

植物源性食品中氯噻啉的测定

SGLC-LC/MS-008

摘要:建立了茶叶、大米、韭菜、黄瓜等植物源性食品中氯噻啉的测定方法。采用岛津的SHINSEN QuEChERS产品对茶叶、大米、韭菜、黄瓜样品进行净化, Shim-pack GIST C18 色谱柱进行分离, 串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 5 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示: 绿茶 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 93.0%, RSD 为 2.54%; 红茶 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 90.1%, RSD 为 1.64%; 大米 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 97.3%, RSD 为 1.72%; 黄瓜 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 98.3%, RSD 为 3.95%; 韭菜 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度的加标回收率为 97.3%, RSD 为 2.18%, 回收率高, 重现性好。该方法适用于植物源性食品中氯噻啉的测定。

关键词: QuEChERS 氯噻啉 植物源性食品 LC-MSMS

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: Shim-pack GIST C18, 100 \times 2.1 mm, 2 μm (P/N: 227-30001-04);

SHINSEN QuEChERS 氯化钠提取管 (0.5g NaCl, 0.2g MgSO₄, 50 mL 离心管, 50 包&50 支, P/N: 380-00153);

SHINSEN QuEChERS 净化包 I (2 mL PSA/C18/GCB 净化管: 50 mg PSA, 50 mg C18, 50 mg GCB, 150 mg MgSO₄, 2 mL 离心管; P/N 380-00130);

SHINSEN QuEChERS 净化包 II (2 mL PSA 净化管: 50 mg PSA, 150 mg MgSO₄, 2 mL 离心管; P/N 380-00102);

SHINSEN QuEChERS 净化包 III (2 mL PSA/C18 净化管: 50 mg PSA, 50 mg C18, 150 mg MgSO₄, 2 mL 离心管; P/N 380-00104);

WondaPak QuEChERS 净化包 IV (2 mL PSA /GCB 净化管: 50 mg PSA, 15 mg GCB, 150 mg MgSO₄, 2 mL 离心管; P/N 5010-002037);

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);

1.2 分析条件

UHPLC 条件

色谱柱: Shim-pack GIST C18, 100×2.1 mm, 2 μm (P/N: 227-30001-04)

流速: 0.3 mL/min

进样量: 10 μL

柱温: 40 °C

流动相: A: 0.1%甲酸水 B: 乙腈

梯度洗脱程序如下:

时间 (min)	0	1	5	8.5	9	10
A (%)	99	99	5	5	99	99
B (%)	1	1	95	95	1	1

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: 氮气 10 L/min

雾化气: 氮气 3 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

接口温度: 300 °C

DL 温度: 250 °C

加热模块温度: 400 °C

氯噻啉 MRM 参数见下表 1。

农药名称	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
氯噻啉	262.0	181.2*	-13	-15	-16
	262.0	122.2	-10	-29	-19

*定量离子对

1.3 样品前处理

1.3.1 样品提取

称取 1.0 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 乙腈和 SHINSEN QuEChERS 氯化钠萃取盐包 (0.5g NaCl, 0.2g MgSO₄, 50 mL 离心管, 50 包&50 支, P/N: 5010-050026), 手动振摇 1 min, 静置浸泡提取 10 min 后再手动振摇 1 min, 5000 r/min 离心 3 min, 取 1mL 上清液待净化。流程图见下图 1-4。

1.3.2 样品净化

1.3.2.1 茶叶

将 1 mL 提取液转移至 SHINSEN QuEChERS 净化包 I (2 mL PSA/C18/GCB 净化管: 50 mg PSA, 50 mg C18, 50 mg GCB, 150 mg MgSO₄, 2 mL 离心管; P/N 5010-015040) 中, 涡旋混合 1 min, 5000 rpm 下离心 5 min, 取上清液 0.5 mL 于 2 mL 离心管中, 加入 0.5 mL 水, 混匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 进 LC-MS/MS 分析。流程图见下图 1。

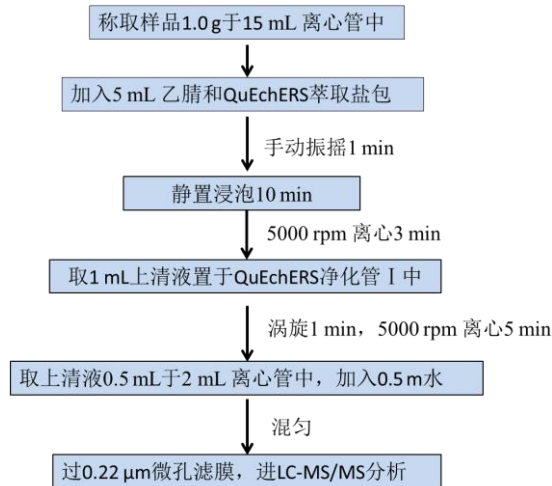


图 1 茶叶样品提取净化流程图

1.3.2.2 普通蔬菜 (黄瓜)

将 1 mL 提取液转移至 SHINSEN QuEChERS 净化包 II (2 mL PSA 净化管: 50 mg PSA, 150 mg MgSO₄, 2 mL 离心管; P/N 5010-002031) 中, 涡旋混合 1 min, 5000 rpm 下离心 5 min, 取上清液 0.5 mL 于 2 mL 离心管中, 加入 0.5 mL 水, 混匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 进 LC-MS/MS 分析。流程图见下图 2。

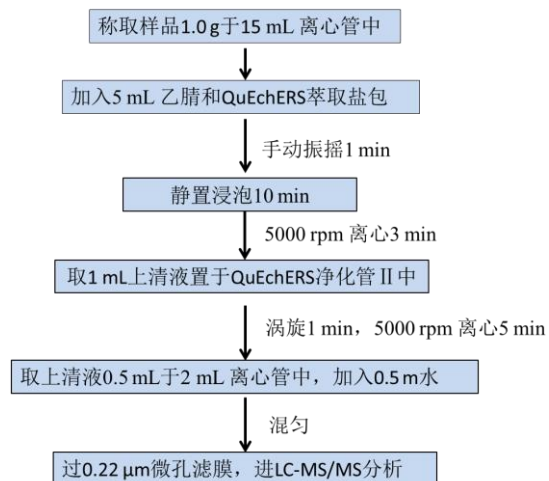


图 2 普通蔬菜样品提取净化流程图

1.3.2.3 谷物类 (大米)

将 1 mL 提取液转移至 SHINSEN QuEChERS 净化包III（2 mL PSA/C18 净化管：50 mg PSA，50 mg C18，150 mg MgSO₄，2 mL 离心管；P/N 5010-002033）中，涡旋混合 1 min，5000 rpm 下离心 5 min，取上清液 0.5 mL 于 2 mL 离心管中，加入 0.5 mL 水，混匀，过 0.22 μm 微孔滤膜，进 LC-MS/MS 分析。流程图见下图 3。

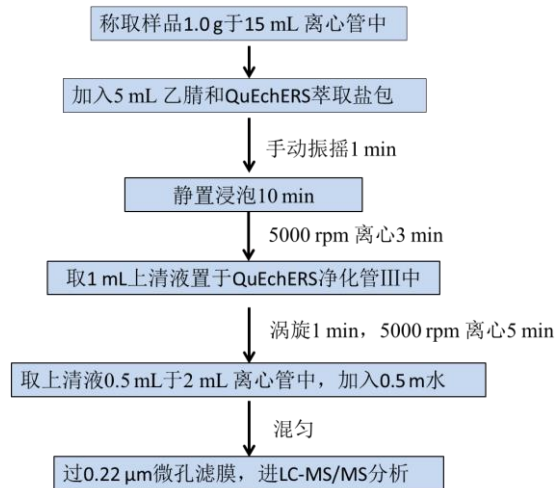


图 3 谷物类样品提取净化流程图

1.3.2.4 有色蔬菜（韭菜）

将 1 mL 提取液转移至 SHINSEN QuEChERS 净化包IV（2 mL PSA /GCB 净化管：50 mg PSA，15 mg GCB，150 mg MgSO₄，2 mL 离心管；P/N 5010-002037）中，涡旋混合 1 min，5000 rpm 下离心 5 min，取上清液 0.5 mL 于 2 mL 离心管中，加入 0.5 mL 水，混匀，过 0.22 μm 微孔滤膜，进 LC-MS/MS 分析。流程图见下图 4。

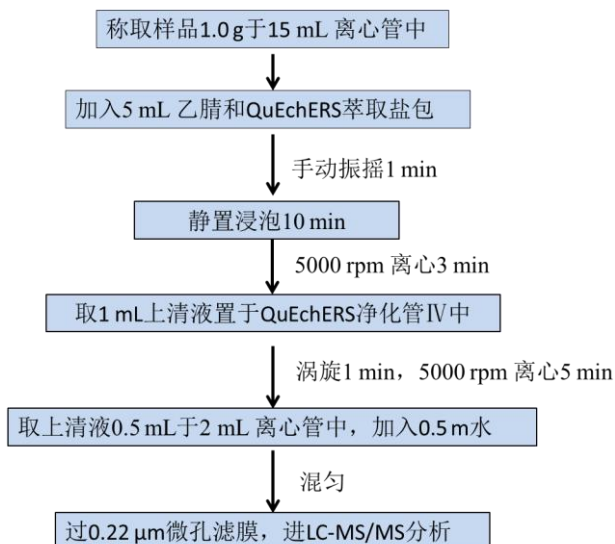


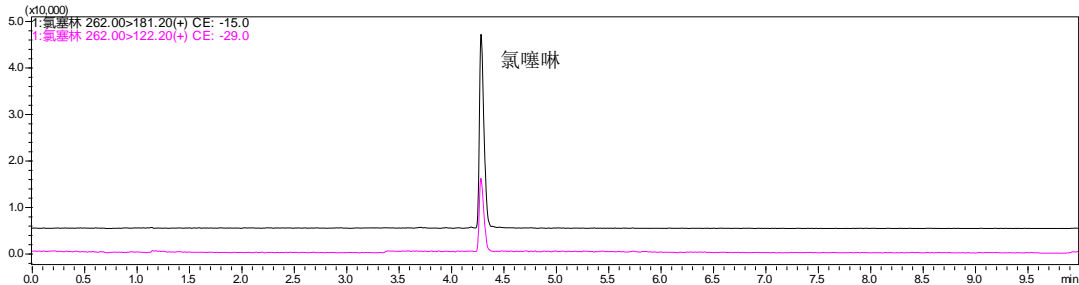
图 4 有色蔬菜样品提取净化流程图

1.4 标准曲线的绘制

取空白样品，按上述 1.3.1 和 1.3.2 处理，使用空白基质配制浓度为 0.1 μg/L、0.2 μg/L、0.5 μg/L、1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、50 μg/L 和 100 μg/L 的不同浓度的标准样品。

2. 结果及讨论

2.1 标准溶液的 MRM 色谱图



氯噻啉标准溶液的 MRM 色谱图 (1 μg/L)

2.2 线性范围和检出限、定量限

取空白溶液配制混合工作液，得到 0.1、0.2、0.5、1、5、10、50、100 μg/L 不同浓度的样品，按 1.2 中的分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，如图 5~9 所示。线性方程、线性范围、相关系数及检出限、定量限结果见表 2。

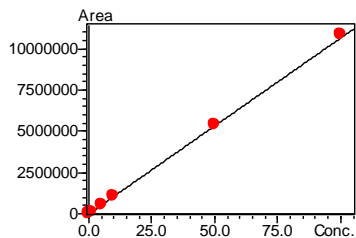


图 5 氯噻啉的标准曲线 (绿茶基质)

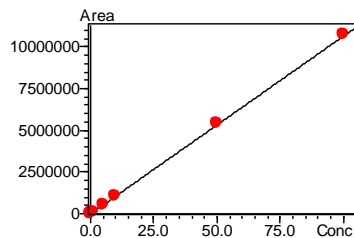


图 6 氯噻啉的标准曲线 (红茶基质)

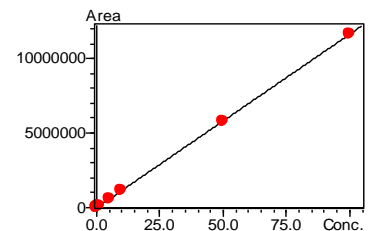


图 7 氯噻啉的标准曲线 (大米基

质)

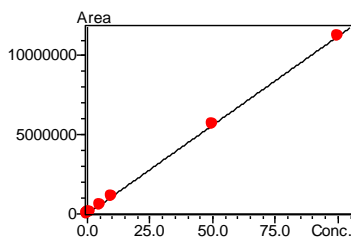


图 8 氯噻啉的标准曲线 (黄瓜基质)

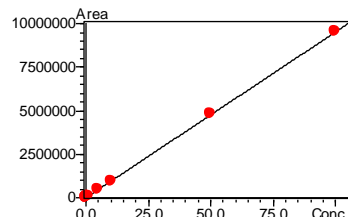


图 9 氯噻啉的标准曲线 (韭菜基质)

表 2 校准曲线参数及检出限、定量限

基质	农药名称	线性范围 (μg/L)	校准曲线	相关系数 R	准确度 (%)	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
绿茶	氯噻啉	0.1 ~100	Y=106521X+863.671	0.9999	98.6~101.5	0.03	0.07
红茶	氯噻啉	0.1 ~100	Y=106494X+1.67733	0.9998	98.3~101.2	0.03	0.07
大米	氯噻啉	0.1 ~100	Y=116367X-163.682	0.9999	99.5~101.8	0.02	0.06

黄瓜	氯噻啉	0.1 ~100	Y=112372X-960.150	0.9998	98.7~102.7	0.02	0.06
韭菜	氯噻啉	0.1 ~100	Y=95284.9X+265.358	0.9999	94.9~104.2	0.03	0.07

2.3 植物源性食品中氯噻啉的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将茶叶、大米、黄瓜、韭菜空白样品进行 10.0 µg/kg 浓度加标后，按照上述前处理方法处理后上机，平行 5 份样品考察回收率和 RSD，具体结果如下：绿茶 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 93.0%，RSD 为 2.54%；红茶 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 90.1%，RSD 为 1.64%；大米 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.3%，RSD 为 1.72%；黄瓜 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 98.3%，RSD 为 3.95%；韭菜 10.0 µg/kg 加标浓度的加标回收率为 97.3%，RSD 为 2.18%。

基质	农药名称	添加水平 (10 µg/kg)	
		回收率 (%)	RSD(%)
绿茶	氯噻啉	93.0	2.54
红茶	氯噻啉	90.1	1.64
大米	氯噻啉	97.3	1.72
黄瓜	氯噻啉	98.3	3.95
韭菜	氯噻啉	97.3	2.18

3. 结论

综上，本方案采用岛津的 SHINSEN QuEChERS 产品对茶叶、大米、黄瓜、韭菜等样品进行净化，Shim-pack GIST C18 色谱柱进行分离，采用岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析，建立了茶叶、普通蔬菜、谷物、有色蔬菜等样品中第四类农药氯噻啉的检测方法，该方法操作简单、分析速度快、回收率高、重现性好，适用于植物源性食品中氯噻啉的测定。