

# LC-MS/MS 测定植物源食品中喹啉铜含量

LCMSMS-746

**摘要：** 本文采用岛津三重四极杆液质联用仪建立了植物源食品中喹啉铜的定量分析方法。该方法中，在 5~500 ng/mL 浓度范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度为 97.5~106.8%。精密度实验中，10 ng/mL 标准溶液重复分析 6 次，保留时间 RSD 为 0.14%，峰面积 RSD 为 1.30%。实际样品加标实验中，0.1、0.8、4 mg/kg 加标回收率分别为 88.4%、91.0%、87.7%。实验结果表明，该方法能快速准确定量分析植物源食品中喹啉铜。

**关键词：** 喹啉铜 植物源食品 LC-MS/MS

## 技术特点：

- ❖ 此方法参考检测标准 SN/T 5446-2022，检出限完全满足标准 GB 2763-2019 限量要求。
- ❖ 通过优化质谱参数，此方法灵敏度高，线性范围广。

喹啉铜（又名必绿、净果精）是一种喹啉类保护性低毒杀菌剂，属有机铜螯合物，具有广谱、高效、低残留等优点，对真菌性、细菌性病害均具有良好的预防和治疗作用。但随着该杀菌剂使用的频率和范围扩大，急需对其在食品中残留量的监控。GB 2763-2019《食品安全国家标准食品中农药最大残留限量》中规定了不同植物源食品中喹啉铜的最大残留限量值，如蔬菜中限量为

2 mg/kg，水果中限量为 3-5 mg/kg。

本文参考 SN/T 5446-2022《出口植物源性食品中喹啉铜残留量的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》，采用 LC-MS/MS 测定植物源食品中喹啉铜。此方法灵敏度高，检出限远低于 GB 2763 限量值，且分析时间短，效率高，适用于植物源食品中喹啉铜的检测。

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津超高效液相色谱仪 LC-30AD 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。

液相具体配置为：

|        |                       |        |                        |
|--------|-----------------------|--------|------------------------|
| 系统控制器： | CBM-20A               | 自动进样器： | SIL-30AC               |
| 脱气机：   | DGU-20A <sub>5R</sub> | 柱温箱：   | CTO-20A                |
| 输液泵：   | LC-30AD×2             | 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 Scepter C18 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N: 227-31012-05, 岛津（上海）实验器材有限公司)

流动相： A 相 -0.25% 甲酸水溶液，B 相 - 乙腈

流速： 0.3 mL/min 柱温 40°C

进样体积： 5 μL

洗脱方式： 梯度洗脱，B 相初始浓度为 5%，时间程序见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

| Time(min) | Module     | Command      | Value |
|-----------|------------|--------------|-------|
| 3.00      | Pumps      | Pump B Conc. | 30    |
| 3.10      | Pumps      | Pump B Conc. | 5     |
| 8.00      | Controller | Stop         |       |

质谱条件

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| 离子源：ESI (+)       | 接口温度：300°C  |
| 接口电压：4.5 kV       | DL 温度：250°C |
| 雾化气：氮气 3.0 L/min  | 加热块温度：400°C |
| 加热气：空气 10.0 L/min | 扫描模式：MRM    |
| 干燥气：氮气 10.0 L/min | MRM 参数：见表 2 |

表 2 MRM 参数

| No. | 中文名 | 英文名          | CAS. No.   | 离子对          | Q1 Pre (V) | CE  | Q3 Pre (V) |
|-----|-----|--------------|------------|--------------|------------|-----|------------|
| 1   | 喹啉铜 | Oxine Copper | 10380-28-6 | 146.1>118.1* | -11        | -25 | -10        |
|     |     |              |            | 146.1>128.1  | -12        | -27 | -11        |
|     |     |              |            | 146.1>91.0   | -11        | -29 | -15        |

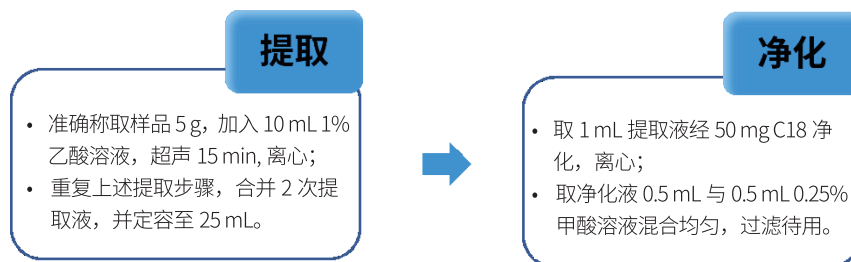
注：\* 表示定量离子

1.3 标准品配制

标准储备液：准确称取标准品 10 mg，用甲醇溶解并定容至 100 mL，配制浓度为 100 μg/mL 标准储备液。

标准溶液：取适量标准储备液，用空白黄瓜基质溶液逐级稀释，配制浓度为：5、10、20、50、100、200、500 ng/mL 的基质标准溶液。

1.4 样品前处理



■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

5 ng/mL 黄瓜基质标准溶液色谱图如图 1 所示，此时 S/N 为 85。

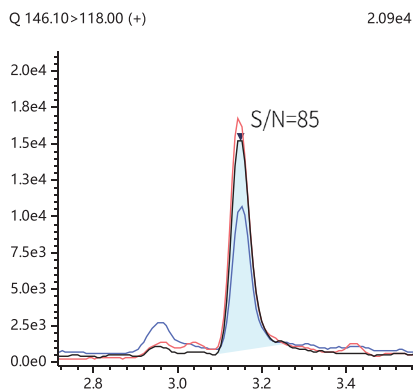


图 1 喹啉铜 MRM 图 (5 ng/mL)

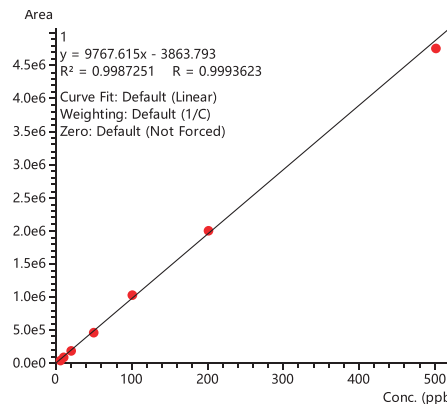


图 2 喹啉铜校准曲线图

## 2.2 校准曲线

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，采用外标法建立校准曲线，结果如图 2 所示。喹啉铜在 5~500 ng/mL 线性浓度范围内，线性相关性良好，线性相关系数大于 0.999，准确度为 97.5~106.8%。标准 SN/T 5446-2022 线性范围为 10~400 ng/mL，此方法线性范围更宽。

## 2.3 精密度实验

按照 1.2 分析条件，将浓度为 10 ng/mL 的基质标准溶液重复分析 6 次。喹啉铜保留时间 RSD 为 0.14%，峰面积 RSD 为 1.30%。

## 2.4 样品测定及加标实验结果

按照 1.4 中样品处理方法对黄瓜样品进行处理，上机分析，样品中未检出喹啉铜。对此样品进行加标实验，加标量为 0.1、0.8 和 4 mg/kg，重复实验 3 次，定量及加标结果如表 3 所示。

表 3 黄瓜样品中喹啉铜定量及加标结果

| No. | 化合物名 | 样品浓度 | 加标量 (0.1 mg/kg) |        | 加标量 (0.8 mg/kg) |        | 加标量 (4 mg/kg) |        |
|-----|------|------|-----------------|--------|-----------------|--------|---------------|--------|
|     |      |      | 回收率 (%)         | RSD(%) | 回收率 (%)         | RSD(%) | 回收率 (%)       | RSD(%) |
| 1   | 喹啉铜  | N.D. | 88.4            | 2.05   | 91.0            | 2.24   | 87.7          | 1.26   |

备注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪建立了植物源食品中喹啉铜的定量分析方法。该方法中，在 5~500 ng/mL 浓度范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，准确度为 97.5~106.8%。精密度实验中，10 ng/mL 标准溶液重复分析 6 次，保留时间 RSD 为 0.14%，峰面积 RSD 为 1.30%。实际样品加标实验中，0.1、0.8、4 mg/kg 加标回收率分别为 88.4%、91.0%、87.7%。实验结果表明，该方法能快速准确定量分析植物源食品中喹啉铜。

岛津应用云

