

单四极杆质谱农药分析方法包的建立与应用

Development of pesticide analysis method for single quadrupole mass spectrometer and its application

吕建霞 余翀天
赛默飞世尔科技（中国）

关键词：单四级杆质谱仪；农药；TG-5sil 色谱柱；保留时间校准

Keywords: single quadrupole mass spectrometer; pesticide; TG-5sil column; retention time alignment

目标

建立常见农药的单四极杆质谱扫描的数据库，包含农药的名称、保留时间、定量离子、定性离子等信息，通过数据库建立农药分析的仪器采集方法和数据处理方法，利用保留时间校准软件，可以实现数据库用于使用相同类型色谱柱的另一仪器上，从而使目标化合物的保留时间固定在一个特定的保留时间上。

建立的方法包实际应用于果蔬中有机磷农药残留的测定。

引言

近年来，农药的种类和应用规模不断扩大，化学结构组成日益复杂，并且日趋高效和低剂量化，特别是人们对长期摄入低水平农药残留所导致的各种慢性及远期效应的关注和国际贸易等的原因，使农药残留的分析对象、样本数量和测定难度大大增加。因此，建立省时、省力的农药测定系统平台是快速、准确的进行农药多残留控制的基础和保障。

农药残留分析中主要包括样品前处理、仪器分析、数据处理等步骤，样品前处理技术发展至今 QuEChERS 方法公认是比较简单、省时省力、节约溶剂、高通量的样品前处理方法；对于农药多残留分析，仪器分析和数据处理也是一项耗时费力的工作。本文的目的在于建立常见的近 600 种农药的数据库，包含保留时间、定量离子、定性离子等信息，并利用保留时间校准软件，可以实现数据库用于使用相同类型色谱柱的另一仪器上，从而使目标化合物的保留时间固定在一个特定的保留时间上。当要对某些农药进行分析时，可以直接从数据库中选取要分析的化合物建立仪器分析方法和数据处理方法。建好的数据分析方法和数据处理方法可以打包为另一仪器所使用。该数据库也可用于对库中所有农药的筛选分析。

仪器

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪，包括：

-TRACE 1310 气相色谱，配程序升温进样口

-ISQ LT 单四极杆质谱

-AS1310 自动进样器

Thermo Scientific™ TraceFinder 3.1 数据处理系统

恒温干燥箱（Thermo Scientific）

离心机（Thermo Scientific）

天平

漩涡混合器（Thermo Scientific）

耗材

色谱柱：TG-5silMS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）（Thermo Scientific, PN 26096-1420）

试剂与标准品

乙腈：色谱级。

冰醋酸。

无水醋酸钠。

0.1%醋酸-乙腈溶液：加 10 mL 冰醋酸到 990 mL 的乙腈。

无水硫酸镁，用前在 500°C 马弗炉内烘 5 h，200°C 时取出贮存于干燥器中，冷却备用。

C18 吸附剂：40-60 μm。

乙二胺-N-丙基硅烷（PSA）吸附剂：40-60 μm。

农药标准物质：标准物质清单见表 1，标准物质纯度≥95%。

标准溶液的制备

标准储备溶液

准确称取适量标准品（精确至 0.1 mg），用丙酮溶解，配制成浓度为 1000 μg/mL 的标准储备溶液，-18°C 避光保存，有效期为 3 个月。

混合标准中间溶液

移取一定体积的单个农药标准储备溶液于 100mL 容量瓶中，用丙酮+正己烷混合溶剂定容至刻度。混合标准溶液避光 4°C 保存，可使用一个月。

基质混合标准工作溶液

根据需要将混合标准中间溶液用空白基质稀释成适当浓度的基质标准工作液，现用现配。

农药数据库的建立

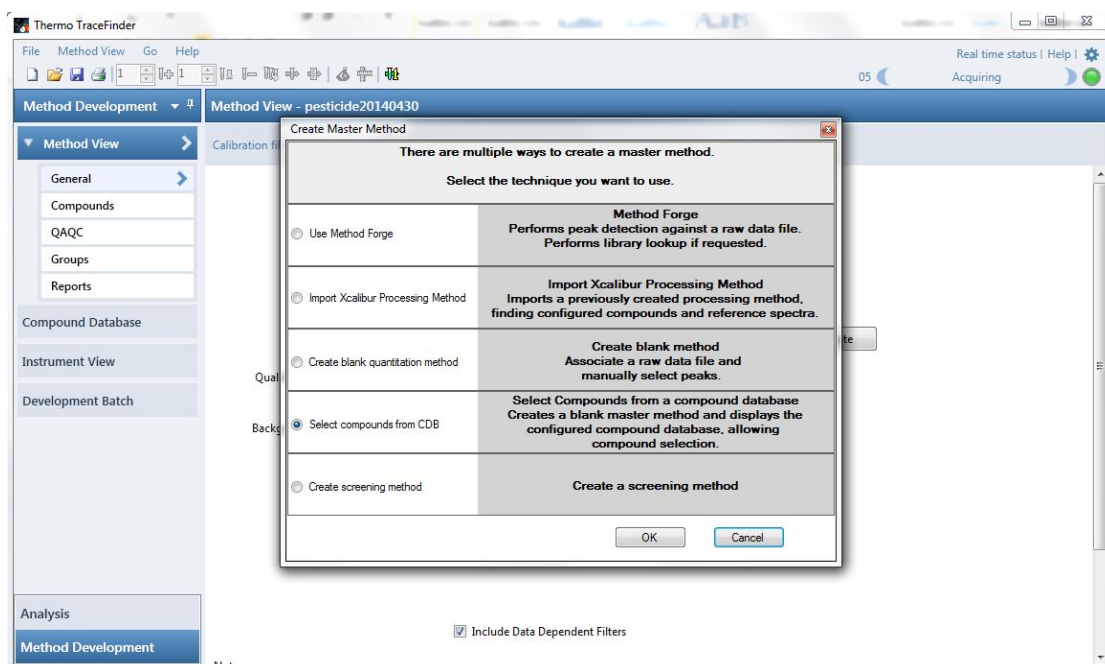
农药数据库的内容包括 596 种常见农药的名称、CAS 号、分子式、分子量、保留时间、定量离子、定性离子等信息，储存于 Tracefinder 软件的化合物数据库当中。

The screenshot shows the Thermo Tracefinder software interface. The main window is titled 'Compound Database - pesticide0429'. On the left, there is a navigation pane with 'Compound Database' selected. The central pane displays a list of compounds with columns for 'Compound' and 'Formula'. 'Aldrin' is highlighted in blue. On the right, the 'Compound Detail' pane shows information for Aldrin: Experiment: SIM, Category: pesticide, CAS: 309002, Formula: C12H8Cl6, Ionization: EI, Neutral Mass: 361.8751644. Below this, the 'Target Peaks' section shows 'Peak 1' with a mass of 263.000. The 'Confirming Peaks' section shows two peaks at 66.000 and 265.000 mass, both with a positive polarity and a charge state of 1. The retention time (RT) is 14.92 minutes and the lens is set to 0.0. The bottom status bar indicates 'Total Compounds: 596'.

农药残留分析方法的建立

建立分析方法时，可以直接从数据库中选取要分析的目标化合物，相关化合物的所有信息即刻转入到方法中，无需手动输入化合物的任何信息，使用方便，节约了大量的工作时间，也避免了手动输入引起的错误。

建立的农药分析方法包含了仪器采集方法和数据处理方法，可直接用于相同配置的另一仪器上对农药残留进行分析。



保留时间校准软件的使用

保留时间校准软件可以实现两台相同配置仪器间的保留时间重现，方法是采用正构烷烃分别在两台仪器上进样，分别记录保留时间，采用保留时间校准软件计算，即可实现保留时间的完全重现。该功能也可用于色谱柱柱头维护后的保留时间修正，即使色谱柱柱头截去一段后通过保留时间校准软件修正仍可实现保留时间的完全重现，仪器采集方法和处理方法无需进行修改。

样品前处理

取试样可食用部分，粉碎并混合均匀，准确称取 15 g（精确至 0.01 g），置于 100 mL 塑料离心管，加入 6.0 g 无水硫酸镁，1.5 g 醋酸钠，15 mL 0.1% 冰醋酸/乙腈溶液，均质提取 2 min。以 10000 r/min 离心 10 min。准确吸取 10 mL 提取液于旋蒸瓶中，蒸至近干，N₂ 吹干，用 2.0 mL 乙腈涡混溶解残渣。于另一塑料离心管中分别称入 200 mg C18、150 mg PSA 吸附剂，将上述 2 mL 溶解液转入此离心管中，涡混 2 min，5000 r/min 离心 3 min。用一次性注射器取上清液，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱-质谱测定。

实验条件

色谱柱：TG-5silMS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；

柱温：40℃（1.5 min），25℃/min 到 90℃（1.5 min），25℃/min 到 180℃（0 min），5℃/min 到 280℃（0 min），10℃/min 到 300℃（5 min）；

进样模式：不分流进样，不分流时间为 1min；进样量：1 μL；

进样口温度：75℃（0.1min），2.5℃/sec 到 300℃（3 min），14.5℃/sec 到 330℃（20 min）；

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.2 mL/min；

质谱离子源温度：300℃，传输线温度：300℃；

扫描模式：定时选择离子监测模式（timed-SIM）

结果与讨论

建立的农药分析方法包应用于 46 种有机磷农药的检测，结果如下。

线性关系及测定下限：准确移取标准中间液适量，添加到空白样品按上述前处理方法处理得到的基质溶液中，分别配制得到浓度为 0、20、50、100、200、500 μg/L 的基质标准工

作液，供气相色谱质谱测定。以测定峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线。定量离子、保留时间、方法检出限（3倍信噪比）列于表1。

回收率及精密度实验：用标准添加法，在空白胡萝卜样品中，添加农药标准溶液，做加标回收实验，按规定方法进行提取、净化和测定，添加浓度为10 μ g/kg、50 μ g/kg两个水平，各做5个平行，结果见表1。

表1 检测化合物名称、定量离子、检出限、回收率和精密度

农药名称	定量离子	保留时间	方法检出限 (ng/g)	准确度及精密度			
				添加 10 μ g/kg		添加 50 μ g/kg	
				回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
Methamidophos	94.00	8.00	5.0	87.0	8.7	88.6	3.5
Dichlorvos	109.00	8.09	5.0	91.9	6.5	90.1	6.2
Mevinphos	127.00	9.29	5.0	89.0	6.9	90.7	9.5
Acephate	136.00	9.35	5.0	87.1	4.9	85.4	8.6
Omethoate	156.00	10.59	5.0	90.6	3.3	79.5	7.0
Ethoprophos	158.00	10.98	5.0	80.9	3.0	90.6	7.1
Dicrotophos	127.00	11.16	5.0	85.9	6.9	85.5	5.9
Naled	109.00	11.19	5.0	92.8	7.6	85.9	4.7
Sulfotep	322.00	11.29	5.0	97.6	7.7	91.4	4.7
Monocrotophos	127.00	11.33	5.0	90.8	8.7	92.9	5.8
Phorate	75.00	11.54	5.0	87.3	8.1	93.8	5.2
Dimethoate	87.00	11.86	5.0	84.9	2.9	85.9	5.6
Terbufos	231.00	12.38	5.0	97.0	8.9	83.6	7.2
Diazinon	179.00	12.50	5.0	92.2	3.2	82.9	1.9
Fonofos	109.00	12.51	5.0	89.0	7.8	88.8	2.2
Disulfoton	88.00	12.77	5.0	87.3	2.8	76.9	1.8
Dichlorfenthion	279.00	13.49	5.0	83.7	5.9	77.7	8.4
Chlorpyrifos Methyl	286.00	13.66	5.0	93.7	6.7	89.0	5.5
Methyl parathion	263.00	13.85	5.0	93.8	7.7	97.4	6.2
Fenchlorfos	285.00	14.08	5.0	86.6	5.5	78.0	8.3
Paraoxon-ethyl	109.00	14.09	5.0	87.0	7.7	98.3	1.9
Pirimiphos-methyl	290.00	14.37	5.0	85.2	8.6	99.9	5.5
Fenitrothion	277.00	14.44	5.0	93.8	7.0	90.6	3.7
Malathion	173.00	14.67	5.0	94.1	4.0	89.4	5.6
Chlorpyrifos	197.00	14.88	5.0	95.2	3.7	88.9	4.7
Fenthion	278.00	14.95	5.0	93.8	5.7	79.9	3.3
Parathion	291.00	15.10	5.0	95.2	5.5	78.9	7.7
Isocarbophos	136.00	15.19	5.0	87.6	4.8	77.9	5.2
Pirimiphos-ethyl	333.00	15.45	5.0	88.4	3.5	85.6	4.6
Bromophos	331.00	15.47	5.0	88.7	4.4	81.1	3.8
Phosfolan	140.00	16.07	5.0	104.3	7.4	83.5	6.4
Quinalphos	146.00	16.29	5.0	102.7	8.7	85.3	5.5
Bromophos-ethyl	359.00	16.71	5.0	92.0	5.9	94.4	8.3
Phoxim	109.00	16.80	5.0	93.2	5.4	97.1	2.6
Tetrachlorvinphos	329.00	16.90	5.0	87.6	7.5	98.3	5.5
Ditalimfos	130.00	17.19	5.0	88.9	3.1	79.0	7.7
Ethion	231.00	19.20	5.0	90.7	1.8	94.7	3.8
Triazophos	161.00	19.67	5.0	89.6	4.6	92.8	4.2
Famphur	218.00	19.88	5.0	90.3	5.8	105.9	7.4
Phosmet	160.00	21.91	5.0	98.0	6.3	76.9	6.8
EPN	157.00	22.06	5.0	85.7	4.4	78.0	3.3
Phosalone	182.00	23.20	5.0	95.4	5.8	84.8	8.4
Azinphos-methyl	160.00	23.28	5.0	88.3	6.6	82.0	6.4

Pyrazophos	221.00	24.27	5.0	84.2	8.6	89.6	6.9
Azinphos-ethyl	132.00	24.39	5.0	90.8	9.0	94.5	2.8
Coumaphos	362.00	25.57	5.0	99.2	3.4	79.6	5.4

结论

建立的农药数据库利用 tracefinder 软件可以实现数据库的共享, 无需用户自行进标准品确定保留时间, 也无需自行对分析物保留时间、选择离子等进行设定。Tracefinder 软件中的样品分析方法包可直接为用户提供农药残留检测的服务, 即使在没有标准品的情况下也可对未知样品的农药残留进行筛选。

将该方法用于实际样品中 46 种有机磷农药的测定, 结果表明, 46 种农药的平均回收率为 76.9-105.9%, 5 次平行测定的 RSD 值 \leq 9.5%, 方法测定低限为 5ng/g。该数据库用于实际样品测定效果良好, 可行性强。