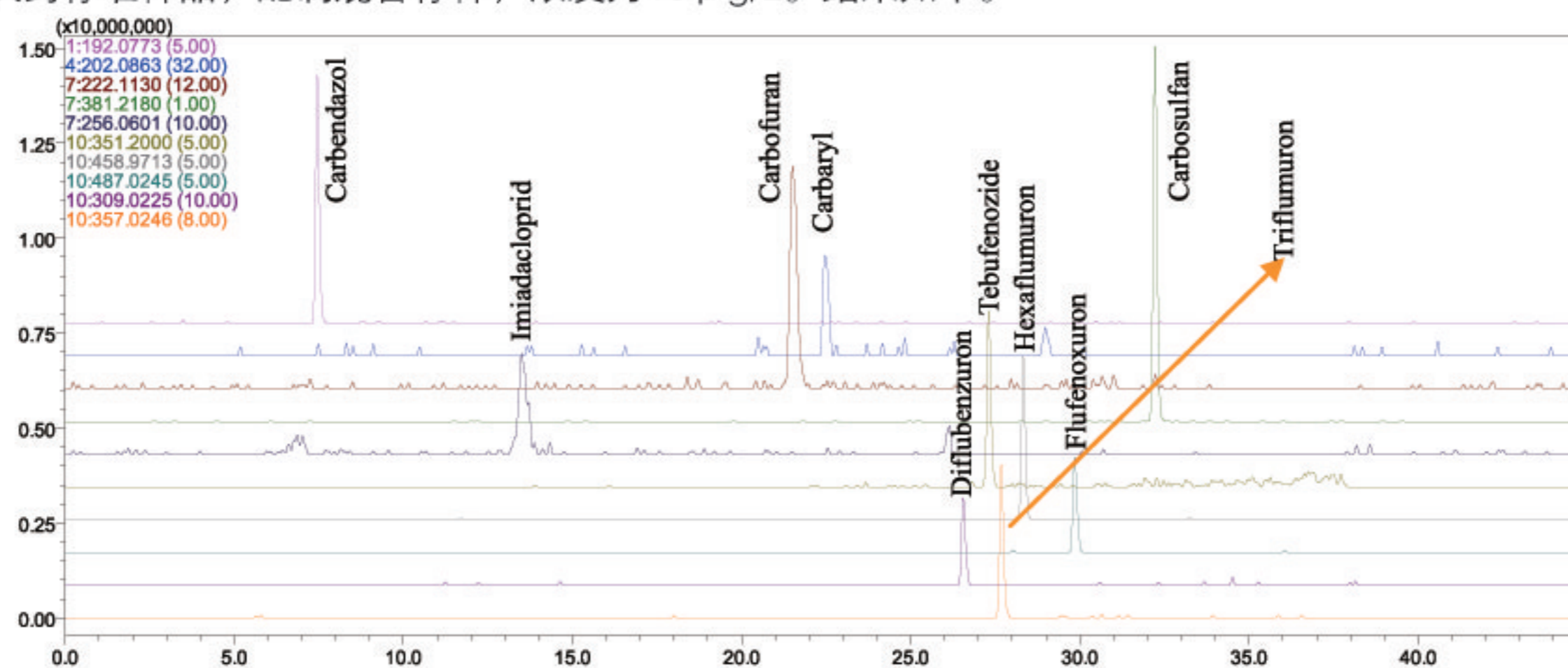


图2 10种混合标样质量色谱图

表1 10种农药的名称、分子式、准确分子量以及多级质谱碎片

#	中文名	英文名	分子式	分子量	模式	多级质谱碎片
1	吡虫啉	Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255.0523	+	256.0698→210.0663→128.0262
2	虫酰肼	Tebufenozide	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	352.2151	+	353.2218→297.1571→133.0656
3	除虫脲	Diflubenzuron	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	310.0321	-	309.0243→289.0192→151.0114
4	丁硫克百威	Carbosulfan	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	380.2134	+	381.2212→160.1149→104.0526
5	多菌灵	Carbendazol	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	191.0695	+	192.0782→160.0505→132.0553
6	氟虫脲	Flufenoxuron	C ₂₁ H ₁₁ ClF ₆ N ₂ O ₃	488.0362	-	487.0280→467.0204→329.0089
7	氟铃脲	Hexaflumuron	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₃	459.9816	-	458.9728→438.9666→201.9476
8	甲萘威	Carbaryl	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.0790	+	202.0868→145.0652→117.0712
9	克百威	Carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.1052	+	222.1125→165.0925→123.0451
10	杀铃脲	Triflumuron	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	358.0332	-	357.0253→154.0094 176.0345→84.9996

连续进样五针，保留时间与峰面积重现性结果如下表。

表2 重现性结果 (n=5)

样品名	保留时间		峰面积	
	平均 (min)	RSD(%)	平均	RSD(%)
Carbendazol	7.442	0.191	8,699,596	3.18
Carbaryl	22.447	0.114	824,569	4.56
Carbofuran	21.513	0.063	5,758,057	6.14
Carbosulfan	32.235	0.163	81,004,675	3.87
Imidacloprid	13.508	0.141	4,078,633	4.43
Tebufenozide	27.310	0.098	7,848,481	6.07
Hexaflumuron	28.335	0.071	6,958,083	5.80
Flufenoxuron	29.860	0.094	4,287,789	3.97
Diflubenzuron	26.535	0.065	1,907,916	4.13
Triflumuron	27.668	0.097	4,121,704	3.66

2、实际样品

取黄瓜样品15 g，按前处理方法处理，进样50 μ L，结果如下。

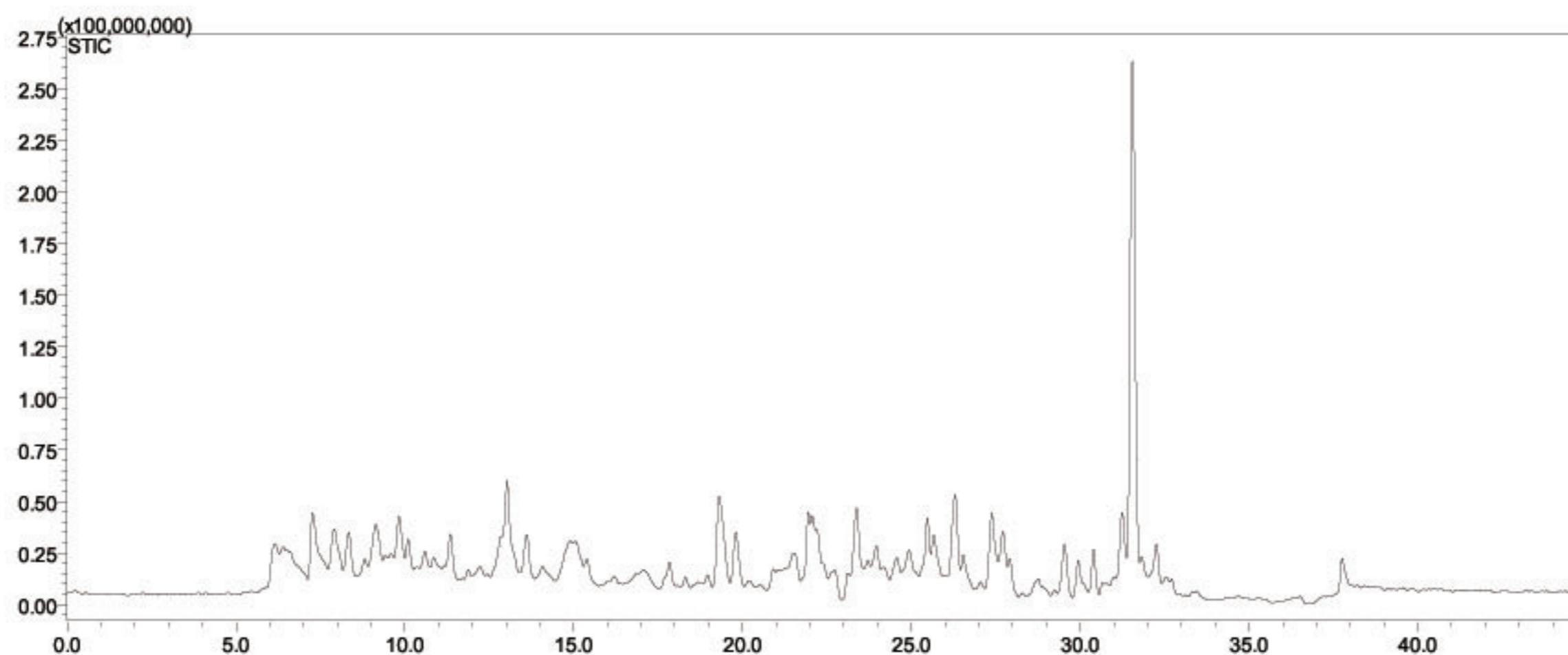


图3 黄瓜样品STIC色谱图

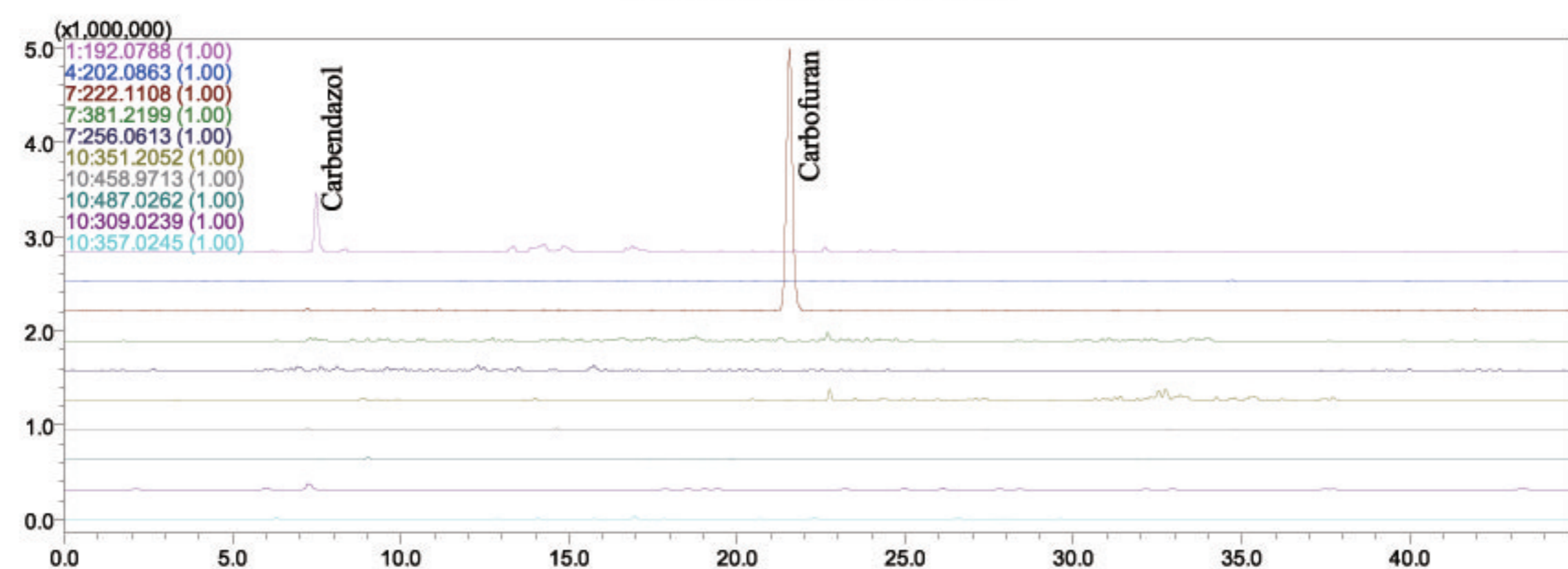
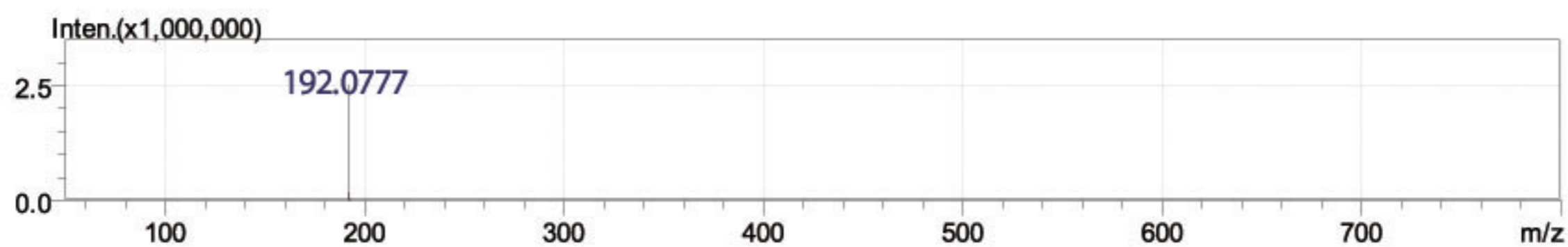


图4 黄瓜样品质量色谱图

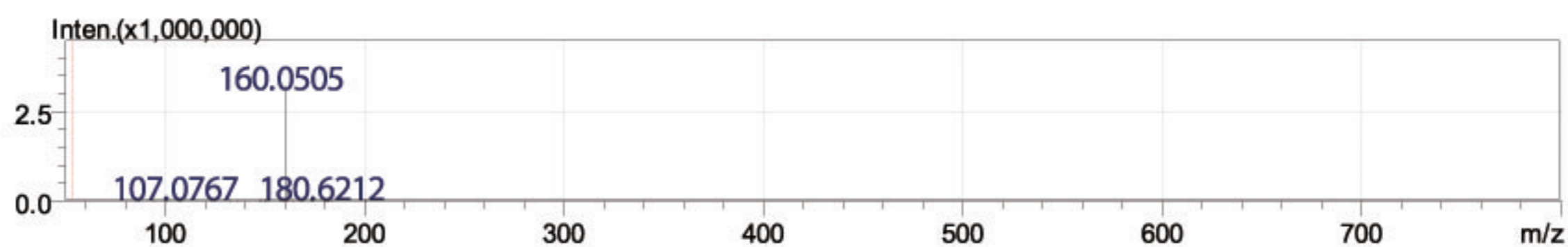
黄瓜样品在RT 7.496 min和RT 21.592 min的三级质谱图如图5和图6所示。

RT=7.496min

MS1



MS2 Precursor: 192.0770



MS3 Precursor: 160.0506

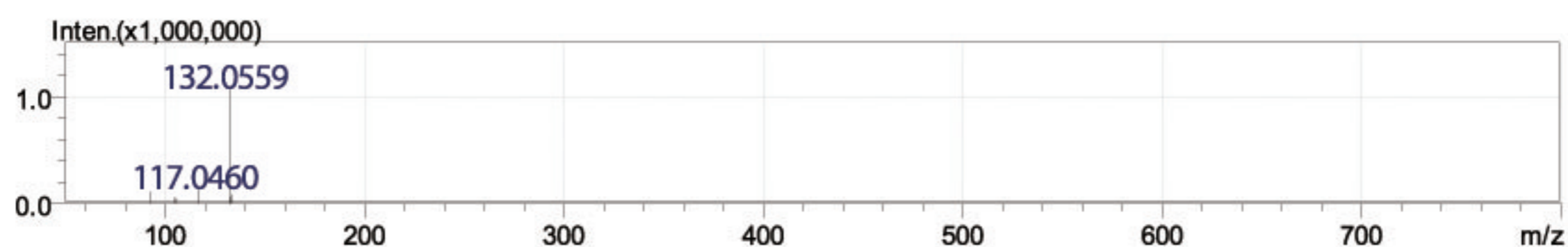
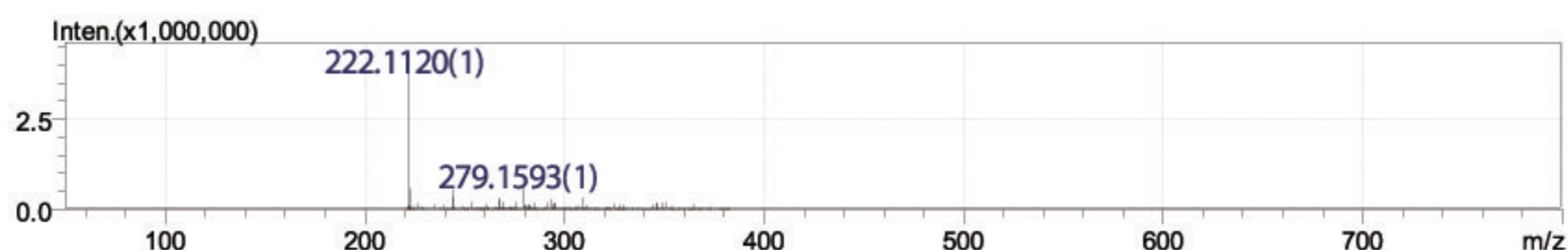


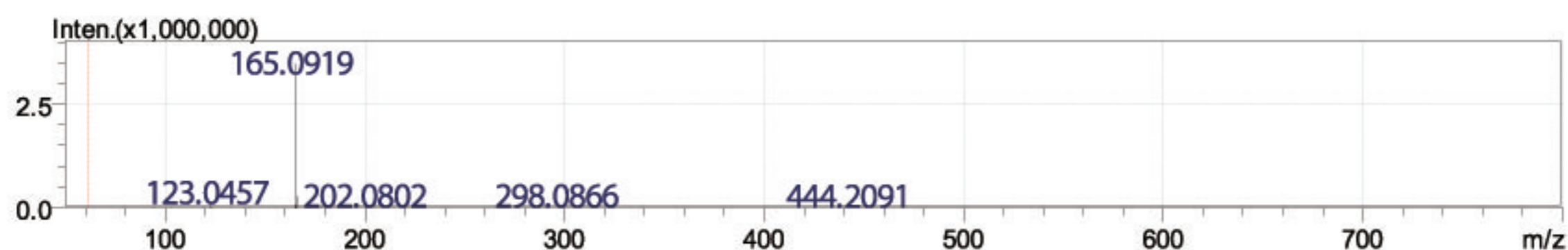
图5 黄瓜样品m/z192.0770的多级质谱图

RT=21.592 min

MS1



MS2 Precursor: 222.1120



MS3 Precursor: 165.0910

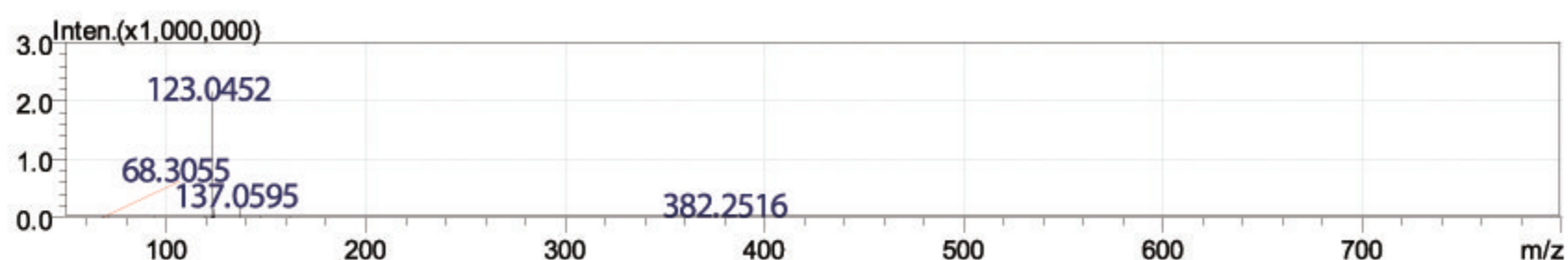


图6 黄瓜样品m/z222.1120的多级质谱图

在黄瓜样品中检测得到离子m/z192.0770 (RT 7.496) 和m/z 222.1120 (RT 21.592)，其多级质谱碎片与多菌灵和克百威标准品获得的多级碎片一致，可以确定存在这两种农药残留。其中多菌灵 (Carbendazol) 含量 $9.80 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，克百威 (Carbofuran) 含量 $164 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

结果讨论

Co-sense前处理系统简化了实际样品的前处理步骤，并实现在线样品富集。10种农药均获得了MSⁿ质谱数据。具有高质量精度的多级质谱数据，为农残定性分析提供充分、可靠的依据，避免假阳性的检测结果。