

超高效液相 – 三重四极杆质谱联用 对 9 种农残的检测

LCMSMS-036

摘要: 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、啉霉胺、亚胺硫磷、马拉硫磷、三唑磷、氟虫氰 9 种农残的方法。通过超高效液相色谱分离，三重四极杆质谱仪进行定量分析，9 种化合物在 14 分钟内得到快速分离和检测。9 种化合物在 50 ~ 1000 µg/L 浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数均在 0.999 以上；对 50 µg/L 混合标准溶液进行重复性实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.195% 和 3.60% 以下；最低检测限在 0.47 ~ 2.00 µg/L。

关键词: 农残 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

害虫、病菌、杂草等有害生物的防治是农业生产的重要环节，是保证农业增产增收的关键。农药的使用是防治有害生物的重要手段，其在作物中的残留以及对人类健康和环境造成的毒害也越来越为人们所关注。农作物中的农残检测，需要高效率的快速分析，也需要高灵敏度的痕量检测技术，因此本文开发了超高效液相色谱 – 三重四极杆质谱联用方法，同时检测 9 种农药残留，以满足该项工作的需求。

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-8030 联用系统；LC-30AD × 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8030 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.41 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shimadzu Shim-pack XR-ODS III
150 × 2.0 mm I.D., 2.2 µm

流动相：0.1% 甲酸水溶液 – 甲醇溶液 (A/B)

流速：0.3 mL/min

进样体积：0.3 µL

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 20%，时间程序见表 1。

质谱条件

分析仪器：LCMS-8030

离子源：ESI(+), ESI(-)

离子源接口电压：4.5 kV, -3.5 kV

雾化气及干燥气：氮气 3.0 L/min、15 L/min

碰撞气：氦气

脱溶剂管温度：250°C

加热模块温度：400°C

检测器电压：1.1 kV

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间及延迟时间：20 ms、1 ms

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.01	Pumps	Pump B Conc.	20
0.25	Pumps	Pump B Conc.	20
8.50	Pumps	Pump B Conc.	93
11.00	Pumps	Pump B Conc.	93
11.10	Pumps	Pump B Conc.	20
14.00	Controller	Stop	

表2 9种化合物的 MRM 参数

编号	名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	甲胺磷	142.00	94.00*	-13.0	-15.0	-24.0
			125.00	-14.0	-15.0	-18.0
2	乙酰甲胺磷	184.00	142.95*	-18.0	-10.0	-15.0
			125.00	-19.0	-20.0	-13.0
3	氧乐果	214.00	124.95*	-22.0	-25.0	-24.0
			182.90	-22.0	-10.0	-20.0
4	乐果	230.10	198.95*	-15.0	-10.0	-21.0
			124.90	-15.0	-20.0	-12.0
5	啉霉胺	200.20	82.10*	-13.0	-25.0	-15.0
			107.05	-20.0	-25.0	-20.0
6	亚胺硫磷	318.00	160.00*	-15.0	-15.0	-17.0
			77.00	-15.0	-50.0	-29.0
7	马拉硫磷	331.00	127.05*	-15.0	-15.0	-26.0
			99.00	-15.0	-25.0	-20.0
8	三唑磷	314.10	162.00*	-14.0	-20.0	-16.0
			119.00	-21.0	-35.0	-23.0
9	氟虫氰	434.90	329.85*	20.0	15.0	23.0
			249.85	20.0	30.0	25.0

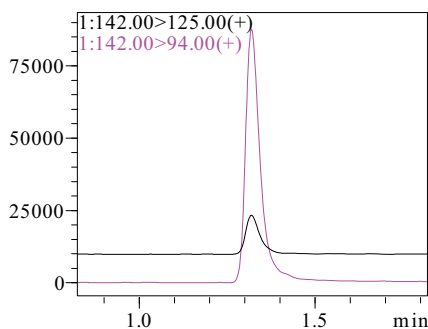
*表示定量离子

1.3 标准溶液制备

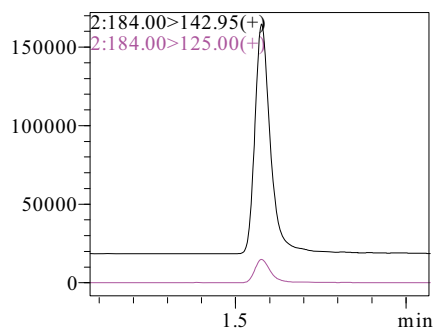
用甲醇配制 1 mg/L 的混合标准溶液，用甲醇稀释成浓度为 50, 100, 500, 1000 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

结果讨论

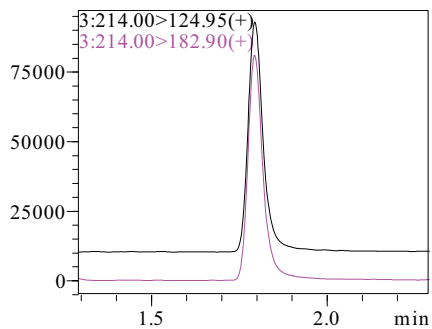
2.1 标准样品的 MRM 色谱图



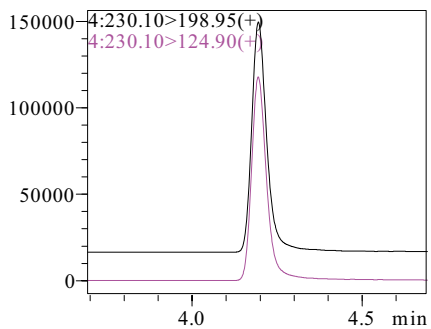
甲胺磷



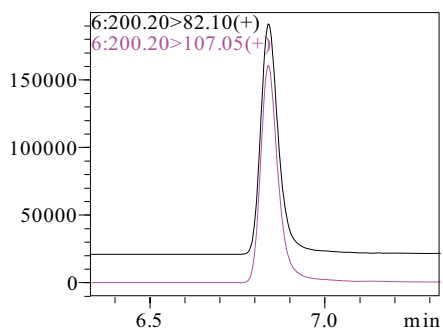
乙酰甲胺磷



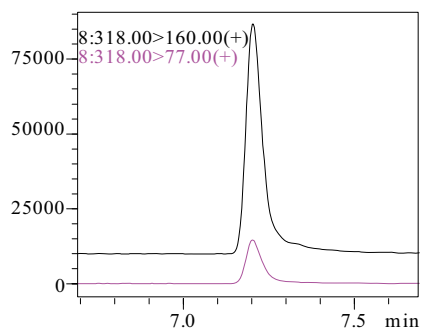
氧乐果



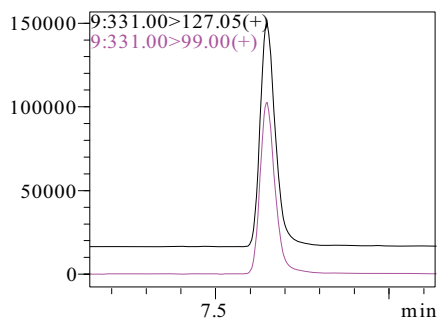
乐果



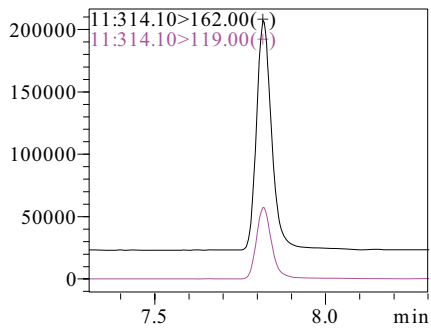
啁霉胺



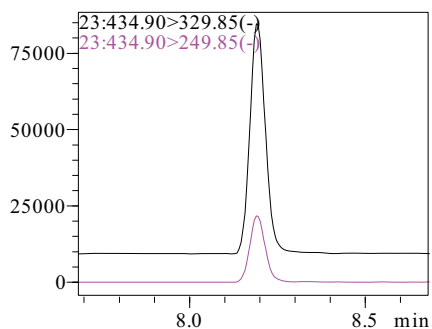
亚胺硫磷



马拉硫磷



三唑磷



氟虫氰

2.2 线性关系

将浓度为 50, 100, 500, 1000 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 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, 绘制校准曲线如下图所示, 线性方程及相关系数见表 3。

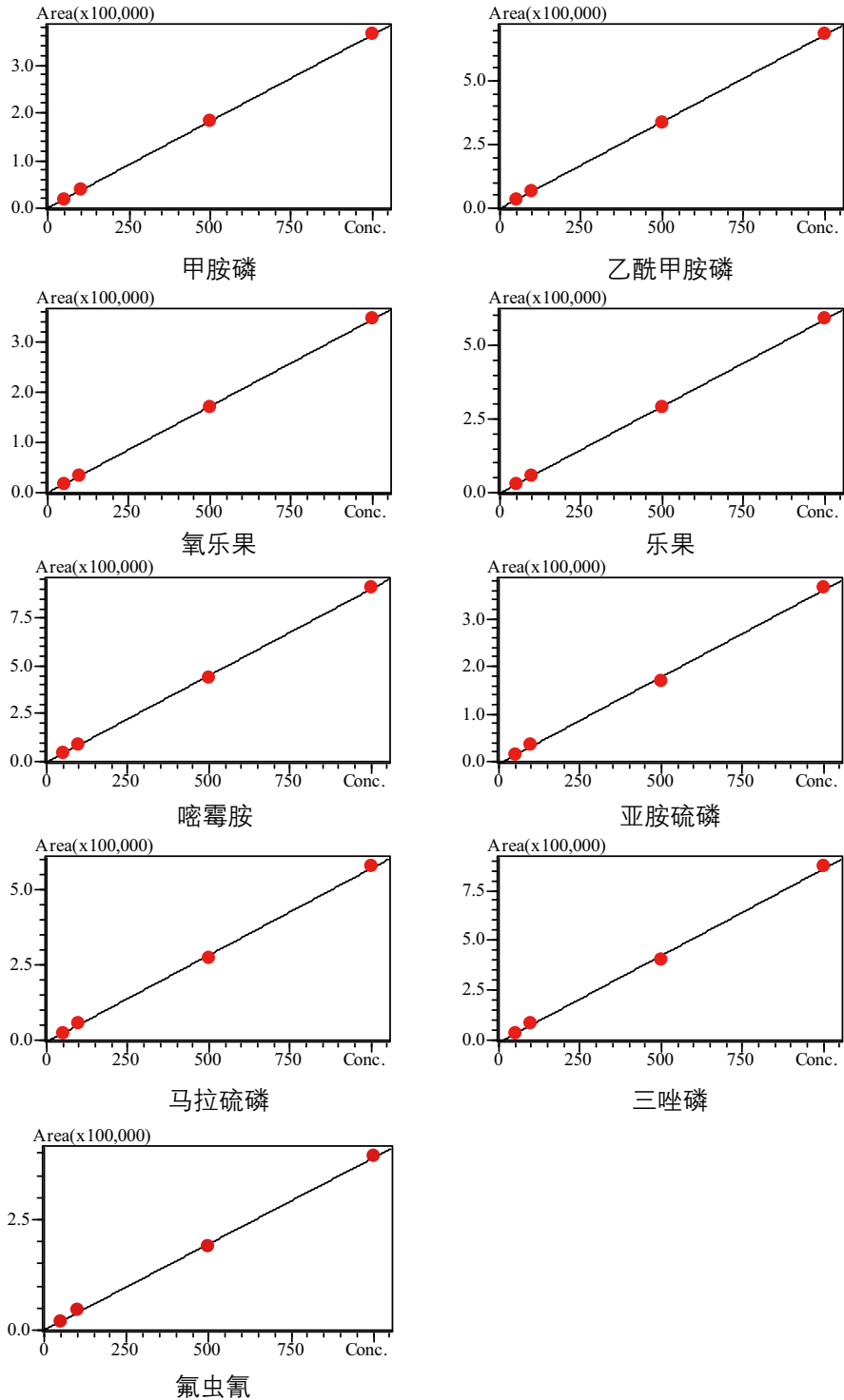


表3 9种化合物的校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数 r
1	甲胺磷	$Y = (362.737)X + (755.593)$	0.9999
2	乙酰甲胺磷	$Y = (681.174)X + (-1064.75)$	0.9999
3	氧乐果	$Y = (345.588)X + (-148.913)$	0.9999
4	乐果	$Y = (587.735)X + (-1219.14)$	0.9999
5	啞霉胺	$Y = (905.725)X + (-3669.78)$	0.9999
6	亚胺硫磷	$Y = (365.613)X + (-4971.02)$	0.9994
7	马拉硫磷	$Y = (576.652)X + (-5660.90)$	0.9995
8	三唑磷	$Y = (868.887)X + (-11114.1)$	0.9992
9	氟虫氰	$Y = (389.291)X + (516.383)$	0.9996

2.3 重复性实验

对 50 µg/L 混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的重复性，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示：50 µg/L 标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.013%~0.194% 和 1.09%~3.57% 之间，该方法重复性良好。

表4 50 µg/L 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

编号	名称	模式	R.T(min)	RSD% R.T	RSD% Area
1	甲胺磷	+	1.296	0.133	2.87
2	乙酰甲胺磷	+	1.568	0.194	2.57
3	氧乐果	+	1.789	0.173	3.28
4	乐果	+	4.194	0.073	1.94
5	啞霉胺	+	6.835	0.099	1.54
6	亚胺硫磷	+	7.201	0.033	1.09
7	马拉硫磷	+	7.648	0.013	3.04
8	三唑磷	+	7.818	0.013	2.23
9	氟虫氰	-	8.194	0.015	3.57

2.4 灵敏度实验

为考察灵敏度，配制 50 µg/L 的样品。通过 LabSolutions 软件计算信噪比、仪器检测限 (3 倍噪声计算)，结果见表 5。

表5 50 $\mu\text{g/L}$ 信噪比、检测限

编号	名称	S/N	LOD ($\mu\text{g/L}$)
1	甲胺磷	318	0.47
2	乙酰甲胺磷	247	0.61
3	氧乐果	202	0.74
4	乐果	265	0.57
5	啞霉胺	177	0.85
6	亚胺硫磷	75	2.00
7	马拉硫磷	209	0.72
8	三唑磷	245	0.61
9	氟虫氰	204	0.74

■ 结论

建立了使用超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用快速检测甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧乐果、乐果、啞霉胺、亚胺硫磷、马拉硫磷、三唑磷、氟虫氰 9 种农残的方法。该方法分析速度快，重复性良好；校准曲线在 50 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内的相关系数均在 0.999 以上，适合相关农残检测。