

离子阱飞行时间质谱在农药残留分析中的应用

LCMS-IT-TOF-035

摘要：建立 51 种农药的分离方法及质谱检测方法。使用离子阱飞行时间质谱对葱中 51 种农药进行定量分析，考察其线性范围、灵敏度和质量测量准确度。检测实际样品，对其中阳性成分进行多级质谱分析，与标准品多级质谱图比较，进行最终确认。

关键词：农药 离子阱飞行时间质谱 定量分析 多级质谱定性分析

目前，水果、蔬菜食品等农药滥用问题十分严重，而残留农药的检测却面临种类多、含量低、检测周期长等问题，亟需能够实现实际样品中可疑农药的快速筛查确认的手段。本实验使用离子阱飞行时间质谱对 51 种农药进行分析，利用飞行时间质谱高灵敏度、高分辨率等特点，满足残留农药的筛查要求，同时结合离子阱的多级质谱数据对实际样品中可疑农残进行进一步的确认。

色谱柱：Shim-pack ODS XRII 75 × 2.0 i.d mm, 2.2μm
柱温：40℃
进样量：3μL
洗脱方式：梯度洗脱
洗脱程序：15-40%B(0~0.5 min), 40%B(0.5~1.7 min), 40-50%B(1.7~3 min), 50-55%B(3~4min), 55-95%B(4~10 min), 95-100%B(10~15), 100%B(15~16)。

■ 仪器及分析条件

1.1 液相色谱条件

分析仪器：Prominence UFLC_{XR} 系统，包括 LC-20AD_{XR} × 2(输液泵)，SIL-20AC_{XR} (自动进样器)，CTO-20AC (柱温箱)，CBM-20A(系统控制器)，DGU-20A₃(在线脱气机)，SPD-M20A(二极管阵列检测器)，LCMS-IT-TOF (离子阱 - 飞行时间质谱) 和 LCMSsolution Ver.3.60(工作站)。

流速：0.4mL/min

1.2 质谱条件

分析仪器：LCMS-IT-TOF

离子源：ESI(+), ESI(-)

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 1.5 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：200℃

加热模块温度：200℃

■ 结果与讨论

2.1 51 种农药检测结果

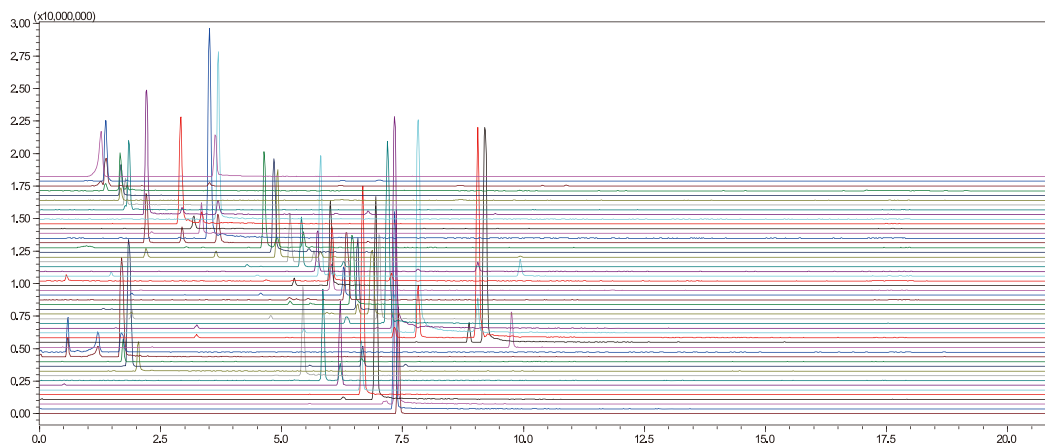


图 1 51 种农药的提取离子流图 (1mg/L)

表 1 葱中 51 种农药的检测结果 (50 μ g/L)

No.	化合物	保留时间(min)	准分子离子	准确质量数 (理论值)	准确质量数 (实测值)	误差 (ppm)
1	灭草松	0.58	[M-H] ⁻	239.0491	239.0490	-0.42
2	吡蚜酮	1.25	[M+H] ⁺	218.1037	218.1034	-1.38
3	久效磷	1.35	[M+H] ⁺	224.0683	224.0701	8.03
4	涕灭威砒	1.37	[M+NH ₄] ⁺	240.1013	240.1016	1.25
5	速灭磷	1.67	[M+H] ⁺	225.0523	225.0533	4.44
6	多菌灵	1.69	[M+H] ⁺	192.0768	192.0787	9.89
7	地乐酚	1.99	[M-H] ⁻	239.0668	239.0682	5.86
8	3-OH- 克百威	1.71	[M+H] ⁺	238.1074	238.1086	5.04
9	吡虫啉	1.73	[M-H] ⁻	254.0445	254.0453	3.15
10	去乙基 -AT	1.75	[M+H] ⁺	188.0698	188.0682	-8.51
11	三环唑	1.82	[M+H] ⁺	190.0434	190.0430	-2.10
12	氟磺胺草醚	1.90	[M-H] ⁻	436.9822	436.9831	2.06
13	霜脍脲	2.01	[M-H] ⁻	197.0675	197.0667	-4.06
14	磷胺	2.22	[M+H] ⁺	300.0762	300.0750	-4.00
15	异丙隆	2.74	[M+H] ⁺	207.1492	207.1483	-4.34
16	噻草酮	2.92	[M+H] ⁺	215.0961	215.0970	4.18
17	克百威	3.19	[M+H] ⁺	222.1125	222.1107	-8.10
18	绿麦隆	3.32	[M+H] ⁺	213.0789	213.0768	-9.86
19	抗蚜威	3.57	[M+H] ⁺	239.1503	239.1500	-1.25
20	氧环唑	3.72	[M+H] ⁺	300.0301	300.0305	1.33
21	多效唑	4.65	[M+H] ⁺	294.1368	294.1365	-1.02
22	啉霉胺	4.92	[M+H] ⁺	200.1182	200.1181	-0.50
23	灭菌唑	4.97	[M+H] ⁺	318.1368	318.1364	-1.26
24	康菌唑	5.12	[M+H] ⁺	377.9609	377.9613	1.06
25	氟环唑	5.41	[M+H] ⁺	330.0804	330.0807	0.91
26	三唑酮	5.49	[M-H] ⁻	292.0853	292.0874	7.19
27	戊唑醇	5.75	[M+H] ⁺	308.1524	308.1534	3.25
28	氟硅唑	5.83	[M+H] ⁺	316.1076	316.1085	2.85
29	除虫脲	5.86	[M-H] ⁻	309.0243	309.0258	4.85
30	稻瘟灵	6.04	[M+H] ⁺	291.0720	291.0729	3.09
31	异稻瘟净	6.04	[M+H] ⁺	289.1022	289.1029	2.42
32	戊菌唑	6.04	[M+H] ⁺	284.0716	284.0711	-1.76
33	灭幼脲	6.21	[M-H] ⁻	307.0041	307.0035	-1.95
34	烯唑醇	6.29	[M+H] ⁺	326.0827	326.0818	-2.76
35	丙环唑	6.34	[M+H] ⁺	342.0771	342.0770	-0.29
36	咪鲜胺	6.49	[M+H] ⁺	376.0381	376.0418	9.84
37	噻草酸甲酯	6.61	[M+H] ⁺	404.0300	404.0306	1.49
38	氟虫双酰胺	6.65	[M-H] ⁻	681.0155	681.0147	-1.17
39	氟虫脲	6.68	[M-H] ⁻	434.9309	434.9315	1.38
40	苯醚甲环唑	6.85	[M+H] ⁺	406.0720	406.0737	4.19
41	MB46513	6.95	[M-H] ⁻	386.9639	386.9647	2.07

42	莎稗磷	7.04	[M+H] ⁺	368.0305	368.0317	3.26
43	氟菌唑	7.20	[M+H] ⁺	346.0934	346.0939	1.44
44	MB045950	7.36	[M-H] ⁻	418.9360	418.9369	2.15
45	MB046136	7.37	[M-H] ⁻	450.9258	450.9256	-0.44
46	二嗪磷	7.37	[M+H] ⁺	305.1083	305.1090	2.29
47	氟铃脲	7.42	[M-H] ⁻	458.9738	458.9754	3.49
48	甲基嘧啶磷	7.84	[M+H] ⁺	306.1036	306.1044	2.61
49	噻嗪酮	9.11	[M+H] ⁺	306.1635	306.1637	0.65
50	乙螨唑	9.23	[M+H] ⁺	360.1770	360.1778	2.22
51	哒螨灵	9.75	[M+H] ⁺	365.1449	365.1447	-0.55

LCMS-IT-TOF 正、负离子模式同时分析 51 种农药，51 种农药均获得准确的可靠的检测结果，图 1 为 51 种农药的提取离子流图，表 1 总结了 51 种农药的名称、保留时间、检测离子、实测值及相对误差。

2.2 定量结果

使用葱基质配制浓度分别为 10、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的混合农药标准品，分别进行检测，所得校准曲线线性关系良好，线性方程、相关系数及线性范围如表 2 所示。

表 2 51 种农药的线性结果

No.	化合物	保留时间(min)	线性范围及相关系数		
			线性方程	相关系数	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)
1	灭草松	0.58	$Y = 8,941.316X - 14,749.97$	0.992	10-200
2	吡蚜酮	1.25	$Y = 4,456.579X + 52,867.47$	0.999	10-200
3	久效磷	1.35	$Y = 23,262.19X - 198,549.5$	0.999	10-500
4	涕灭威砒	1.37	$Y = 14,831.64X + 120,106.6$	0.997	10-500
5	速灭磷	1.67	$Y = 8,657.402X - 9,719.568$	0.999	10-500
6	多菌灵	1.69	$Y = 12,887.40X + 27,478.60$	0.999	10-200
7	地乐酚	1.99	$Y = 21,088.76X - 294,263.7$	0.998	10-500
8	3-OH- 克百威	1.71	$Y = 2,997.173X + 28,156.94$	0.999	10-500
9	吡虫啉	1.73	$Y = 4,109.849X - 31,323.28$	0.999	10-500
10	去乙基 -AT	1.75	$Y = 3,304.018X - 24,621.48$	0.999	10-500
11	三环唑	1.82	$Y = 13,966.83X - 82,037.71$	0.999	10-500
12	氟磺胺草醚	1.90	$Y = 59,872.37X - 504,552.2$	0.997	10-200
13	霜脲脲	2.01	$Y = 2,830.764X - 13,621.61$	0.996	10-200
14	磷胺	2.22	$Y = 19,365.23X + 230,752.10$	0.999	10-500
15	异丙隆	2.74	$Y = 36,623.28X - 58,841.98$	0.999	10-500
16	噻草酮	2.92	$Y = 15,621.69X - 49,687.49$	0.999	10-500
17	克百威	3.19	$Y = 1,559.659X - 19,689.73$	0.999	10-500
18	绿麦隆	3.32	$Y = 3,312.433X - 39,605.31$	0.999	10-500
19	抗蚜威	3.57	$Y = 70,097.04X - 273,789.4$	0.999	10-500
20	氧环唑	3.72	$Y = 3,403.936X - 19,056.66$	0.997	10-500
21	多效唑	4.65	$Y = 14,715.85X - 110,295.7$	0.997	10-500
22	嘧霉胺	4.92	$Y = 30,744.45X - 44,785.24$	0.999	10-500
23	灭菌唑	4.97	$Y = 10,894.42X - 54,803.81$	0.999	10-500
24	康菌唑	5.12	$Y = 4,143.004X - 69,007.02$	0.998	10-500

25	氟环唑	5.41	$Y = 5,574.327X - 23,650.55$	0.999	10-500
26	三唑酮	5.49	$Y = 17,683.82X - 213,844.4$	0.999	10-500
27	戊唑醇	5.75	$Y = 10,871.74X - 115,923.4$	0.998	10-500
28	氟硅唑	5.83	$Y = 24,303.30X - 182,845.7$	0.999	10-500
29	除虫脲	5.86	$Y = 25,353.21X - 121,087.2$	0.999	10-500
30	稻瘟灵	6.04	$Y = 14,305.58X + 100,701.7$	0.998	10-500
31	异稻瘟净	6.04	$Y = 24,214.83X - 57,605.78$	0.998	10-500
32	戊菌唑	6.04	$Y = 7,552.228X - 28,338.23$	0.999	10-500
33	灭幼脲	6.21	$Y = 21,649.30X - 243,886.6$	0.999	10-500
34	烯唑醇	6.29	$Y = 9,656.139X - 77,127.60$	0.998	10-500
35	丙环唑	6.34	$Y = 17,977.44X - 167,608.1$	0.999	10-500
36	咪鲜胺	6.49	$Y = 27,212.03X + 181,291.6$	0.992	10-200
37	噻草酸甲酯	6.61	$Y = 18,780.59X - 195,234.4$	0.998	10-500
38	氟虫双酰胺	6.65	$Y = 16,955.19X + 15,949.28$	0.999	10-500
39	氟虫脲	6.68	$Y = 144,020.10X - 235,662.3$	0.998	10-200
40	苯醚甲环唑	6.85	$Y = 16,983.67X - 161,638.8$	0.997	10-500
41	MB46513	6.95	$Y = 165,078.5X + 412,971.3$	0.997	10-200
42	莎稗磷	7.04	$Y = 15,721.97X - 155,834.6$	0.998	10-500
43	氟菌唑	7.20	$Y = 72,552.08X + 1,208,870$	0.996	10-500
44	MB045950	7.36	$Y = 140,156.3X + 942,400.5$	0.996	10-200
45	MB046136	7.37	$Y = 139,812.7X + 983,639.4$	0.996	10-200
46	二嗪磷	7.37	$Y = 91,253.43X + 903,689.4$	0.998	10-500
47	氟铃脲	7.42	$Y = 57,040.71X - 226,032.5$	0.996	10-200
48	甲基嘧啶磷	7.84	$Y = 123,104.6X + 94,666.96$	0.995	10-200
49	噻嗪酮	9.11	$Y = 132,461.9X + 564,485.0$	0.994	10-200
50	乙螨唑	9.23	$Y = 185,120.4X + 199,161.7$	0.998	10-100
51	哒螨灵	9.75	$Y = 3,245.572X - 36,550.56$	0.994	10-200

2.3 实际样品检测结果

使用 LCMS-IT-TOF 对实际样品 (葱) 进行检测, 对其中检出的可疑成分进行多级质谱确认。

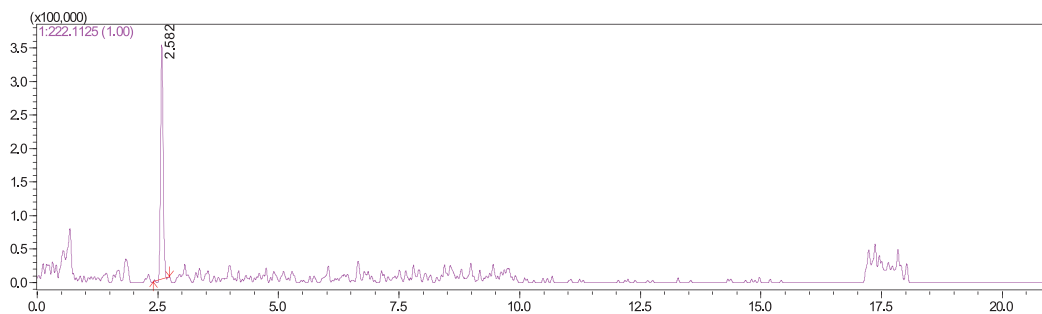
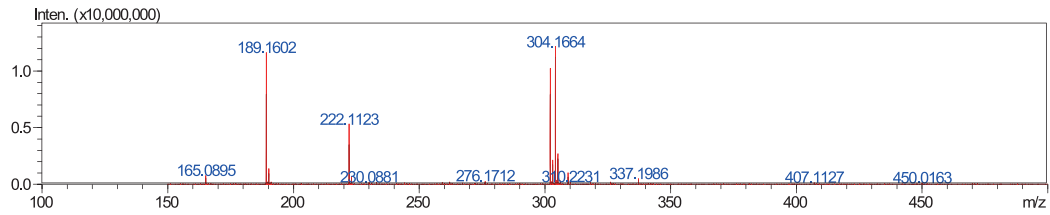


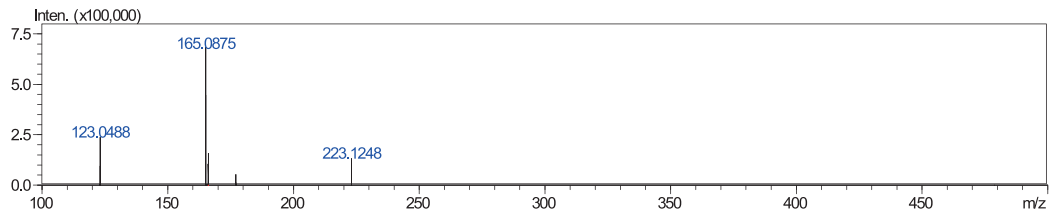
图 2 葱样品中克百威分子离子峰 (m/z 222.1125) 提取离子流图

图 2 显示了葱样品中检测到疑似为克百威谱峰, 保留时间及准确质量数均与标准品一致。图 3 及图 4 显示了克百威标准品及样品中可疑谱峰的多级质谱数据, 对比样品中疑似谱峰与克百威标准品的多级质谱图, 完全一致, 可进一步确认为克百威。

MS¹ (+)



MS² Precursor: 222.1123



MS³ Precursor: 165.0870

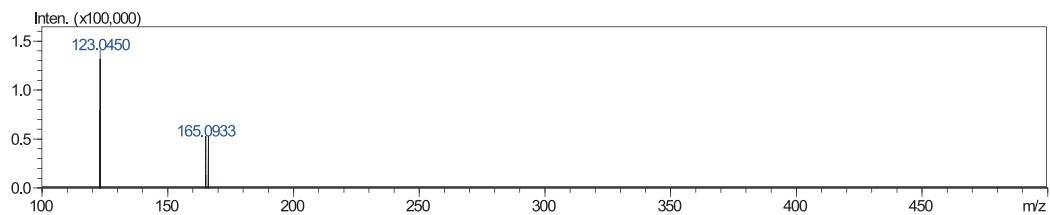
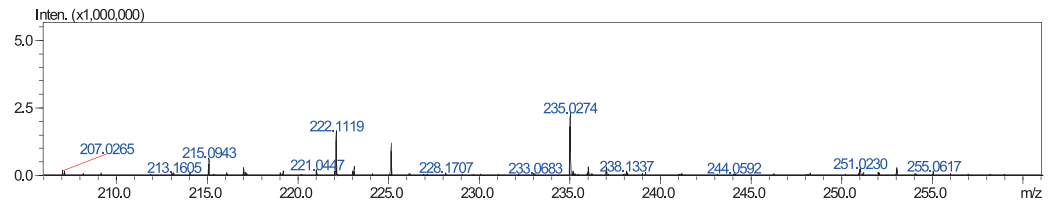
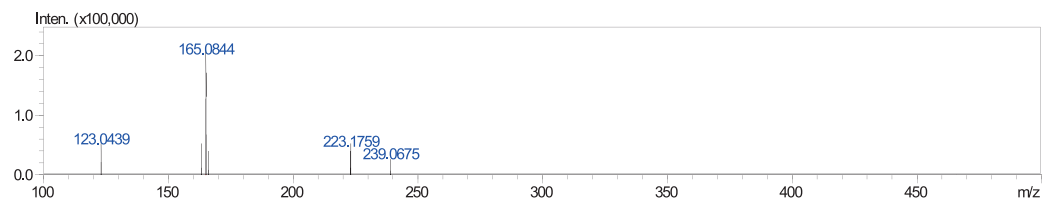


图3 克百威正离子模式多级质谱数据

MS¹(+)



MS² Precursor: 222.1119



MS³ Precursor: 165.0850

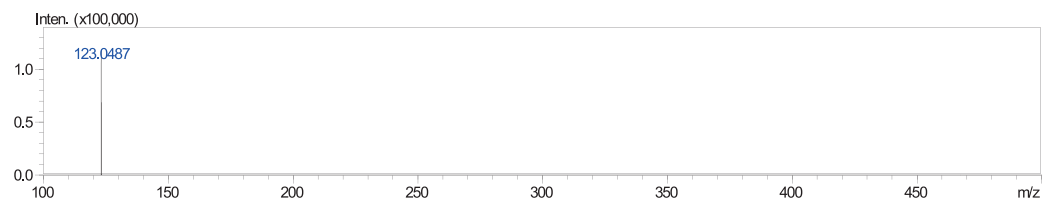


图4 葱样品中疑似克百威谱峰的正离子模式多级质谱数据

在葱样品中保留时间 6.27 min 处出现谱峰，可能为烯唑醇 (见图 5)，与烯唑醇标准品多级质谱图进行对比不一致，可判断该处为假阳性结果。图 6、7 分别为烯唑醇标准品的多级质谱图及样品中 6.27 min 谱峰的多级质谱图

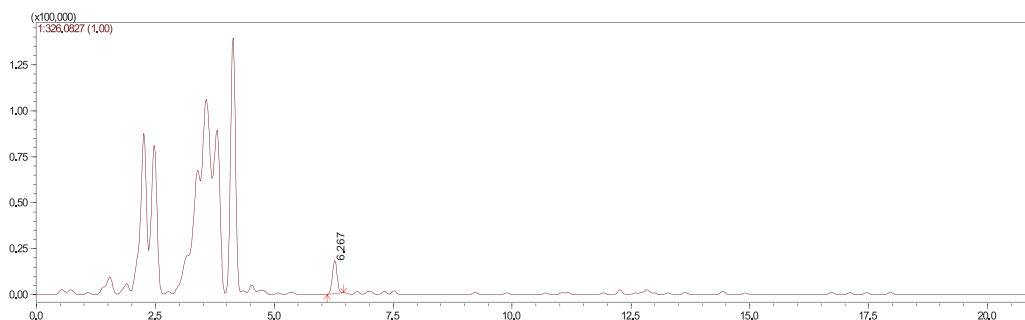
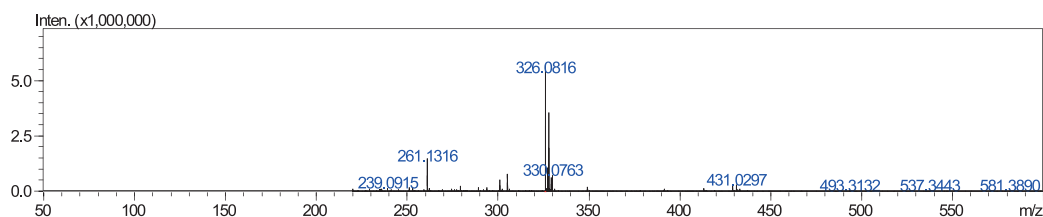
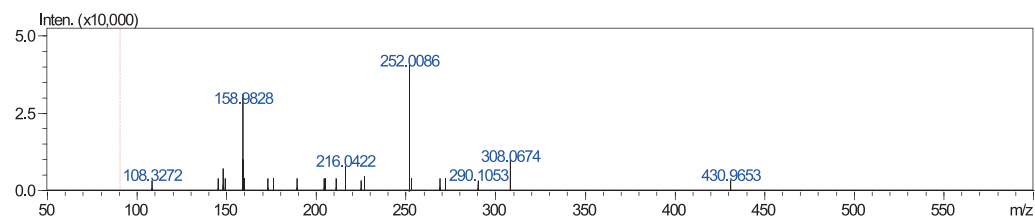


图 5 葱样品中烯唑醇提取离子流图

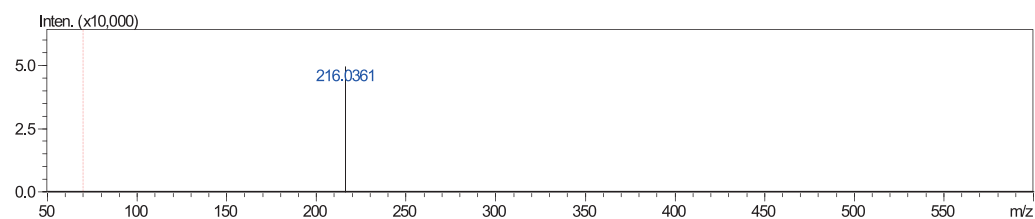
MS¹ (+)



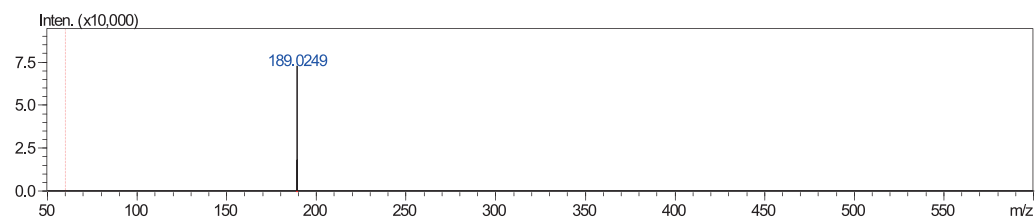
MS² Precursor: 326.0820



MS³ Precursor: 252.0080



MS⁴ Precursor: 216.0360



MS⁵ Precursor: 189.0245

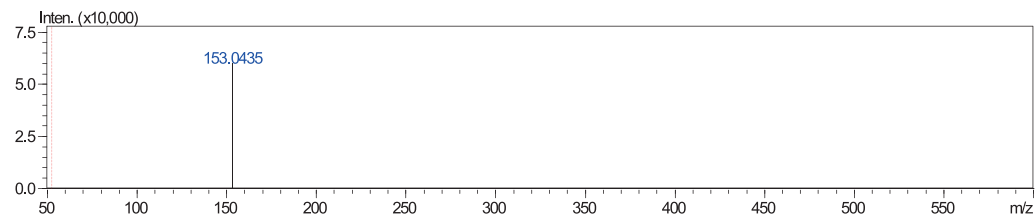
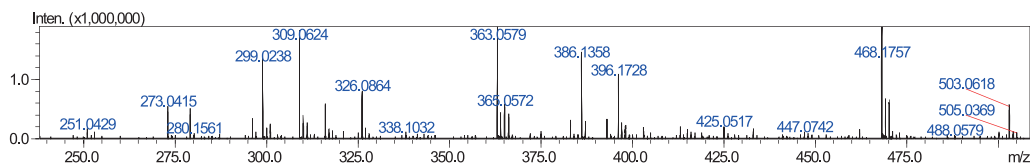


图 6 烯唑醇正离子模式多级质谱数据

MS¹



MS² Precursor: 326.0864

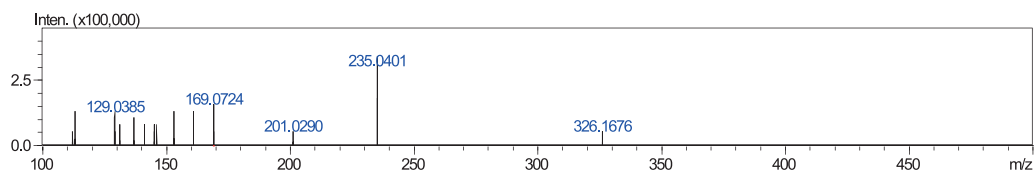


图 7 葱样品中疑似烯唑醇谱峰的正离子模式多级质谱数据

■ 结论

使用 LCMS-IT-TOF 对 51 种农药进行快速分离及检测，51 种唑类农药线性关系良好。对实际样品进行检测，对其中的可疑谱峰通过多级质谱数据进行准确判断，排除假阳性结果，并结合保留时间和准确质量数进行可靠性分析。LCMS-IT-TOF 结合离子阱的多级质谱功能以及飞行时间质谱高灵敏度、高分辨率的特点，适合于多农残的快速准确分析。