

超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用快速筛查枸杞中 12 种氨基甲酸酯类农药

LCMS-QTOF-013

摘要： 本文使用岛津超高效液相色谱 - 四极杆飞行时间质谱联用系统，建立了一种快速定性筛查枸杞果实中 12 种氨基甲酸酯类农药残留的方法。该方法前处理简便快捷，样品经乙腈提取，盐析离心过滤后直接进样；样品分析速度快，在 10 分钟内完成上机分析，各农药检出限在 0.10 $\mu\text{g/L}$ ~0.77 $\mu\text{g/L}$ ；且化合物质量数准确性高。通过保留时间、一级 MS 精确质量数和同位素分布信息实现对目标农药化合物的快速定性筛查，结合二级质谱库搜索功能，可进一步确认筛查结果。

关键词： 四极杆飞行时间质谱 枸杞 氨基甲酸酯类农药筛查

枸杞为茄科类灌木，是一种药食同源的珍贵中药材，主要分布在我国宁夏、内蒙古、青海和新疆等地。枸杞果实中富含枸杞多糖、天然维生素 C、胡萝卜素、甜菜碱等多种营养成分，具有滋肾润肺、抗肿瘤、治虚安神等作用。由于枸杞的生长特点和生理特性，病虫害多发，农药使用较频繁且种类较多。氨基甲酸酯类农药是在有机磷酸酯之后发展起来的合成农药，因其高效、低毒、低残留的特点而被国内外广泛应用于蔬菜、水果和中药材等种植过程中病虫害的防治。近年来，随着农残检测

项目的增多及限量要求的日益严格，气相色谱 - 质谱法和高效液相色谱 - 串联质谱联用法已成为当前主要的检测技术。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和四极杆飞行时间质谱 LCMS-9030 联用系统建立了对枸杞果实中多种氨基甲酸酯类农药残留的筛查分析方法，该方法灵敏度高、且快速准确，可为相关生产企业和监管部门提供可靠的结果。

实验部分

1.1 仪器

岛津 LCMS-9030 超高效液相色谱四极杆飞行时间质谱联用仪，具体配置：LC-30AD \times 2 输液泵，DGU-20A_{5R} 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-9030 四极杆飞行时间质谱仪，LabSolutions V5.96 工作站软件。

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 GIST, 2.1 mm I.D. \times
100 mm L., 2.0 μm

流动相：A: 1mM 甲酸铵水溶液；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 30%，时间程序见表 1。

表1 时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
3.00	Pumps	Pump B Conc.	40
5.00	Pumps	Pump B Conc.	90
7.00	Pumps	Pump B Conc.	90
7.01	Pumps	Pump B Conc.	30
10.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：ESI，正离子模式扫描

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：500°C

接口温度：300°C

扫描模式：MS Scan (m/z 150 -300)
&DDA (m/z 50 - 300)

事件时间：0.3 s

1.3 样品前处理

称取 10 g 样品粉末（精确到 0.01 g），于 50 mL 离心管中，依次加入 15 mL 水和 10 mL 乙腈、QuEChERS 萃取盐包及陶瓷均质子 1 颗，盖上离心管盖，剧烈震荡 1 min。4200 r/min 下离心 5 min，取上清液 6 mL 置于净化管中，涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，取上清液 1 mL 于 10 mL 离心管中，35°C 氮吹至近干，用 60% 乙腈水溶液定容至 1 mL，过 0.22 μm 微孔滤膜后上机分析。

结果与讨论

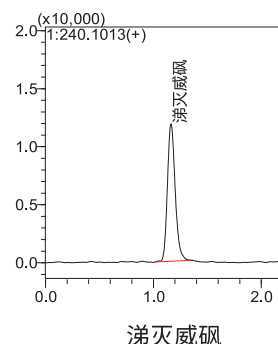
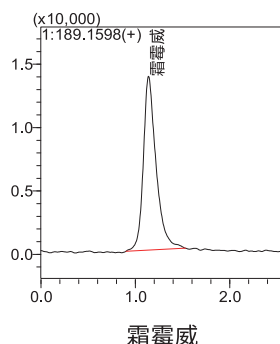
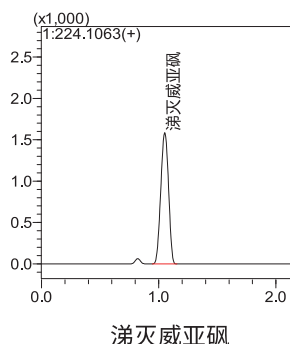
2.1 数据库信息采集与建立

将 12 种氨基甲酸酯类农药标准物质的单标溶液按照 1.2 分析条件进样并采集数据，获取各标准物质的精确质量数和二级碎片质谱图。使用 LabSolutions 软件进行质谱数据库的创建和编辑。通过将各标准物质的保留时间、精确质量数和二级碎片质谱图录入软件，构建氨基甲酸酯类农药筛查质谱数据库，农药化合物信息见表 2。

表2 氨基甲酸酯类农药化合物信息

No.	中文名	英文名	CAS#	分子离子	精确质量数
1	涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	1646-87-3	[M+NH ₄] ⁺	224.1063
2	霜霉威	Propamocarb	24579-73-5	[M+H] ⁺	189.1598
3	涕灭威砷	Aldicarb-sulfone	1646-88-4	[M+NH ₄] ⁺	240.1013
4	3-羟基-克百威	Carbofuran-3-hydroxy	16655-82-6	[M+H] ⁺	238.1074
5	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	[M+Na] ⁺	213.0668
6	克百威	Carbofuran	1563-66-2	[M+H] ⁺	222.1125
7	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	[M+H] ⁺	224.0917
8	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	[M+H] ⁺	202.0863
9	乙硫苯威	Ethiofencarb	29973-13-5	[M+H] ⁺	226.0896
10	异丙威	Isoprocarb	2631-40-5	[M+H] ⁺	194.1176
11	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	[M+H] ⁺	208.1331
12	灭虫威	Mercaptodimethur	2032-65-7	[M+H] ⁺	226.0896

2.2 氨基甲酸酯农药精确质量数提取结果



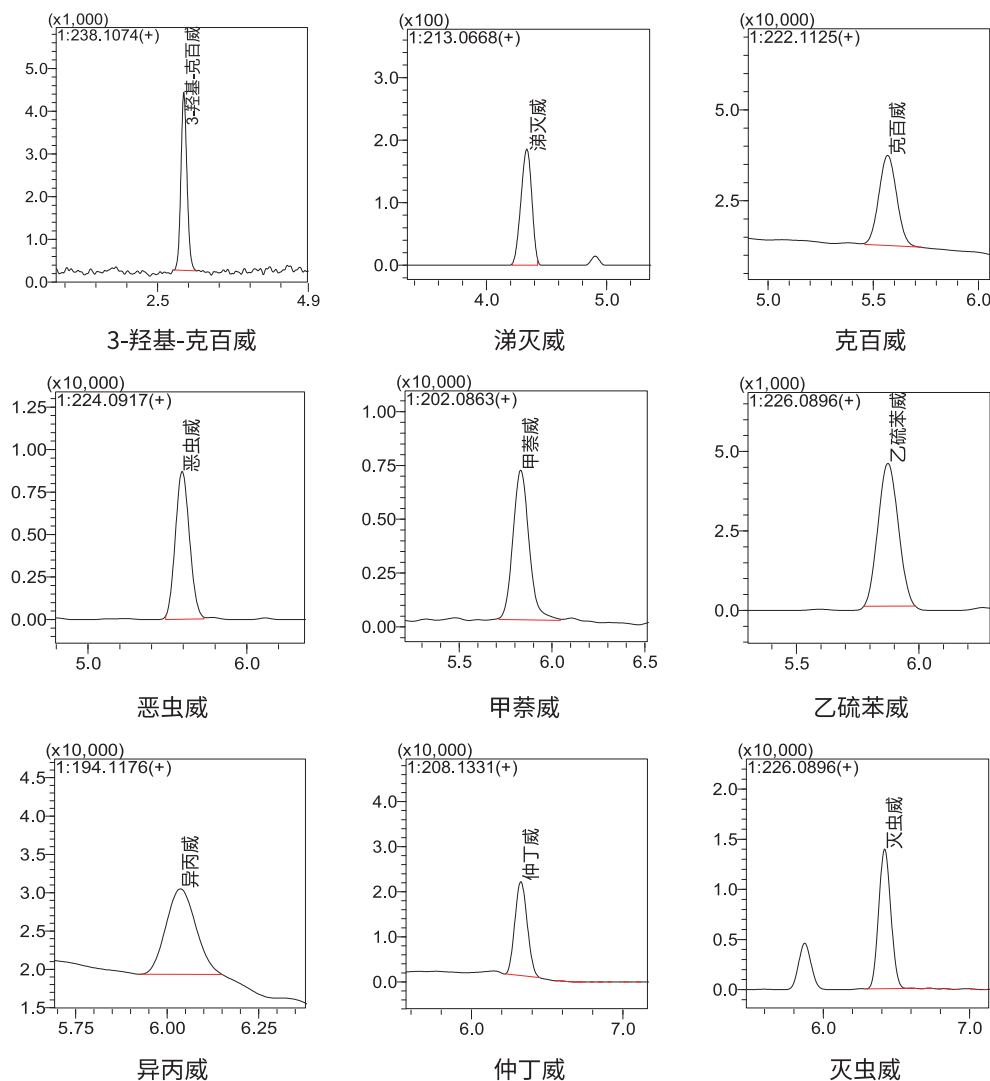


图1 12种氨基甲酸酯类农药提取离子流图谱(10 $\mu\text{g/L}$)

2.3 灵敏度实验

配制浓度 5 $\mu\text{g/L}$ 氨基甲酸酯类农药混合标准溶液,按照上述分析条件上机进行测定,以 ASTM 作为噪音计算方法,根据 $S/N=3$, 确定 12 种氨基甲酸酯类农药的检出限 (LOD) 为 0.10 $\mu\text{g/L}$ ~0.77 $\mu\text{g/L}$, 具体结果如表 3。

表3 12种氨基甲酸酯类农药检出限信息

No.	名称	检出限($\mu\text{g/L}$)	No.	名称	检出限($\mu\text{g/L}$)
1	涕灭威亚砷	0.50	7	恶虫威	0.20
2	霜霉威	0.20	8	甲萘威	0.34
3	涕灭威砷	0.12	9	乙硫苯威	0.77
4	3-羟基-克百威	0.48	10	异丙威	0.58
5	涕灭威	0.65	11	仲丁威	0.13
6	克百威	0.39	12	灭虫威	0.10

2.4 一级 MS 质量数准确度考察

一级 MS 质量测量准确度是高分辨质谱定性的重要依据。将 10 μg/L 氨基甲酸酯类农药混合标准溶液，按照上述分析条件上机扫描一级 MS 图谱，考察各化合物精确质量数信息，计算质量偏差如表 4 所示。由结果可知，各化合物实测值与理论值的质量偏差均小于 1.5 ppm，优于一般定性要求。

表4 12种氨基甲酸酯类农药一级MS精确质量数测定结果

No.	中文名	保留时间(min)	理论m/z	实测m/z	相对偏差 (ppm)
1	涕灭威亚砷	1.05	224.1063	224.1064	0.45
2	霜霉威	1.15	189.1598	189.1596	-1.06
3	涕灭威砷	1.16	240.1013	240.1014	0.42
4	3-羟基-克百威	2.93	238.1074	238.1076	0.84
5	涕灭威	4.33	213.0668	213.0669	0.47
6	克百威	5.58	222.1125	222.1126	0.45
7	恶虫威	5.59	224.0917	224.0916	-0.45
8	甲萘威	5.83	202.0863	202.0862	-0.49
9	乙硫苯威	5.87	226.0896	226.0898	0.88
10	异丙威	6.03	194.1176	194.1174	-1.03
11	仲丁威	6.32	208.1331	208.1330	-0.48
12	灭虫威	6.42	226.0896	226.0897	0.44

2.5 同位素分布评估

使用岛津 Formula Predictor 分子式预测软件可以实现基于一级 MS 精确质量数和同位素丰度比的匹配定性。匹配得分在 80 以上，初步判定为目标化合物。设置误差范围为 5 ppm，设定元素组成为 C、H、O、N 和 S，可对样品中氨基甲酸酯类农药进行同位素信息确认。以对异丙威定性为例，根据一级 MS 精确质量数信息和响应强度，使用 Formula Predictor 预测化合物分子式为 C₁₁H₁₅NO₂，且理论同位素分布和实测同位素分布一致，软件给出匹配得分为 97.62，可判定该化合物即为异丙威。

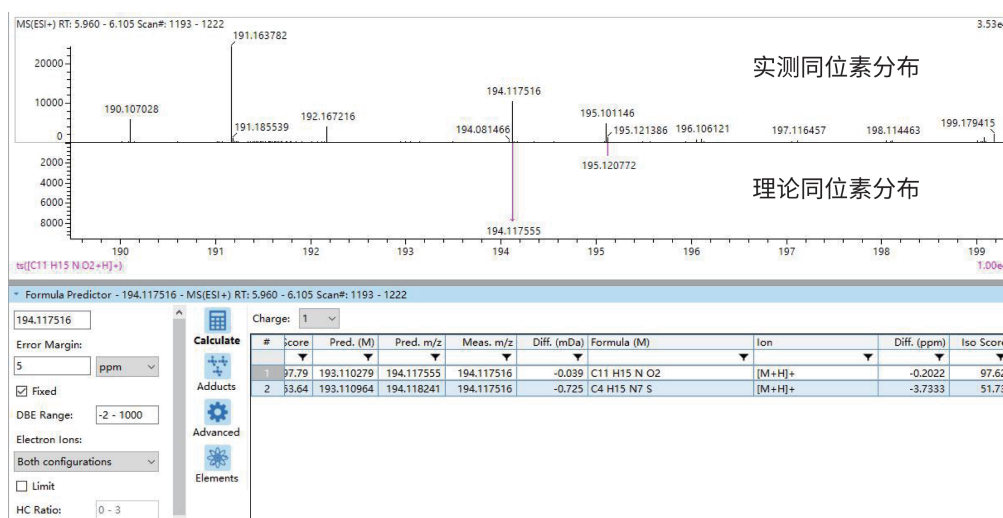


图2 异丙威的同位素分布评价结果

2.6 二级质谱库搜索结果

在 LabSolutions 软件中使用 MSn 谱库搜索功能，调用已构建的氨基甲酸酯类农药筛查质谱数据库，设置相应的搜索参数，可对枸杞样品中氨基甲酸酯类农药的筛查结果做进一步确认。图 3 为空白枸杞基质加标样品中仲丁威的二级质谱搜库结果。由搜库结果可知，仲丁威的实测二级质谱图与谱库中碰撞能量 (CE) 在 8 V 下采集到的二级质谱信息搜索匹配相似度可达 90% 以上。

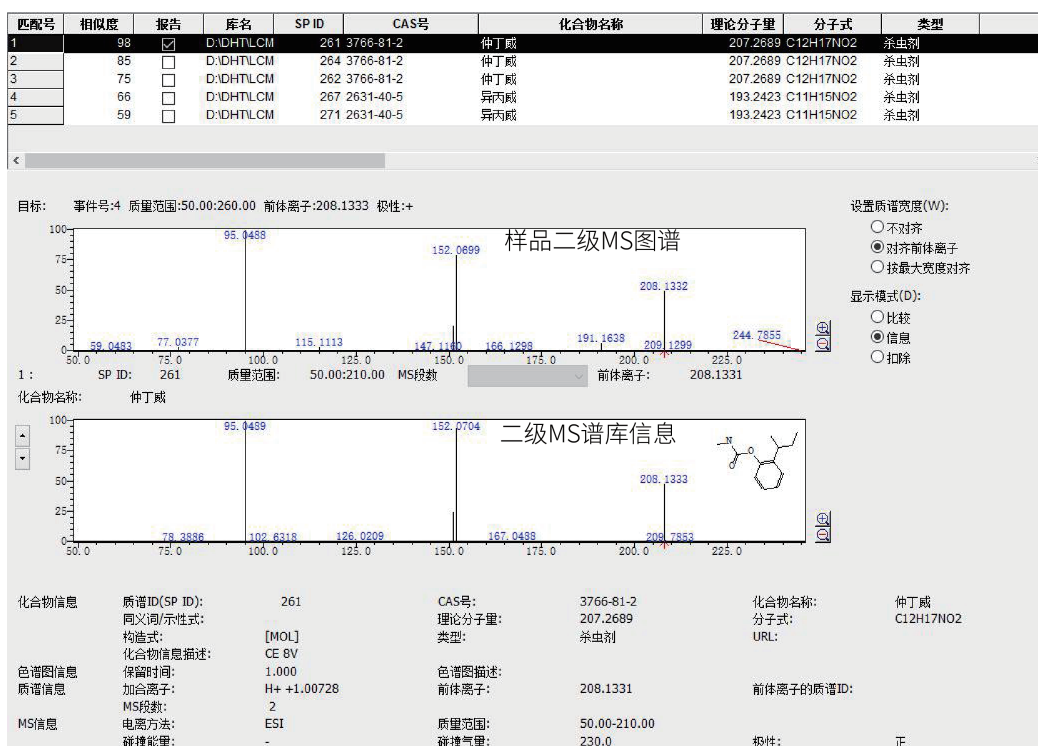


图3 枸杞加标样品中仲丁威的二级质谱图搜库结果

结论

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和四极杆飞行时间质谱 LCMS-9030 联用系统建立了对枸杞果实中 12 种氨基甲酸酯类农药残留的快速筛查分析方法, 并构建化合物信息质谱数据库。枸杞果实样品前处理简单快捷, 在 10 分钟内完成对枸杞样品中氨基甲酸酯类农药残留的上机分析, 且各农药化合物检出限在 0.10 μg/L~0.77 μg/L。该方法简便快速、灵敏度高、定性筛查准确性好, 可适用于快速定性筛查枸杞果实中的氨基甲酸酯类农药残留。