

高分辨质谱技术在农药残留检测中的应用

梁文帅 韩雯静 邓守旺 闵 怡 (沈阳科创化学品有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 在社会经济不断发展的背景下, 对于农产品提出了极高的需求量, 当实施农业生产工作期间需要应用农药提升产量以及整体质量。我国目前商品化农药有着极大程度的规模, 每年使用农药的数量大约为 180 万 t, 属于世界上使用农药数量最多的一个国家, 但是从实际情况来看, 也存在着滥用和非法使用农药的情况, 出现的农药残留问题除了直接威胁到人员自身健康之外, 也不利于保护生态环境, 对此, 为了增强农药应用的规范性, 我国纷纷制定了有关的农药残留标准, 然而我国农药标准比较单一, 标准体系不健全, 增加了农产品农药残留的难度。所以, 要想将农药残留引起的一系列难点彻底解决, 就必须全面提升农药残留检测技术水平, 引进合理的检验方式, 以此提升农药残留检测技术水平。

关键词: 高分辨质谱技术; 农药残留检测; 应用

本文主要论述了在农药残留检测环节中对于高分辨质谱的实际应用情况, 探究了存在的难点以及未来发展形势。

1 高分辨质谱技术类型

现阶段, 在农药残留国家标准检测期间, 三重四级杆质谱技术内的多反应监测模式得到了广泛应用, 该模式有着良好的灵敏性, 但是经常受到仪器分辨率以及扫描速率的影响, 可以监测的农药类型以及数量少之又少, 并且对于农药对照品有着极高的依赖性。因为农药污染有着不确定性以及复杂性, 农药类型的更新以及改善增加了农药污染的动态性, 在这一现状下, 农产品安全性监管对于农药类型以及数量提出了严格的监测要求, 农药多残留分析方式有待更新和改善, 可以弥补多反应监测模式遗留的各项缺陷性, 以此实现相关目标。在最近几年中, 基于质谱技术的日益改进和创新, 高分辨质谱从复杂基质的农药残留高通量检测期间产生了极高的优势, 和低分辨的三重四级杆质谱方式相互比较可以看出, 高分辨质谱被应用于农药多残留检测期间的作用表现为多方面。

第一, 因为分辨率以及质量精度较高, 因此可以全面区分质量接近的基质干扰物以及目标分析等, 选择性极高, 能够避免基质干扰的出现, 优化和改进样品前处理以及色谱分离阶段。第二, 采取全扫描模式获取准确数据信息, 遵循定量分析和筛选的基本原则动态性监测农药品种数量。第三, 应用和高分辨数据库相互匹配的方式筛选农药, 减少农药对照品的依赖程度, 以此保障数据的准确性。在现阶段中, 农药残留检测期间的高分辨率质谱表现为两点, 分别是飞行时间质谱以及静电场轨道质谱。通过和四级杆串联应用, 以此提升定性筛查的精准度。

2 在农药残留分析领域内对于飞行时间质谱的实际应用情况

2.1 飞行时间质谱以及液相色谱相互联合应用

因为农药自身有着一定的理化性能, 因此直接影响着农药适用于液相色谱分离, Q-TOF-MS 能分辨分子量

极为接近的一项农药, 可以将分子量相近的基质干扰物影响有效排除, 同时展开非靶向的农药残留分析作业, 从中来看, 该项能分辨分子量处于相对复杂的农药残留检测期间未来潜力极高, 可以采取液相色谱飞行时间质谱农药残留检测技术动态性检验多种类型的农药, 基质类型表现为果蔬食品等农产品, 飞行时间质谱全扫描模式可以对精确质荷比信息进行有效计算, 本身监测的农药类型以及数目不会受到限制, 能够达到非靶向高通量定性筛查以及定量分析的目的, 从中来看, 在非靶向筛查以及检测化合物数目期间优势特别高, 解释灵敏性以及准确性中只有检测简单基质内较少类型农药残留期间, 才可以体现出该项方式的可比性。一旦包含了复杂基质以及多种类型农药残留的情况下, 灵敏度较低, 这是目前农药残留检测期间的研究要点。相关人员创建农药多残留定性筛选数据期间了解到了诸多农药与验证标准要求不相符, 经过深入探究来看存在着以下几方面原因, 分别是基质效应、分析物灵敏物以及源内分析物碎片。

农药多残留检测目标化合物物理性质差别非常大, 科学合理的选取色谱柱是极为关键的, 应用性能良好的色谱柱既可以改善和优化检测方式内的化合物类型, 还有利于减少分析时间, 提升数据准确性以及灵活性。特殊核壳结构填料使色谱柱性能有所提升, 理论塔板高度较少, 既能够使柱效提升, 还有着良好的分离效果, 耐用性特别强。以检验蜂蜜内的烟碱类杀虫剂为主, 只需要 6min, 在检验蜂蜜相同化合物的文献中分析时间特别短。并且液相色谱柱在极性农药内产生的分离效果极佳, 对于手性化合物异构体的分离手性分析柱来讲, 能够实现基本目标。

2.2 飞行时间质谱以及气相色谱联合应用

对于气象色谱来讲, 一般情况下是以氮气以及氦气等不和被检测物体作用的惰性气体当成流动相, 在色谱柱内融合气化样品, 对固定相对不同性质的样品组分加以分离出路, 采取检测器加以检验, 通常被应用在热稳定挥发性农药分析阶段中。相关人员专门检验了果蔬内包含了多项农药残留, 定性检测结果差别较小, 能够为

明确未知化合物提供价值性高的离子精确度碎片信息。

2.2.1 全二维气象色谱

该项色谱是基于气相色谱基础上加深两项色谱柱之间的连接程度,利用第一项色谱柱中的各项馏经由调制器合理处理,放置于第二相色谱柱内有效分离,本身有着分辨率极高以及峰容量特别大等诸多特征,能够对多项类型的农药加以检查。有关研究人员全面比较了有机种植以及病虫害综合性治理种植的草莓和土壤内农药残留情况等,采取全二维气相色谱飞行时间质谱方式对农药展开了靶向以及非靶向分析作业,并且借助低压气象色谱串联质谱分析了多种农药,实验内全部分析了多项农药,这几种方式相互补充以及验证到一起,是筛选农药残留以及定量分析的标准。

2.2.2 气相色谱离子源

其属于电子轰击源,在质谱仪全面创新和改进的背景下,能够将气相色谱和其他软电离源相互结合到一起应用,比如在微等离子体光电离应用期间,可以检验氯苯甲酸甲酯等,负化学电离源有利于提升灵敏性,大气压化学电离源在属于软电离中非常重要的一方面,将该项方式应用在农药残留检测期间的作用极高,经过相关探究表面,除了目标化合物定量分析以外,在无需标准品的非目标化合物定性以及定量分析其过程中也有着极高优势。和其他类型电离技术相互比较来看,基质效应逐渐下降,灵敏性较低一些,要想确保仪器处于稳定状态的话,所需的时间较长。

2.3 飞行时间质谱和其他分离模式相互联用

离子淌度质谱是有效加深离子淌度分离以及质谱相互结合的一项二维质谱技术,因为离子处于漂移管内和缓冲气体碰撞的横截面积不一样,可以依照大小程度以及形状有效分离离子,以此提供传统质谱难以获取的分子结构数据,引进漂移时间以及截面积等参数以后有利于提高定性分析能力,拓展和延伸质谱的应用领域。相关人员探究了不同基质对于漂移时间产生的诸多影响,经过结果来看,漂移时间本身不会受到农药浓度和基质等方面的影响,可以将其当成定性依据。

质谱不需要色谱分离期间一次性检验多项农药,但是在农药残留检测过程中对其的研究相对而言比较少,高通量平面固萃取无基质效应,采取该项方式制备果蔬基质以后,直接微流进样检验,不需要色谱分离过程,结合实际情况创建质谱直接进样一次测定果蔬内多项农药残留情况,综合性比较样品检测结果,保持准确性,此种方式速度非常快,各项样品的质谱检测所需时间非常短,当阳性率较低的情况下,样品以及溶液消耗较小,这从一定程度上凸显出了该种方式的可行性。

3 静电场轨道阱质谱在农药残留分析期间的实际应用

3.1 静电场轨道阱质谱以及液相色谱相互应用

静电场轨道阱质谱在农药残留检测期间应用非常普

遍,特别是在果蔬检测期间,更是发挥出了极高效果。

其一,离子交换色谱。离子交换色谱是液相色谱中极为重要的一种,将聚合物离子交换剂当成固定相,借助库伦作用力保留化合物,结合化合物带电荷特征或者是选取阴离子交换色谱柱,离子交换色谱柱对于分析高级性化合物而言优势特别高,根本不需要进一步展开衍生化处理,可以推动高级性农药多残留检测的良好发展,在果蔬农药检验期间应用阴离子交换色谱柱,将有机溶液添加到柱后达到电喷雾溶剂化效果增强的目的,以此提升分析灵敏性。

其二,同位素稀释质谱以及纳流液相色谱可以提升灵敏性,在精准称量所加同位素稀释剂和质谱精准的检验同位素丰度,以此获取样品内等待检测物质的绝对量,本身不会受到基质成分因素的影响,被称之为一种绝对方式。

其三,纳流液相色谱仪有着纳米电离以及纳流液相的作用,可以在实现高稀释倍数的基础上不会对灵敏性产生一定的影响,使样品基质效应下降,不需要基质标准曲线。但是从实际情况来看,纳流液相色谱和常规液相色谱相比较来看分析时间特别长,对极性化合物的保留非常弱。

3.2 静电场轨道阱质谱和其他分离模式相互联用

静电场轨道阱质谱和其他分离模式相互联用也适合实施农药残留检测作业,经过合理的前处理以及仪器参数优化以后有利于提升灵敏性,超临界流体色谱有利于对极性范围以及分子量范围非常大的化合物加以分离,在高通量分析情况下不会对色谱分辨率产生影响,所以在农药残留高通量分析期间产生的效果良好。

4 结语

在农产品有毒物质控制过程中,农药残留是极为重要的一方面,基于我国农药残留限量标准体系的改善,农药残留检测方式得到了一定的改进和创新。在近些年,质谱技术因为优势极高而在农药残留检测领域内被广泛应用,高分辨质谱本身有着较高的准确性以及分辨率,所以在复杂化的农药残留通量检测环节中产生了良好效果。

参考文献:

- [1] 刘佳铭,苗水,李雯婷,潘惠勤,季申.高分辨质谱技术在农药残留检测中的应用[J].分析试验室,2020,39(01):116-124.
- [2] 王聪,梁瑞强,曹进,丁宏.高分辨质谱在食品检测分析中的应用进展[J].食品安全质量检测学报,2018,9(05):1038-1044.
- [3] 庞国芳,陈谊,范春林,白若镔,孙悦红,常巧英.高分辨质谱-互联网-数据科学三元融合技术构建农药残留检测技术平台[J].中国科学院院刊,2017,32(12):1384-1396.