

# LC-MS/MS 测定出口植物源食品中 7 种烟碱类农药残留量

LCMSMS-891

**摘要：** 本文建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪测定植物源食品中的烟碱类农药残留量的方法。7 种烟碱类农药在 1  $\mu\text{g/L}$ ~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性良好，相关系数  $r$  在 0.997 以上。在高、中、低三个浓度下，化合物的保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.12%~0.31% 和 0.47%~6.50% 之间，仪器精密度良好。加标浓度为 10~50  $\mu\text{g/kg}$  的样品回收率在 87.2%~118.2% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于植物源性食品中烟碱类农药残留量的准确定量检测。

**关键词：** 三重四极杆液质联用仪 植物源食物 烟碱类农药

## 技术特点：

- ❖ 7 种烟碱类农药灵敏度高于标准要求。
- ❖ 分析速度快，4.5 分钟完成分析，优于标准方法。

新烟碱类杀虫剂是在烟碱分子结构基础上发生官能团转化而得到的一类新型杀虫剂。自 20 世纪 90 年代初引入以来，已成为世界上使用最广泛的一类杀虫剂。尽管新烟碱类杀虫剂对人类的毒性相对较低，但人类通过食用蔬菜和水果等摄入残留也会引起亚急性中毒。

本文使用岛津三重四极杆液质联用仪，参考 SN/T 2073-2022 《出口植物源食品中 7 种烟碱类农药残留量的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》中的方法，建立了一种快速准确测定植物源食品中 7 种烟碱类农药残留量的方法。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045，配置信息如下：

系统控制器：	CBM-40	脱气机：	DGU-403
输液泵：	LC-40B $\times$ 3	柱温箱：	CTO-40S
自动进样器：	SIL-40C $\times$ 3	色谱工作站：	Labsolutions Ver. 5.118

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST C18-AQ HP (50 mm  $\times$  2.1 mm I.D., 1.9  $\mu\text{m}$ , 岛津(上海)实验器材有限公司, P/N:227-30807-01)

流动相：A-0.1% 甲酸水溶液；B- 乙腈

进样体积：10  $\mu\text{L}$

流速：0.3 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗针液：甲醇 / 水 = 1:1 (v:v)

洗脱方式：梯度洗脱，B 相起始浓度为 10%，时间程序如表 1 所示。

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
0.50	泵	B Conc	10
1.00	泵	B Conc	30
2.00	泵	B Conc	90
3.00	泵	B Conc	90
3.01	泵	B Conc	10
4.50	控制器	STOP	

质谱条件

离子化模式：	ESI +	雾化气流速：	3.0 L/min
接口电压：	4 kV	干燥气流速：	10.0 L/min
接口温度：	300°C	加热气流速：	10.0 L/min
D L 温度：	250°C	碰撞气：	氩气
加热模块温度：	400°C	扫描模式：	多反应监测 (MRM)

表 2 MRM 参数

序号	中文名称	英文名称	内标组	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias (V)	CE(V)	Q3 Pre Bias (V)
1	呋虫胺	Dinotefuran	1	203.15	129.00*	-10.0	-13.0	-23.0
					113.20	-11.0	-11.0	-19.0
2	烯啶虫胺	Nitenpyram	2	271.15	224.00*	-10.0	-17.0	-24.0
					125.90	-10.0	-29.0	-22.0
3	噻虫嗪	Thiamethoxam	2	292.10	211.00*	-14.0	-12.0	-23.0
					181.00	-11.0	-23.0	-19.0
4	噻虫胺	Clothianidin	3	250.05	132.05	-13.0	-15.0	-24.0
					169.10*	-12.0	-13.0	-30.0
5	吡虫啉	Imidacloprid	4	256.05	209.30*	-14.0	-17.0	-21.0
					175.20	-13.0	-18.0	-19.0
6	啶虫脒	Acetamiprid	5	223.15	126.05*	-11.0	-20.0	-22.0
					56.00	-11.0	-16.0	-22.0
7	噻虫啉	Thiacloprid	6	253.10	126.10*	-12.0	-21.0	-22.0
					90.20	-12.0	-40.0	-16.0
8	呋虫胺-D <sub>3</sub>	Dinotefuran-D <sub>3</sub>	1	206.15	132.10	-12.0	-13.0	-24.0
9	噻虫嗪-D <sub>3</sub>	Thiamethoxam-D <sub>3</sub>	2	295.10	214.00	-11.0	-12.0	-23.0
10	噻虫胺-D <sub>3</sub>	Clothianidin-D <sub>3</sub>	3	253.05	172.05	-14.0	-13.0	-18.0
11	吡虫啉-D <sub>4</sub>	Imidacloprid-D <sub>4</sub>	4	260.05	213.30	-14.0	-17.0	-23.0
12	啶虫脒-D <sub>3</sub>	Acetamiprid-D <sub>3</sub>	5	226.15	126.05	-10.0	-20.0	-23.0
13	噻虫啉-D <sub>4</sub>	Thiacloprid-D <sub>4</sub>	6	257.10	126.10	-10.0	-20.0	-23.0

\* 代表定量离子对

## ■ 样品前处理

1) 提取: 称取 5 g 试样置于 50 mL 具塞离心管中, 加入 20 mL 乙腈, 2000 r/min 涡旋混合 1 min, 以 3000 r/min 离心 5 min, 将上层乙腈提取液过无水硫酸钠柱, 收集于容量瓶中, 样品残渣再加入 20 mL 乙腈, 重复上述操作, 合并乙腈提取溶液, 加乙腈定容至 50 mL 容量瓶中, 待净化。

2) 净化: 将 2.5 mL 提取液浓缩至近干, 加入 5 mL 水溶解并转移至 N- 乙烯吡咯烷酮和亲脂性的二乙烯基苯聚合型固相萃取柱中, 控制流速 1 mL/min~2 mL/min, 再用 5 mL 甲醇 - 水溶液 (5+95, 体积比) 洗涤浓缩瓶, 洗涤液过固相萃取柱, 弃去流出液, 抽干, 用 7 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 洗脱液在 40 °C 以下水浴减压浓缩至近干, 用 1.0 mL 乙腈 -0.15% 甲酸 (3+7, 体积比) 定容, 混匀, 溶液过 0.22 μm 滤膜, 供上机测定。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准样品谱图

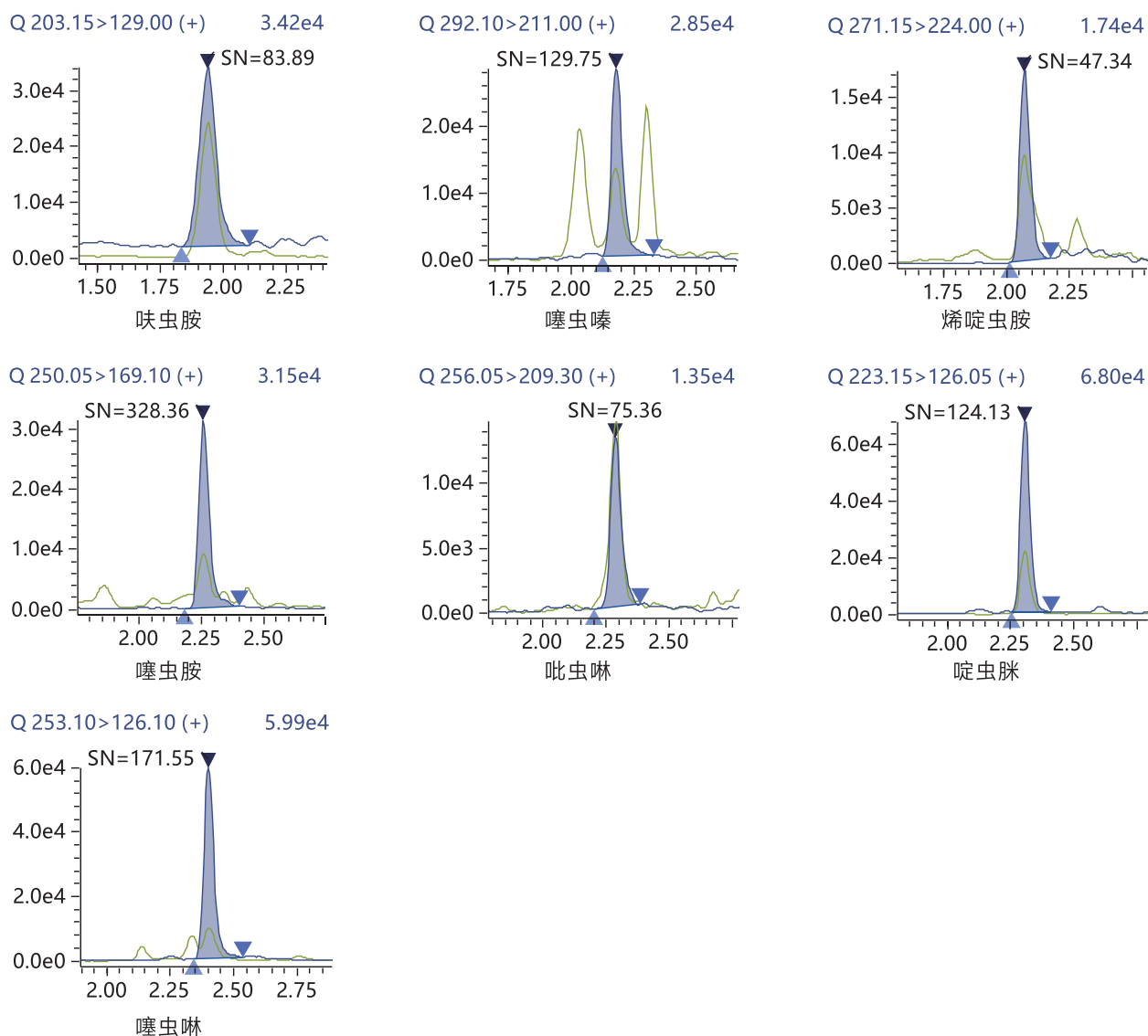


图 1 1 μg/L 苹果基质匹配混合标准溶液的 MRM 色谱图

### 3.2 校准曲线和灵敏度

分别配制 1、5、10、50、100 ng/mL 的苹果基质匹配混合标准溶液（内标浓度为 10 ng/mL），按 1.2 中的分析条件进行测定，内标法定量。以定量离子峰面积比为纵坐标，浓度比为横坐标，绘制校准曲线。根据 1 μg/L 标样数据，以 3 倍信噪比、10 倍信噪比计算检出限、定量限。各具体结果见表 3。

表 3 线性方程和灵敏度

序号	化合物	校准曲线	相关系数 R	准确度 (%)	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
1	呋虫胺	$y = 0.408x + 0.002$	0.998	91.8~111.7	0.036	0.119
2	噻虫嗪	$y = 0.431x + 0.012$	0.999	94.0~105.2	0.023	0.077
3	烯啶虫胺	$y = 0.209x + 0.005$	0.999	75.8~115.3	0.063	0.211
4	噻虫胺	$y = 0.446x + 0.005$	0.997	89.3~109.6	0.009	0.030
5	吡虫啉	$y = 0.487x + 0.009$	0.999	95.0~103.2	0.040	0.133
6	啉虫脒	$y = 0.447x + 0.003$	0.999	92.3~105.6	0.024	0.081
7	噻虫啉	$y = 0.498x - 0.001$	0.999	93.3~107.5	0.017	0.058

### 3.3 重复性实验

取 1、10 和 100 μg/L 苹果基质匹配混合标准溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 4。

表 4 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

序号	化合物	RSD% (1 μg/L)		RSD% (10 μg/L)		RSD% (100 μg/L)	
		R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
1	呋虫胺	0.31	1.11	0.12	2.02	0.18	2.38
2	噻虫嗪	0.16	3.44	0.16	2.00	0.17	0.79
3	烯啶虫胺	0.21	6.50	0.17	1.55	0.18	0.47
4	噻虫胺	0.18	2.04	0.15	1.44	0.16	1.18
5	吡虫啉	0.18	4.29	0.15	1.80	0.17	1.10
6	啉虫脒	0.15	3.08	0.15	1.72	0.16	0.59
7	噻虫啉	0.15	3.99	0.15	1.98	0.16	1.18

### 3.4 加标回收率

将空白苹果样品进行 10、20、50 μg/kg 三个浓度水平加标，按照上述前处理方法处理后上机，每个水平重复测定 3 次，平均回收率在 87.2%~118.2% 之间，具体结果见表 5。

表 5 添加回收率结果 (n=3)

序号	化合物	低浓度 (10 μg/kg)		中浓度 (20 μg/kg)		高浓度 (50 μg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	呋虫胺	93.3	8.5	96.0	4.0	105.8	7.0
2	噻虫嗪	87.2	9.8	95.6	5.7	104.9	6.0
3	烯啶虫胺	103.9	1.6	117.7	1.5	118.2	1.6
4	噻虫胺	94.7	8.5	96.7	5.1	103.3	6.1
5	吡虫啉	94.2	11.7	100.9	6.7	104.3	4.9
6	啉虫脒	89.1	5.0	94.5	4.1	101.0	8.0
7	噻虫啉	91.3	5.1	96.0	7.4	102.6	8.3

## ■ 结论

本文参考 SN/T 2073-2022《出口植物源食品中 7 种烟碱类农药残留量的测定 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》，建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪检测植物源食品中 7 种烟碱类农药残留量的方法。7 种烟碱类农药在 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ ~100  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内线性良好，相关系数  $r$  在 0.997 以上。加标浓度为 10~50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品，回收率在 87.2%~118.2% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于植物源食品中烟碱类农药残留量的准确检测。

岛津应用云

