

三重四极杆质谱仪检测蔬菜中残留农药 (2)

LCMSMS-019

摘要: 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测蔬菜中残留农药的方法。对吡虫啉、乐果、啶虫脒、敌敌畏、啉霉胺、三唑酮、氟虫腈、苯醚甲环唑、毒死蜱、哒螨灵等 10 种农药进行定量分析。10 种化合物在 15 分钟内得到快速分离和检测, 在 1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数均在 0.999 以上; 对 5 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 1.712%~5.975% 和 0.015%~0.070% 之间, 系统精密度良好; 对于黄瓜中相关残留农药的检测, 本方法均可满足标准限量要求。

关键词: 农药残留 蔬菜 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

食品安全是关系到人体健康以及社会政治稳定的重大公共问题。目前, 农业生产中广泛存在农药滥用, 过量使用、使用违禁农药等现象。本文对日常例行监测的吡虫啉、乐果、啶虫脒、敌敌畏、啉霉胺、三唑酮、氟虫腈、苯醚甲环唑、毒死蜱、哒螨灵等 8 种农药进行三重四极杆液质联用方法的开发, 建立其快速检测方法。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用系统: LC-30AD \times 2 输液泵, DGU-20A₅ 在线脱气机, SIL-30AC 自动进样器, CTO-30AC 柱温箱, CBM-20A 系统控制器, LCMS-8030 三重四极杆质谱仪, LabSolution Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统

色谱柱: Shimadzu Shim-pack XR-ODSIII
2.0 mm I.D. \times 150 mm L., 2.2 μm

流动相: A - 水; B - 甲醇

流速: 0.3 mL/min

进样体积: 5 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

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 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.25	Pumps	Pump B Conc.	10
10.00	Pumps	Pump B Conc.	95
12.00	Pumps	Pump B Conc.	95
12.20	Pumps	Pump B Conc.	10
15.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8030

离子源: ESI(+), ESI(-)

离子源接口电压: 4.5 kV, -3.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

加热模块温度: 400 $^{\circ}\text{C}$

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 20 ms

延迟时间: 1 ms

MRM 参数: 见表 2

表 2 10 种残留农药的 MRM 检测参数

ID#	Name	Ret. Time	Mode	前体离子	产物离子	Q1	CE	Q3
1	吡虫啉	5.21	+	256.10	208.95	-17.0	-15.0	-22.0
					175.10*	-17.0	-20.0	-19.0
2	乐果	5.68	+	230.10	198.95	-15.0	-10.0	-21.0
					124.90*	-15.0	-20.0	-12.0
3	啶虫脒	5.71	+	223.10	126.05	-14.0	-20.0	-24.0
					56.05*	-10.0	-15.0	-21.0
4	敌敌畏	7.40	+	221.00	109.00	-14.0	-15.0	-21.0
					79.00*	-10.0	-30.0	-30.0
5	嘧霉胺	8.40	+	200.20	82.10	-13.0	-25.0	-15.0
					107.05*	-20.0	-25.0	-20.0
6	三唑酮	9.39	+	294.10	69.15	-19.0	-25.0	-26.0
					225.10*	-14.0	-15.0	-24.0
7	氟虫腈	9.83	-	434.90	329.85	20.0	15.0	23.0
					249.85*	20.0	30.0	25.0
8	苯醚甲环唑	10.51	+	406.20	251.05	-19.0	-25.0	-28.0
					111.00*	-19.0	-50.0	-21.0
9	毒死蜱	11.28	+	350.00	125.00	-16.0	-20.0	-26.0
					97.00*	-16.0	-35.0	-17.0
10	哒螨灵	11.87	+	365.30	147.10	-17.0	-25.0	-15.0
					309.10*	-17.0	-15.0	-21.0

* 表示定性离子

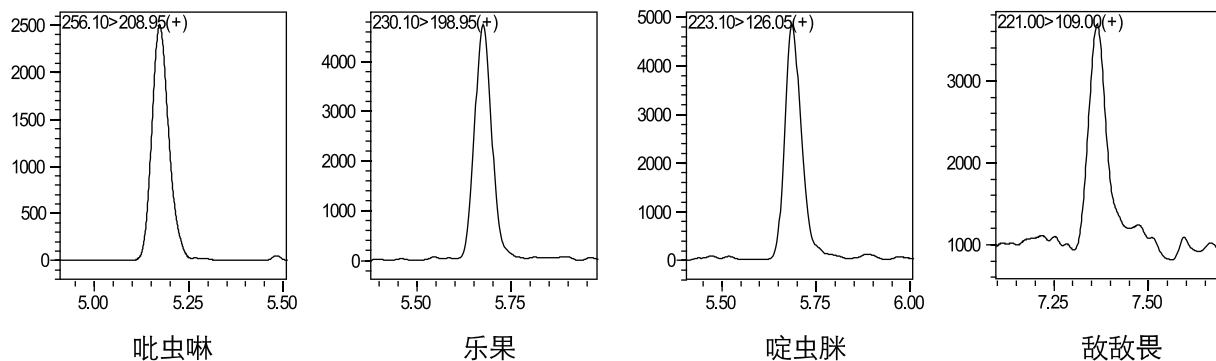
1.3 样品制备

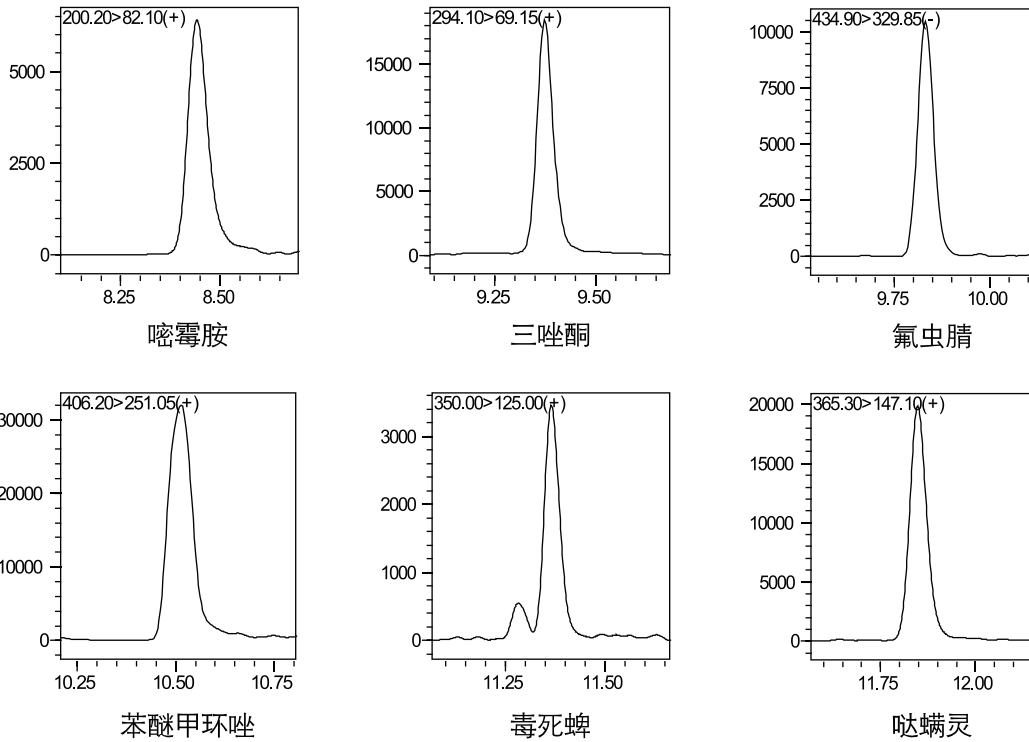
标准溶液配制：用甲醇配制 1 mg/L 的混合标准储备液，用甲醇稀释成浓度为 1, 5, 50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液。

样品前处理方法：参考《GBT 20769-2006 水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定》。

结果讨论

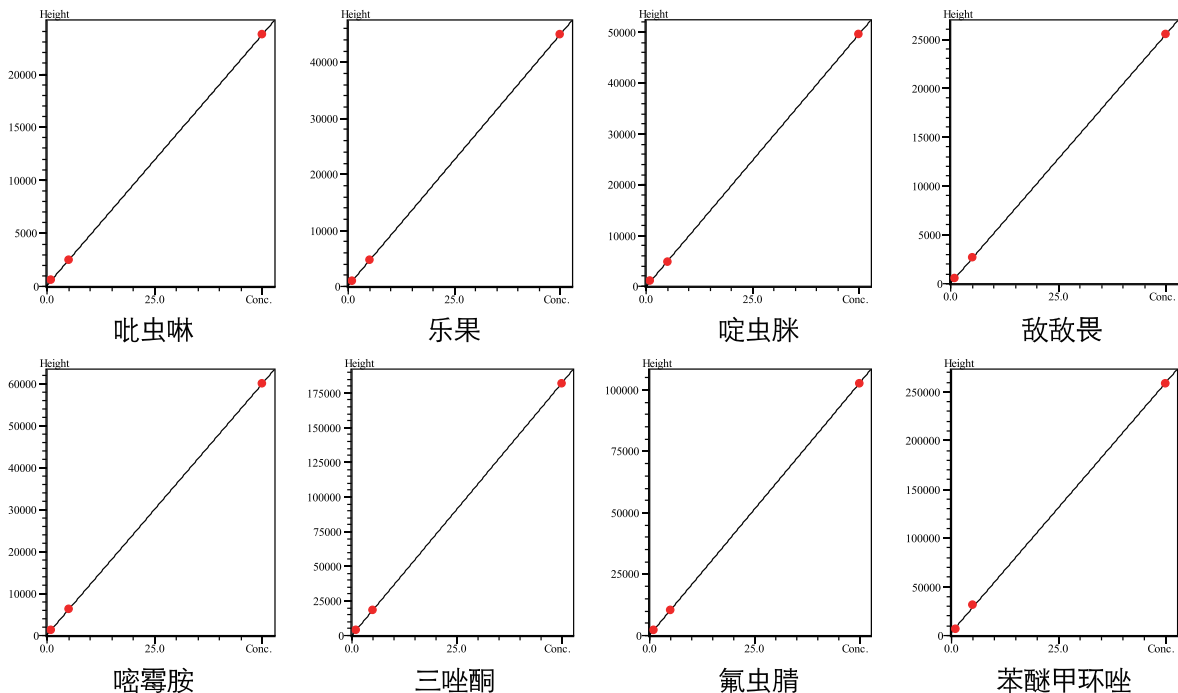
2.1 标准样品的 MRM 色谱图





2.2 线性关系

将浓度为 1, 5, 50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的 $X = \frac{c \times V}{m}$ 分析条件进行测定，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如下图所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数见表 3。



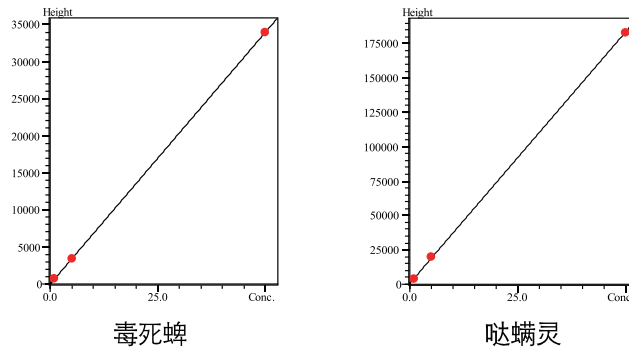


表3 10种农药的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r
1	吡虫啉	$Y = (472.778)X + (103.733)$	0.9999
2	乐果	$Y = (897.469)X + (138.17)$	0.9999
3	啶虫脒	$Y = (994.738)X + (-62.8567)$	0.9999
4	敌敌畏	$Y = (509.583)X + (45.9658)$	0.9999
5	啉霉胺	$Y = (1196.81)X + (171.778)$	0.9999
6	三唑酮	$Y = (3635.22)X + (212.521)$	0.9999
7	氟虫脒	$Y = (2048.14)X + (231.634)$	0.9999
8	苯醚甲环唑	$Y = (5109.77)X + (3497.55)$	0.9998
9	毒死蜱	$Y = (679.885)X + (-14.3331)$	0.9999
10	哒螨灵	$Y = (3649.43)X + (679.034)$	0.9999

2.3 精密度实验

对 5 μg/L 混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：5 μg/L 标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 1.712%~5.975% 和 0.015%~0.070% 之间，仪器精密度良好。

表4 5 μg/L保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD%	RSD%	样品名称	RSD%	RSD%
	R.T	Area		R.T	Area
吡虫啉	0.059	2.619	三唑酮	0.031	2.704
乐果	0.070	3.377	氟虫脒	0.028	2.909
啶虫脒	0.053	4.051	苯醚甲环唑	0.035	2.132
敌敌畏	0.028	4.710	毒死蜱	0.039	5.975
啉霉胺	0.042	1.712	哒螨灵	0.015	5.257

2.4 灵敏度实验

为考察方法的灵敏度，在黄瓜空白基质中添加混合标样，配制 5 $\mu\text{g/L}$ 的样品。通过 LabSolution 软件计算 5 $\mu\text{g/L}$ 信噪比、仪器检测限 (3 倍噪声计算)，黄瓜基质中吡虫啉、乐果、啶虫脒、敌敌畏、啞霉胺、三唑酮、氟虫脞、苯醚甲环唑、毒死蜱、哒螨灵的信噪比 (5 $\mu\text{g/L}$)、检测限如表 5 所示，满足《GBT 20769-2006 水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定》的检测要求。

表5 5 $\mu\text{g/L}$ 信噪比、检测限

样品名称	S/N	LOD($\mu\text{g/L}$)
吡虫啉	262.76	0.05
乐果	192.79	0.08
啶虫脒	170.75	0.08
敌敌畏	25.22	0.47
啞霉胺	143.57	0.11
三唑酮	344.38	0.04
氟虫脞	998.15	0.02
苯醚甲环唑	152.99	0.11
毒死蜱	6.40	2.74
哒螨灵	418.28	0.03

结论

建立了使用超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定黄瓜中吡虫啉、乐果、啶虫脒、敌敌畏、啞霉胺、三唑酮、氟虫脞、苯醚甲环唑、毒死蜱、哒螨灵的方法。该方法分析速度快，精密度良好；校准曲线在 1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内的相关系数均在 0.999 以上；对于黄瓜中相关 10 种化合物的检测限，满足《GBT 20769-2006 水果和蔬菜中 405 种农药及相关化学品残留量的测定》的要求。