

LCMS-8030 测定植物源性食品中取代脲类农药残留

LCMSMS-044

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定植物源性食品中取代脲类农药残留的方法。样品经处理后，用超高效液相色谱 LC-30A 在 7 min 内实现快速分离，三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 进行定量分析。对 4 种取代脲类农药残留的线性、精密度、检出限 (LOD)、定量限 (LOQ) 进行了验证。绿麦隆，异丙隆，敌草隆，利谷隆在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 内线性良好，相关系数均大于 0.999；分别用浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液进行了精密度实验，实验结果表明连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.07~0.1% 和 0.43~2.41% 间，仪器精密度良好；方法的 LOD 为 0.12~0.36 $\mu\text{g/L}$ 与 LOQ 为 0.42~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

关键词：药膏 三重四极杆质谱 中药有效成分

取代脲类农药作为一类非常重要的除草剂，属于内吸型土壤处理剂，是第二次世界大战末期发展起来的，目前在国外生产上被广泛用于农业方面的有 20 种以上，而在我国常用的有 4 种，如：绿麦隆、异丙隆、敌草隆与利谷隆；一般用在玉米、小麦、大豆、棉花、花生、蔬菜以及果树等作物田中进行除草。我国针对取代脲类农药残留的检测颁布了相关法规，例如《SN/T 2213-2008 进出口植物源性食品中取代脲类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用，参考 SN/T 2213-2008，建立了测定植物源性食品中取代脲类（绿麦隆、异丙隆、敌草隆和利谷隆）农药残留的方法，供相关检测人员参考。

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。具体配置为 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. 5.42 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 2.0 mmI.D. \times 75 mmL., 1.6 μm

流动相：A - 0.1% 醋酸水溶液；B - 甲醇

流速：0.3 mL/min

进样体积：10 μL

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 50%，时间程序见表 1。

质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI，正离子扫描

离子源接口电压：4.5 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：50 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
7.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.10	Pumps	Pump B Conc.	100
7.11	Pumps	Pump B Conc.	50
10.00	Controller	Stop	

表2 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	绿麦隆	213 [*]	72	-23.0	-22.0	-14.0
		213	140	-23.0	-24.0	-16.0
2	异丙隆	207 [*]	72	-24.0	-22.0	-28.0
		207	165	-24.0	-16.0	-16.0
3	敌草隆	233 [*]	72	-16.0	-22.0	-14.0
		233	160	-17.0	-29.0	-29.0
4	利谷隆	249 [*]	160	-13.0	-20.0	-18.0
		249	182	-13.0	-15.0	-20.0

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

标准物质: 绿麦隆, 异丙隆, 敌草隆, 利谷隆。

用乙腈配制 10 mg/L 的混合标准溶液, 用甲醇 + 水 (1+1) 逐级稀释成浓度为 100, 50, 20, 10, 5 g/L 的标准工作液。

样品前处理方法:

参考《SN/T 2213-2008 进出口植物源性食品中取代脲类农药残留量的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》。

结果讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

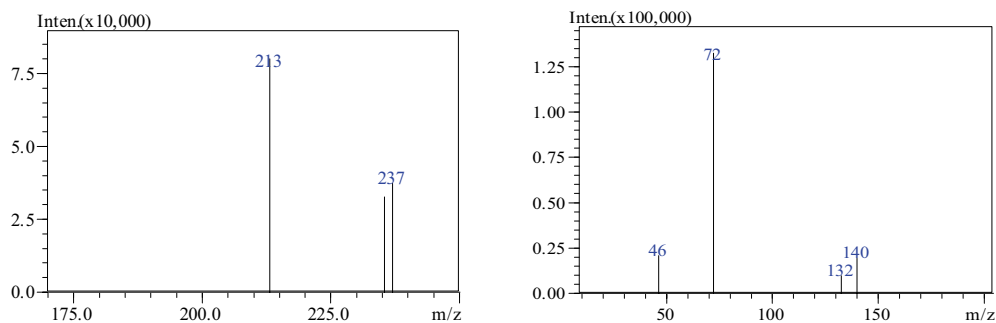


图1 绿麦隆的一级质谱图 (左图) 和产物离子扫描质谱图 (右图)

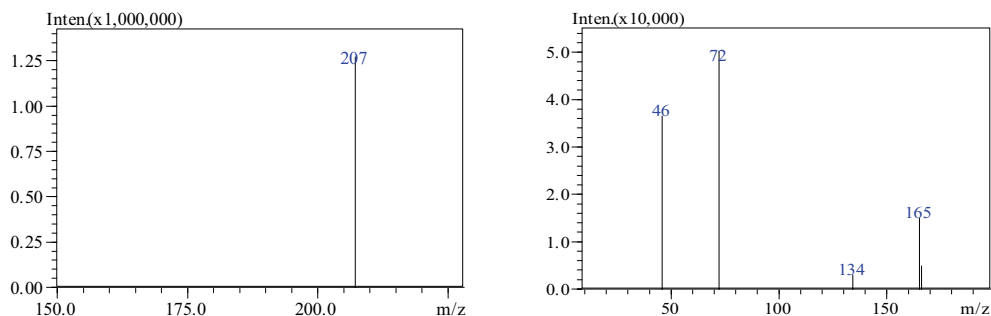


图2 异丙醇的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（右图）

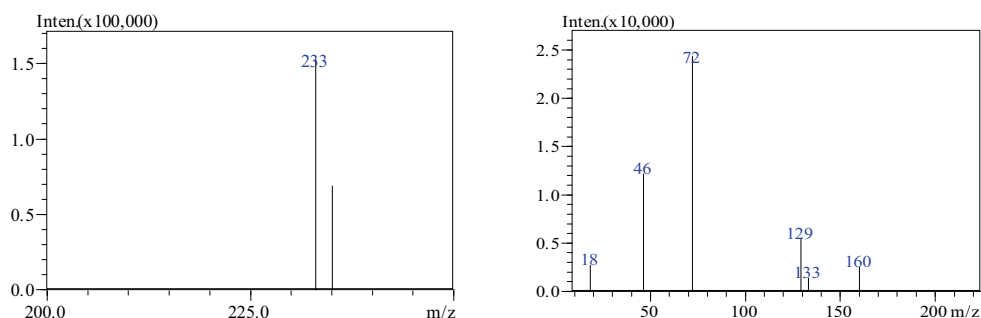


图3 敌草隆的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（右图）

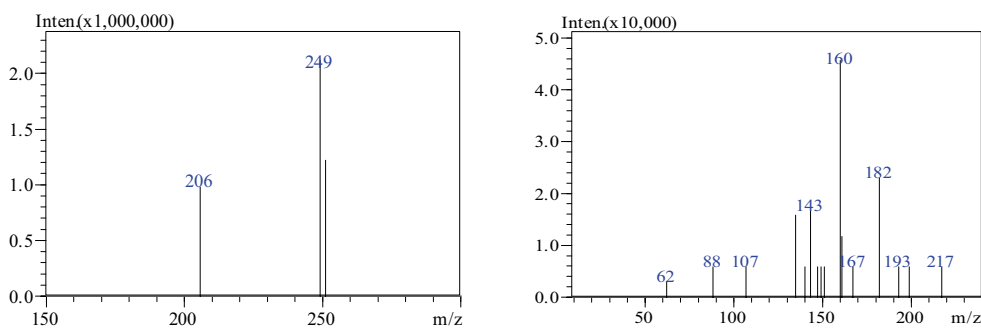


图4 利谷隆的一级质谱图（左图）和产物离子扫描质谱图（右图）

2.2 标准样品的MRM色谱图

20 $\mu\text{g/L}$ 混合标准样品的MRM色谱如图5所示。

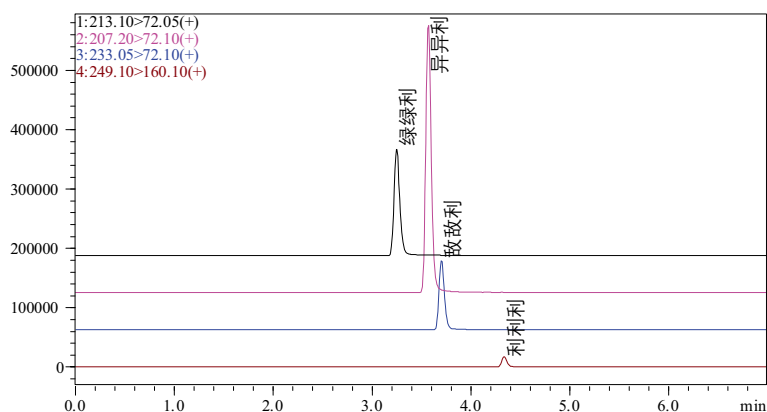


图5 20 $\mu\text{g/L}$ 混合标准样品的MRM色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 5, 10, 20, 50 和 100 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, 外标法制作校准曲线, 如图 6~9 所示。4 种取代脲物质在 5~100 g/L 浓度范围内线性良好。线性方程、相关系数见表 3。

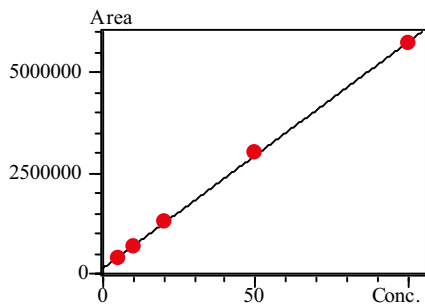


图6 绿麦隆的标准工作曲线

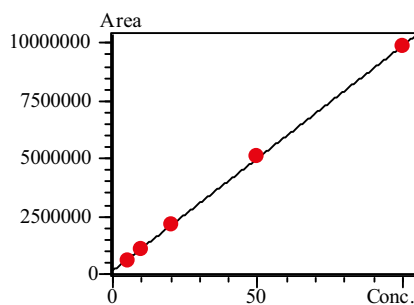


图7 异丙隆的标准工作曲线

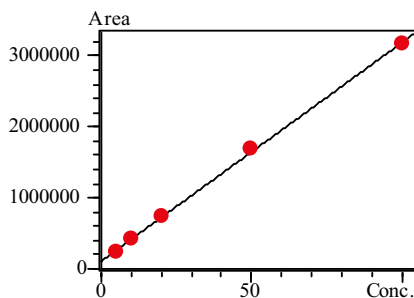


图8 敌草隆的标准工作曲线

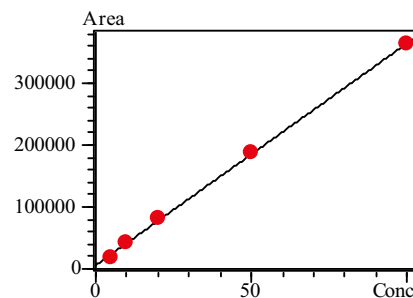


图9 利谷隆的标准工作曲线

表3 4种取代脲的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 R
1	绿麦隆	$Y = (56446.0)X + (125124)$	0.9996
2	异丙隆	$Y = (96846.4)X + (161530)$	0.9997
3	敌草隆	$Y = (30799.5)X + (99640.2)$	0.9997
4	利谷隆	$Y = (3593.43)X + (5576.96)$	0.9997

2.3 检出限和定量限

配制浓度为 5.0 g/L 标样 7 份, 直接进样分析, 对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S, 此时检出限 MDL = 3S, 定量限 LOQ=10S。测定结果如表 4 所示:

表4 4种取代脲物质的检出限和定量限

No.	名称	标准偏差(S)	检出限($\mu\text{g/L}$)	定量限($\mu\text{g/L}$)
1	绿麦隆	0.07	0.21	0.70
2	异丙隆	0.04	0.12	0.40
3	敌草隆	0.05	0.15	0.50
4	利谷隆	0.12	0.36	1.20

2.4 精密度实验

平行制备浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标样各 6 份，依次进样。4 种目标化合物的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.07~0.1% 和 0.43 ~ 2.41% 之间，仪器精密度良好。

表5 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

No.	样品名称	RSD% (5 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (20 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (100 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	绿麦隆	0.08	1.57	0.11	0.43	0.08	0.96
2	异丙隆	0.09	1.73	0.10	1.17	0.08	1.00
3	敌草隆	0.09	1.74	0.11	1.14	0.07	1.36
4	利谷隆	0.07	2.41	0.05	1.52	0.09	1.62

2.5 基质加标实验

为了考察方法的灵敏度，在按照 1.3 中样品制备方法提取净化的空白蔬菜基质样品中添加混合标样，加标含量为 10 $\mu\text{g/kg}$ ，蔬菜基质空白色谱图如图 10 所示，蔬菜基质加标样品色谱图如图 11 所示。从图中可以看到，基质加标样品有很好的响应。

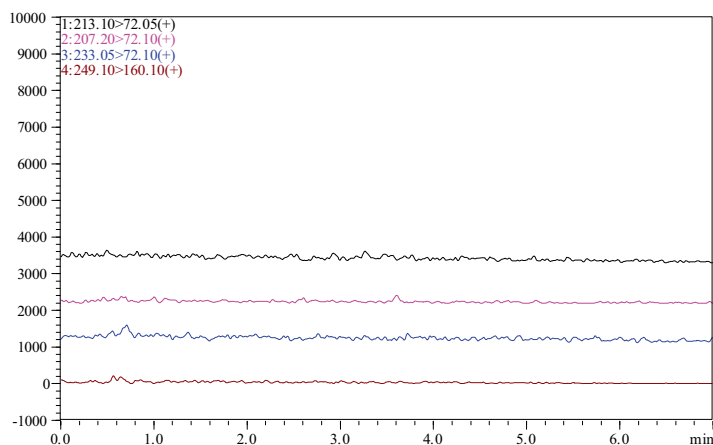


图 10 蔬菜样品空白基体色谱图

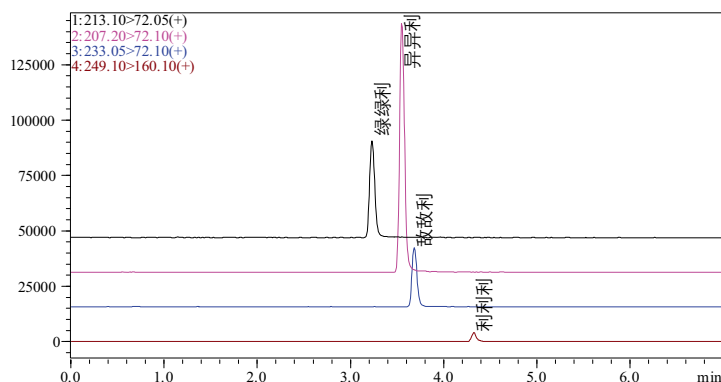


图 11 蔬菜基质加标样色谱图

■ 结论

参考 SN/T 2213-2008，使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定植物源性食品中 4 种取代脲类农药残留量。绿麦隆、异丙隆、敌草隆与利谷隆 4 种取代脲类农药在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数均大于 0.999。方法检出限为 0.12~0.36 $\mu\text{g/L}$ ；定量限为 0.42~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。在经样品前处理后的蔬菜基体中添加标液，基质加标样有很好的响应，能满足《SN/T 2213-2008 进出口植物源性食品中取代脲类农药残留量的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》规定的测定低限为 10 $\mu\text{g/kg}$ 的要求。