

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定烟草中的十二种农药残留

LCMSMS-148

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-8050 联用测定烟草中 12 种农药残留的方法。该方法在 10 min 内完成 12 种农药的分离，在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好；12 种农药在不同浓度下精密度实验得到的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02~0.38 % 和 0.47~3.37 % 之间，结果表明仪器精密度良好；校准曲线相关系数均大于 0.995，仪器检出限 0.005~0.083 g/L 之间；10.0 $\mu\text{g/L}$ 的平均加标回收率在 93.5~105.9 % 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合烟草及其制品中常用农药的高灵敏度快速检测。

关键词：超高效液相色谱仪三重四极杆质谱仪烟叶农药残留

近年来，许多国家都规定了烟草和烟草制品的最大农药残留限量 (MRLs)。国际烟草科学研究合作中心 (CORESTA) 农用化学品咨询委员会也在 2003 年提出了 99 种农药的指导性残留限量。2014 年 1 月 20 日，中国烟叶公司印发《2014 年度烟草农药使用推荐意见》，规定了 2014 年度暂停在烟草上推荐使用和禁止在烟草上使用农药或化合物。面对大量的受管控农药和极低的允许残留量，开发高灵敏分析方法和更可靠更效率的

定性定量手段显得更为迫切。本实验参考《YC/T 405.1-2011 烟草及烟草制品多种农药残留量的测定第 1 部分：高效液相色谱 - 串联质谱法》，选取烟草中推荐使用或禁止使用的农药，使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱 LCMS-8050 联用，建立了烟草中常见农药的超高效液相色谱 - 三重四极杆串联质谱联用的分析方法，供相关人员参考。

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-8050 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-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.60 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：Shim-pack XR-ODSIII, 2.0 mm I.D. \times 75 mm L., 2.2 μm

流动相：A: 5 mM 醋酸铵 +0.02 % 甲酸水溶液；B: 甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：2 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
1.0	Pumps	Pump B Conc	10
2.0	Pumps	Pump B Conc	50
6.0	Pumps	Pump B Conc	65
6.1	Pumps	Pump B Conc	95
8.0	Pumps	Pump B Conc	95
8.1	Pumps	Pump B Conc	10
10.0	Controller	Stop	

质谱条件
 分析仪器: LCMS-8050
 离子源: ESI+
 离子源接口电压: +4.5 kV
 雾化气: 氮气 3.0 L/min
 干燥气: 氮气 10 L/min
 加热气: 空气 10 L/min
 碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250°C
 加热模块温度: 400°C
 接口温度: 250°C
 扫描模式: 多反应监测 (MRM)
 驻留时间: 30 ms
 延迟时间: 3 ms
 MRM 参数: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	中文名称	英文名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE	Q3 Pre Bias (V)
1	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	142.1	94.0*	-28	-14	-17
					125.1	-28	-18	-13
2	灭多威	Methomyl	16752-77-5	163.1	88.0*	-18	-8	-16
					106.1	-18	-10	-19
3	啉虫脒	Acetamiprid	135410-20-7	223.1	126.1*	-20	-23	-20
					56.0	-20	-23	-17
4	乐果	Dimethoate	60-51-5	230.0	199.0*	-24	-10	-22
					125.0	-24	-21	-21
5	多菌灵	Carbendazim	10605-21-7	192.1	160.1*	-20	-17	-17
					132.1	-20	-28	-23
6	克百威	Carbofuran	1563-66-2	222.1	165.1*	-23	-9	-17
					123.1	-23	-11	-21
7	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	202.1	145.1*	-21	-12	-29
					127.1	-21	-25	-24
8	亚胺硫磷	Phosemet	732-11-6	318.0	160.0*	-23	-17	-29
					77.0	-23	-53	-30
9	马拉硫磷	Malathion	121-75-5	331.0	127.1*	-23	-12	-13
					99.0	-23	-23	-19
10	二嗪磷	Diazinon	333-41-5	305.0	169.1*	-30	-35	-30
					153.1	-30	-30	-30
11	丙溴磷	Profenofos	41198-08-7	372.9	302.8*	-27	-19	-21
					345.0	-27	-13	-24
12	毒死蜱	Chlorpyrifos	2921-88-2	351.9	199.9*	-25	-20	-21
					97.0	-25	-32	-17

*表示定量离子

1.3 样品制备

样品前处理方法: 称取 2 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 水浸润, 静置 10 min, 加 10 mL 1% 醋酸乙腈后均质, 加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠和 0.5 g 柠檬酸氢二钠, 立即于漩涡混合器混合 2 min 防止无水硫酸镁结块, 4000 r/min 离心 10 min。取 1 mL 上清液于 2 mL 离心管中, 加入 150 mg 无水硫酸镁和 25 mg PSA, 漩涡混合, 静置 5 min, 上清液过 0.22μm 尼龙滤膜, 待上机。

结果讨论

2.1 标准样品的 MRM 色谱图

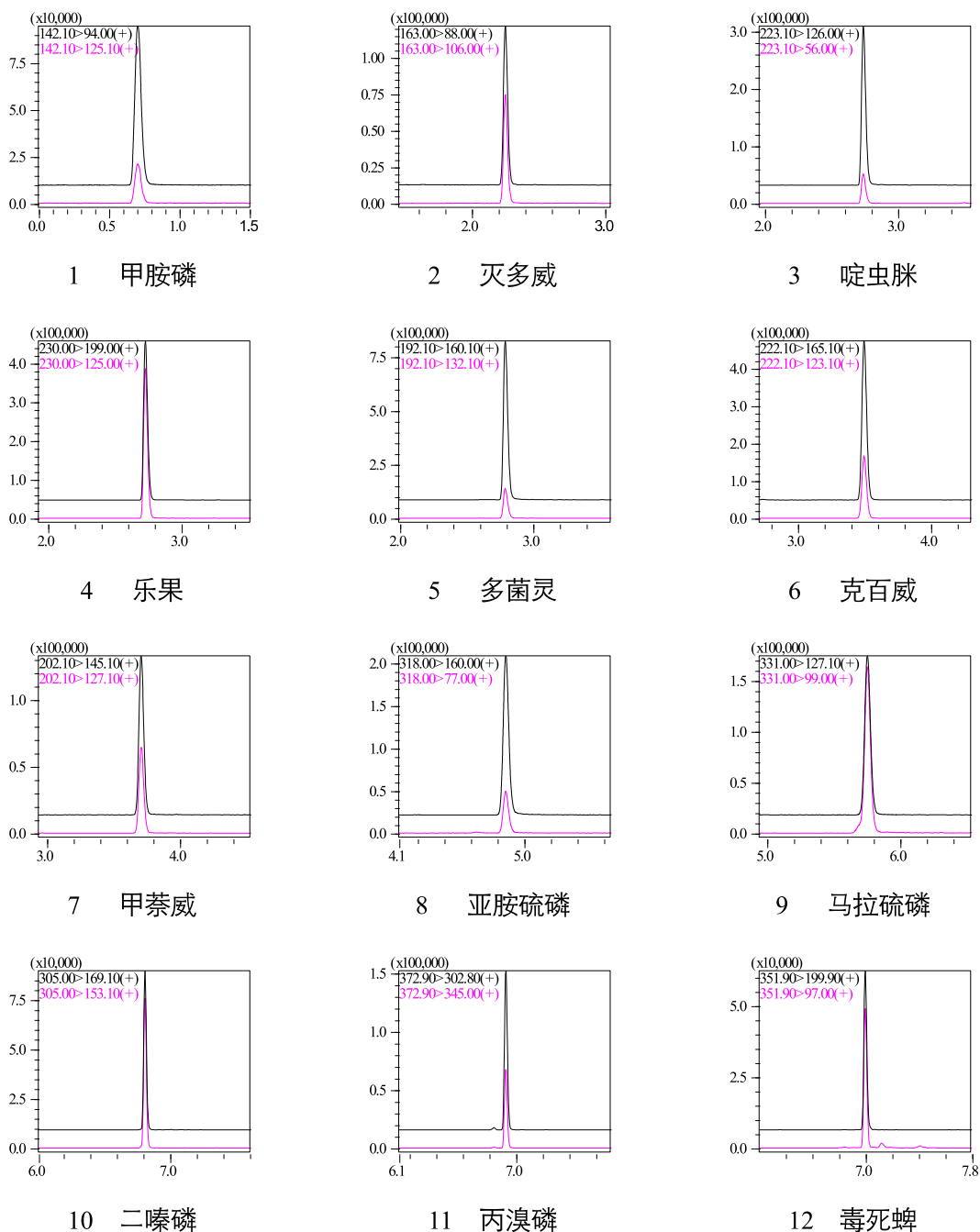
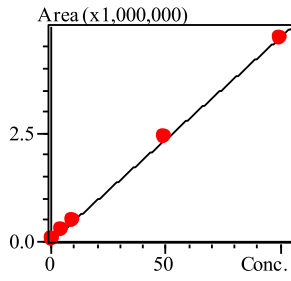


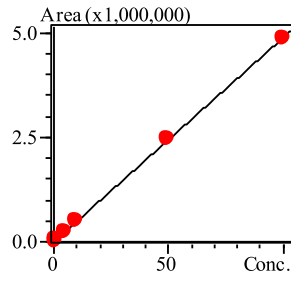
图 1 农药标准样品的 MRM 色谱图 (5.0 µg/L)

2.2 线性关系

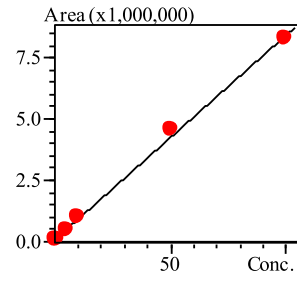
将配制的 0.5 µg/L、1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 不同浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法制作校准曲线，线性良好，线性方程、相关系数和线性范围见表 3，标准曲线如下：



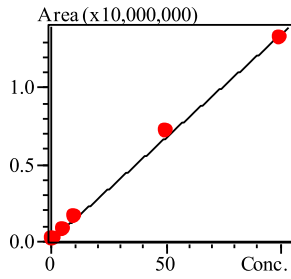
1 甲胺磷



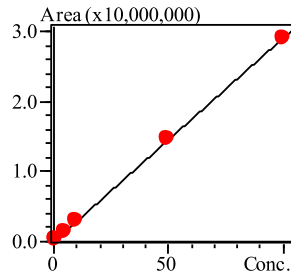
2 灭多威



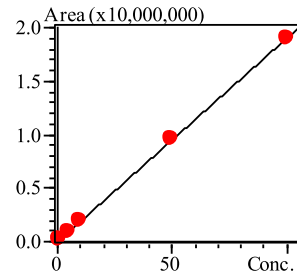
3 啶虫脒



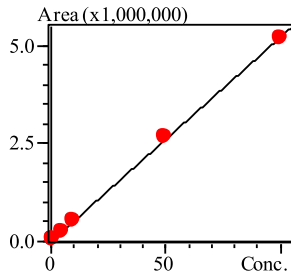
4 乐果



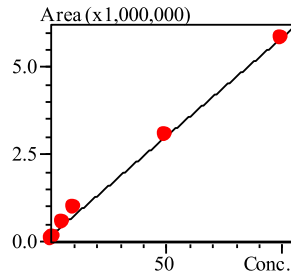
5 多菌灵



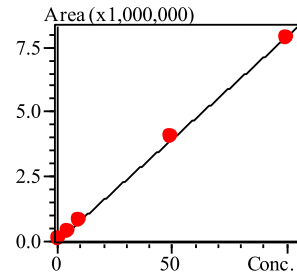
6 克百威



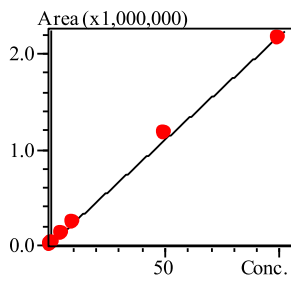
7 甲萘威



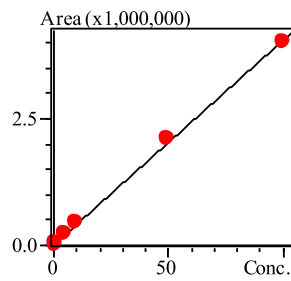
8 亚胺硫磷



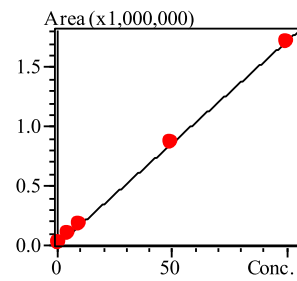
9 马拉硫磷



10 二嗪磷



11 丙溴磷



12 毒死蜱

图二十二种农药标准工作曲线

表3 农药的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 R	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	定量限 ($\mu\text{g/L}$)
1	甲胺磷	$Y = (46985.4)X + (13217.7)$	0.9999	0.5~100	0.015	0.045
2	灭多威	$Y = (48777.2)X + (4349.55)$	0.9999	0.5~100	0.007	0.021
3	啶虫脒	$Y = (83342.9)X + (97676.6)$	0.9988	0.5~100	0.006	0.017
4	乐果	$Y = (132964)X + (121793)$	0.9990	0.5~100	0.032	0.098
5	多菌灵	$Y = (290226)X + (-6706.21)$	0.9999	0.5~100	0.022	0.069
6	克百威	$Y = (190227)X + (-13671.4)$	0.9999	0.5~100	0.016	0.048
7	甲萘威	$Y = (51916.8)X + (4374.39)$	0.9998	0.5~100	0.008	0.025
8	亚胺硫磷	$Y = (56695.6)X + (184862)$	0.9990	0.5~100	0.031	0.099
9	马拉硫磷	$Y = (78645.7)X + (17650.7)$	0.9998	0.5~100	0.004	0.013
10	二嗪磷	$Y = (21794.6)X + (12104.9)$	0.9991	0.5~100	0.004	0.013
11	丙溴磷	$Y = (40374.4)X + (13409.1)$	0.9996	0.5~100	0.005	0.015
12	毒死蜱	$Y = (17154.2)X + (2422.85)$	0.9999	0.5~100	0.019	0.056

2.3 精密度实验

对 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 6 次进样, 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。2 个浓度标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.38 % 和 0.47~3.37 % 之间, 仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	名称	RSD% (1.0 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (10.0 $\mu\text{g/L}$)	
		R.T	Area	R.T	Area
1	甲胺磷	0.38	1.00	0.36	1.01
2	灭多威	0.17	1.14	0.08	0.60
3	啶虫脒	0.14	1.24	0.04	0.97
4	乐果	0.14	0.84	0.05	1.51
5	多菌灵	0.13	0.80	0.04	1.02
6	克百威	0.12	1.16	0.05	1.12
7	甲萘威	0.10	0.66	0.05	0.76
8	亚胺硫磷	0.07	0.66	0.05	0.47
9	马拉硫磷	0.05	0.91	0.04	0.82
10	二嗪磷	0.04	2.22	0.02	1.11
11	丙溴磷	0.04	3.37	0.03	1.61
12	毒死蜱	0.04	2.60	0.03	1.35

2.4 回收率实验

将空白烟草样品按照 1.3 进行处理后加混标至浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$, 平行 3 份样品测定回收率和 RSD。具体结果如表 5, 样品平均加标回收率在 93.5~105.9 % 之间。

表 5 回收率实验结果 (n=3)

编号	名称	平均回收率 (%)	RSD%	编号	名称	平均回收率 (%)	RSD%
1	甲胺磷	103.9	4.85	7	甲萘威	105.9	2.35
2	灭多威	93.5	3.56	8	亚胺硫磷	98.3	3.17
3	啶虫脒	96.2	3.06	9	马拉硫磷	95.9	3.05
4	乐果	105.2	3.55	10	二嗪磷	96.2	2.63
5	多菌灵	103.8	3.56	11	丙溴磷	95.8	3.74
6	克百威	104.0	3.06	12	毒死蜱	103.5	3.16

2.5 实际样品分析

对市售某品牌卷烟进行分析后, 检出啶虫脒和多菌灵, 含量分别为 6.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 96.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 色谱图如下。

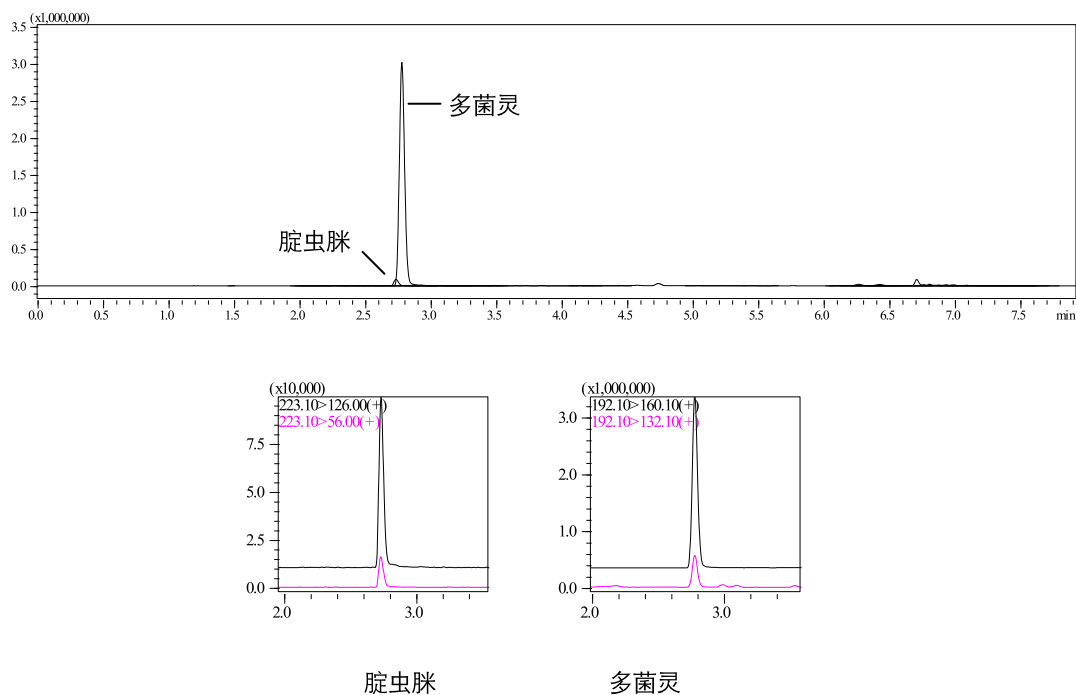


图 3 烟草样品色谱图

结论

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-8050 联用测定烟草中 12 种农药残留的方法, 该方法在 10 min 内完成 12 种农药的分离。不同浓度的精密度实验结果表明: 保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02~0.38 % 和 0.47~3.37 % 之间, 仪器精密度良好; 校准曲线相关系数均大于 0.995; 仪器检出限 0.005~0.083 g/L 之间; 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的平均加标回收率在 93.5 ~ 105.9 % 之间。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高, 适合烟草及其制品中常用农药的高灵敏度检测。