

LCMS-8030 测定植物源性食品中取代脲类农药残留

LCMSMS-045

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-8030 联用测定环境水中联苯胺的方法。该方法为直接进样法，样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进行定量分析。对联苯胺的线性、仪器精密度、方法检出限 (MDL)、定量限 (LOQ) 和加标回收率进行验证。联苯胺的线性良好，相关系数为 0.9999；0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液平行 6 份测试结果显示，其标液的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.10~0.17% 和 1.01~4.87% 之间，仪器精密度良好；MDL 为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ；LOQ 为 0.31 $\mu\text{g/L}$ ；加标回收率为 89.9~103.8%。

关键词：药膏 三重四极杆质谱 中药有效成分

4,4'-二氨基联苯俗称联苯胺，是联苯的衍生物，在自然界中并不自然产生。在工业中联苯胺是硝基苯还原，生成偶氮苯，再经重排反应制得；它是多种偶氮染料合成的中间体，在染色的棉纺织品中容易超标。联苯胺与其盐都有毒且是致癌物质，固体和蒸汽容易通过皮肤进入体内，引起接触性皮炎，刺激黏膜，损害肝和肾脏，甚至造成膀胱癌和胰腺癌等疾病。因此，国际癌症研究机构 (IARC) 把联苯胺归为第一类致癌物。鉴于联苯胺的毒性与使用的广泛性，《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 将其列为集中式生活饮用水地表水水源地特定项目之一。因此，建立一种测定环境水中联苯胺的方法是具有重要意义。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用，依据最新的 HJ 168-2010 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》要求对方法进行了验证，建立了测定环境水中联苯胺的方法，供相关检测人员参考。

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。具体配置为 LC-30AD \times 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. 5.42 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 2.0 mm I.D. \times 150 mm L., 1.6 μm

流动相：A - 水；B - 甲醇

流速：0.2 mL/min

进样体积：10 μL

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

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，正离子扫描

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

脱溶剂管温度：250 $^{\circ}\text{C}$

加热模块温度：400 $^{\circ}\text{C}$

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：50 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

表1 梯度洗脱时间程序

| Time(min) | Module | Command | Value |
|-----------|------------|--------------|-------|
| 1.00 | Pumps | Pump B Conc. | 70 |
| 2.50 | Pumps | Pump B Conc. | 70 |
| 2.60 | Pumps | Pump B Conc. | 20 |
| 8.00 | Controller | Stop | |

表2 MRM参数

| 名称 | 前体离子 | 产物离子 | Q1 Pre Bias(V) | CE(V) | Q3 Pre Bias(V) |
|-----|--------|-------|----------------|-------|----------------|
| 联苯胺 | 185.2* | 168.1 | -10.0 | -20 | -12.0 |
| | 185.2 | 115.1 | -11.0 | -40 | -23.0 |

*表示定量离子

1.3 样品制备

标准溶液配制:

将 500 mg/L 的联苯胺标液, 用甲醇依次稀释至 100 g/L。

将 100 g/L 的联苯胺标液, 用水逐级稀释成浓度为 10, 5, 2, 1, 0.5 g/L 的标准工作液。

样品前处理方法:

水样经 0.22μm 微孔滤膜过滤后, 直接进行液质分析。

结果讨论

2.1 标准样品一级质谱图和产物离子扫描质谱图

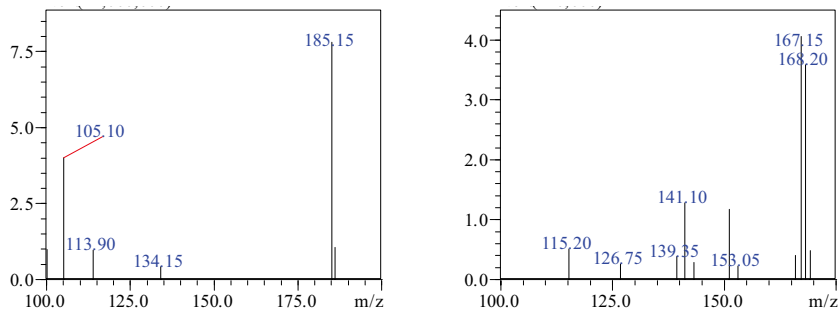


图1 联苯胺的一级质谱图(左图)和产物离子扫描质谱图(右图)

2.2 标准样品的 MRM 色谱图

5 μg/L 联苯胺标准样品的 MRM 色谱如图 2 所示。

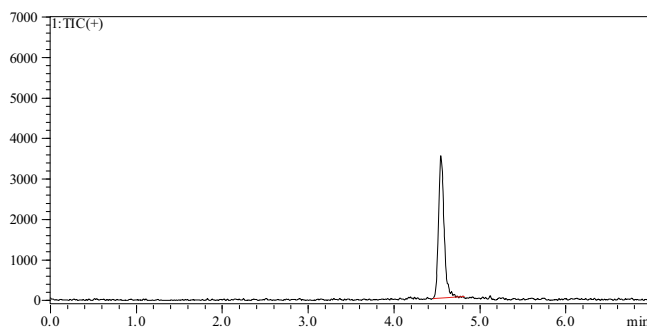


图2 5 μg/L 标准样品的 MRM 色谱图

2.3 线性关系

将浓度为 0.5, 1, 2, 5 和 10 g/L 联苯胺的标准工作液, 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, 外标法制作校准曲线, 如图 3 所示。联苯胺在 0.5~10 g/L 浓度范围内, 线性方程为 $Y = 3163.23X - 689.446$, 相关系数 0.9999。

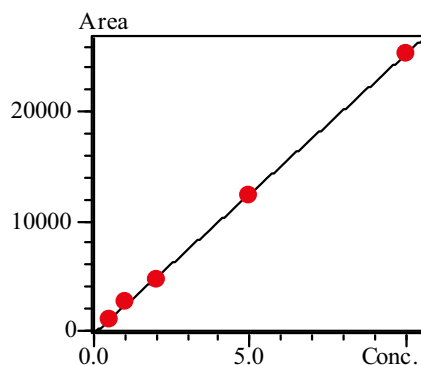


图3 联苯胺的标准工作曲线

2.3 检出限和定量限

空白水样中加入联苯胺标液, 最终浓度为 1 g/L, 平行 7 份, 直接进样分析。根据 HJ 168-2010 规定对上述测定结果剔除离群值后将各自的 7 次测定结果计算其标准偏差 S, 此时检出限 $MDL = 3.14 \times S$, 定量限 $LOQ = 4 \times MDL$ 。测定结果如表 3 所示:

表3 联苯胺的检出限和定量限

| 名称 | 标准偏差(S) | 检出限($\mu\text{g/L}$) | 定量限($\mu\text{g/L}$) |
|-----|---------|------------------------|------------------------|
| 联苯胺 | 0.02 | 0.08 | 0.31 |

2.4 精密度实验

平行配制浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 标样各 6 份, 依次进样, 联苯胺的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.10~0.17% 和 1.01~4.87% 之间, 仪器精密度良好。

表4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

| 样品名称 | RSD% (0.5 $\mu\text{g/L}$) | | RSD% (2 $\mu\text{g/L}$) | | RSD% (10 $\mu\text{g/L}$) | |
|------|------------------------------|------|----------------------------|------|-----------------------------|------|
| | R.T | Area | R.T | Area | R.T | Area |
| 联苯胺 | 0.17 | 4.87 | 0.16 | 1.52 | 0.10 | 1.01 |

2.5 基质加标实验

在按照 1.3 中样品制备方法，样品中添加联苯胺标样，加标含量为 0.5、2、10 $\mu\text{g/L}$ ，各平行 4 次，加标回收率在 89.9~103.8% 之间，具体结果如表 5。生活用水色谱图如图 4 所示，生活用水的加标样品色谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看到，1 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标样品有很好的响应。

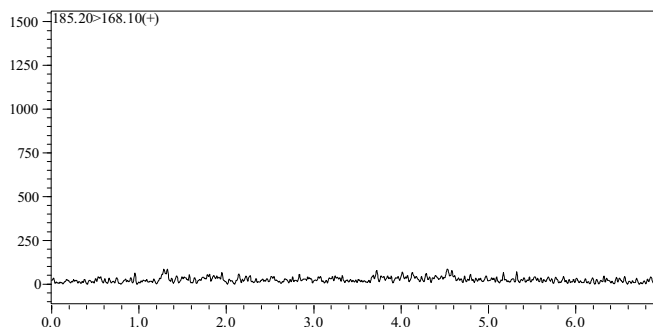


图4 生活用水的色谱图

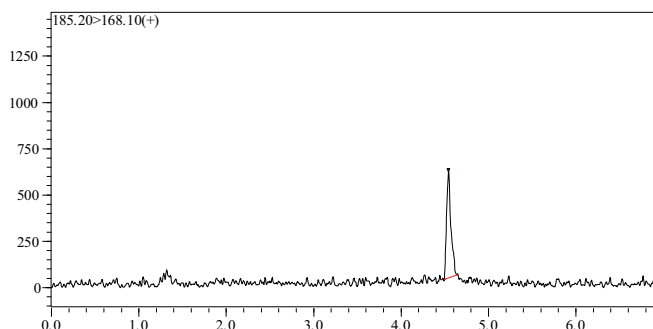


图5 1 $\mu\text{g/L}$ 生活用水的加标样色谱图

表5 加标样的回收率结果 (n=4)

| 样品名称 | 测量值 ($\mu\text{g/L}$) | | | 回收率 (%) | | |
|------|-------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| | 0.5 $\mu\text{g/L}$ | 2 $\mu\text{g/L}$ | 10 $\mu\text{g/L}$ | 0.5 $\mu\text{g/L}$ | 2 $\mu\text{g/L}$ | 10 $\mu\text{g/L}$ |
| 联苯胺 | 0.52 | 1.82 | 8.99 | 103.8 | 91.2 | 89.9 |

结论

使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8030 联用测定环境水中联苯胺。采用直接进样法，样品经 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样进行检测，联苯胺在 0.5~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数为 0.9999。方法检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$ ，能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 规定的最低检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 的要求。在过滤后的空白生活用水样品中添加标样，基质加标样品有很好的响应，加标回收率在 89.9~103.8% 之间。