

超高效液相 – 三重四极杆质谱联用 对 4 种农残的检测

LCMSMS-31

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吡虫啉、啉虫脒、多菌灵、辛硫磷 4 种农残的方法。通过超高效液相色谱分离，三重四极杆质谱仪进行定量分析，4 种化合物在 14 分钟内得到快速分离和检测。4 种化合物在 100 ~ 2000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数均在 0.998 以上；对 100 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液进行重复性实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.025% 和 4.97% 以下；最低检测限在 0.54 ~ 11.11 $\mu\text{g/L}$

关键词： 农残 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

随着国内外对食品安全质量的日益重视，食品安全指标中农药的残留量已经成为重要检测指标。近年来，由于农药的大量使用使环境受到严重污染，我国每年因农产品农残超标造成的中毒事件也屡屡发生，因此，对食品中农残及时、准确地分析检测事关重大。本文开发了超高效液相色谱 – 三重四极杆质谱联用方法，同时检测 4 种农药残留，以满足该项工作的需求。

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，LabSolutions 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-ODS III
150 \times 2.0 mm I.D., 2.2 μm

流动相：水溶液 – 甲醇溶液 (A/B)

流速：0.4 mL/min

进样体积：1 μL

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI(+)

离子源接口电压：4.5kV

雾化气及干燥气：氮气 3.0 L/min、15 L/min

碰撞气：氦气

脱溶剂管温度：250 $^{\circ}\text{C}$

加热模块温度：400 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：1.1 kV

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间及延迟时间：20 ms、1 ms

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	20
0.25	Pumps	Pump B Conc.	20
8.50	Pumps	Pump B Conc.	93
11.00	Pumps	Pump B Conc.	93
11.10	Pumps	Pump B Conc.	20
14.00	Controller	Stop	

表2 4种化合物的MRM参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	吡虫啉	256.10	208.95*	-17.0	-15.0	-22.0
			175.10	-17.0	-20.0	-19.0
2	啶虫脒	223.10	126.05*	-14.0	-20.0	-24.0
			56.05	-10.0	-15.0	-21.0
3	多菌灵	192.00	159.95*	-19.0	-20.0	-16.0
			135.00	-19.0	-30.0	-13.0
4	辛硫磷	299.10	77.05*	-14.0	-30.0	-14.0
			128.95	-14.0	-10.0	-28.0

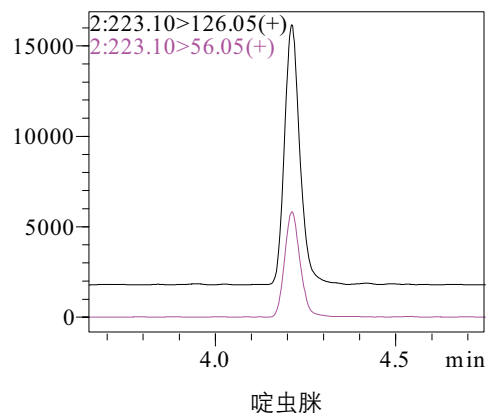
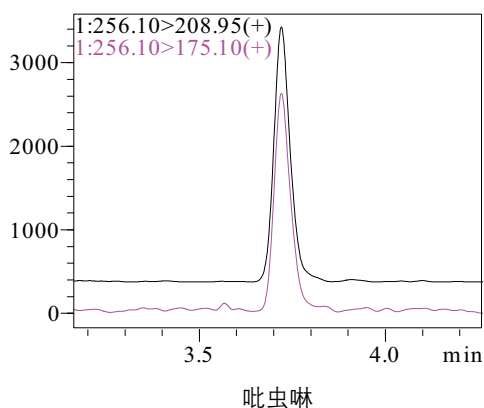
*表示定量离子

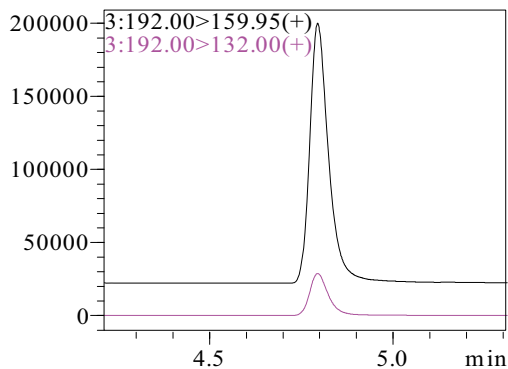
1.3 标准溶液制备

用甲醇配制 1 mg/L 的混合标准溶液，用甲醇稀释成浓度为 100, 500, 1000, 2000 μg/L 的标准工作液。

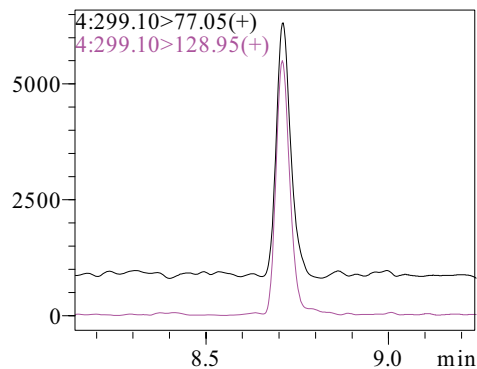
结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图





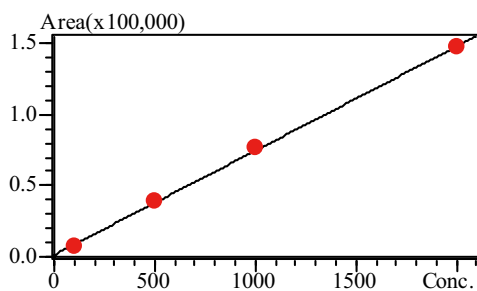
多菌灵



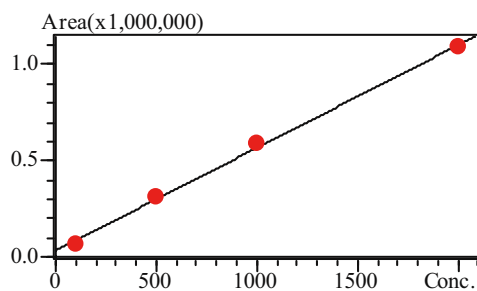
辛硫磷

2.2 线性关系

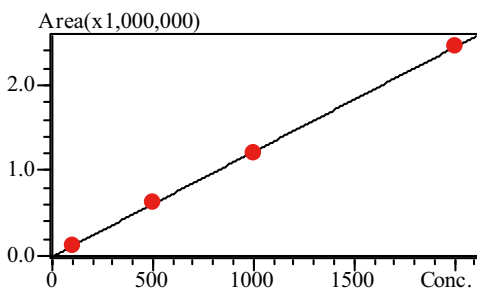
将浓度为 100, 500, 1000, 2000 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线如下图所示, 线性方程及相关系数见表 3。



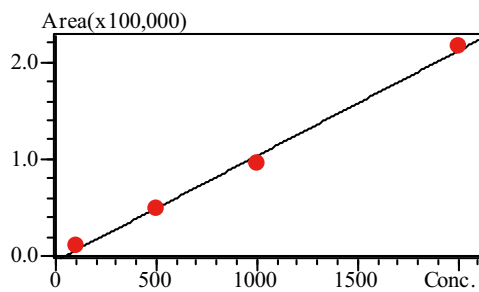
吡虫啉



啶虫脒



多菌灵



辛硫磷

表3 9种化合物的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r
1	吡虫啉	$Y = (73.271)X + (1418.1)$	0.9997
2	啶虫脒	$Y = (534.206)X + (32813)$	0.9987
3	多菌灵	$Y = (1224.21)X + (-3693.44)$	0.9999
4	辛硫磷	$Y = (108.32)X + (-2828.22)$	0.9985

2.3 重复性实验

对 100 µg/L 混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的重复性，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：100 µg/L 标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.009%~0.025% 和 0.49%~4.97% 之间，该方法重复性良好。

表 4 100 µg/L 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	名称	模式	R.T(min)	RSD%	RSD%
				R.T	Area
1	吡虫啉	+	3.716	0.025	4.97
2	啶虫脒	+	4.200	0.019	2.42
3	多菌灵	+	4.783	0.010	2.18
4	辛硫磷	+	8.698	0.009	0.49

2.4 灵敏度实验

为考察灵敏度，配制 100 µg/L 的样品。通过 LabSolutions 软件计算信噪比、仪器检测限(3 倍噪声计算)，结果见表 5。

表 5 100 µg/L 信噪比、检测限

编号	名称	S/N	LOD (µg/L)
1	吡虫啉	111	2.70
2	啶虫脒	556	0.54
3	多菌灵	535	0.56
4	辛硫磷	27	11.11

■ 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快速检测吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、辛硫磷四种农残的方法。该方法分析速度快，重复性良好；校准曲线在 100 ~ 2000 µg/L 范围内的相关系数均在 0.998 以上，适合相关农残检测。