

超高效液相色谱串联质谱测定芹菜中咪鲜胺、噻虫嗪等5种农药残留量

张 武, 李二虎, 李桂红, 赵 瑞, 李 俊, 程 媛

(天津市农药检定所, 天津 300061)

Determination of Five Pesticides Residue in Celery by LC-MS/MS

Zhang Wu, Li Erhu, Li Guihong, Zhao Rui, Li Jun, Cheng Yuan (Tianjin Institute for the Control of Agrochemicals, Tianjin 300061, China)

Abstract: A LC-ESI-MS/MS method was developed for the determination of prochloraz, thiamethoxam, imidacloprid, acetamiprid and dimethomorph in celery. The sample was firstly cleaned up and concentrated by solid phase extraction, then measured and verified by LC-ESI-MS/MS with external standard method. The results showed that this method was rapid, accurate and sensitive for the residue determination.

Key words: LC-MS/MS; prochloraz; thiamethoxam; imidacloprid; acetamiprid; dimethomorph; residues

摘 要: 建立超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱快速测定芹菜中咪鲜胺、噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、烯酰吗啉残留的分析方法, 样品经固相萃取净化, 以液相色谱-质谱联用仪测定和确证, 外标法定量。本方法具有快速、准确、灵敏度高, 检测限低等特点。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱; 咪鲜胺; 噻虫嗪; 吡虫啉; 啶虫脒; 烯酰吗啉; 残留量

中图分类号: S482; S481+.8 文献标识码: A 文章编号: 1002-5480 (2018) 4-40-5

噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒是烟碱类杀虫剂, 等特点。已有的液相色谱检测方法因其干扰性咪鲜胺和烯酰吗啉是杀菌剂, 具有广谱、低毒 强、灵敏度差, 假阳性时有发生。本文采用超

收稿日期: 2017-12-18

基金项目: 天津市农业局青年科技人才培养项目: 小宗作物芹菜上农药的安全性筛查与评价 (QN201607)

作者简介: 张武, 女, 农艺师, 主要从事农药残留分析工作。联系电话: 13682053468, 022-28450637; E-mail: zhangwu810929@126.com。

高效液相色谱-串联质谱法,经固相萃取柱(SPE),在Hypersil Gold柱(2.1×100mm)柱经梯度洗脱分离,采用选择离子监测(SRM)方式准确检测芹菜中的咪鲜胺、噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、烯酰吗啉,本方法与以往方法相比,具有更高的选择性、稳定性和灵敏性。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 TSQ Quantum Access 三重四极杆串联液质联用仪(Thermo Fisher Scientific 公司);振荡器;高速匀浆机(IKA®-WERKE, T25 basic);水浴氮吹仪(N-EVAP111, Orga-nomation Associates, Inc.);旋转蒸发仪(IKA®-WERKE, RV06-ML)。

1.1.2 试剂与材料 甲醇、乙腈均为HPLC级(Merck, Darmstadt, Germany),二氯甲烷、氯化钠(140℃烘烤4h)、醋酸铵均为分析纯;娃哈哈纯净水;氨基柱(Cleanert NH₂-SPE; 500mg/6mL);0.22μm过滤膜。

1.1.3 标准品 咪鲜胺、噻虫嗪、吡虫啉、啶虫脒、烯酰吗啉(天津环境监测中心)。

将5种标准品用甲醇配置成浓度为100mg/L作为储备液。系列浓度的标准工作溶液由标准贮备溶液用甲醇配制(现用现配)。

1.1.4 色谱与质谱条件 三重四极杆液质联用仪,配电喷雾离子源(ESI);色谱柱: Hypersil Gold 柱, 2.1×100mm;柱温: 室温;流动相采用梯度洗脱,洗脱参数(表1);进样体积: 10μL。

表1 梯度洗脱参数

时间 (min)	乙腈 (%)	5mmol/L 乙酸铵溶液 (%)	流量 (μL/min)
0.00	20.0	80.0	200.0
2.00	20.0	80.0	200.0
10.00	85.0	15.0	200.0
14.00	85.0	15.0	200.0
14.10	20.0	80.0	200.0
18.00	20.0	80.0	200.0

质谱条件: ESI 正离子模式;喷雾电压 4 000V;离子传输毛细管温度: 350℃;鞘气: 35psi;采用选择反应监测(SRM)扫描模式。质量条件参数(表2)。

表2 质谱质量条件参数

化合物	ESI 模式	定性离子	定量离子
咪鲜胺	+	378/309.9 (11v); 378/267.9 (16v); 378/282 (17v);	378/309.9
噻虫嗪	+	292.0/211.3 (13v); 292.0/181.4 (22v); 292.0/132.4 (20v);	292.0/211.3
吡虫啉	+	256.1/175.1 (17v); 256.1/209 (14v);	256.1/175.1
啶虫脒	+	223/126.1 (22v); 223/90.2 (31v);	223/126.1
烯酰吗啉	+	388.1/301.1 (45v); 388.1/165.1 (28v);	388.1/301.1

1.2 试验方法

1.2.1 样品提取 称取混匀芹菜样品 20.00g 置于 125mL 的广口瓶中,加入 40mL 乙腈,在高速匀浆机上匀浆 2min (15 000r/min),然后过滤到 100mL 的具塞量筒中,加入 6g 氯化钠,振摇提取 2min,静置分层后,分离有机相和水相,准确量取有机相 8mL 于 60℃ 水浴上氮吹至干,用 2mL 二氯甲烷+甲醇(95: 5, V/V) 混合液溶解,待净化。

1.2.2 样品净化 净化用氨基柱,先用 5mL 二氯甲烷+甲醇(95: 5, V/V) 的混合溶液预淋柱子,当溶液到达吸附层表面时,立即将上述浓缩液加至柱中,并用 10mL 二氯甲烷+甲醇(95: 5, V/V) 的混合溶液分 2 次洗脱,收集。将收集的洗脱液在 50℃ 水浴浓缩至近干,用甲醇+水(50: 50, V/V) 准确定容至 4mL,用 0.22μm 滤膜过滤,待检测。

1.2.3 测定步骤 在 1.1.4 色谱工作条件下,待仪器稳定后,按标准溶液、样品溶液、标准溶液的顺序进行色谱分析,采用外标法对样品

进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取小柱的选择 净化过程中利用固相萃取小柱相对于传统填充柱净化具有以下几个优势：一是，净化效果好，能有效排除杂质干扰，可获得良好目标峰型；二是，大大减少了前处理溶剂的用量，减少资源浪费和环境污染；三是，操作更加方便，效率高，对于大批量的样品，容易实现自动化和批量操作。

2.2 流动相选择 对流动相条件进行了优化，采用梯度洗脱，使得峰型得到了很好的改善，大大提高了灵敏度。

2.3 分析方法的线性相关测定 在上述确定的色谱条件下，将 5 种农药标准贮备溶液用甲醇+水（50：50，V/V）溶液逐级稀释成 10、

20、40、80、160 $\mu\text{g/L}$ 系列浓度的标准工作溶液。将系列浓度分别进样 10 μL ，在液质联用仪上测定峰面积，每个浓度测得的峰面积与对应的标准溶液浓度绘制标准曲线。咪鲜胺的标准工作曲线方程 $y = 2\,846.1x - 6\,008.9$ ， $R^2 = 0.998\,1$ ；噻虫嗪标准工作曲线方程 $y = 8\,383.2x - 824.58$ ， $R^2 = 0.998\,6$ ；吡虫啉标准工作曲线方程 $y = 3\,297.1x - 7\,503.2$ ， $R^2 = 0.997\,8$ ；啉虫脒标准工作曲线方程 $y = 4\,475.9x + 20\,341$ ， $R^2 = 0.992\,6$ ；烯酰吗啉标准工作曲线方程 $y = 2 \times 10^6 x - 9 \times 10^6$ ， $R^2 = 0.995\,3$ 。

2.4 最小检测量 5 种农药均为 $1.0 \times 10^{-10} \text{g}$ 。

2.5 相对保留时间 咪鲜胺 10.71min、噻虫嗪 3.64min、吡虫啉 5.35min、啉虫脒 5.98min、烯酰吗啉 9.19min。

2.6 实验谱图

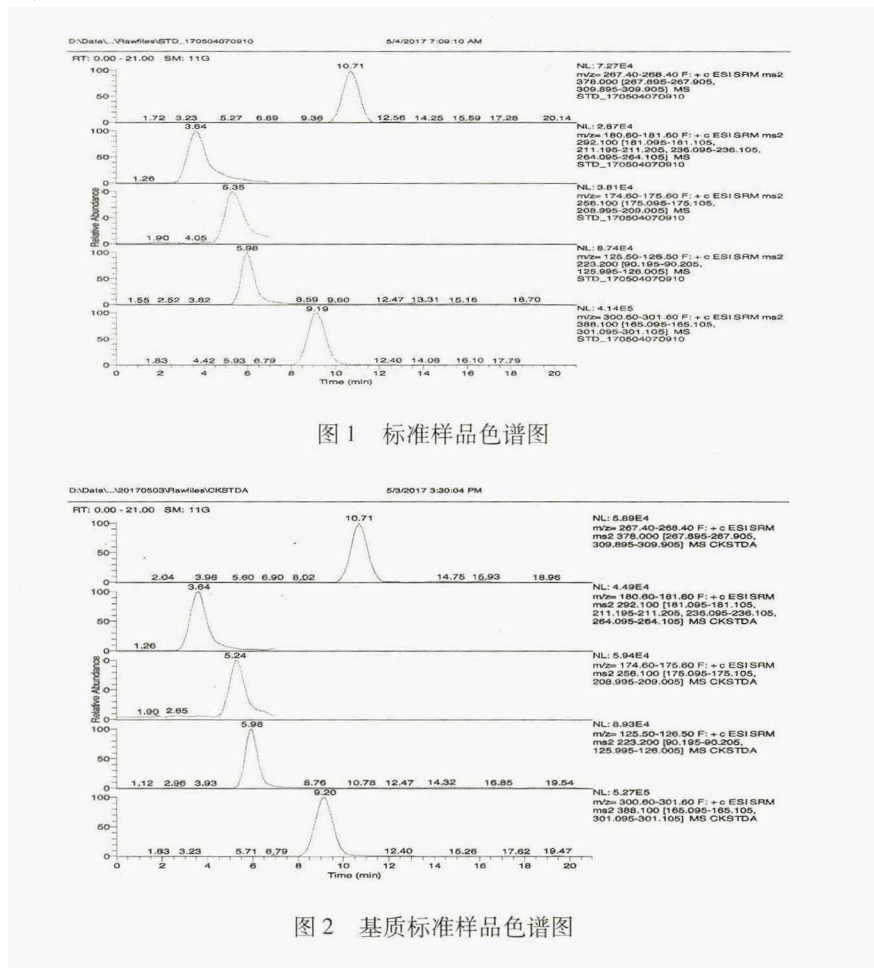


图1 标准样品色谱图

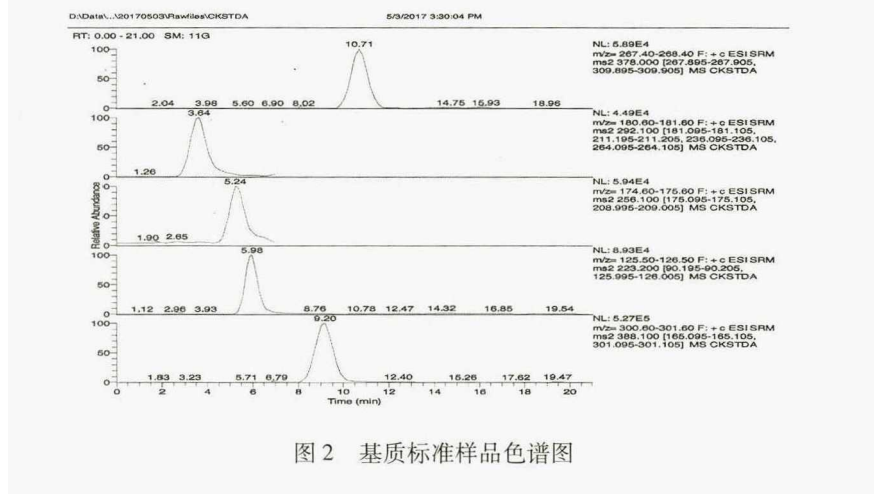


图2 基质标准样品色谱图

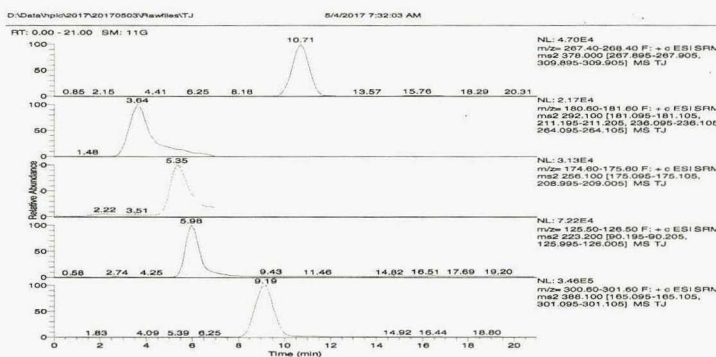


图3 样品添加色谱图

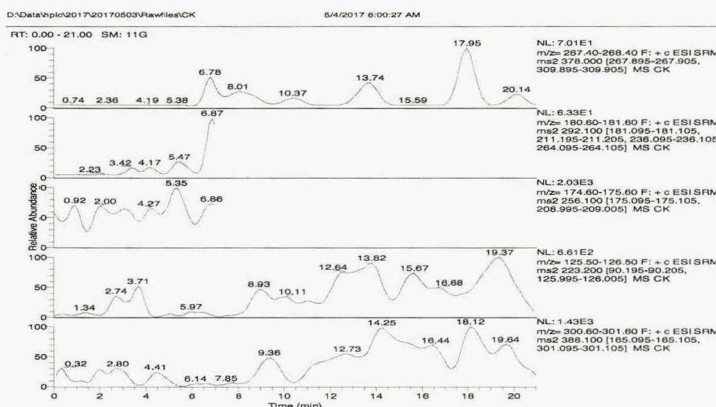


图4 样品空白色谱图

2.7 精密度、回收率试验 采用添加法,在空白对照样品中添加已知含量的5种农药标准溶液,添加浓度为0.01、0.1、0.5mg/kg 3个水平,各处理重复5次,咪鲜胺在芹菜添加回收率在81.81%~107.74%之间,变异系数在4.39~8.26之间;噻虫嗪在芹菜添加回收率在80.87%~90.83%之间,变异系数在2.63~

5.70之间;吡虫啉在芹菜添加回收率在78.50%~87.07%之间,变异系数在1.99~3.46之间;啶虫脒在芹菜添加回收率在87.35%~95.50%之间,变异系数在5.00~8.09之间;烯酰吗啉在芹菜添加回收率在105.50%~113.00%之间,变异系数在7.24~8.69之间。具体数据(表3)。

表3 回收率与相对标准偏差

样品	添加量 (mg/kg)	回收率 (%)					平均 回收率 (%)	变异系数 RSD (%)
		1	2	3	4	5		
咪鲜胺	0.01	74.19	74.84	88.39	86.45	85.16	81.81	8.26
	0.1	113.76	111.61	106.08	102.74	104.52	107.74	4.39
	0.5	78.51	95.45	93.31	92.88	92.02	90.43	7.50
噻虫嗪	0.01	80.84	87.23	92.53	93.49	88.19	88.46	5.70
	0.1	88.55	93.04	87.58	94.49	90.48	90.83	3.22
	0.5	82.65	82.65	77.83	81.69	79.52	80.87	2.63

续表								
样品	添加量 (mg/kg)	回收率 (%)					平均 回收率 (%)	变异系数 RSD (%)
		1	2	3	4	5		
吡虫啉	0.01	80.50	75.50	82.00	76.50	78.00	78.50	3.46
	0.1	86.15	85.15	89.80	87.30	86.95	87.07	1.99
	0.5	80.50	78.75	83.00	84.00	84.75	82.20	3.05
啉虫脒	0.01	92.56	97.75	96.75	100	106	98.61	5.00
	0.1	79.10	94.20	95.70	96.00	96.80	92.36	8.09
	0.5	78.25	87.50	88.75	92.25	90.00	87.35	6.16
烯酰吗啉	0.01	93.00	100.50	111.00	113.50	111.00	105.80	8.26
	0.1	91.00	102.50	114.50	110.00	109.50	105.50	8.69
	0.5	100.00	110.00	118.00	120.00	117.00	113.00	7.24

3 结论

本文选用 LC – MS/MS 法的 SRM 方式检测芹菜中咪鲜胺、噻虫嗪、吡虫啉、啉虫脒、烯酰吗啉，用固相萃取柱净化，过滤后进行分析。采用三重四极杆质谱的选择反应监测（SRM）方式，确定其母离子，经碰撞能量优化试验确定特征离子，获得极高的检测灵敏度，本实验采用的方法满足多组分、低含量样品的检测要求，具有快速、准确、灵敏度高等优点。



欧洲谷物协会对仓储谷物用药提出警告

欧洲谷物贸易工业协会（Coceral）警告，由于关键农药有效成分没有续展以及缺乏新的解决方案，谷物仓储用杀虫剂在欧盟的适用性正变得越来越有限。这个警告来自其最新的关于仓储谷物和油籽的害虫治理方法的报告中。2014/15 年和 2015/16 年进行的问卷调查显示，对于目前贸易商使用的综合防控手段，首选是空气环流（59% 的受访者），然后是熏蒸（52%）和仓储用杀虫剂（45%）。在港口粮仓中，杀虫剂是主要选择（24%），其次是熏蒸（17%）和空气环流（10%）。农民主要选择熏蒸（21%），仓储用杀虫剂和空气环流选择相等（均为 14%）。熏蒸在谷物和油籽供应链各个环节均有增长。杀虫剂溴氰菊酯的使用明显增加，延续了自 2007 年敌敌畏逐步淘汰以来的趋势。敌敌畏的淘汰导致了溴氰菊酯、甲基嘧啶磷和甲基毒死蜱的使用增加。

郭明程 农业部农药检定所
(译自《Agrow》No. 20180312)