

超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用法 测定水产品中有机磷类药物残留量

LCMSMS-609

摘要: 本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了水产品中有机磷类药物同时测定的方法。实验结果表明, 在 0.002-0.4 mg/L 浓度范围内 (以辛硫磷计), 方法线性良好, 线性相关系数在 0.9969-0.9997 之间, 曲线各浓度点准确度在 90.5-111.6% 之间。0.01 mg/L 浓度对照品溶液 (以辛硫磷计), 连续进样 6 次, 保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.02-0.07% 和 0.95-5.83% 之间。0.002、0.02 和 0.2 mg/kg 三个不同浓度 (以辛硫磷计) 加标回收率在 81.2%-105.4% 之间, 平行三份样品的 RSD% 在 1.9%-5.4% 之间。该方法简单, 稳定, 准确, 供相关人员参考。

关键词: 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 水产品 有机磷类药物

水产品是人类日常饮食的重要组成部分, 可以为人类提供蛋白质, 多不饱和脂肪酸等必需营养物质, 是一种优质的, 健康的食物来源。由于受到生长环境污染的影响, 水产品存在一定的质量安全隐患, 其质量安全控制越来越得到国家的重视。近年来, 国家陆续发布了涉及水产品质量控制的多项国家标准, 检测项目主要包括兽药残留, 农药残留, 毒素和有机污染物等。其中涉及的农药残留标准主要包括 GB 23200.88-2016《食品安全国家标准 水产品中多种有机

氯农药残留量的检测方法》, GB 29705-2013《食品安全国家标准 水产品中氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯多残留的测定 气相色谱法》, 所用检测方法均是气相色谱法。有机磷类药物做为市场上常见的农药, 目前还没有水产品中有机磷类农药的相关检测国标。

本文采用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪, 建立了水产品中 9 种有机磷类药物同时测定的方法, 该方法简单, 稳定, 准确, 抗假阳性能力强, 供相关检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

系统控制器: CBM-40A

输液泵: LC-40B XR

柱温箱: CTO-40S

质谱检测器: LCMS-8045

脱气机: DGU-405

自动进样器: SIL-40C XR

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-HP C18-AQ (100 mm×2.1 mm I.D., 1.9 μm)

P/N: 227-30807-02, 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流动相: A 相为 0.1% 甲酸水溶液; B 相为乙腈

流速: 0.25 mL/min

柱温: 40°C

进样量: 1 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 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	泵	B.Conc	5
2.00	泵	B.Conc	95
4.00	泵	B.Conc	95
4.50	泵	B.Conc	5
7.50	控制器	Stop	

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：200°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)

表 2 MRM 参数

名称	CAS	内标组	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
辛硫磷	14816-18-3	1	299.0	153.0*	-26.0	-22.0	-20.0
				129.0	-26.0	-13.0	-30.0
倍硫磷	55-38-9	1	279.1	247.1*	-16.0	-13.0	-18.0
				169.1	-24.0	-16.0	-29.0
倍硫磷 - D ₆	/	1	284.9	169.0*	-26.0	-16.0	-13.0
巴胺磷	31218-83-4	2	282.0	156.0*	-11.0	-12.0	-23.0
				138.0	-11.0	-20.0	-18.0
马拉硫磷	121-75-5	2	331.0	127.0*	-18.0	-12.0	-37.0
				99.0	-18.0	-24.0	-21.0
马拉硫磷 - D ₁₀	/	2	341.0	132.0*	-16.0	-10.0	-24.0
二嗪农	333-41-5	3	305.1	169.0*	-20.0	-22.0	-13.0
				96.9	-20.0	-35.0	-27.0
二嗪农 - D ₁₀	/	3	315.0	170.0*	-11.0	-20.0	-16.0
敌百虫	52-68-6	4	257.0	109.0*	-19.0	-18.0	-10.0
				79.0	-19.0	-30.0	-9.0
敌敌畏	62-73-7	4	221.0	109.0*	-15.0	-22.0	-32.0
				79.0	-15.0	-34.0	-23.0
敌敌畏 - D ₆	/	4	229.0	115.0*	-11.0	-16.0	-17.0
甲基吡啶磷	35575-96-3	5	325.0	138.9*	-18.0	-24.0	-33.0
				119.0	-18.0	-35.0	-25.0
甲基吡啶磷 - D ₆	/	5	331.0	112.0*	-28.0	-35.0	-16.0
蝇毒磷	56-72-4	6	363.0	307.0*	-13.0	-16.0	-12.0
				289.0	-13.0	-24.0	-27.0
蝇毒磷 - D ₁₀	/	6	373.0	228.0*	-21.0	-28.0	-39.0

注：* 表示定量离子

1.3 标准品及样品制备

混合标准溶液: 准确量取各标准物质适量, 用乙腈稀释, 配成浓度分别为: 巴胺磷 1 mg/L、马拉硫磷 1 mg/L、二嗪农 1 mg/L、敌百虫 1 mg/L、敌敌畏 1 mg/L、甲基吡啶磷 1 mg/L; 辛硫磷 2 mg/L、倍硫磷 2 mg/L 和蝇毒磷 2 mg/L 的混合标准工作液。0 ~ 4°C 避光保存, 有效期 1 周。

混合内标工作液: 准确吸取内标标准物质溶液, 用乙腈稀释配成马拉硫磷 -D₁₀、二嗪农 -D₁₀、敌敌畏 -D₆ 和甲基吡啶磷 -D₆ 0.5 mg/L, 倍硫磷 -D₆ 和蝇毒磷 -D₁₀ 1 mg/L 的混合内标工作液, 0 ~ 4°C 避光保存, 有效期 1 周。

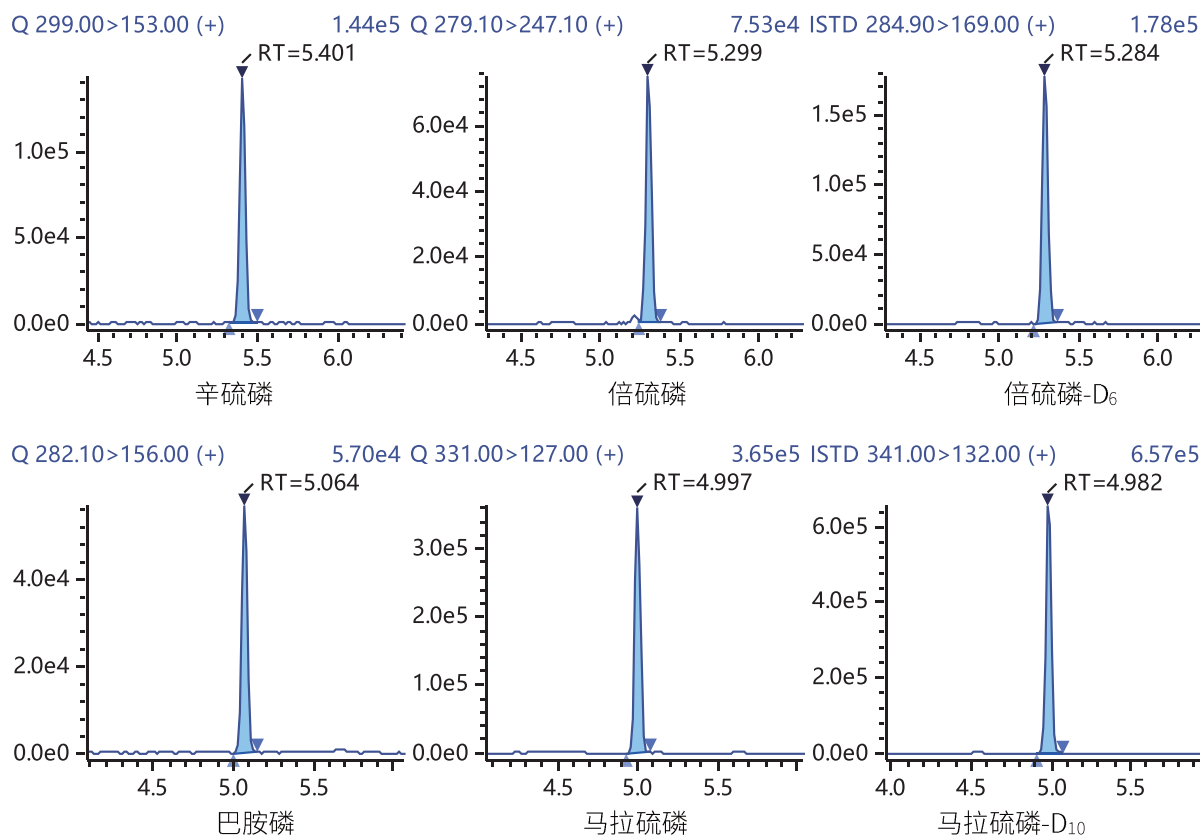
定容液: 取乙腈 150 ml, 加水 350 ml、甲酸 0.5 mL, 混匀。

标准工作曲线: 准确量取适量混合标准工作溶液及混合内标工作液 20 μL, 用定容液稀释成巴胺磷、马拉硫磷、二嗪农、敌百虫、敌敌畏和甲基吡啶磷浓度分别为 0.001、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 mg/L, 辛硫磷、倍硫磷和蝇毒磷浓度分别为 0.002、0.01、0.02、0.04、0.1、0.2、0.4 mg/L 系列标准溶液。

样品制备: 称取 5 g 试样 (精确至 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中, 加入混合内标工作液 100 μL, 1% 乙酸乙腈 25 mL, 无水乙酸钠 1 g, 涡旋混匀 2 min, 超声 30 min, 8000 r/min 离心 10 min, 取上清液备用。备用液加 PSA 吸附剂 500 mg, 涡旋振荡 1 min, 8000 r/min 离心 10 min; 取上清液 5 mL, 45°C 氮气吹干, 准确量取定容液 1 mL 溶解残渣, 加 PSA 吸附剂 200 mg, 涡旋 1 min, 5000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.22 μm 滤膜, 用于测定。

■ 结果讨论

2.1 色谱图



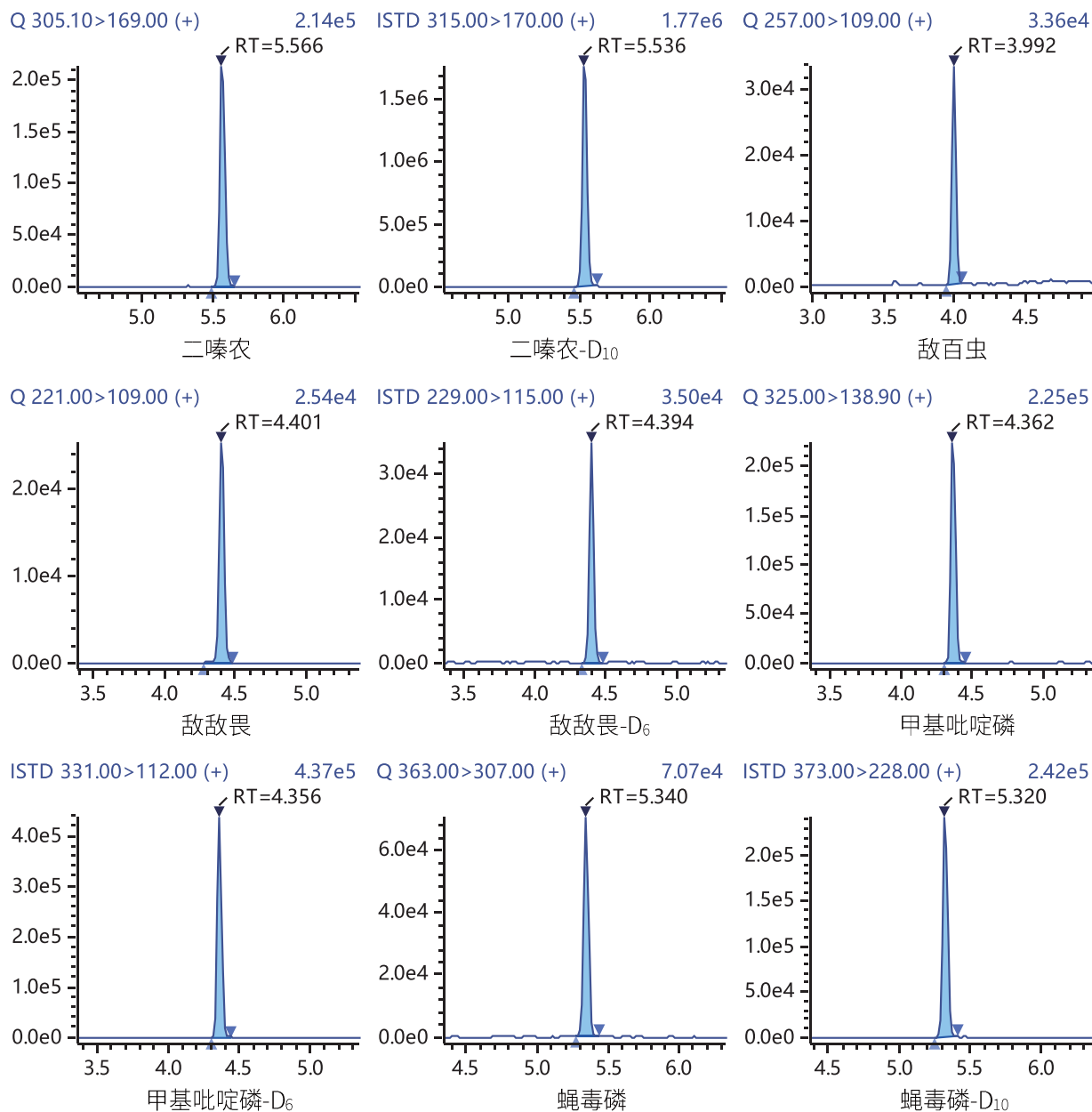
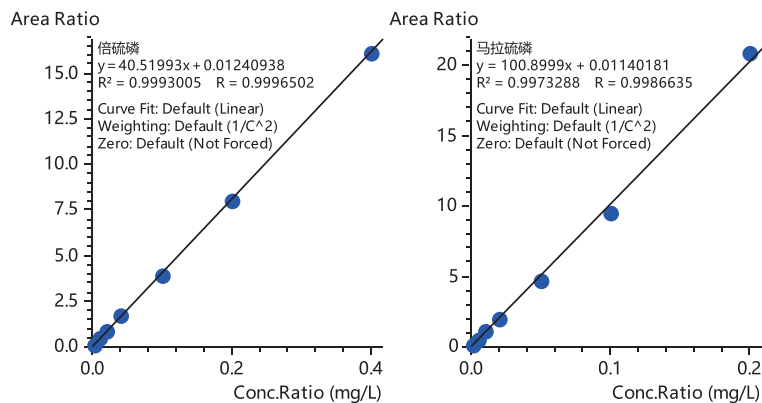


图1 15种化合物MRM色谱图 (0.002 mg/L)

2.2 标准曲线结果

按照 1.3 制备 0.002、0.01、0.02、0.04、0.1、0.2、0.4 mg/L 标准系列工作溶液 (以辛硫磷计), 取 1 μL 进样, 使用内标法拟合工作曲线, 标准曲线见图 2。各浓度点线性回归的准确度、相关系数等结果见表 3。



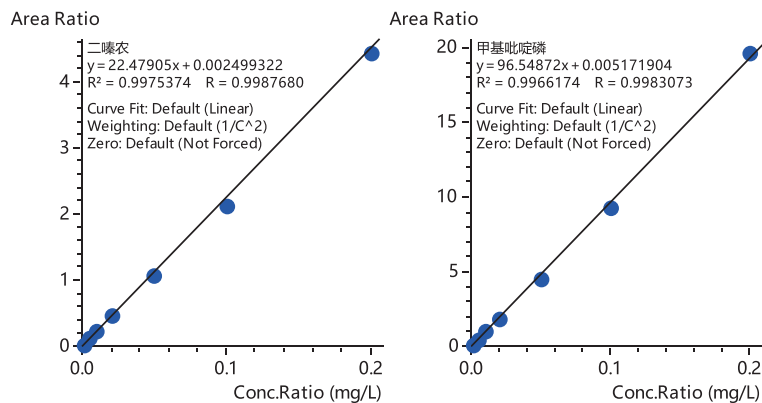


图 2 部分有机磷农药标准曲线

表 3 标准曲线结果

化合物	线性范围 (mg/L)	准确度 (%)	相关系数 R
辛硫磷	0.002-0.4	92.8-111.2	0.9969
倍硫磷	0.002-0.4	96.4-107.6	0.9997
巴胺磷	0.001-0.2	91.9-105.2	0.9988
马拉硫磷	0.001-0.2	93.3-106.6	0.9987
二嗪农	0.001-0.2	94.1-107.3	0.9988
敌百虫	0.001-0.2	90.7-111.6	0.9972
敌敌畏	0.001-0.2	91.2-109.2	0.9980
甲基吡啶磷	0.001-0.2	94.3-109.7	0.9983
蝇毒磷	0.002-0.4	90.5-109.4	0.9973

2.3 重复性考察

0.01 mg/L 浓度对照品溶液 (以辛硫磷计), 连续进样 6 次, 考察保留时间和峰面积的重复性, 结果如下表 4 所示。保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 分别在 0.02-0.07% 和 0.95-5.83% 之间, 方法精密度良好。

表 4 连续 6 针重复性结果

No.	化合物名称	RSD% (10 ng/mL)	
		R.T.	Area
1	辛硫磷	0.07	4.31
2	倍硫磷	0.05	5.83
3	巴胺磷	0.04	3.04
4	马拉硫磷	0.07	0.95
5	二嗪农	0.03	1.19
6	敌百虫	0.03	5.04
7	敌敌畏	0.05	2.47
8	甲基吡啶磷	0.07	3.82
9	蝇毒磷	0.07	5.23

2.4 加标回收率及重复性考察

取水产品空白基质, 按照 1.3 前处理方法, 对样品进行低、中、高三个浓度水平加标回收率考察。每个浓

度平行制备三份样品,进行重复性考察。低、中、高三个加标浓度分别为0.002、0.02和0.2 mg/kg(以辛硫磷计)。三水平加标回收率及重复性结果见表5。

表5 回收率结果 (n=3)

No.	名称	0.002 mg/kg		0.02 mg/kg		0.2 mg/kg	
		回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
1	辛硫磷	82.7	5.3	85.7	4.6	84.9	3.3
2	倍硫磷	93.8	3.4	93.3	3.2	96.2	4.8
3	巴胺磷	81.2	3.6	85.5	2.9	86.2	4.5
4	马拉硫磷	93.1	2.5	92.8	1.4	103.2	2.6
5	二嗪农	88.5	4.5	85.3	5.3	94.6	2.1
6	敌百虫	94.8	2.8	91.4	3.7	103.6	4.7
7	敌敌畏	95.0	1.9	90.5	4.8	90.8	2.5
8	甲基吡啶磷	103.5	2.4	99.8	4.2	105.4	5.0
9	蝇毒磷	89.4	4.4	87.7	5.4	92.9	3.9

■ 结论

本文使用岛津超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 LCMS-8045 建立了水产品中有机磷类药物测定的方法。实验结果表明,在 0.002-0.4 mg/L 浓度范围内(以辛硫磷计),方法线性良好,线性相关系数在 0.9969-0.9997 之间,曲线各浓度点准确度在 90.5-111.6% 之间。0.01 mg/L 浓度对照品溶液(以辛硫磷计),连续进样 6 次,保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD%)分别在 0.02-0.07% 和 0.95-5.83% 之间。0.002、0.02 和 0.2 mg/kg 三个不同浓度(以辛硫磷计)加标回收率在 81.2%-105.4% 之间,平行三份样品的相对标准偏差(RSD%) 在 1.9%-5.4% 之间。该方法灵敏,准确,稳定,适用于水产品中有机磷类药物的检测。

岛津应用云

