

液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用仪 快速定性筛查及定量检测河水中多种农药残留

LCMS-QTOF-021

摘要：本文利用岛津公司 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，建立了一种快速定性筛查定量检测河水中多农药残留的方法。一针进样，使用 MS 模式采集得到 MS¹ 精确质量数谱图，MS/MS(DDA) 模式同时采集得到可疑化合物的 MS² 精确质量数质谱图。结果显示：一级质谱质量数准确度小于 2 ppm，同位素分布真实准确，二级谱库匹配度高；定量灵敏度高，检出浓度水平为 ng/L 级别的霜霉威、啉虫脒和啉菌酯三种农药。该方法通过一针进样，同时完成目标物的定性筛查和定量检测，有效地提升了水体中农药筛查的检测效率。

关键词：LCMS-9030 四极杆飞行时间质谱 河水 农药残留

为了满足不断增长的粮食需求，农药使用量也随之持续增加，这些化合物可能会进入到土壤和水体中。长期累积会对人畜产生不良影响或通过食物链对生态系统中的生物造成毒害。面对越来越严峻的形式，各国政府越来越重视环境中农药残留的监测。其中，水体中的农药残留量通常为 ng/L 水平，为了监测痕量农药残留的种类和浓度，我们需要使用高选择性、高灵敏度的检测手段。

本文利用岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱四极

杆飞行时间质谱联用仪，建立了一种快速定性筛查及定量检测河水中农药残留的方法。一针进样，使用 MS 模式采集得到 MS¹ 精确质量数谱图，MS/MS(DDA) 模式同时采集得到可疑化合物的 MS² 精确质量数质谱图。通过与数据库中的保留时间、MS¹ 精确质量数、同位素峰及其丰度、MS² 质谱图等信息匹配，得到了可靠的化合物筛查鉴定结果，同时得到了准确的定量结果。该方法有效地提升了农药多残留筛查的检测效率，可供相关人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置：LC-30AD×2 输液泵，DGL-20A5R 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-9030 四极杆飞行时间质谱仪，LabSolutions Ver 5.96 工作站软件。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shim-pack GIST, 2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2.0 μm

流动相：A: 1 mM 醋酸铵水溶液；B: 甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：1 μL

柱温：45°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 10%，时间程序见表 1。

表 1. 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
10.00	Pumps	Pump B Conc.	95
12.00	Pumps	Pump B Conc.	95
12.01	Pumps	Pump B Conc.	10
15.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源	: ESI, 正负离子分别扫描	脱溶剂管温度	: 150°C
离子源接口电压	: +4.0 kV; -3.0 kV	加热模块温度	: 500°C
雾化气	: 氮气 3.0 L/min	接口温度	: 300°C
干燥气	: 氮气 10 L/min	扫描模式	: MS Scan (m/z 130 -1000)
加热气	: 空气 10 L/min		&DDA (m/z 50 - 950)
碰撞气	: 氩气	驻留时间	: 0.3 s

■ 样品前处理

样品前处理步骤：取 1 L 水样，玻璃纤维膜过滤，加入 Na₂EDTA 0.4 g，过 HLB 固相萃取柱 (1 g, 6 mL)。HLB 柱分别用 10 mL 甲醇、10 mL 水和 4 mL 2 g/L Na₂EDTA 活化。上样后减压抽干，干燥 30 min，10 mL 甲醇洗脱，洗脱液氮气吹干，用初始比例流动相定容至 1 mL。

标准溶液配制：将 1.0 μg/mL 混合标准溶液使用乙腈逐级稀释成 1.0 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10.0 ng/mL、20.0 ng/mL、50.0 ng/mL 和 100.0 ng/mL 不同浓度的标准样品，用于线性关系、检出限、定量限等考察。

■ 结果与讨论

3.1 定性筛查结果

3.1.1 样品提取得到的农药

按岛津农药数据库筛查列表中 m/z 提取到 3 种农药 EIC 谱图，如图 1 所示。经确认，保留时间与数据库中一致。

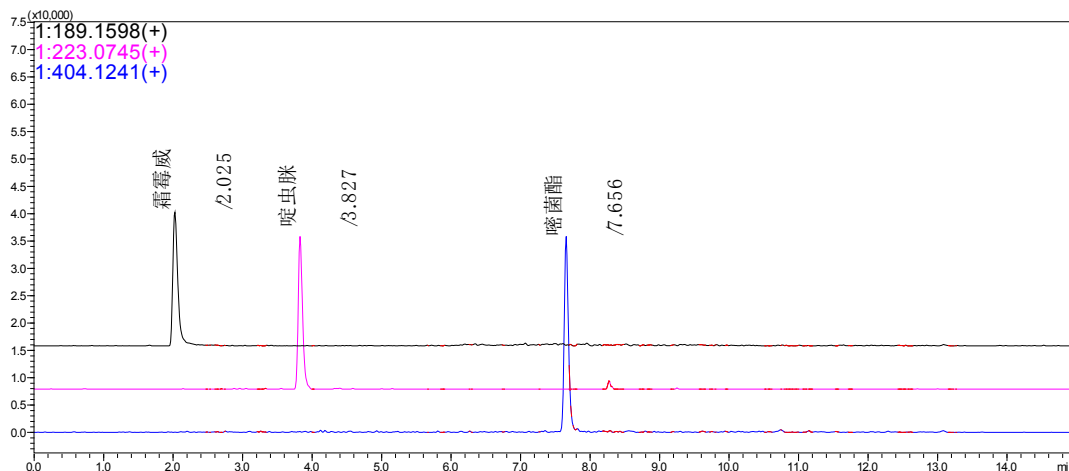


图 1. 样品 EIC 图

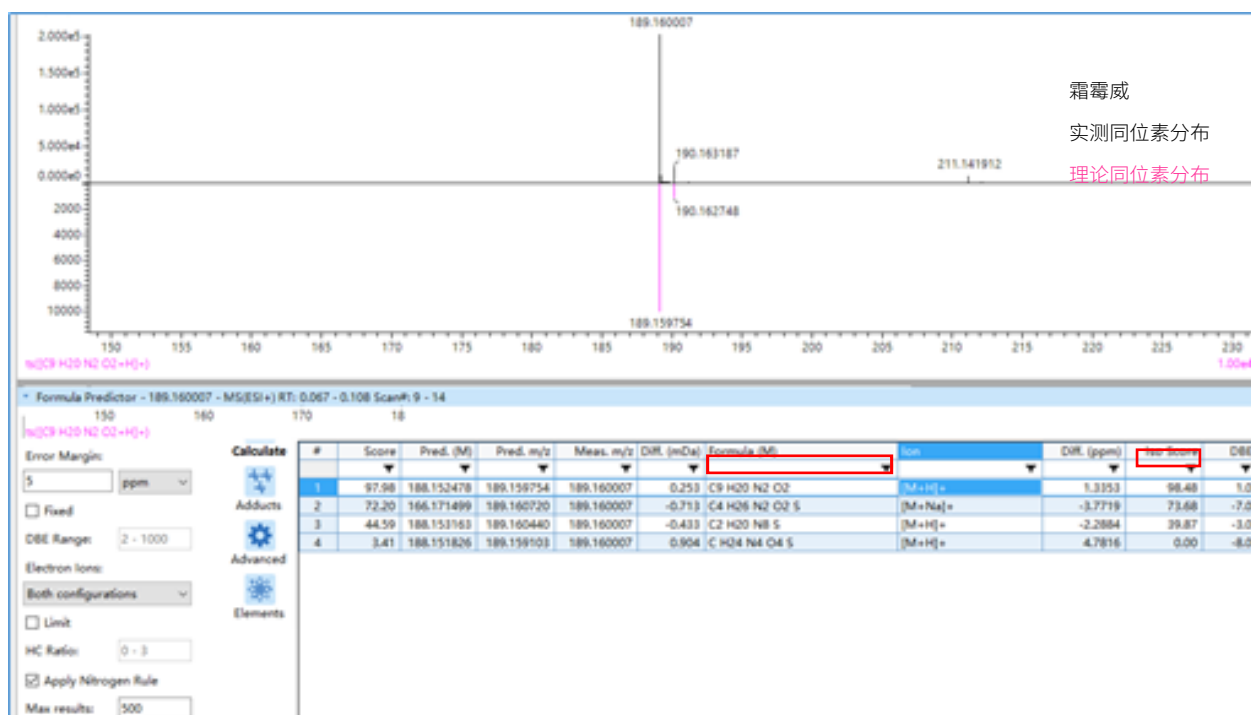
3.1.2 MS¹ 质量数准确性评价

表 2. 阳性样品筛查农药的质量数相对误差和同位素匹配度

	化合物	保留时间	理论 m/z	实测 m/z	相对误差 (ppm)	同位素匹配度
1	霜霉威	2.025	189.15975	189.16001	1.34	98.48
2	啶虫脒	3.827	223.07450	223.07435	-0.68	99.47
3	嘧菌酯	7.656	404.12410	404.12419	0.23	99.80

通过 MS¹ 质量数准确性评价, 结果显示 3 种阳性农药检测得到的质量数与理论质量数的相对误差均在 2 ppm 以内, 说明检测准确性良好, 定性结果可靠。

3.1.3 同位素分布评价



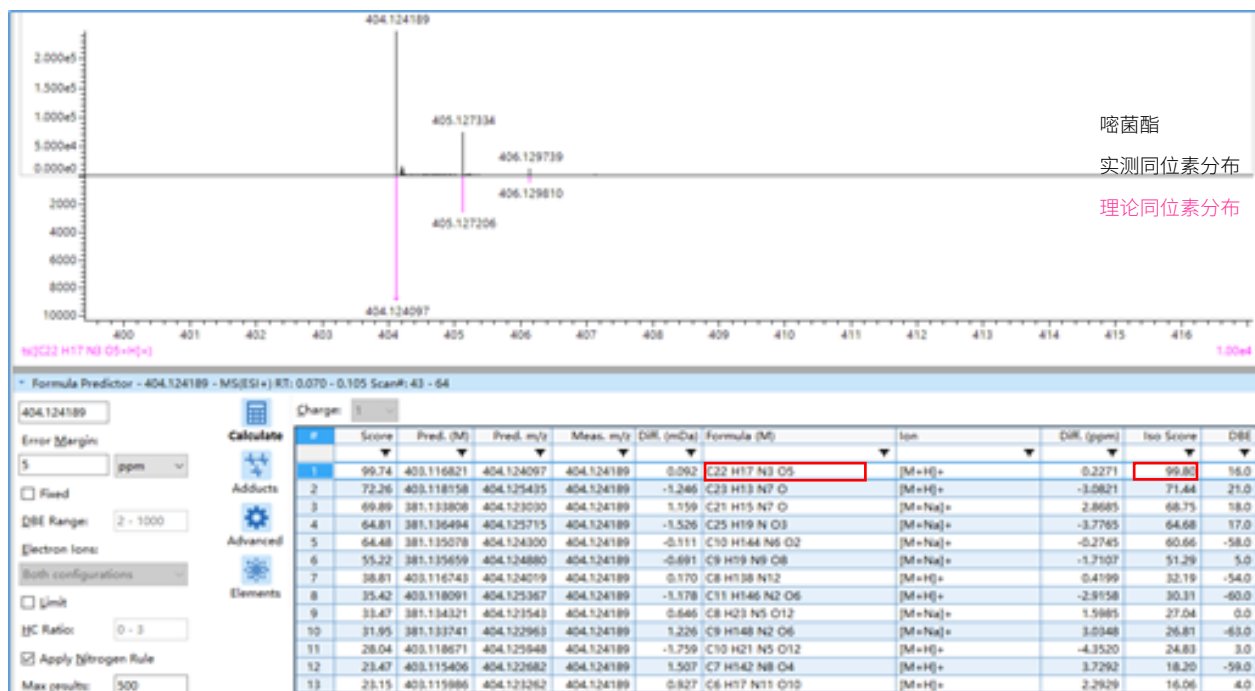
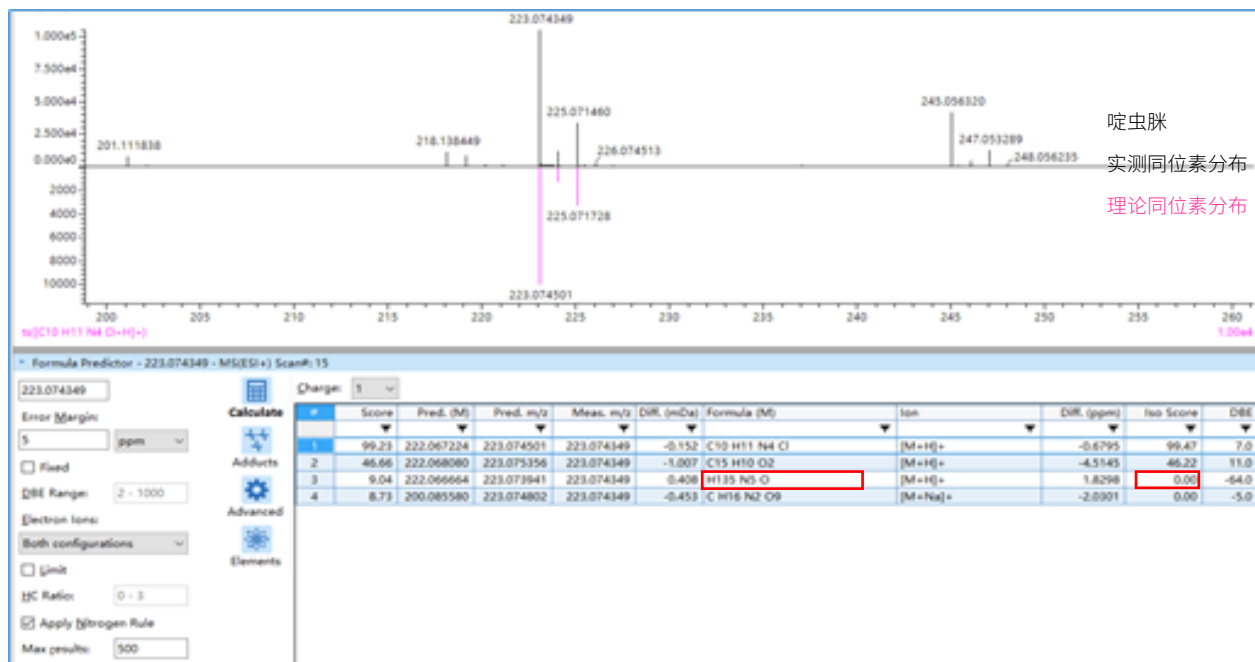
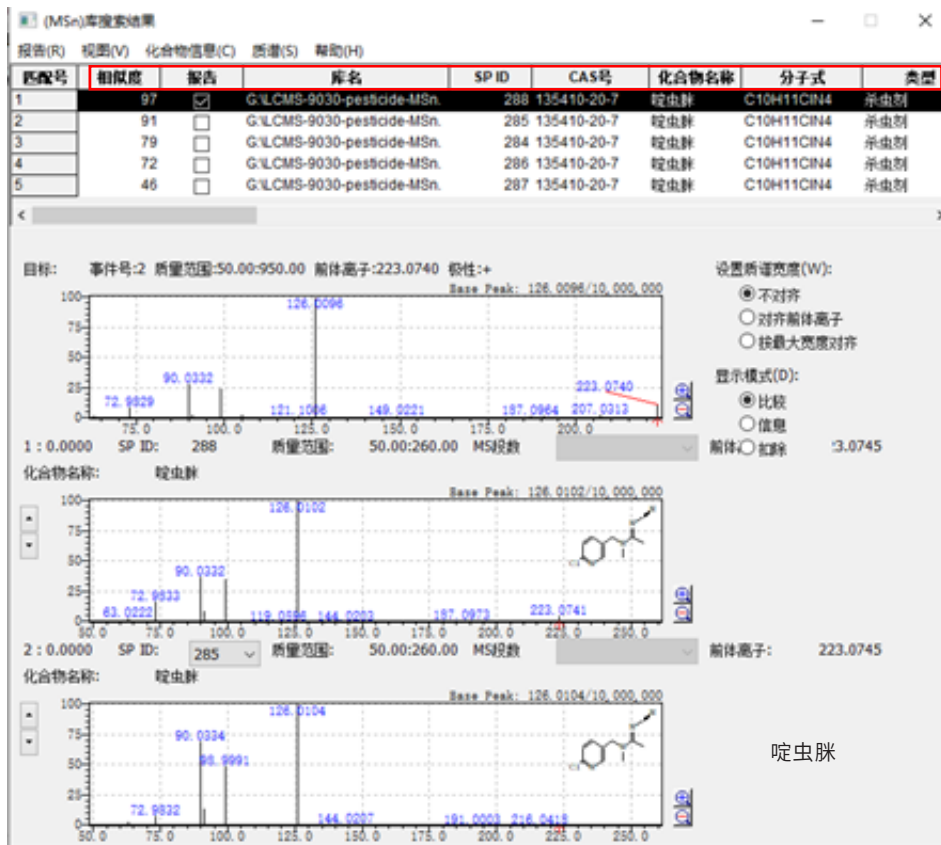
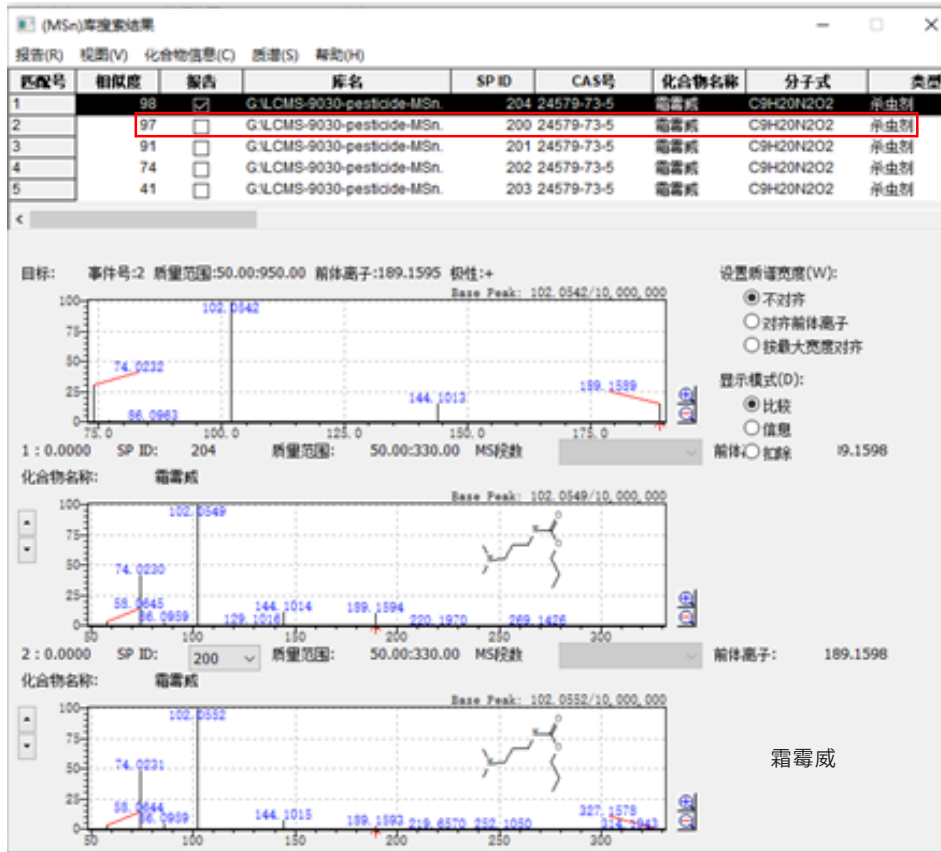


图 2. 同位素分布评价结果

使用 Formula Predictor 软件，进行同位素分布评价：霜霉威、啉虫脒、啉菌酯的实测与理论同位素分布匹配度分别为 98.48%、99.47% 和 99.80%。Formula Predictor 软件所预测的排名第一的化合物分子式分别与霜霉威、啉虫脒、啉菌酯一致。详见表 2 和图 2。

3.1.4 二级质谱库搜索匹配评价



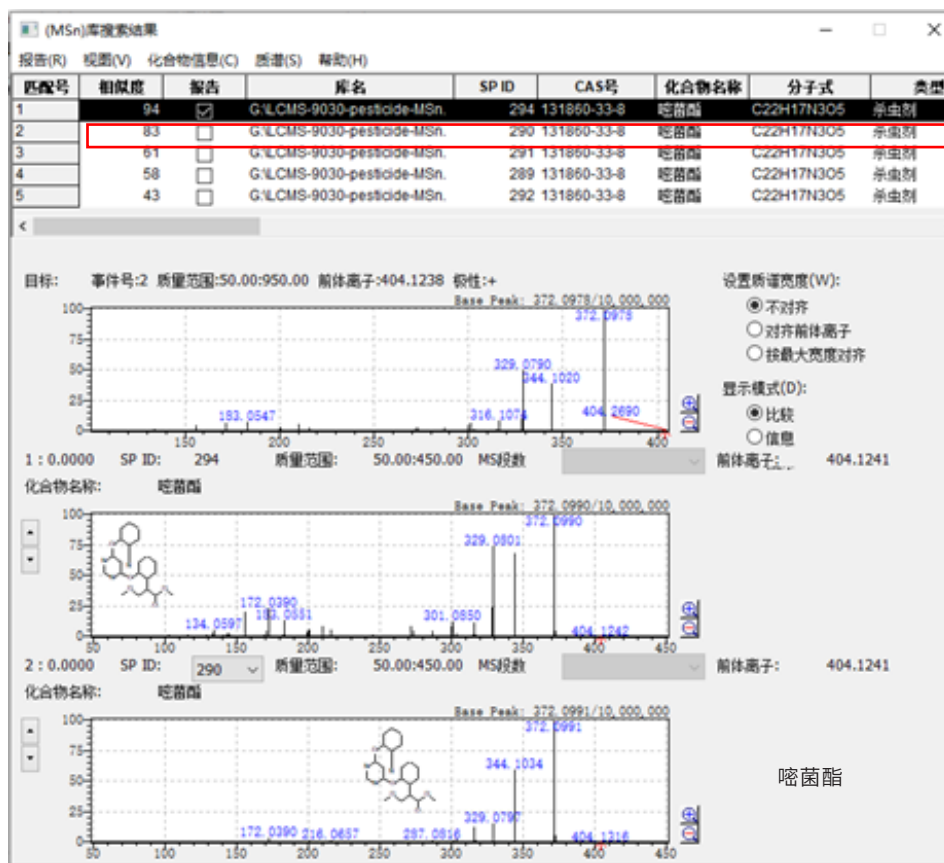


图 3. 二级质谱库搜索匹配评价

经过岛津农药二级质谱库搜索，样品中检出的三种农药霜霉威、啉虫脒和啉菌酯 MS² 质谱图与谱库中不同 CE 能量的质谱图相似度可达 90% 以上。详见图 3。

综合保留时间、MS¹ 质量数准确度、同位素分布、二级质谱库匹配等评价结果，可判定经岛津 Q-TOF 农药质谱库筛查列表提取出的色谱峰与对应的农药品种一致。样品中检出霜霉威、啉虫脒和啉菌酯三种农药。

3.2 定量结果

3.2.1 定量方法学考察

将配制的不同浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用 LabSolutions 软件对数据进行处理，对一级质谱峰定量积分，以峰面积为横坐标，浓度为纵坐标，外标法制作校准曲线。线性良好，线性方程、相关系数和线性范围见表 3。

表 3. 线性关系及定量限

编号	化合物名称	线性方程	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
1	霜霉威	$Y = (8413.94)X + (-512.111)$	$r = 0.9997$	1-100
2	啉虫脒	$Y = (8845.61)X + (-298.502)$	$r = 0.9994$	1-100
3	啉菌酯	$Y = (25778.6)X + (-1492.92)$	$r = 0.9995$	1-100

3.2.2 样品定量结果

将样品按照 2 进行前处理，1.2 条件上机分析，使用一级质谱峰峰面积与校准曲线拟和得到 3 种农药的定量结果，详见表 4。

表 4. 3 种农药定量结果

编号	化合物名称	定量结果 (ng/L)
1	霜霉威	3.45
2	啉虫脒	2.04
3	啉菌酯	5.02

■ 结论

本文利用岛津公司 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，建立了一种快速定性筛查定量检测河水中多农药残留的方法。结果显示：该方法分析速度快，定性能力强，质量数准确性优异，一级质谱质量数准确度小于 2 ppm，同位素分布真实准确，二级谱库匹配度高；定量灵敏度高，可检出浓度水平为 ng/L 级别的化合物。该方法通过一针进样，同时完成目标物的定性筛查和定量检测，有效地提升了水体中农药筛查的检测效率，具有较强的实际应用价值。

岛津应用云

