

超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用法 同时测定谷物中 331 种农药及其代谢物 残留量

LCMSMS-553

摘要：使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 建立了谷物中 331 种农药及其代谢物同时测定的方法。使用基质加标样品进行了方法的线性考察和低中高三个浓度水平的加标回收率考察。结果显示，该方法线性范围宽，标准曲线相关系数均大于 0.995，低、中、高三个浓度水平下 331 种农药及其代谢物回收率在 60%~120% 之间，6 针重复进样峰面积精密度在 0.3%~15% 之间，均可满足日常检验需求。该方法完全满足国标 GB 23200.121-2021《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》，供相关人员参考。

关键词：超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱仪 331 种农药及其代谢物 植物源性食品

粮食是人们生活的必须食品，其安全性与人们的身体健康息息相关。粮谷在种植过程中，通常需要使用杀虫剂、杀菌剂、除草剂等农药来保证质量和产量。不合理的使用农药会造成农药超标，危害人们的健康。因此，各个国家都设置了严格的农药残留限量标准。2021 年 3 月 3 日，由国家卫生健康委、农业农村部、市场监管总局三部门联合发布了 GB 2763-2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》等 5 个国家标准，其中包括 GB 23200.121-2021《植物源性食品中 331 种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱 - 质谱联用法》检测标准。GB 23200.121-2021 标准适用于植物源性食品中 331 种农药及其 44 个代谢物（共计

375 种组分）残留量的测定，将于 2021 年 9 月正式实施。新标准延续了 GB 23200.113-2018《植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱 - 质谱联用法》标准中的 QuEChERS 前处理方法，一个样品使用同一个前处理方法即可同时用于 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 检测，大大简化了前处理过程，缩短时间，提高了分析效率。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 和三重四极杆质谱 LCMS-8045 联用，参考国标前处理方法，建立了谷物基质中 331 种农药及其代谢物残留量的液相色谱 - 串联质谱的同时分析方法，完全满足国标 GB 23200.121-2021 测定需求。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：CBM-40A

自动进样器：SIL-40C XR

输液泵：LC-40B XR

柱温箱：CTO-40S

质谱检测器：LCMS-8045

色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack GIST 50 mm×2.1 mm I.D., 2 μm；

P/N: 227-30001-02；岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：A 相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸水溶液；

B 相为 2 mmol/L 甲酸铵 -0.01% 甲酸甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40°C

进样量：2 μ L

SIL 预处理：同时注入 10 μ L 水

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 3%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

| 时间 (min) | 泵 A 浓度 | 泵 B 浓度 |
|----------|--------|--------|
| 1.00 | 97 | 3 |
| 1.50 | 85 | 15 |
| 2.50 | 50 | 50 |
| 18.00 | 30 | 70 |
| 23.00 | 2 | 98 |
| 27.00 | 2 | 98 |
| 27.10 | 97 | 3 |
| 30.00 | 97 | 3 |

质谱条件：

离子源：ESI (±)

雾化气流速：3.0 L/min

加热气流速：10.0 L/min

干燥气流速：10.0 L/min

DL 温度：150°C

加热模块温度：400°C

接口温度：300°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

1.3 标准品及样品制备

混合标准储备溶液 (20 mg/L)：购于岛津 (上海) 实验器材有限公司 (P/N:380-03635)，为 ABCD 四组。避光 -18 °C 及以下条件保存，有效期 12 个月。

混合标准溶液 (5 mg/L)：分别吸取等体积 ABCD 四组标准储备液混合均匀，得到 5 mg/L 混合标准溶液，避光 -18 °C 及以下条件保存，有效期 1 个月。

基质匹配标准工作曲线：选择谷物空白样品按照国标方法进行前处理，得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为 0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 mg/L 的基质匹配标准工作溶液，供液相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量离子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

样品制备：参照国标规定，对谷物样品进行前处理。前处理流程图如下：

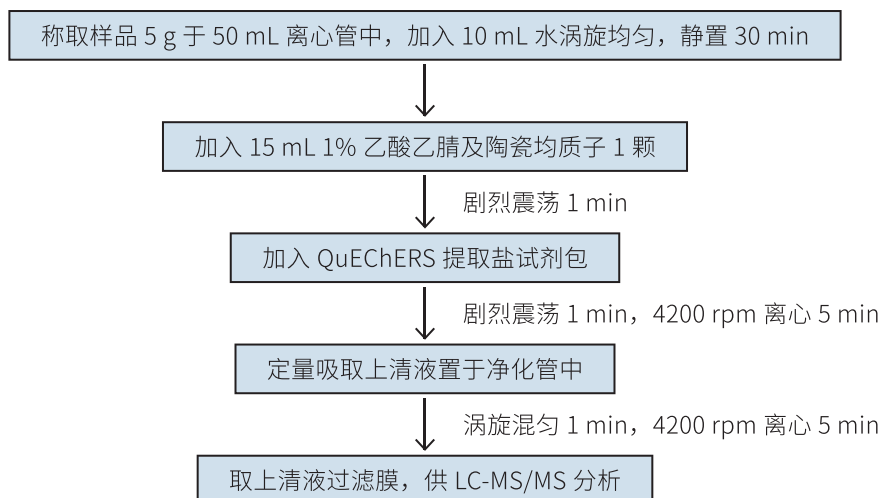


图 1 前处理流程图

■ 结果讨论

2.1 标准溶液 MRM 色谱图

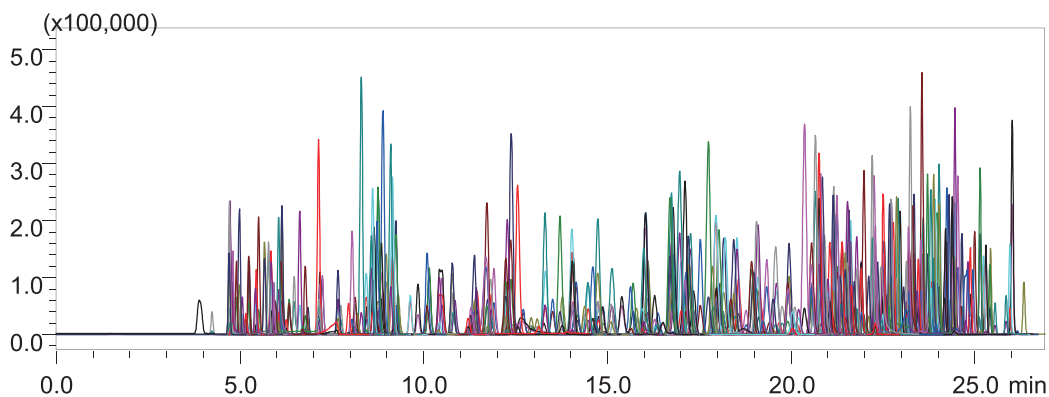


图2 大米基质中 331 种农药及其代谢物 MRM 色谱图 (加标浓度 0.01 mg/L)

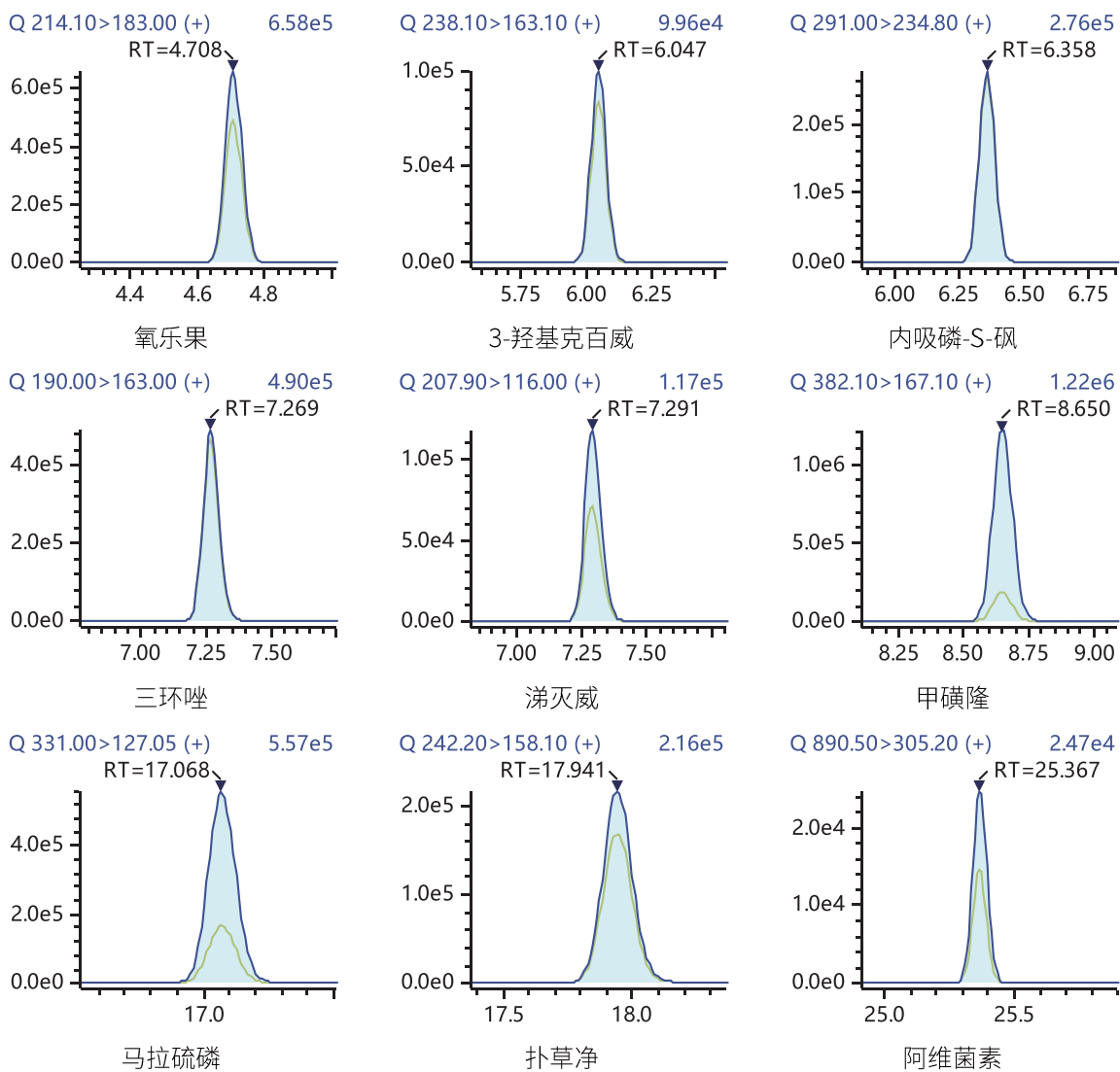


图3 大米基质中部分农药 MRM 色谱图 (浓度 0.01 mg/L)

2.2 线性测定结果

对基质匹配标准品按 1.2 中的分析条件进行分析，外标法制作标准曲线。部分农药标准曲线结果见表 3，331 种农药及其代谢物标准曲线线性相关系数均大于 0.995，曲线各浓度点准确度在 80%~120% 之间，满足方法学验证要求。

表 3 大米基质标准曲线参数（部分农药）

| 名称 | 线性方程 | 相关系数 | 准确度 (%) | 线性范围 (mg/kg) |
|-----------|--------------------------------|--------|------------|--------------|
| 氧乐果 | $Y = (89449.38)X + (620993.2)$ | 0.9959 | 97.4~103.5 | 0.002~0.2 |
| 3- 羟基克百威 | $Y = (16263.66)X + (86508.4)$ | 0.9998 | 90.3~107.3 | 0.002~0.2 |
| 内吸磷 -S- 砒 | $Y = (48692.81)X + (185253.0)$ | 0.9989 | 90.1~108.1 | 0.002~0.2 |
| 三环唑 | $Y = (93061.77)X + (366643.8)$ | 0.9987 | 95.5~106.9 | 0.002~0.2 |
| 涕灭威 | $Y = (24879.17)X + (30711.29)$ | 0.9999 | 90.5~105.4 | 0.002~0.2 |
| 甲磺隆 | $Y = (291180.3)X + (750525.1)$ | 0.9997 | 98.6~101.3 | 0.002~0.2 |
| 马拉硫磷 | $Y = (187959.0)X + (465786.4)$ | 0.9997 | 92.5~105.4 | 0.002~0.2 |
| 扑草净 | $Y = (81622.25)X + (94407.38)$ | 0.9999 | 95.6~102.8 | 0.002~0.2 |
| 阿维菌素 | $Y = (4195.589)X + (13885.20)$ | 0.9989 | 90.4~103.5 | 0.002~0.2 |

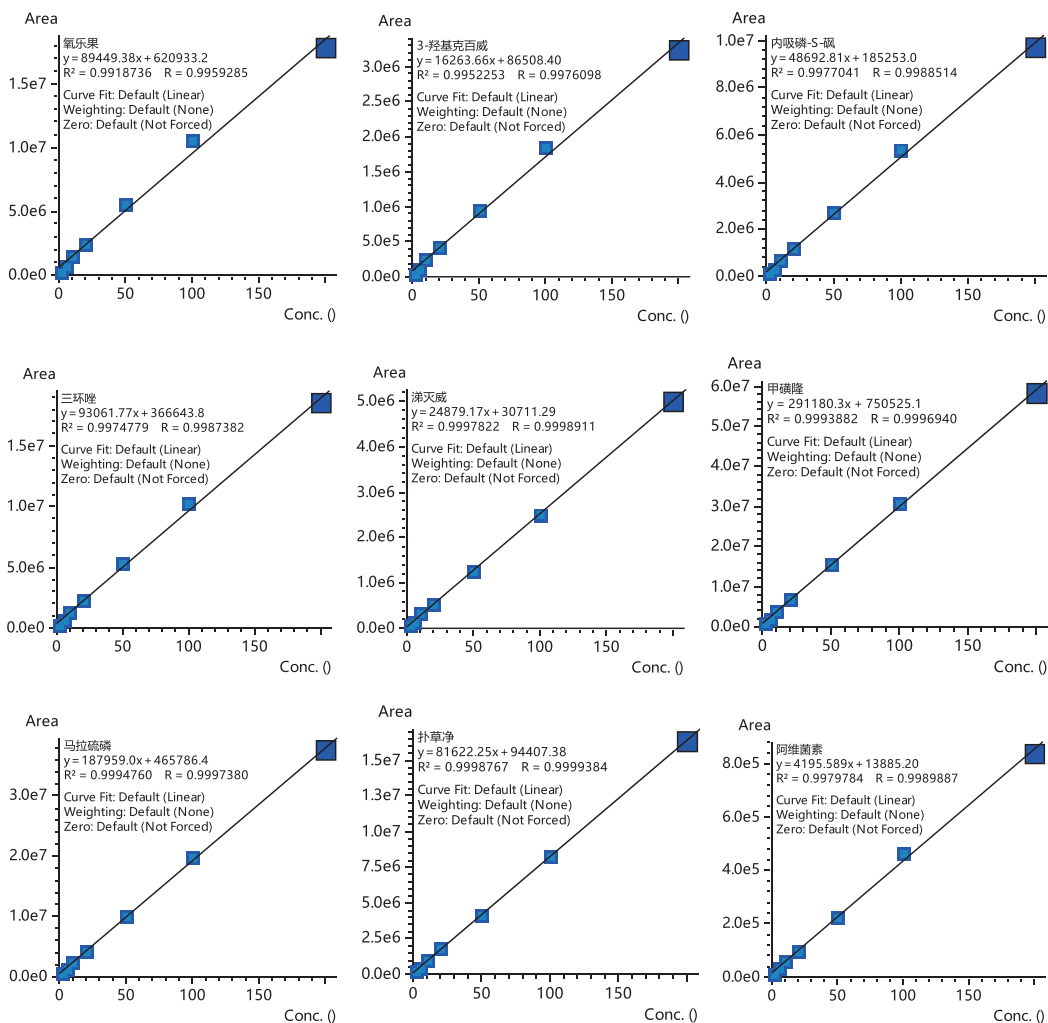


图 4 大米基质加标校准曲线（部分农药）

注：根据出峰时间早晚，目标物极性大小，ESI 正负模式不同，选取了 9 种农药展示。

2.3 回收率及精密度测定结果

在大米空白样品中加入农药混标，添加量为 0.01、0.02 和 0.05 mg/kg 三个浓度水平，按照 1.3 样品前处理流程分别平行处理 6 份后上机，考察回收率和精密度结果。三个浓度水平下的回收率及峰面积精密度 (n=6) 结果见图 5。结果显示，331 种农药及其代谢物回收率在 60%~120% 之间，峰面积精密度在 0.5%~15% 之间，LCMS-8045 测定 331 种农药及其代谢物精密度良好。

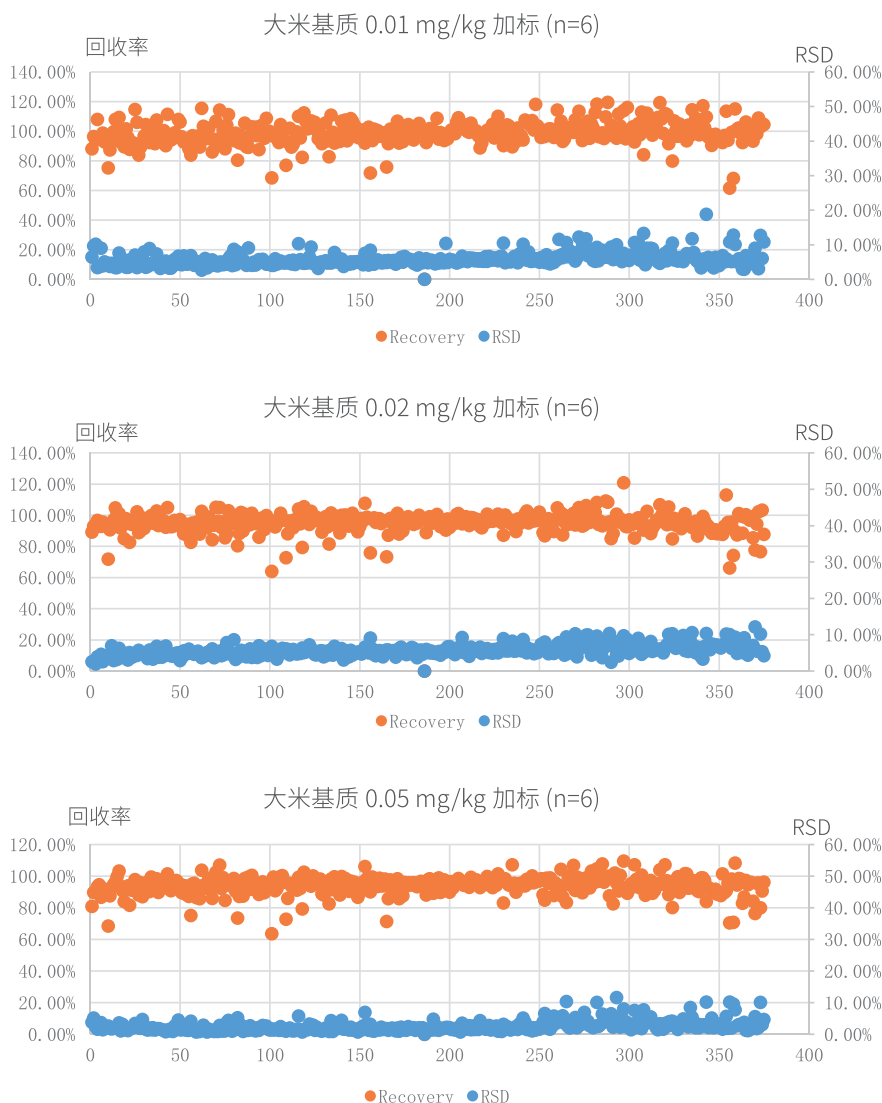


图 5 大米基质中 331 种农药及代谢物加标回收率和精密度结果

■ 结论

使用岛津液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用建立了谷物基质中 331 种农药及其代谢物同时测定的方法。结果表明，该方法操作简单、分析速度快、重现性好、准确度高，完全满足国标 GB 23200.121-2021 农残检测需求，可供相关人员参考。

岛津应用云

