

# 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定花生中 30 种氨基甲酸酯类农药残留

## LCMSMS-362

**摘要：** 本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用测定花生中 30 种氨基甲酸酯类农药的方法。该方法在 18 min 内完成 30 种氨基甲酸酯的分析。在 1 ~50  $\mu\text{g/L}$  范围内建立校准曲线，校准曲线的相关系数均在 0.998 以上。0.01、0.1 和 0.5 mg/kg 三水平加标实验考察前处理的回收率及重复性，各浓度平行测试 6 次，30 种目标化合物的回收率和相对标准偏差分别在 71.5 ~ 118.5% 和 2.36 ~ 11.95% 之间。该方法可应用于花生中 30 种氨基甲酸酯类农药残留的同时检测。

**关键词：** 三重四极杆质谱 氨基甲酸酯 农药残留 花生

氨基甲酸酯是一类以甲酸酯为前体化合物发展而来的农药，具有残留期短、高效、低毒、广谱的特点。广泛施用于花生、大豆、苹果、玉米等作物。大部分氨基甲酸酯农药具有热不稳定性，气相无法检测。通常采用液相色谱 - 柱后衍生荧光法，该法操作繁琐，且样品基质会干扰定性。

发展的分析技术，具有很高的选择性和灵敏度，对复杂基质中的氨基甲酸酯类农药残留具有很强的定性和定量能力，准确度高，是目前痕量残留分析的首选方法。本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用测定花生中 30 种氨基甲酸酯残留的方法。供相关人员参考。

高效液相色谱 - 串联质谱联用技术是近些年来快速

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8060 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.93 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：C18 色谱柱 2.1 mm I.D.  $\times$  100 mm L，  
1.7  $\mu\text{m}$

流动相：A 相 -0.1%FA 水溶液；B 相 - 甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：5  $\mu\text{L}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，

洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

Time(min)	Module	Command	Value
8.0	Pumps	Pump B Conc.	60
10.0	Pumps	Pump B Conc.	95
13.0	Pumps	Pump B Conc.	95
13.1	Pumps	Pump B Conc.	20
18	Controller	Stop	

## 质谱条件

分析仪器：LCMS-8060

离子化模式：ESI(+)

加热气：空气 10.0 L/min

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 10.0 L/min

碰撞气：氩气

接口温度：300°C

DL 温度：250°C

加热模块温度：400°C

扫描模式：多反应监测 (MRM)

延迟时间：12 ms

MRM 参数：见表 2

表2 MRM优化参数

No.	化合物	英文名	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
1	灭害威	Aminocarb	2032-59-9	209.1	137.1*	-10.0	-23.0	-14.0
					153.2	-10.0	-14.0	-16.0
2	霜霉威	Propamocarb	24579-73-5	189.3	102.1*	-10.0	-18.0	-11.0
					144.1	-10.0	-15.0	-15.0
3	涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	1646-87-3	207.1	89.1*	-10.0	-14.0	-10.0
					132.1	-10.0	-9.0	-14.0
4	涕灭威砷	Aldicarb sulfone	1646-88-4	240.2	86.10*	-14.0	-22.0	-16.0
					148.0	-12.0	-14.0	-15.0
5	杀线威	Oxamyl	23135-22-0	242.0	72.1*	-11.0	-23.0	-14.0
					121.1	-12.0	-13.0	-13.0
6	灭多威	Methomyl	16752-77-5	162.9	88.1*	-14.0	-9.0	-18.0
					106.1	-14.0	-11.0	-21.0
7	久效磷亚砷	Thiofanox-sulfoxide	39184-27-5	257.0	200.1*	-12.0	-11.0	-14.0
					137.1	-12.0	-17.0	-15.0
8	甲硫威亚砷	Methiocarb sulfoxide	2635-10-1	242.1	185.0*	-11.0	-13.0	-19.0
					122.1	-11.0	-28.0	-23.0
9	久效威砷	Thiofanox sulfone	39184-59-3	273.1	216.1*	-13.0	-13.0	-24.0
					137.1	-13.0	-23.0	-28.0
10	二氧威	Dioxacarb	6988-21-2	224.0	123.1*	-10.0	-16.0	-13.0
					167.1	-10.0	-9.0	-18.0
11	3-羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	220.1	163.0*	-11.0	-11.0	-17.0
					107.1	-11.0	-28.0	-24.0
12	抗蚜威	Pirimicarb	23103-98-2	239.1	72.0*	-11.0	-24.0	-14.0
					182.2	-12.0	-15.0	-20.0

13	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	213.2	89.1*	-10.0	-16.0	-19.0
					116.1	-12.0	-17.0	-14.0
14	速灭威	Metolcarb	1129-41-5	165.8	109.2*	-14.0	-15.0	-12.0
					94.0	-14.0	-30.0	-18.0
15	残杀威	Propoxur	114-26-1	210.1	111.1*	-10.0	-15.0	-12.0
					168.1	-10.0	-10.0	-18.0
16	恶虫威	Bendiocarb	22781-23-3	224.0	109.0*	-20.0	-18.0	-21.0
					167.2	-10.0	-9.0	-18.0
17	克百威	Carbofuran	1563-66-2	222.2	165.1*	-12.0	-13.0	-18.0
					123.1	-10.0	-21.0	-23.0
18	甲萘威	Carbaryl	63-25-2	202.2	145.1*	-10.0	-12.0	-29.0
					127.1	-10.0	-27.0	-28.0
19	乙硫苯威	Ethiofencarb	29973-13-5	225.8	107.1*	-10.0	-19.0	-11.0
					77.1	-19.0	-45.0	-14.0
20	久效威	Thiofanox	39196-18-4	241.1	184.1*	-11.0	-11.0	-13.0
					57.2	-12.0	-23.0	-24.0
21	异丙威	Isoprocab	2631-40-5	194.2	95.0*	-21.0	-14.0	-19.0
					137.1	-11.0	-12.0	-27.0
22	混杀威	2,3,5-trimethacarb	2655-15-4	194.2	137.2*	-10.0	-14.0	-27.0
					122.2	-17.0	-26.0	-13.0
23	乙霉威	Diethofencarb	87130-20-9	268.1	226.1*	-12.0	-10.0	-16.0
					180.1	-13.0	-17.0	-20.0
24	仲丁威	Fenobucarb	3766-81-2	208.0	95.1*	-18.0	-17.0	-21.0
					152.1	-10.0	-11.0	-27.0
25	甲硫威	Methiocarb	2032-65-7	225.8	169.1*	-18.0	-10.0	-18.0
					121.1	-10.0	-19.0	-24.0
26	甲硫威砒	Methiocarb sulfone	2179-25-1	258.1	122.2*	-24.0	-21.0	-25.0
					107.2	-29.0	-36.0	-20.0
27	猛杀威	Promecarb	2631-37-0	207.9	109.1*	-18.0	-17.0	-12.0
					151.0	-17.0	-10.0	-16.0
28	苯氧威	Fenoxycarb	72490-01-8	302.1	88.1*	-14.0	-23.0	-19.0
					116.2	-14.0	-12.0	-12.0
29	茚虫威	Indoxacarb	144171-61-9	528.0	248.9*	-24.0	-19.0	-12.0
					293.0	-24.0	-16.0	-20.0
30	呋线威	Furathiocarb	65907-30-4	383.1	195.0*	-11.0	-21.0	-21.0
					252.1	-17.0	-13.0	-29.0

注：\*表示定量离子

### 1.3 标准溶液的配制

分别称取氨基甲酸酯类标准品适量，用甲醇溶解，配制成 1.0 mg/mL 的混合标准储备液，置于 -18℃ 冰箱中保存。混合对照品浓储备溶液以 20% 甲醇溶液按一定比例稀释，得系列浓度的对照品工作溶液。最终配成：1、2、5、10、20、50 μg/L 的系列标准溶液。

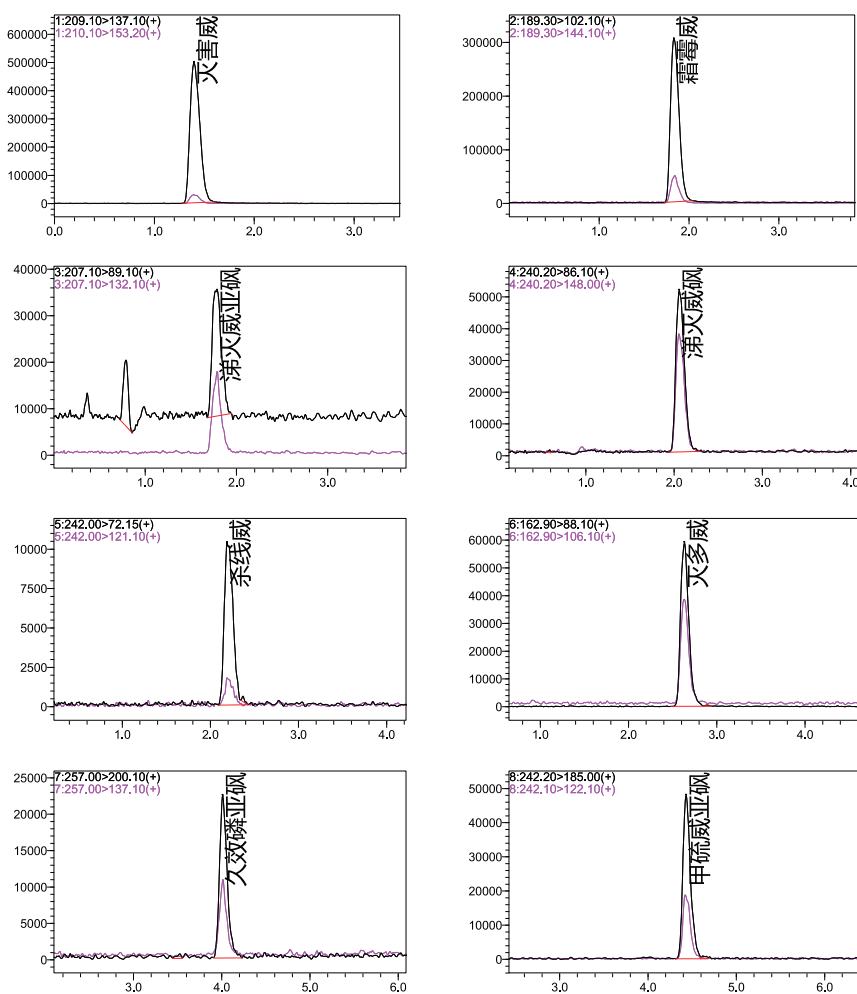
### 1.4 样品前处理方法

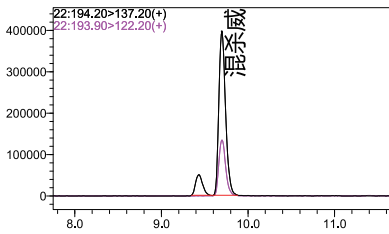
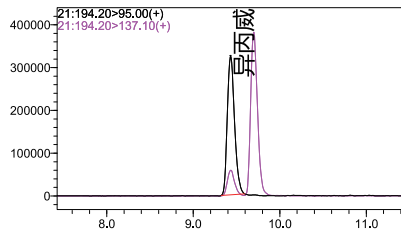
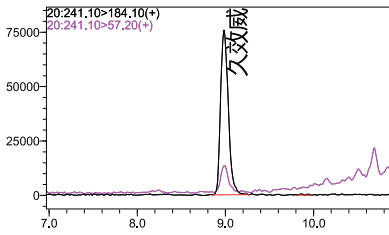
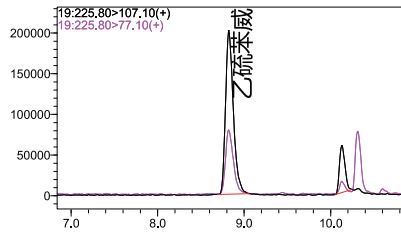
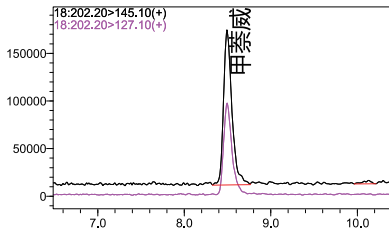
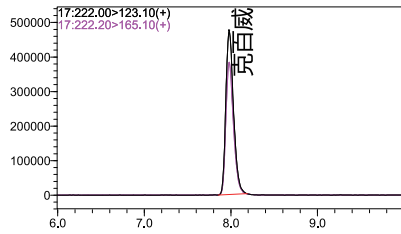
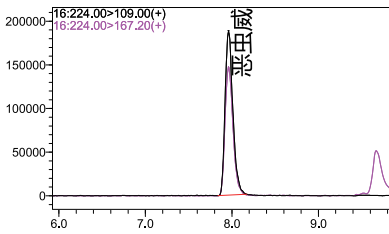
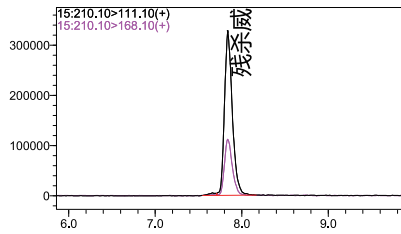
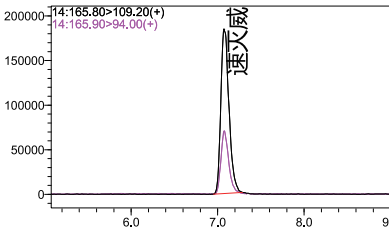
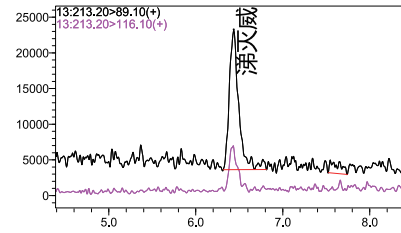
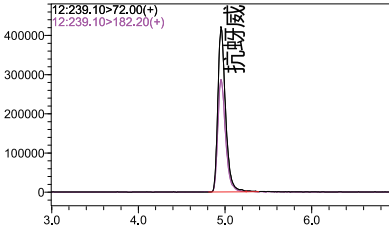
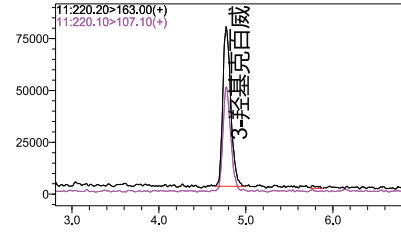
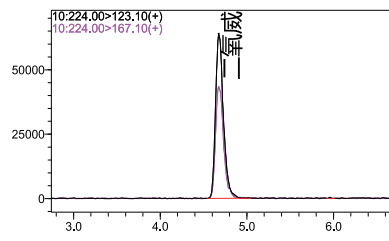
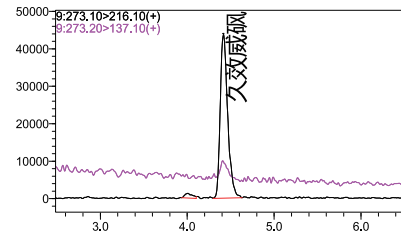
花生中氨基甲酸酯类物质提取方法参照标准《植物源食品中氨基甲酸酯类农药残留量的测定液相色谱 - 质谱质谱法》。称取 5 g 试样 (精确到 0.01 g) 于 50 mL 具塞离心管中，加入 5 mL 水，旋涡混合器上涡旋 1 min，水和样品混合均匀后，加入 20 mL 乙腈，振荡提取 30 min，加入 1 克氯化钠，4 克无水硫酸镁，剧烈震荡 1 min，以 5000 r/min 离心 3 min。吸取上层乙腈溶液 1.00 mL 于装有 50 mg PSA 的 2 毫升离心管中，振摇 30 s，以 5000 r/min 离心 1 min，吸取上清液 0.2 mL 于离心管中，加入 0.8 mL 甲醇 - 水混合溶液 ( $\psi$  (CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O) =1+1)，混合均匀后，过 0.22 μm 滤膜，待测定。

## 结果与讨论

### 2.1 30 种氨基甲酸酯标准溶液的 MRM 色谱图

30 种氨基甲酸酯的 1 μg/L 混合标准溶液的 MRM 色谱图如下图 1 所示。





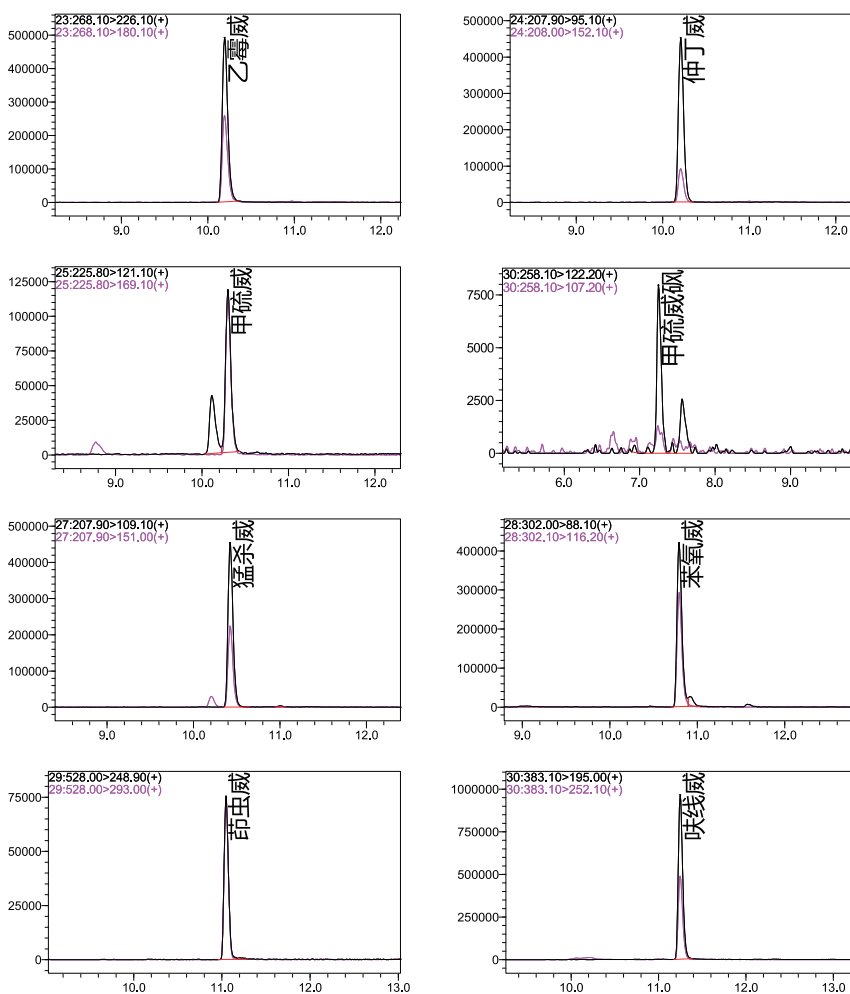


图1 30种氨基甲酸酯农残的MRM色谱图(浓度均为1  $\mu\text{g/L}$ )

## 2.2 线性范围

按照 1.3 配制成各浓度混合标准工作液。以标准工作溶液浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，1~50  $\mu\text{g/L}$  范围内外标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，均大于 0.998。线性方程及相关系数见表 3。

表3 校准曲线参数

序号	名称	校准曲线	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 r	准确度%
1	灭害威	$Y = (3480540)X + (-937179)$	1~50	0.9996	96.8~117.3
2	霜霉威	$Y = (2741420)X + (-995066)$	1~50	0.9988	93.9~124.2
3	涕灭威亚砷	$Y = (208155)X + (7946.82)$	1~50	0.9998	97.4~109.0
4	涕灭威砷	$Y = (366087)X + (60652.4)$	1~50	0.9997	87.1~102.8
5	杀线威	$Y = (84157.9)X + (-8429.69)$	1~50	0.9998	95.5~105.4
6	灭多威	$Y = (379983)X + (-52993.0)$	1~50	0.9996	97.2~110.0
7	久效磷亚砷	$Y = (147137)X + (-24430.4)$	1~50	0.9991	91.8~114.4
8	甲硫威亚砷	$Y = (221977)X + (139760)$	1~50	0.9982	84.5~107.7
9	久效威砷	$Y = (351646)X + (-89881.3)$	1~50	0.9994	95.4~116.7
10	二氧威	$Y = (278728)X + (30958.8)$	1~50	0.9999	92.9~104.4
11	3-羟基克百威	$Y = (312456)X + (10353.7)$	1~50	0.9999	98.8~104.7
12	抗蚜威	$Y = (2627180)X + 1029660$	1~50	0.9991	95.5~126.1
13	涕灭威	$Y = (81845.4)X + (-3372.84)$	1~50	0.9993	91.6~116.9
14	速灭威	$Y = (643819)X + (-130454)$	1~50	0.9995	95.4~115.9
15	残杀威	$Y = (1017270)X + (-54613.2)$	1~50	0.9996	95.8~115.9
16	恶虫威	$Y = (544427)X + (46705.1)$	1~50	0.9988	93.9~106.4
17	克百威	$Y = (1192210)X + (-185801)$	1~50	0.9997	97.0~109.7
18	甲萘威	$Y = (515592)X + (2652.77)$	1~50	0.9997	94.8~108.7
19	乙硫苯威	$Y = (639479)X + (-119323)$	1~50	0.9996	97.0~110.6
20	久效威	$Y = (245450)X + (-37819.1)$	1~50	0.9996	96.8~115.1
21	异丙威	$Y = (996828)X + (-214599)$	1~50	0.9995	96.4~114.2
22	混杀威	$Y = (1034060)X + (-221887)$	1~50	0.9997	96.6~112.3
23	乙霉威	$Y = (958976)X + (-314160)$	1~50	0.9992	95.5~113.1
24	仲丁威	$Y = (937825)X + (-321079)$	1~50	0.9990	94.8~114.1
25	甲硫威	$Y = (413953)X + (-124758)$	1~50	0.9994	96.2~118.8
26	甲硫威砷	$Y = (2595.90)X + (20168.2)$	1~50	0.9981	80.3~124.9
27	猛杀威	$Y = (859321)X + (-237111)$	1~50	0.9996	96.8~116.2
28	苯氧威	$Y = (772772)X + (-117589)$	1~50	0.9999	97.5~104.0
29	茚虫威	$Y = (122085)X + (-16479.1)$	1~50	0.9998	96.1~112.0
30	呋线威	$Y = (1545120)X + (-462006)$	1~50	0.9992	94.9~116.5

### 2.3 灵敏度实验

为考察仪器的灵敏度，将  $2 \mu\text{g/L}$  混合标准工作液按 1.2 中的分析条件下进行测定。以 3 倍信噪比作为测定下限，10 倍信噪比定义为定量下限。30 种化合物的信噪比和仪器检出限如下表 4 所示。

表4 信噪比(S/N)和仪器检出限以及定量限

序号	名称	浓度水平( $\mu\text{g/L}$ )	S/N	定量限( $\mu\text{g/L}$ )	检出限( $\mu\text{g/L}$ )
1	灭害威	2	650.38	0.03	0.01
2	霜霉威	2	405.66	0.05	0.02
3	涕灭威亚砷	2	13.20	1.43	0.47
4	涕灭威砷	2	108.00	0.18	0.06
5	杀线威	2	72.43	0.27	0.09
6	灭多威	2	386.37	0.05	0.02
7	久效磷亚砷	2	60.82	0.31	0.10
8	甲硫威亚砷	2	175.53	0.11	0.04
9	久效威砷	2	113.57	0.17	0.06
10	二氧威	2	255.81	0.07	0.02
11	3-羟基克百威	2	89.37	0.22	0.07
12	抗蚜威	2	619.56	0.03	0.01
13	涕灭威	2	16.15	1.10	0.49
14	速灭威	2	315.03	0.06	0.02
15	残杀威	2	252.86	0.08	0.03
16	恶虫威	2	299.71	0.06	0.02
17	克百威	2	447.40	0.04	0.01
18	甲萘威	2	50.74	0.38	0.13
19	乙硫苯威	2	17.53	1.12	0.37
20	久效威	2	128.81	0.15	0.05
21	异丙威	2	279.14	0.07	0.02
22	混杀威	2	38.84	0.51	0.17
23	乙霉威	2	606.29	0.03	0.01
24	仲丁威	2	556.58	0.04	0.01
25	甲硫威	2	28.89	0.69	0.23
26	甲硫威砷	2	16.52	1.21	0.31
27	猛杀威	2	361.13	0.05	0.02
28	苯氧威	2	150.99	0.13	0.04
29	茚虫威	2	262.51	0.07	0.02
30	呋线威	2	543.98	0.04	0.01

## 2.4 基质加标实验

花生样品按照 1.4 中样品制备方法，加标浓度如下表 5 所示，各平行测定 3 次。测试结果显示：30 种氨基甲酸酯样品的加标回收率在 71.5 ~ 118.5% 之间，相对标准偏差在 2.36 ~ 11.95% 之间，结果见表 5。

表5 基质加标实验结果

序号	名称	加标浓度 (0.01 mg/kg)		加标浓度 (0.1 mg/kg)		加标浓度 (0.5 mg/kg)	
		回收率	RSD%	回收率	RSD%	回收率	RSD%
1	灭害威	84.6	3.80	103.7	3.53	94.5	4.92
2	霜霉威	71.5	3.83	85.8	3.30	74.6	5.37
3	涕灭威亚砷	79.6	6.32	102.3	4.07	90.1	5.07
4	涕灭威砷	106.0	3.69	118.5	3.11	107.8	4.47
5	杀线威	96.9	4.23	112.9	4.15	100.8	5.83
6	灭多威	87.8	4.23	115.0	3.26	99.2	5.36
7	久效磷亚砷	93.6	4.41	114.3	4.53	96.5	5.84
8	甲硫威亚砷	118.4	9.93	115.0	9.78	110.9	8.86
9	久效威砷	95.7	5.05	118.1	2.63	101.1	6.65
10	二氧威	78.4	11.26	101.2	5.39	89.3	11.95
11	3-羟基克百威	85.9	8.88	107.3	6.88	96.9	5.43
12	抗蚜威	89.4	4.63	111.9	2.70	97.2	5.42
13	涕灭威	85.1	4.77	113.6	2.36	98.5	6.57
14	速灭威	90.7	4.22	114.1	3.34	98.7	5.54
15	残杀威	88.8	5.52	115.4	3.63	100.8	5.49
16	恶虫威	94.0	10.81	105.8	10.58	103.9	4.55
17	克百威	92.2	4.05	117.2	4.15	102.9	5.11
18	甲萘威	90.0	7.33	111.9	10.50	99.2	4.98
19	乙硫苯威	90.7	3.55	110.0	7.94	96.7	5.14
20	久效威	94.1	4.00	114.3	3.05	101.7	5.59
21	异丙威	87.9	4.63	114.6	2.97	100.0	6.13
22	混杀威	88.4	4.11	115.3	3.05	97.6	5.74
23	乙霉威	87.5	4.14	115.1	3.87	99.8	6.12
24	仲丁威	87.1	3.81	115.0	3.23	99.2	5.97
25	甲硫威	89.6	4.44	107.9	9.30	95.3	5.30
26	甲硫威砷	118.2	7.09	97.8	9.39	101.1	4.83
27	猛杀威	90.4	3.52	113.4	3.35	98.1	6.01
28	苯氧威	86.4	2.97	112.5	3.83	97.8	5.73
29	茚虫威	90.0	6.07	116.1	3.91	101.6	5.21
30	呋线威	81.2	4.32	108.7	2.95	94.4	5.80



## ■ 结论

本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8060 联用测定花生中 30 种氨基甲酸酯残留的方法。该方法在 18 min 内完成 30 种氨基甲酸酯的分析, 30 种氨基甲酸酯类农残的定量检出限均低于 1  $\mu\text{g/L}$ , 在 1 ~50  $\mu\text{g/L}$  范围内建立校准曲线, 校准曲线的相关系数均在 0.998 以上。使用 QuEChERS 前处理方法对空白花生基质三水平加标实验考察前处理的回收率及重复性, 各浓度平行测试 6 次, 30 种目标化合物的回收率和相对标准偏差分别在 71.5 ~ 118.5% 和 2.36 ~ 11.95% 之间。该方法具有分析速度快、灵敏度高、重复性好的优势, 可用于花生中多种氨基甲酸酯残留检测。