

LC-MSMS 法测定菊花中 30 个农药残留物

SGL-LC/MS-040

摘要：本研究建立了菊花中 30 个禁用农药残留物的测定方法。参照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法 4.3 方式 2 操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN Styra HLB 小柱对菊花样品进行净化，SHIMSEN Ankylo C18-NC 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品加标后（添加浓度以甲胺磷计：0.05 mg/kg），按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 59.49%-102.39%，RSD 为 0.22%-13.91%，回收率高，重现性好。该方法为菊花中 30 个禁用农药残留物的测定提供参考。

关键词：SHIMSEN Styra HLB 禁用农药 菊花 LCMSMS

1. 实验部分

1.1 实验仪器及耗材

仪器配置：Shimadzu LC-30A 与 LCMS-8050 联用系统；

色谱柱：SHIMSEN Ankylo C18-NC，100×2.1 mm，2.6 μm (P/N: 380-01204-94)；

固相萃取小柱：SHIMSEN Styra HLB 200 mg/6 mL (P/N: 380-00855-10)；

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器 (P/N: 380-00341-05)；

LC/MS 认证样品瓶 LabTotal Vial (P/N: 227-34001-01)；

SHIMSEN Pipet 移液枪：SHIMSEN Pipet PMII-10 (P/N: 380-00751-02)；

SHIMSEN Pipet PMII-100 (P/N: 380-00751-04)；

SHIMSEN Pipet PMII-1000 (P/N: 380-00751-06)。

1.2 分析条件

UHPLC 条件

色谱柱：SHIMSEN Ankylo C18-NC，100×2.1 mm，2.6 μm (P/N: 380-01204-94)

流速：0.3 mL/min

进样量：1 μL

柱温：40 °C

流动相：A：0.1 %甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）

B：乙腈-0.1%甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）（95:5，v/v）

梯度洗脱程序如下：

时间 (Min)	0	1	12	14	14.1	17
A (%)	70	70	0	0	70	70
B (%)	30	30	100	100	30	30

质谱条件

离子化模式：ESI，正离子扫描

扫描模式：多反应监测(MRM)

碰撞气：氩气

加热气：干燥空气 10 L/min

雾化气：氮气 3 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

接口温度：300℃

DL 温度：150 ℃

加热模块温度：400 ℃

检测器电压：4.0 kV/1.5 kV

各化合物 MRM 参数见下表

No.	中文名	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	甲胺磷	142.05>94.00	-15.0	-15.0	-18.0
		142.05>125.05	-10.0	-17.0	-20.0
2	涕灭威亚砷	207.10>89.00	-15.0	-16.0	-28.0
		207.10>132.00	-15.0	-9.0	-13.0
3	杀虫脒	196.90>46.10	-10.0	-21.0	-17.0
		196.90>117.05	-15.0	-28.0	-23.0
		196.90>152.00	-14.0	-19.0	-24.0
4	涕灭威砷	240.10>86.00	-18.0	-21.0	-15.0
		240.10>223.00	-18.0	-9.0	-10.0
5	久效磷	224.10>193.10	-16.0	-10.0	-20.0
		224.10>127.00	-17.0	-17.0	-22.0
6	3-羟基克百威	238.10>163.10	-18.0	-16.0	-30.0
		238.10>181.10	-18.0	-12.0	-30.0
		238.10>220.20	-19.0	-8.0	-10.0
7	硫环磷	256.00>140.10	-19.0	-23.0	-25.0
		256.00>168.10	-19.0	-16.0	-17.0
8	涕灭威	208.00>115.90	-10.0	-9.0	-11.0
		208.00>88.90	-10.0	-16.0	-16.0
9	磷胺	300.20>174.15	-16.0	-13.0	-30.0
		300.20>127.00	-16.0	-25.0	-21.0
10	甲磺隆	382.30>167.20	-11.0	-18.0	-16.0
		382.20>199.00	-15.0	-22.0	-19.0
11	克百威	222.10>123.10	-16.0	-21.0	-12.0

		222.10>165.10	-16.0	-13.0	-30.0
		320.10>233.00	-12.0	-26.0	-15.0
12	苯线磷亚砷	320.10>291.95	-22.0	-17.0	-29.0
		320.10>171.3	-13.0	-40.0	-30.0
13	苯线磷砷	336.30>265.90	-17.0	-21.0	-17.0
		336.30>188.10	-10.0	-28.0	-18.0
14	氯磺隆	358.00>141.20	-27.0	-20.0	-28.0
		358.00>167.10	-13.0	-19.0	-16.0
15	胺苯磺隆	411.30>196.00	-12.0	-18.0	-20.0
		411.30>168.10	-16.0	-30.0	-16.0
		277.00>97.00	-20.0	-34.0	-17.0
16	甲拌磷亚砷	277.00>199.05	-11.0	-10.0	-13.0
		277.00>170.90	-10.0	-14.0	-16.0
		277.00>142.90	-21.0	-21.0	-27.0
		293.00>247.00	-13.0	-7.0	-23.0
17	甲拌磷砷	293.00>114.90	-11.0	-23.0	-10.0
		293.00>171.05	-10.0	-11.0	-15.0
		291.00>121.10	-22.0	-32.0	-21.0
18	水胺硫磷	291.00>231.00	-22.0	-15.0	-15.0
		312.10>235.80	-17.0	-17.0	-16.0
		312.10>270.60	-12.0	-9.0	-27.0
19	内吸磷	259.00>88.95	-20.0	-12.0	-16.0
		259.00>61.15	-10.0	-36.0	-21.0
20	特丁硫磷亚砷	305.00>186.90	-22.0	-12.0	-19.0
		305.00>96.95	-22.0	-43.0	-17.0
21	特丁硫磷砷	321.10>96.90	-12.0	-41.0	-17.0
		321.30>170.95	-11.0	-12.0	-30.0
22	氯唑磷	314.00>162.10	-24.0	-18.0	-30.0
		314.00>120.00	-22.0	-26.0	-22.0
23	灭线磷	243.20>97.00	-13.0	-35.0	-16.0
		243.20>130.90	-10.0	-20.0	-25.0
		304.10>217.00	-22.0	-24.0	-21.0
24	苯线磷	304.10>202.05	-22.0	-36.0	-21.0
		304.10>234.10	-11.0	-18.0	-15.0
		323.00>115.05	-24.0	-28.0	-23.0
25	治螟磷	323.00>171.15	-24.0	-15.0	-29.0
		323.00>96.95	-12.0	-40.0	-19.0
26	甲基异柳磷	332.05>272.90	-24.0	-8.0	-12.0

		332.05>231.00	-26.0	-14.0	-23.0
27	蝇毒磷	363.20>306.80	-15.0	-19.0	-20.0
		363.00>226.90	-14.0	-26.0	-22.0
28	地虫硫磷	247.20>108.80	-19.0	-21.0	-18.0
		247.20>137.10	-10.0	-12.0	-23.0
29	甲拌磷	261.25>75.10	-11.0	-12.0	-28.0
		261.25>47.10	-12.0	-37.0	-14.0
30	硫线磷	271.10>159.00	-10.0	-14.0	-15.0
		271.10>97.00	-20.0	-37.0	-17.0
		271.10>131.00	-10.0	-24.0	-13.0

表格中多对监测离子对供定量和定性分析选择使用。

1.3 供试品溶液的制备

1.3.1 样品提取

取供试品粉末（过三号筛）5 g，精密称定，加氯化钠 1 g，立即摇散，再加入乙腈 50 mL，匀浆处理 2 分钟（转速不低于每分钟 12000 转），离心（每分钟 4000 转），分取上清液，沉淀再加乙腈 50 mL，匀浆处理 1 分钟，离心，合并两次提取的上清液，减压浓缩至约 3-5 mL，放冷，用乙腈稀释至 10.0 mL，摇匀，即得。样品提取流程图见下图 1。

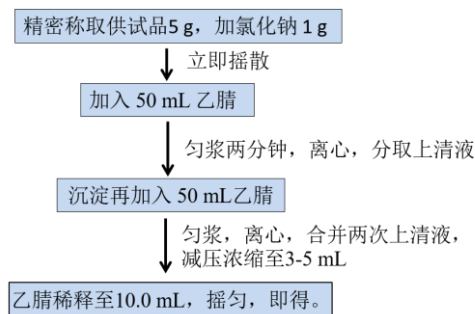


图 1 样品提取流程图

1.3.2 样品净化

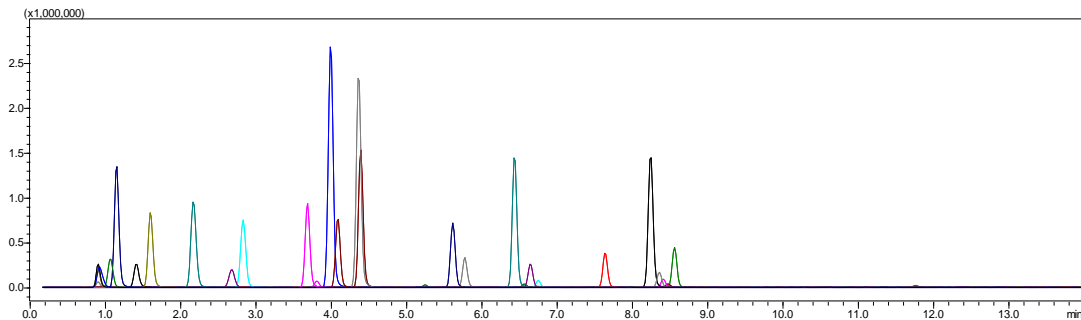
SHIMSEN Styra HLB 200 mg/6 mL

量取上述制备的供试品溶液 3 mL，通过上述 HLB 固相萃取小柱净化，收集全部净化液，混匀，即得。

上机分析前，精密量取净化液 1 mL，精密加入 0.3 mL 水，混匀，滤过，即得。

2. 结果及讨论

2.1 混合标准品溶液的色谱图



30 种禁用农药混合标准品溶液 TIC 色谱图 (以甲胺磷浓度计: 50 ng/mL)

2.2 菊花中 30 个禁用农药残留物的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将菊花空白样品进行加标后 (添加浓度以甲胺磷计: 0.05 mg/kg), 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示, 加标回收率为 59.49%-102.39%, RSD 为 0.22%-13.91%, 回收率高, 重现性好。

序号	目标物	平均回收率 (%)	RSD(%)	添加浓度 (mg/kg)
1	甲胺磷	84.53	5.02	0.05
2	甲磺隆	86.83	0.77	0.05
3	涕灭威亚砷	97.45	1.02	0.05
4	氯磺隆	86.60	1.05	0.05
5	久效磷	102.39	1.88	0.03
6	涕灭威砷	92.50	1.00	0.05
7	3-羟基克百威	94.00	1.77	0.05
8	胺苯磺隆	87.52	1.50	0.05
9	硫环磷	90.59	1.00	0.03
10	苯线磷亚砷	94.92	1.95	0.02
11	磷胺	99.06	0.28	0.05
12	涕灭威	93.93	2.12	0.05
13	杀虫脒	82.30	2.34	0.02
14	苯线磷砷	86.17	10.35	0.02
15	克百威	92.67	0.90	0.05

16	甲拌磷亚砷	92.46	1.17	0.02
17	内吸磷	69.63	13.28	0.02
18	特丁硫磷亚砷	90.58	1.84	0.02
19	甲拌磷砷	81.69	10.99	0.02
20	水胺硫磷	93.80	2.21	0.05
21	苯线磷	81.56	3.38	0.02
22	灭线磷	89.94	0.22	0.02
23	特丁硫磷砷	92.25	4.92	0.02
24	氯唑磷	91.95	1.16	0.01
25	硫线磷	83.70	1.84	0.02
26	蝇毒磷	84.56	8.68	0.05
27	甲基异柳磷	89.87	6.79	0.02
28	地虫硫磷	84.77	6.76	0.02
29	治螟磷	90.31	2.86	0.02
30	甲拌磷	59.49	13.91	0.02

3. 结论

本研究建立了菊花中 30 个禁用农药残留物的测定方法。参照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法 4.3 方式 2 操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN Styra HLB 小柱对菊花样品进行净化，SHIMSEN Ankylo C18-NC 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品加标后（添加浓度以甲胺磷计：0.05 mg/kg），按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 59.49%-102.39%，RSD 为 0.22%-13.91%，回收率高，重现性好。该方法为菊花中 30 个禁用农药残留物的测定提供参考。