

LC-MS/MS 法测定蔬菜中的单氰胺残留量

LCMSMS-632

摘要： 本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定蔬菜中单氰胺残留量的方法，单氰胺在 0.5 µg/L~100.0 µg/L 浓度范围内线性良好，相关系数 r 在 0.999 以上。在高、中、低三个浓度下，标样保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.04%~0.18% 和 1.71%~4.38% 之间，仪器精密度良好。加标浓度为 1、5 和 25 µg/kg 的样品，回收率在 85.9~112.6% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于蔬菜中单氰胺的准确检测。

关键词： 三重四极杆液质联用仪 蔬菜 单氰胺

单氰胺化学名称为氨基氰，又名氰胺，无色，易潮解。单氰胺分子中有氰基团 (-CN) 和胺基团 (-NH₂)，可与一系列化合物发生加成反应和取代，是极为活泼的化合物。单氰胺应用广泛，在农业上主要用作破眠剂，是理想的植物生长调节剂。为了保障我国食品安全，农业农村部发布了《GB 23200.118-2021 植物源性食品中单氰胺残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》。

本文参考该标准，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，建立了蔬菜中单氰胺残留的检测方法。试样中残留物用水和丙酮等溶剂提取，再经固相材料分散净化处理，净化液与丹磺酰氯反应后生成的衍生物经液相色谱-串联质谱仪测定，外标法定量。该方法灵敏度高，结果准确，可供相关检测人员参考。

■ 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

色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 2.0 µm)

岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-30001-04

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水, B 相 - 乙腈

流速：0.2 mL/min

柱温：40 °C

进样体积：1 µL

洗脱方式：等度洗脱

质谱条件

离子源：ESI, 负离子模式

DL 管温度：250 °C

接口电压：-3.5 kV

加热模块温度：400 °C

雾化气：氮气 3.0 L/min

接口温度：300 °C

干燥气：氮气 10 L/min

扫描模式：多反应监测 (MRM)

加热气：空气 10 L/min

MRM 参数：见表 2

碰撞气：氩气 (230 kPa)

表 2 MRM 参数

化合物名称	英文名称	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
单氰胺	Cyanamide	420-04-2	274.1	258.0*	19.0	30.0	16.0
				230.0	10.0	25.0	24.0

* 表示定量离子

■ 标准品溶液的配制及样品前处理

标准溶液配制:

参考《GB 23200.118-2021 植物源性食品中单氰胺残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》中标准溶液的制备方法配制标准储备液及工作液。

校准曲线溶液的制备:

将单氰胺工作液用空白基质溶液稀释成质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列基质匹配标准溶液，并衍生化。

样品前处理:

参考《GB 23200.118-2021 植物源性食品中单氰胺残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》样品前处理方法。

■ 结果与讨论

3.1 单氰胺标准溶液谱图

将配制的 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液，上机分析，单氰胺药物的 MRM 色谱图见图 1，色谱峰形良好，通道无干扰。

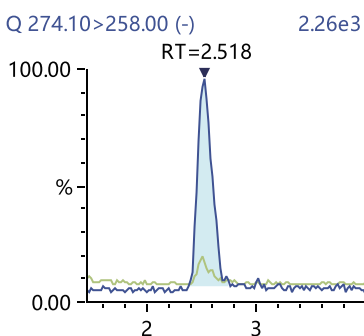


图 1 1 $\mu\text{g/L}$ 单氰胺标准品溶液 MRM 色谱图

3.2 线性关系

将 0.5、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线如图 2 所示。单氰胺校准曲线及检测限、定量限的结果见表 3。

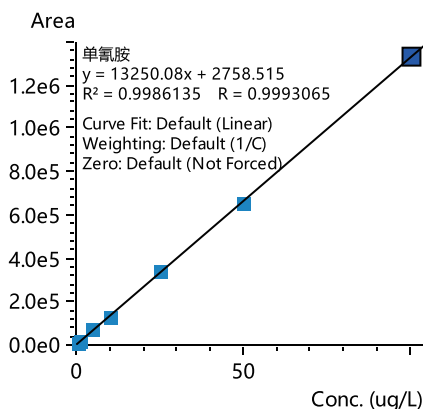


图 2 单氰胺校准曲线

表 3 校准曲线及检测限、定量限

化合物	校准曲线	相关性系数 R	检测限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
单氰胺	$Y = (13250.08)X + (2758.515)$	0.9993	0.05	0.14

3.3 精密度

对 1 µg/L、25 µg/L 和 100 µg/L 三个浓度标准工作液连续测定 6 次，考察仪器精密度。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.04%~0.18% 和 1.71%~4.38% 之间，仪器精密度良好。

表 4 单氰胺保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	RSD% (1 µg/L)		RSD% (25 µg/L)		RSD% (100 µg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
单氰胺	0.17	4.38	0.18	2.30	0.04	1.71

3.4 回收率

取空白蔬菜 10 g，加入少量单氰胺标准工作液，使加标浓度为 1、5 和 25 µg/kg，样品经提取、净化和衍生化后，按照 1.2 中的分析条件测定单氰胺的加标回收率，平行测定 3 次。单氰胺的回收率在 85.9~112.6% 之间，具体结果见表 5。

表 5 单氰胺回收率结果 (n=3)

化合物	加标浓度 1 µg/kg		加标浓度 5 µg/kg		加标浓度 25 µg/kg	
	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
单氰胺	112.6	4.30	91.9	3.90	85.9	2.42

■ 结论

依据国家标准《GB 23200.118-2021 植物源性食品中单氰胺残留量的测定 液相色谱-质谱联用法》，建立了一种使用岛津三重四极杆液质联用仪测定蔬菜中单氰胺残留的方法。试样中残留物用水和丙酮等溶剂提取，再经固相材料分散净化处理，净化液与丹磺酰氯反应后生成的衍生物经液相色谱-串联质谱仪测定，外标法定量。单氰胺在 0.5 µg/L~100.0 µg/L 浓度范围内线性良好，相关系数 r 均在 0.999 以上。加标浓度为 1、5 和 25 µg/kg 的样品，回收率在 85.9~112.6% 之间。方法学结果表明，该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于蔬菜中单氰胺的准确检测。

岛津应用云

