

3. GC-MS/MS MRM 农残数据库应用举例

3.1 建立 439 种农药残留同时测定方法

使用岛津公司的三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 结合 GC-MS/MS MRM 农残数据库，在无需标准品的情况下，自动建立 439 种农药残留同时测定的方法。图 2 为 439 种农药残留同时测定的 MRM 图，农药组分在 5 $\mu\text{g/L}$ 的浓度下具有良好的响应（图 3）。在一针内实现 400 多种农药残留组分的同时检测，极大提高了工作效率，同时降低了仪器的污染，减少了对 GC 及 MS 的日常维护工作。

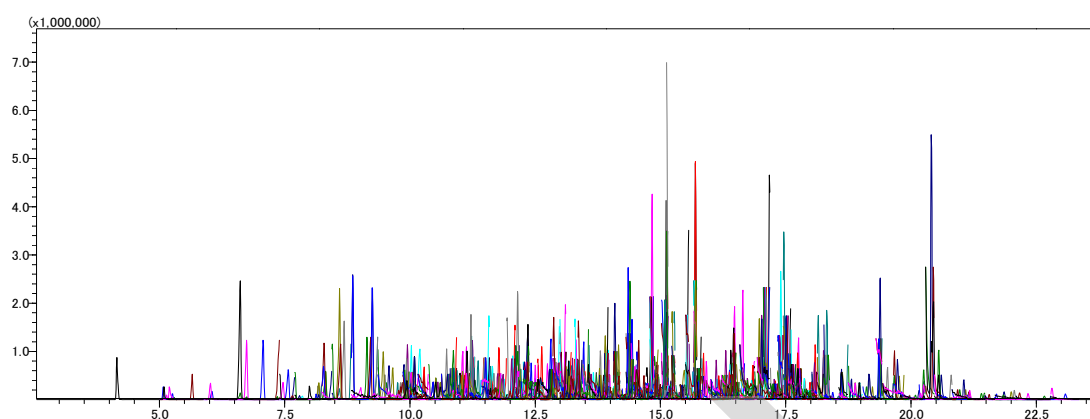


图 2. GCMS-TQ8040 结合 GC-MS/MS MRM 农残数据库同时测定 439 种农药残留 MRM 图

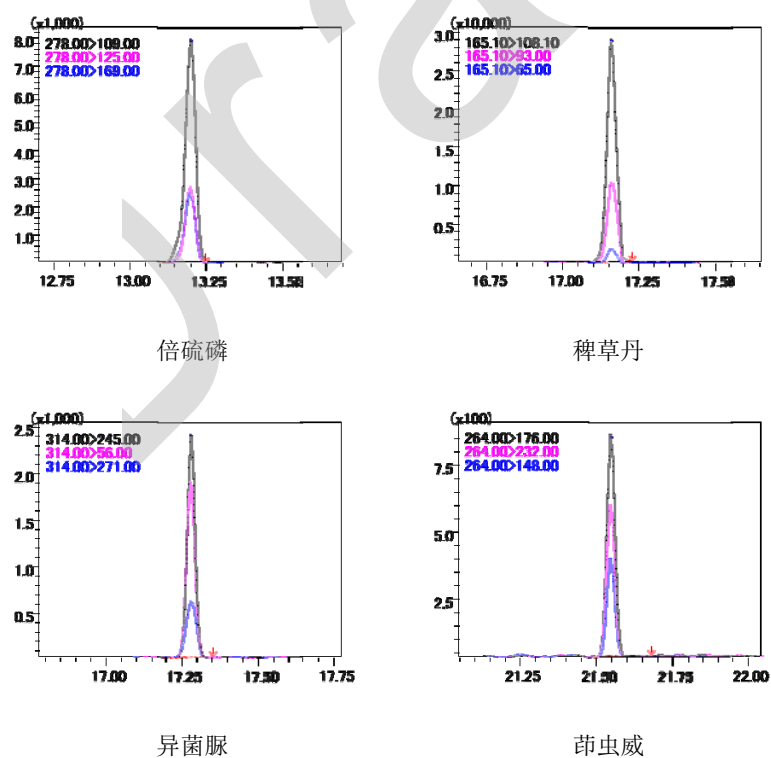


图 3. 倍硫磷、稗草丹、异菌脲和啉虫威的 MRM 图 (5 $\mu\text{g/L}$)

3.2 建立农药残留筛查检测方法

采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪, 结合 GC-MS/MS MRM 农残数据库, 在无需标准品的情况下, 建立 MRM 方法用于同时筛查蔬菜中 246 种农药残留。蔬菜空白基质用醋酸/乙腈提取后, 用 QuEChERS 样品前处理, 添加 12 种待筛查的农药混标, 采用 GC-MS/MS MRM 的方法对多种农药残留进行灵敏度和重现性考察。

3.2.1 蔬菜基质加标中部分农药灵敏度考察

基质加标溶液(5 $\mu\text{g/L}$)MRM总离子流图如图4所示, 部分农药组分的质量色谱图如图5。

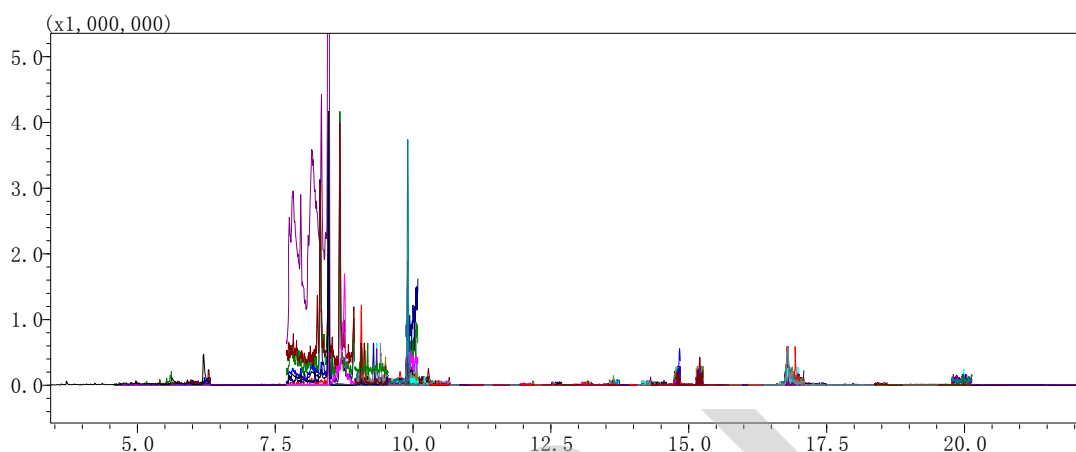
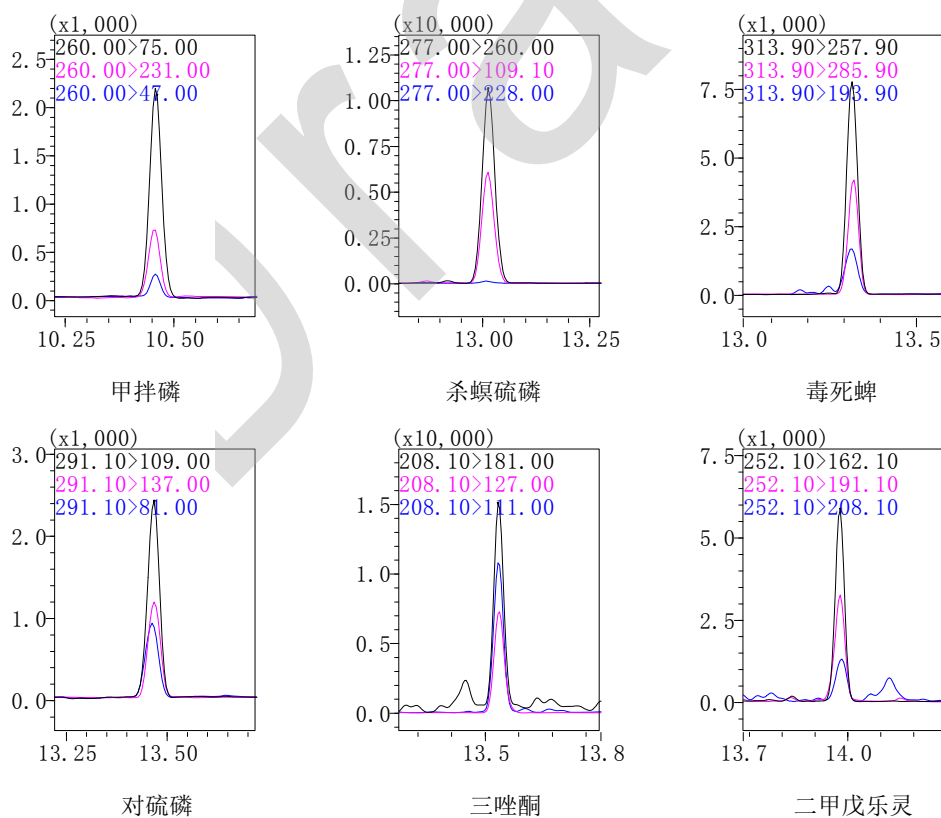


图4. 混标基质溶液MRM总离子流谱图 (5 $\mu\text{g/L}$)



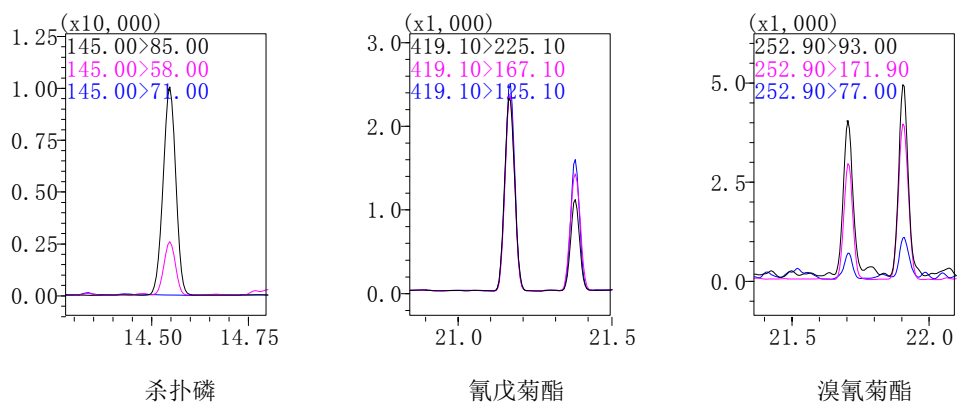


图 5. 基质加标溶液(5 µg/L)中部分目标农药组分的质量色谱图

表 5. 基质加标溶液中 12 种目标农药组分的峰面积和信噪比(5 µg/L)

| No. | 组分名称 | 峰面积 | 信噪比 |
|-----|--------|--------|--------|
| 1 | 甲拌磷 | 2715 | 21.79 |
| 2 | 甲基对硫磷 | 24894 | 211.09 |
| 3 | 杀螟硫磷 | 22267 | 215.32 |
| 4 | 马拉硫磷 | 56264 | 50.95 |
| 5 | 毒死蜱 | 17475 | 43.88 |
| 6 | 对硫磷 | 9241 | 185.91 |
| 7 | 三唑酮 | 32174 | 25.45 |
| 8 | 二甲戊乐灵 | 11600 | 353.65 |
| 9 | 杀扑磷 | 121330 | 66.97 |
| 10 | 氯氰菊酯-1 | 14253 | 15.52 |
| | 氯氰菊酯-2 | 13919 | 14.98 |
| | 氯氰菊酯-3 | 13258 | 13.76 |
| | 氯氰菊酯-4 | 12987 | 12.97 |
| 11 | 氰戊菊酯-1 | 5002 | 201.27 |
| | 氰戊菊酯-2 | 2102 | 106.49 |
| 12 | 溴氰菊酯-1 | 9149 | 13.69 |
| | 溴氰菊酯-2 | 10822 | 11.70 |

3.2.2 标准曲线

使用基质空白溶液配制农药混合标准系列，浓度分别为 5、10、20、50、100 µg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作外标曲线。部分农药组分外标曲线如图 6 所示，各组分外标曲线相关系数见表 6。

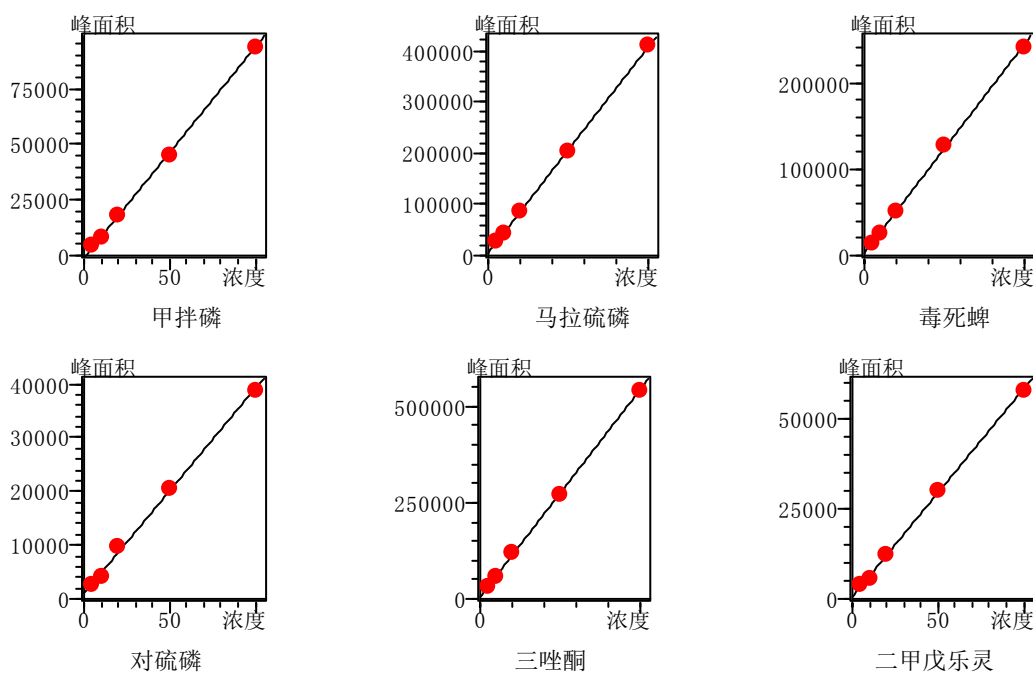


图 6. 部分目标农药组分标准曲线

3.2.3 检出限及重复性

根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算），10 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液重复测定 8 次，考察仪器重复性。各组分检出限及重复性见表 6 和图 7。

表 6. 相关系数及检出限

| No. | 化合物名称 | 相关系数 | LOD ($\mu\text{g/L}$) | RSD% (n=8) |
|-----|--------|--------|-------------------------|------------|
| 1 | 甲拌磷 | 0.9999 | 0.0486 | 7.12 |
| 2 | 甲基对硫磷 | 0.9963 | 0.0060 | 3.47 |
| 3 | 杀螟硫磷 | 0.9986 | 0.0022 | 5.22 |
| 4 | 马拉硫磷 | 0.9999 | 0.0038 | 2.12 |
| 5 | 毒死蜱 | 0.9995 | 0.0031 | 10.69 |
| 6 | 对硫磷 | 0.9991 | 0.0131 | 10.15 |
| 7 | 三唑酮 | 0.9999 | 0.0015 | 4.78 |
| 8 | 二甲戊乐灵 | 0.9998 | 0.0206 | 3.13 |
| 9 | 杀扑磷 | 0.9951 | 0.0027 | 5.58 |
| 10 | 氯氰菊酯-1 | 0.9959 | 0.0034 | 8.07 |
| | 氯氰菊酯-2 | 0.9962 | 0.0019 | 7.72 |
| | 氯氰菊酯-3 | 0.9968 | 2.7495 | 8.24 |
| | 氯氰菊酯-4 | 0.9957 | 2.9433 | 9.91 |
| 11 | 氰戊菊酯-1 | 0.9958 | 1.1570 | 7.72 |
| | 氰戊菊酯-2 | 0.9950 | 1.1479 | 7.89 |
| 12 | 溴氰菊酯-1 | 0.9975 | 0.2973 | 6.58 |
| | 溴氰菊酯-2 | 0.9990 | 0.2610 | 5.57 |

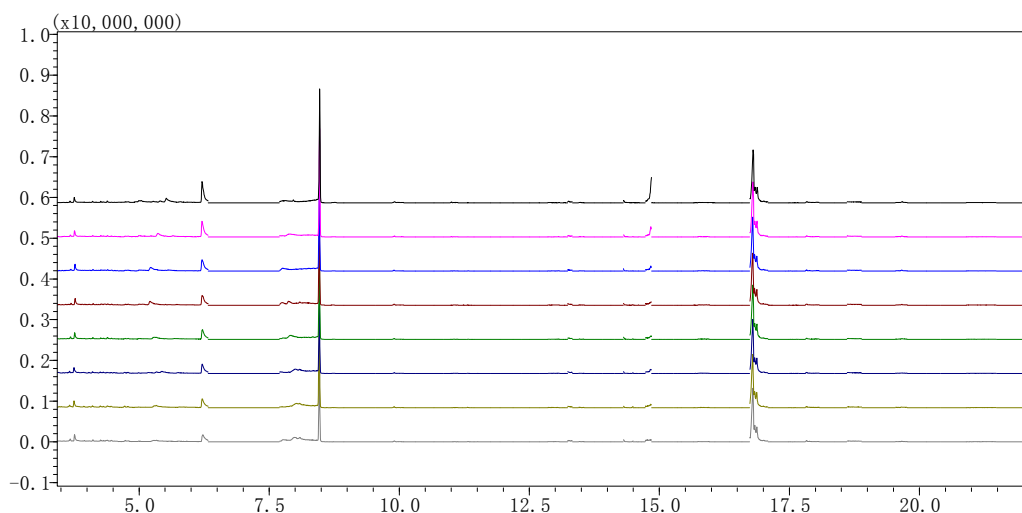


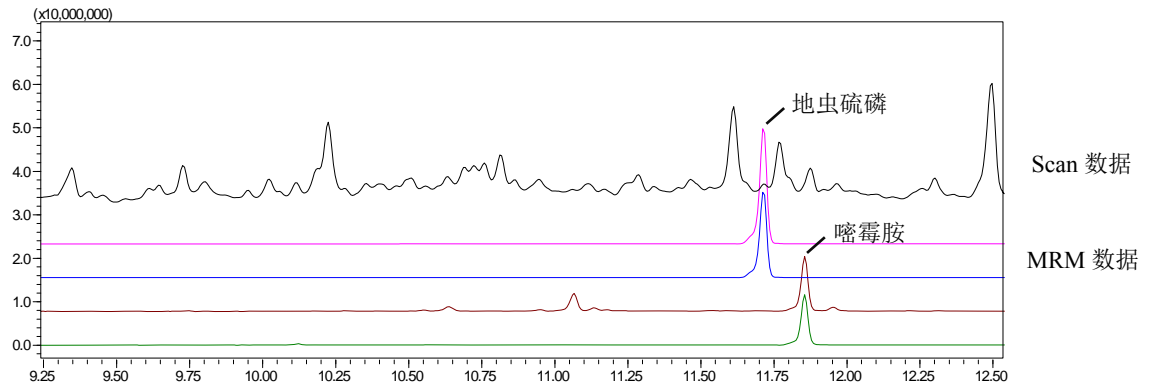
图 7.10 5 µg/L 基质加标溶液重复性 (连续进样 8 针)

在 5 µg/L 浓度时,12 种目标农药均能被筛查出,且组分响应信号高,信噪比为 11.70~353.65。在 5 µg/L ~ 100 µg/L 范围内,12 种农药基质标准溶液的峰面积与其浓度呈良好的线性关系。方法检出限在 1.5~2943.3 ng/L(S/N=3)范围内。在 10 µg/L 浓度时,各组分峰面积 RSD < 11%(n=8)。结果表明,使用岛津 GC-MS/MS MRM 农残数据库,在无需标准品的情况下,可快速建立 GC-MS/MS 法同时筛查蔬菜中多种农药残留的分析方法,且灵敏度高、重现性好。

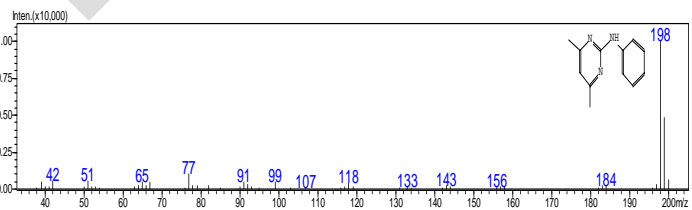
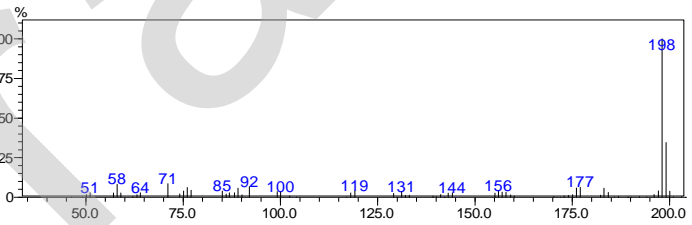
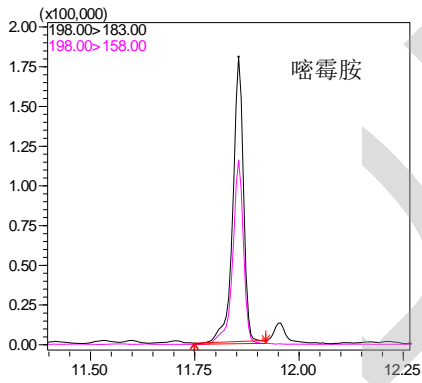
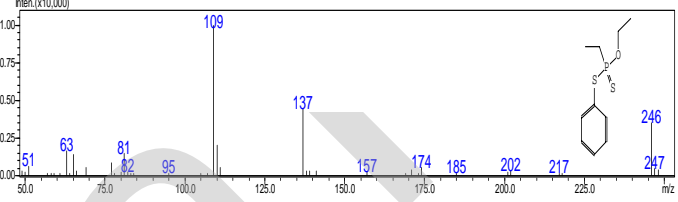
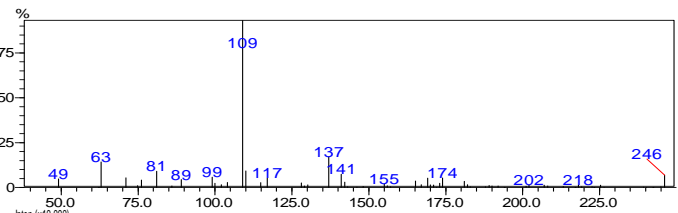
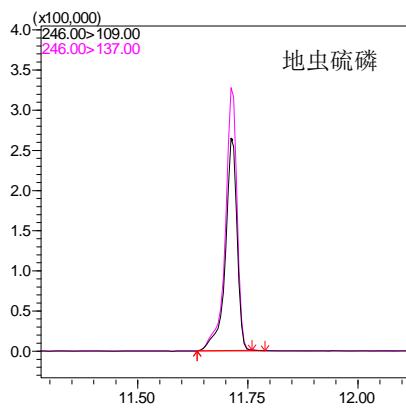
3.3 建立 Scan/MRM 同时分析方法

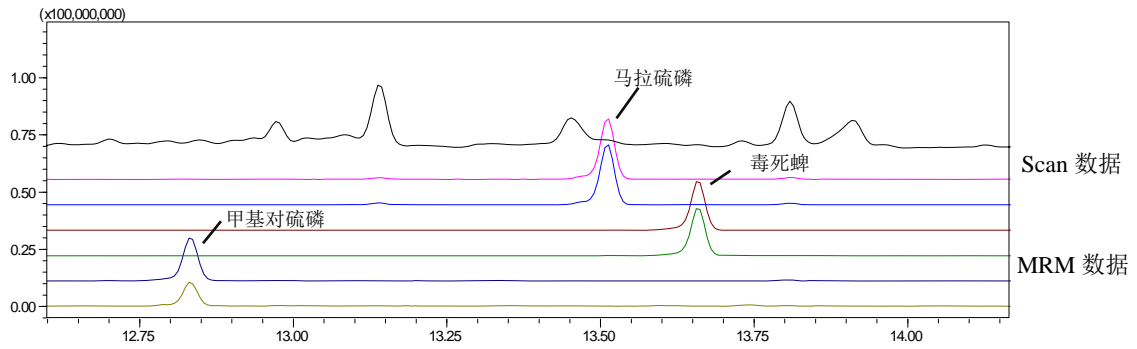
使用 GC-MS/MS MRM 农残数据库,可自动生成 Scan/MRM 同时采集方法。作为岛津 UFMS (Ultra Fast Mass Spectrometry) 家族中的一员,岛津公司 GCMS-TQ8040 可进行高达 20,000u/sec 的超快速扫描,并配备专利 ASSP 技术,支持 Scan/MRM 同时扫描。一次进样同时得到 Scan 和 MRM 的数据,既可以满足高灵敏度定量分析的要求,同时可以进行定性分析。两种数据结果可以在一次分析中同时采集并保存,数据的采集时间大大减少,这种测定模式显著增强了实验室的分析效率。

以西红柿为基质,添加了部分农药(浓度为 50µg/L),采用 Q3 Scan/MRM 同时采集模式,并将 Scan 得到的质谱图与 NIST 标准谱库进行对比(质谱相似度检索),结果如图 8 所示:

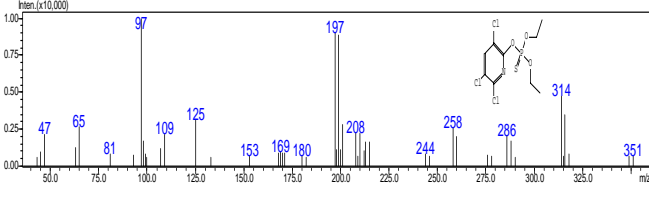
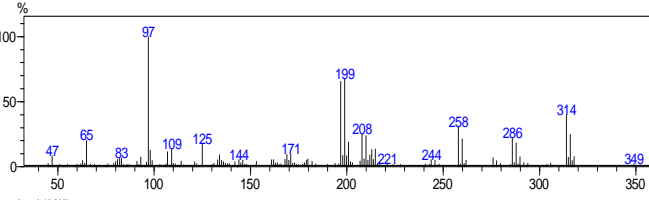
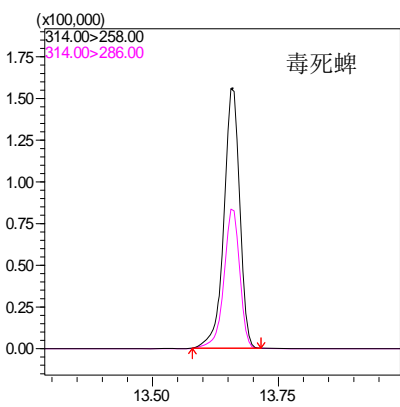
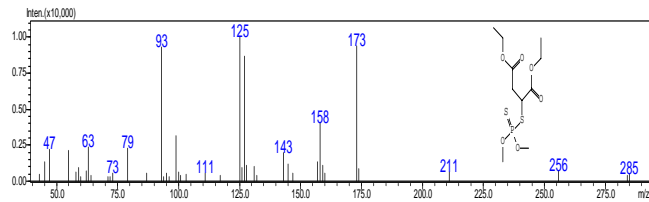
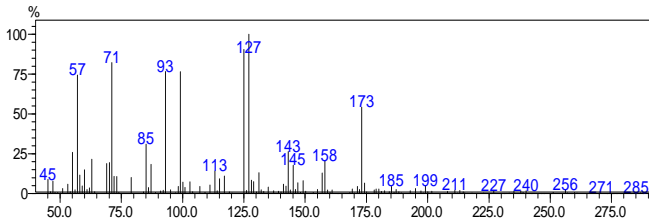
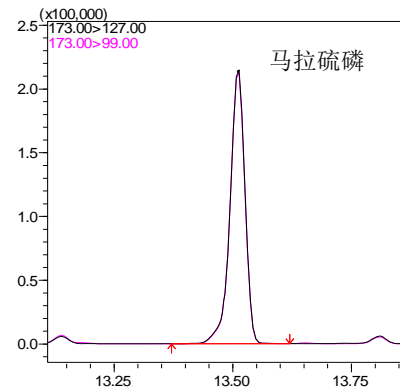
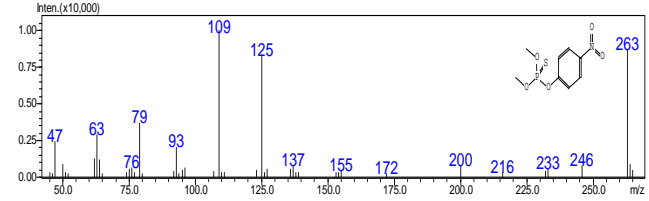
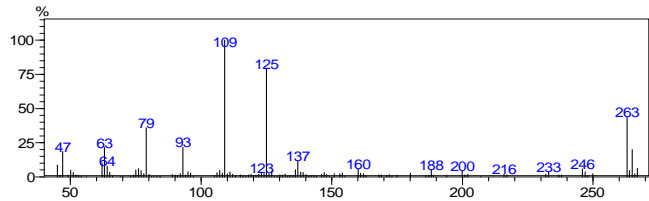
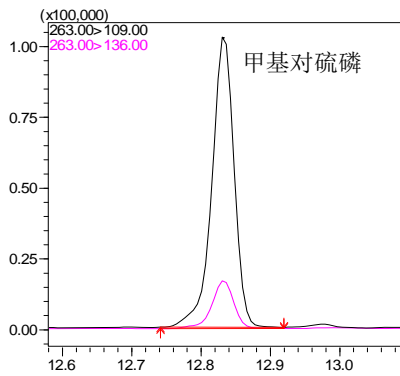


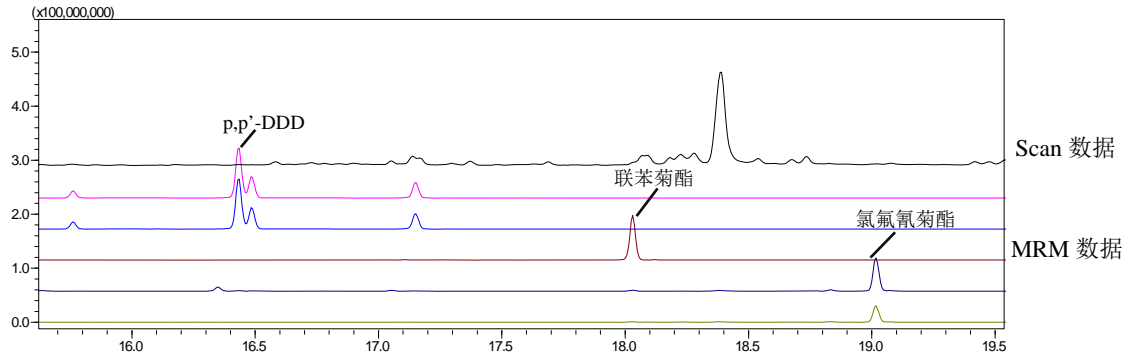
MRM 数据



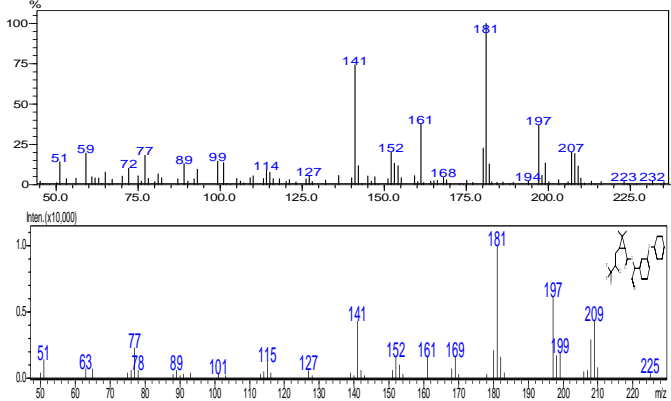
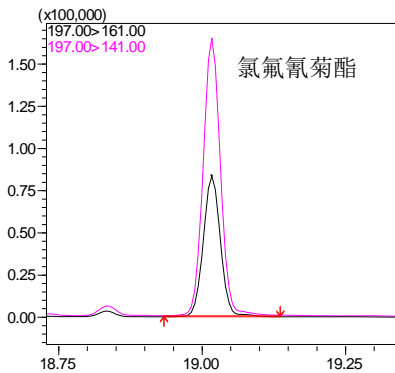
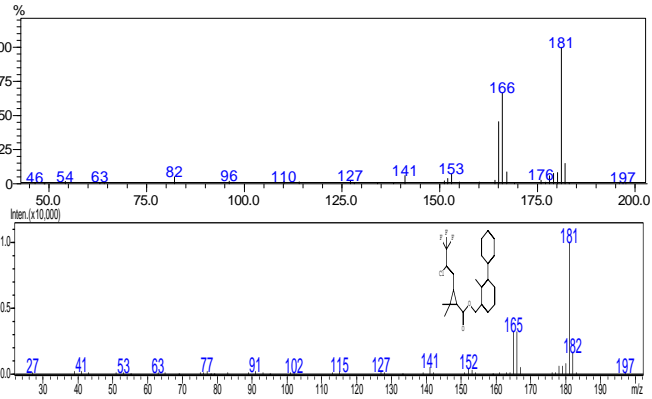
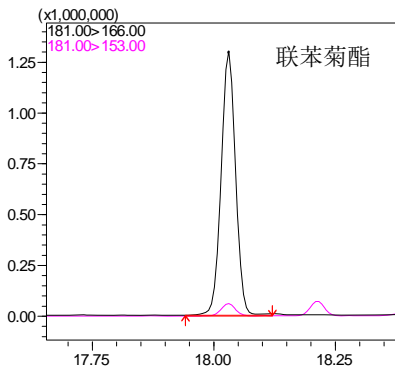
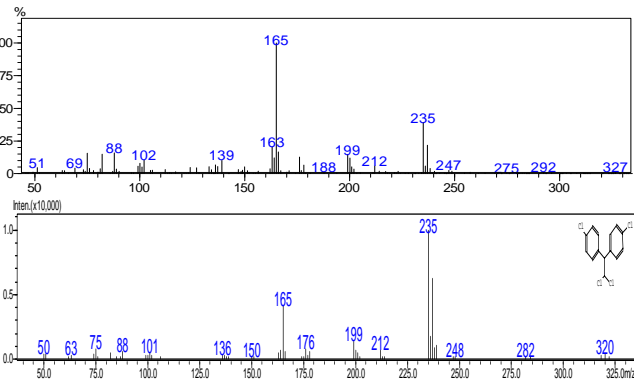
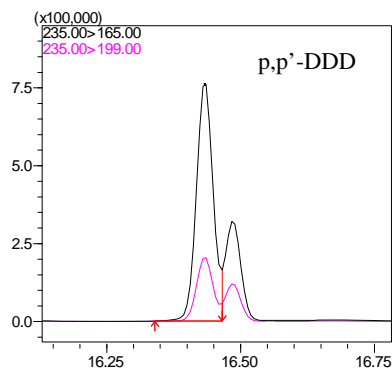


MRM 数据





MRM 数据



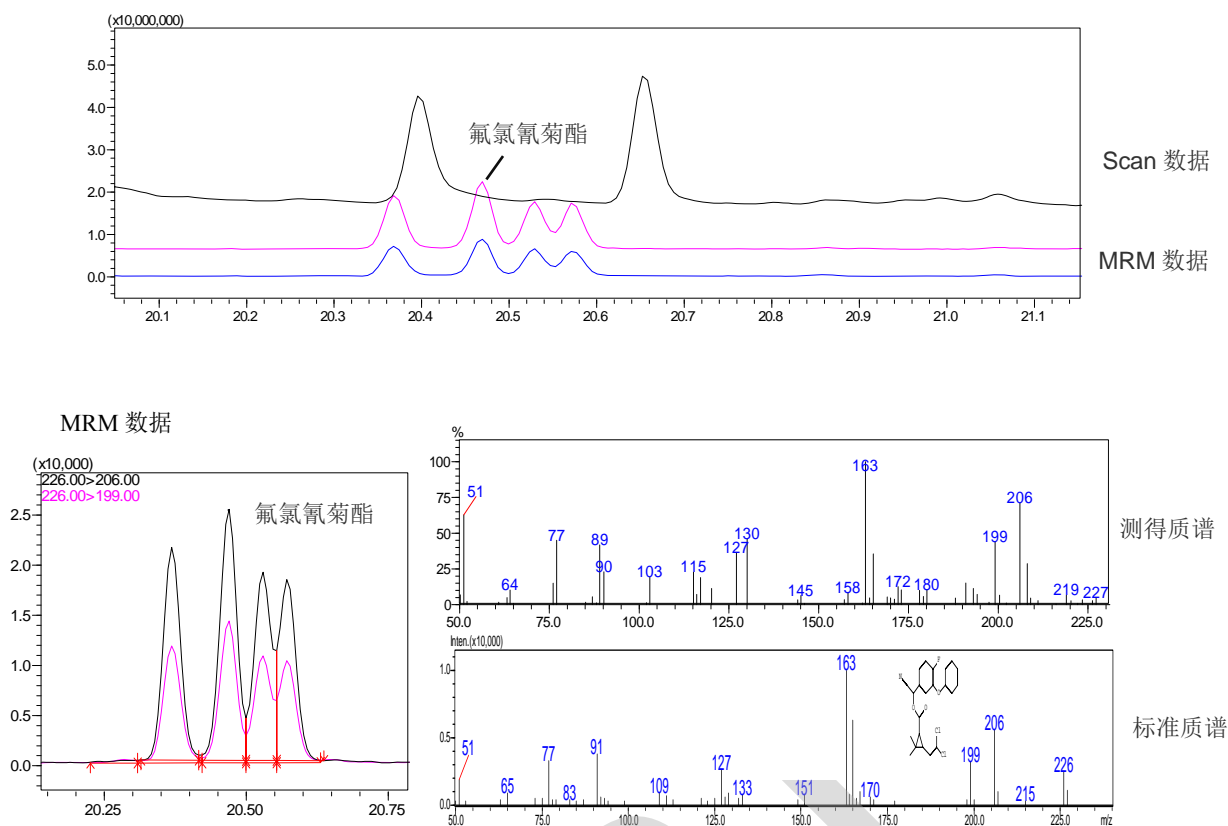


图 8 农药的 MRM 图和 Scan 得到的质谱图 (50 $\mu\text{g/L}$)

4. 结论

岛津公司开发了 GC-MS/MS MRM 农残数据库, 包含 543 种农药的 MRM 参数等丰富信息, 针对不同检测任务分组管理, 可根据登记农药的保留指数, 无需标准品, 自动创建最优化的 MRM 分析方法, 使农药残留多组分同时分析方法建立过程变得简单、高效。使用岛津 GC-MS/MS MRM 农残数据库结合岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪, 可实现对食品、环境等复杂基质中农药残留快速、准确地检测, 为农药残留组分的测定及筛查提供强有力工具。