

GPC-GC/MS测定中草药中 多农药残留

No.GCMS-044

摘要：在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱（GPC-GC/MS）结合QuEnChERS方法分析中草药中多农药残留，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。

关键词：在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱 QuEnChERS方法 中草药 农药残留

农药残留（以下简称农残）是中草药出口检测的重要指标，农残超标问题制约了中草药走向世界。目前，国内关于中草药中农残限量的规定还不是很多，《中华人民共和国药典》（2010版）也只是对9种有机氯农药、12种有机磷农药和3种菊酯农药提出了具体的限量要求，而国外如韩国、日本、欧盟等都对中草药中农残限量有着较为细致、严格的规定，同时随着国外不断出台的安全规范，农药检测种类不断增加，检测限要求也越来越低，采用传统的气相色谱配合专属检测器的方法已无法满足同时检测多种农药的要求，而气相色谱质谱联用仪（GCMS）具有质谱辅助定性及良好的灵敏度，可同时检测多种农残，是一种理想的检测手段。

QuEnChERS方法已在水果蔬菜农残分析中得到了广泛的验证和推广，但该方法中使用分散性SPE粉末去除干扰物质的能力比SPE柱差，易造成的衬管、色谱柱柱头污染使色谱峰“失真”，从而影响了农药的定性、定量结果。凝胶渗透色谱(GPC)可以很好地去除样品基质中可能干扰测定组分的色素、油脂、聚合物等大分子化合物，在农残分析中已获得广泛使用，如欧盟、日本等国家农残检测方法中都使用该方法，但常规的GPC方法一般都是离线方法，存在速度慢、有机溶剂使用量大、操作烦琐等问题，制约了GPC技术在农残分析上的应用。

本文通过在线GPC-GCMS净化克服了QuEnChERS方法去除干扰物的不足，并将GPC净化和GCMS检测合为一体。可以真正实现对中草药多农残进行快速、可靠、准确的分析。

实验部分

1、仪器

岛津在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱仪
(GPC-GCMS)

2、分析条件

2.1 GPC凝胶色谱条件

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 150mm × 2.1mm

流动相：丙酮/环己烷（3/7 体积）

柱温：40 °C 流速：0.1 mL/min

进样体积：10 μL

2.2 GCMS (GCMS-QP2010 Plus) 条件

色谱柱：惰性石英管 5 m × 0.53 mm.

DB-5ms 30m × 0.25mm × 0.25 μm

PTV进样方式：不分流进样

进样口温度程序：

120°C (5min) -100°C/min-250°C (33.7min)

柱温程序：82°C (5min) -8°C/min-300°C (8min)

载气：He 恒压控制

柱前压：120 kPa

柱流量：1.75 mL/min

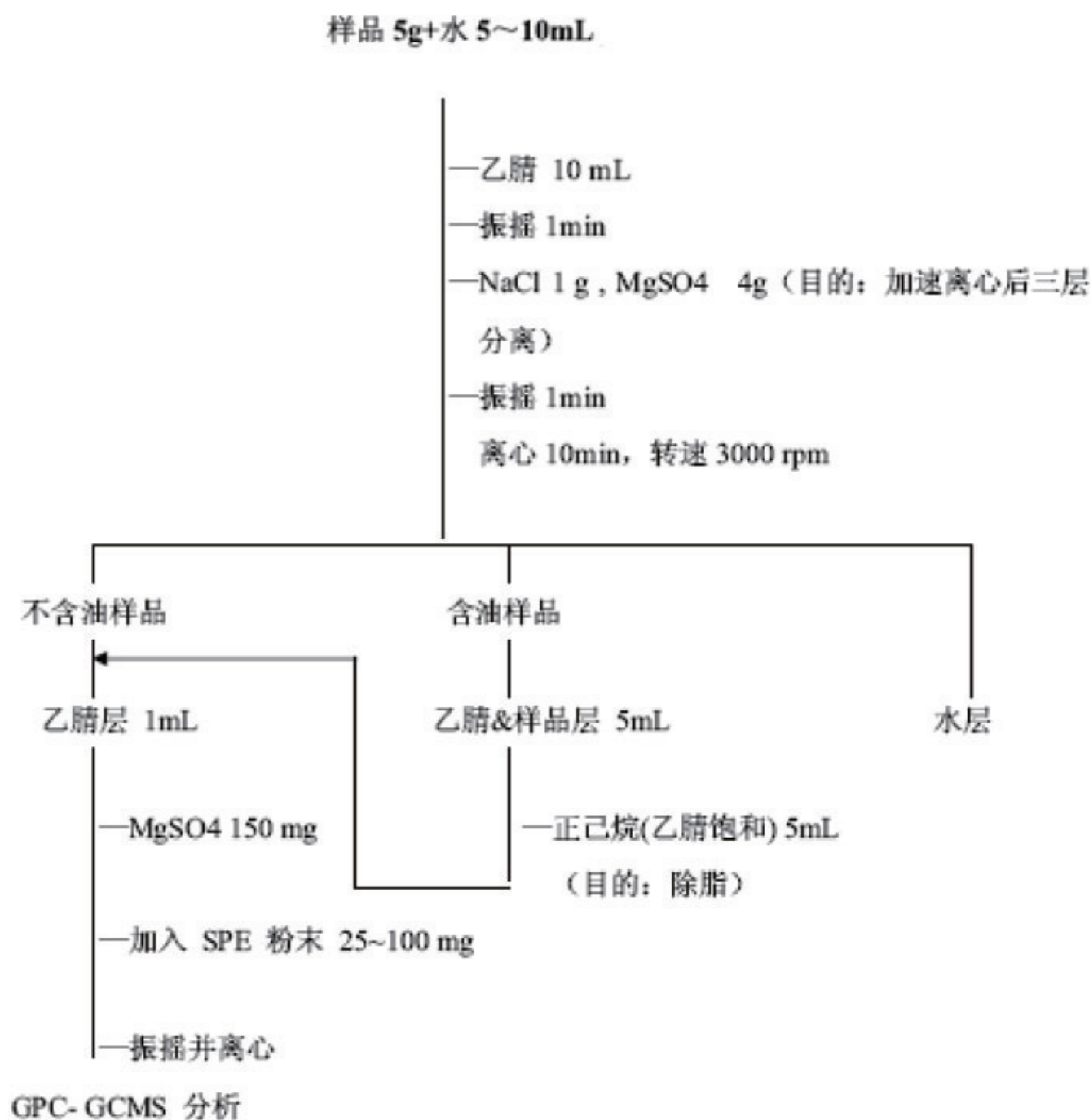
离子源温度：200 °C

接口温度：300 °C

全扫描范围：86~550m/z

■ 样品前处理

将样品粉碎后，过40目筛，按以下步骤处理样品。



■ 结果与讨论

1、农药混合标准品的色谱图

图1 农药标品的TIC图

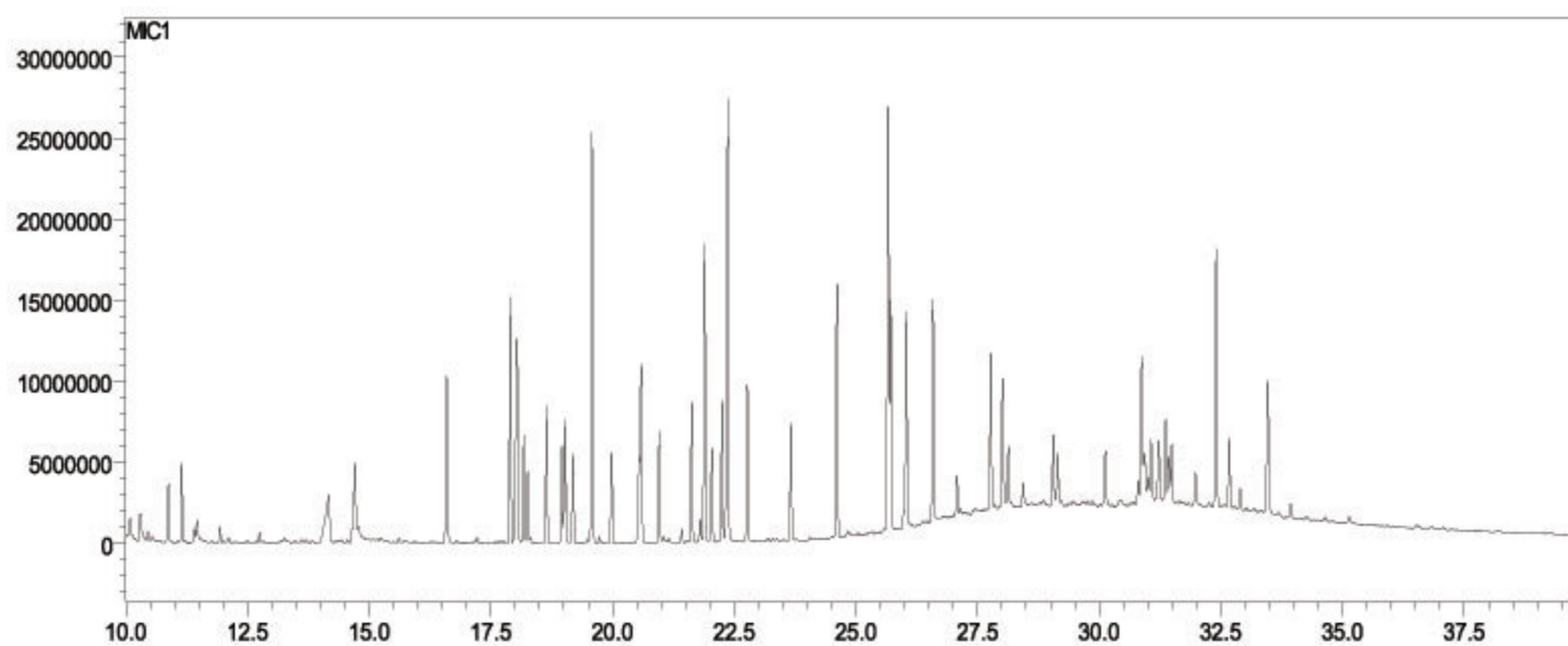
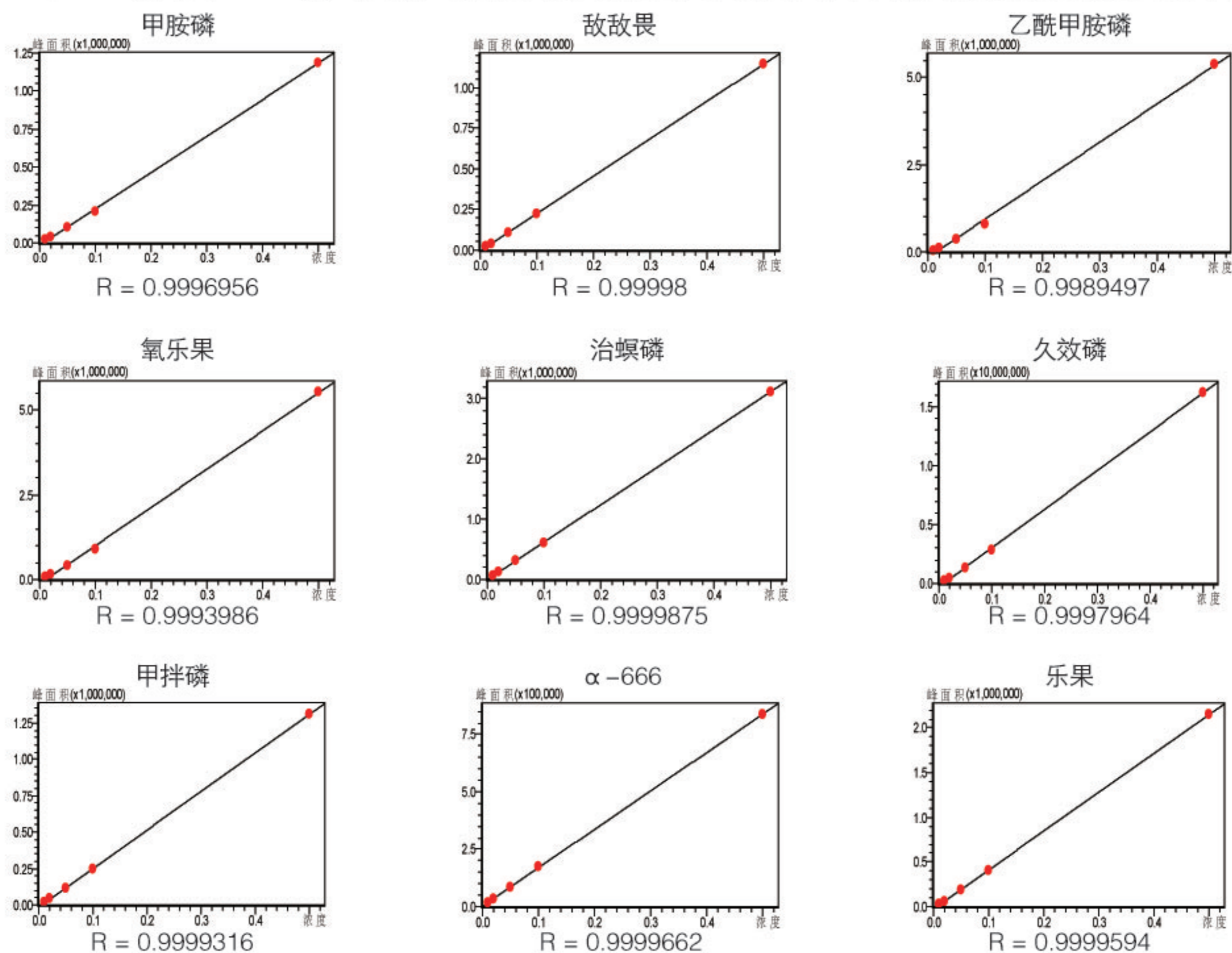


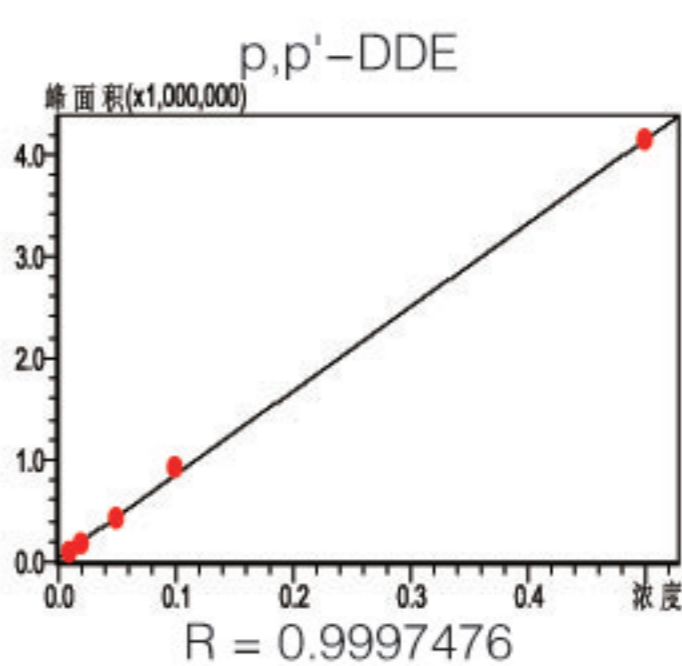
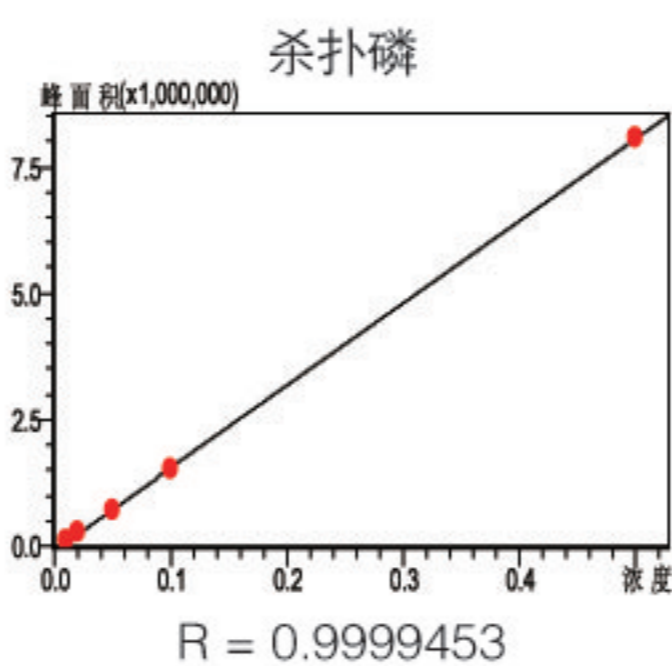
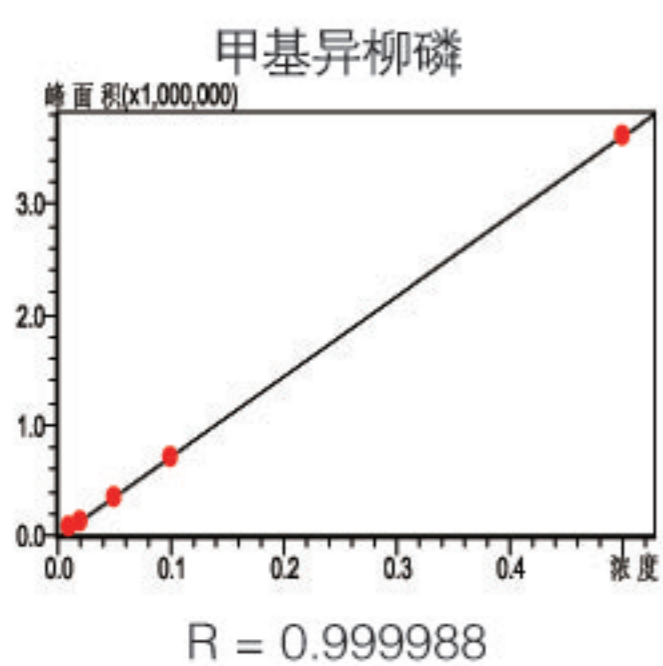
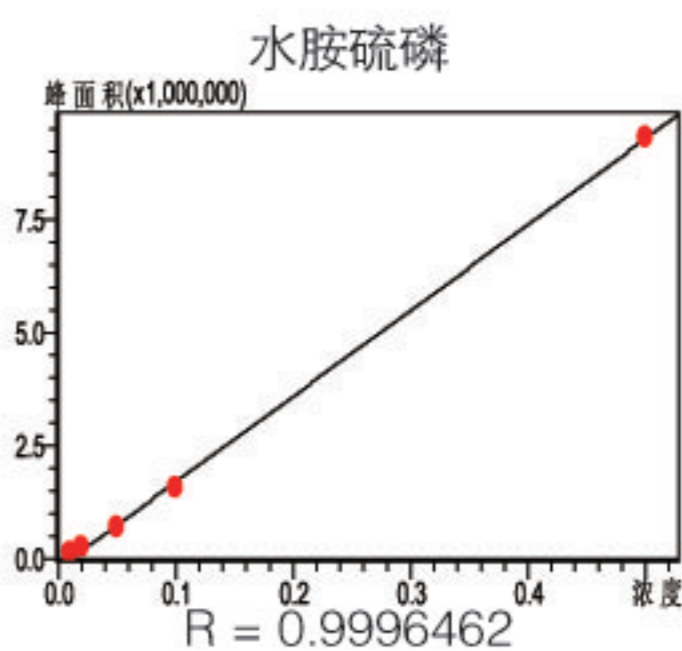
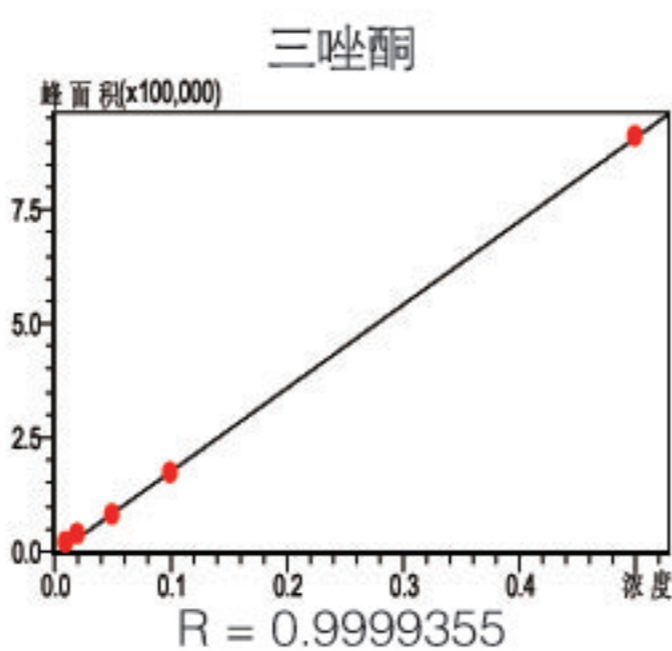
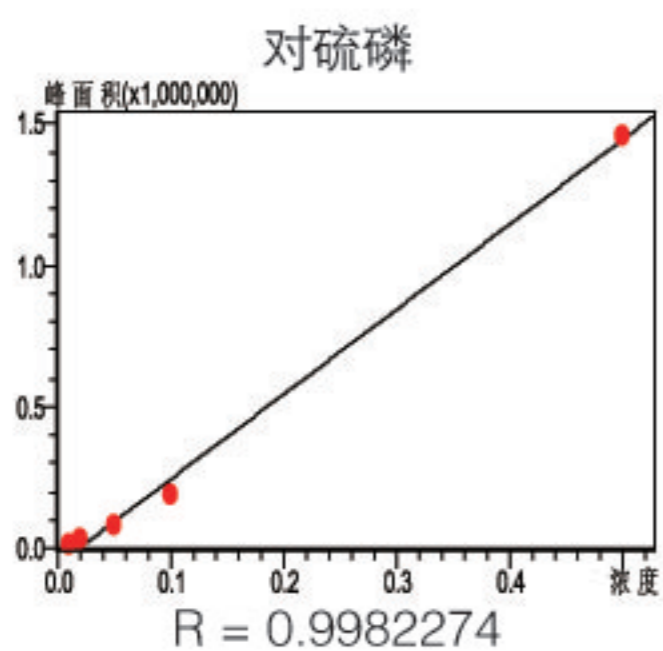
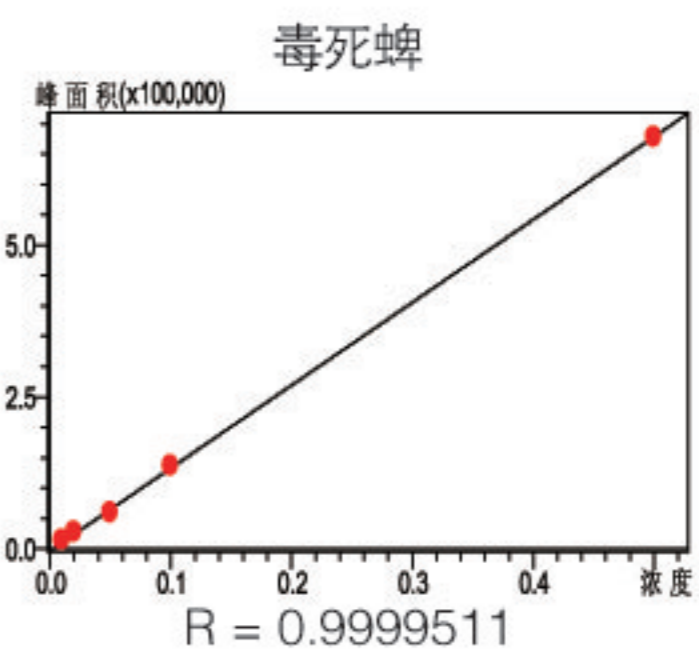
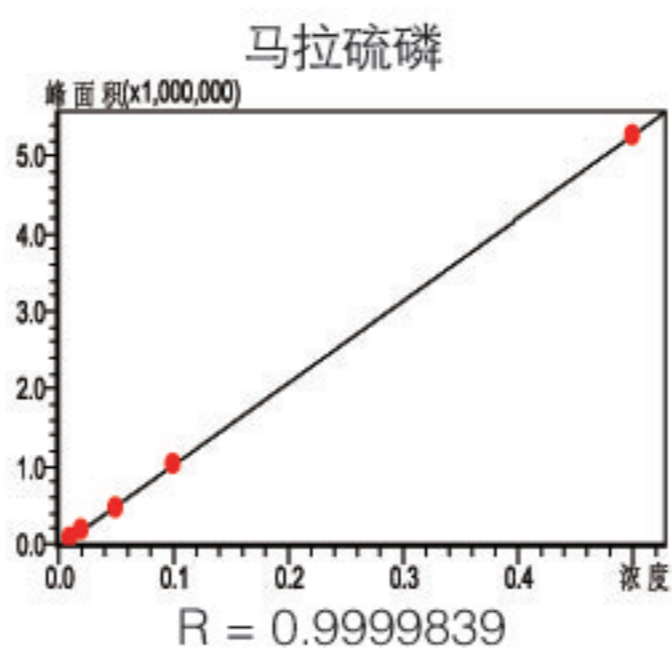
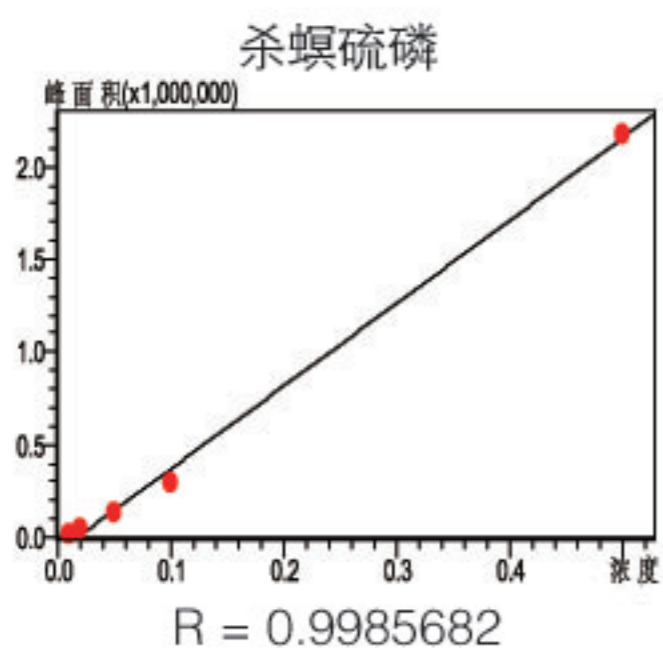
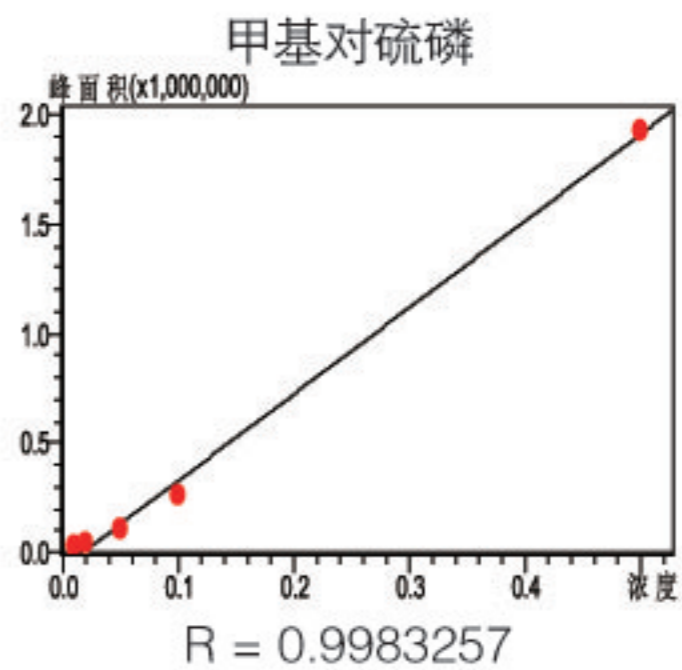
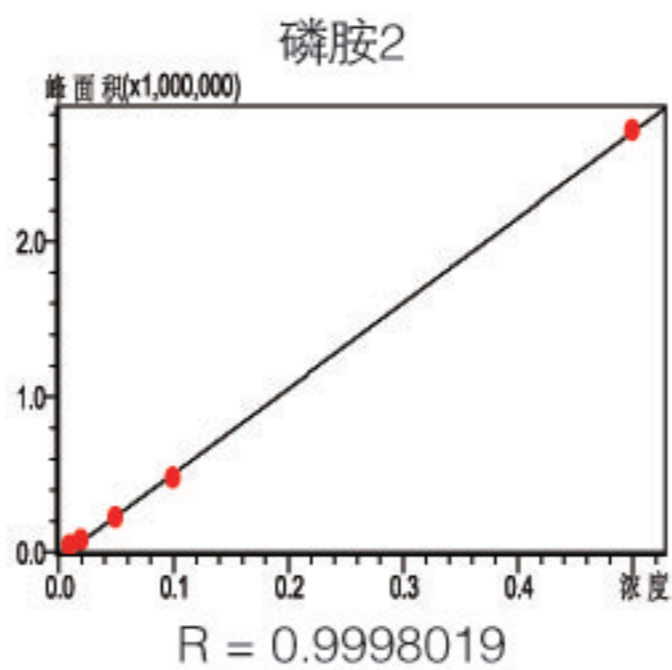
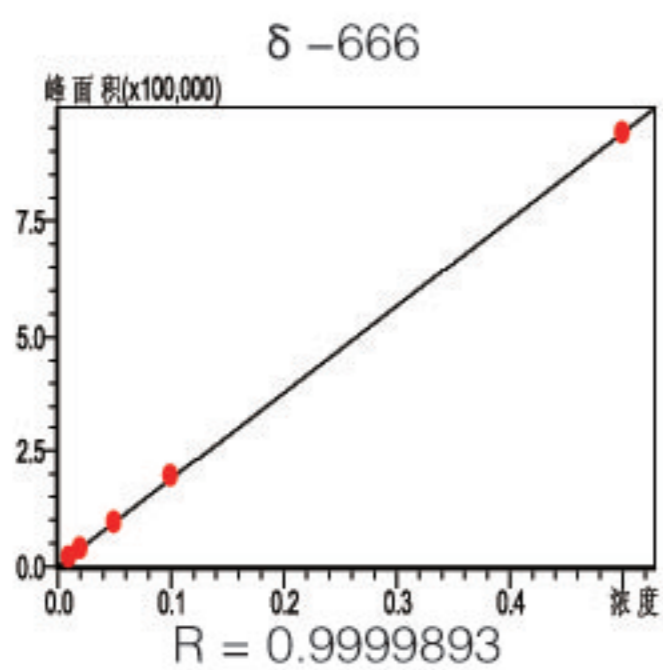
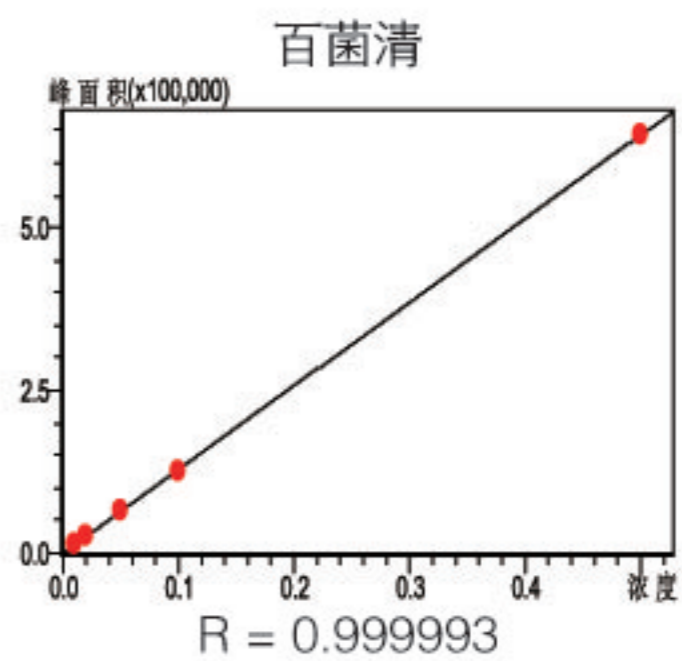
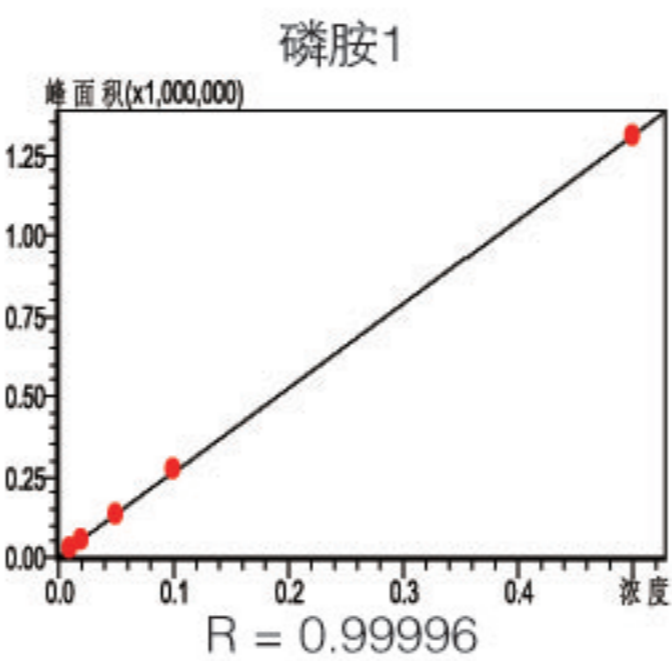
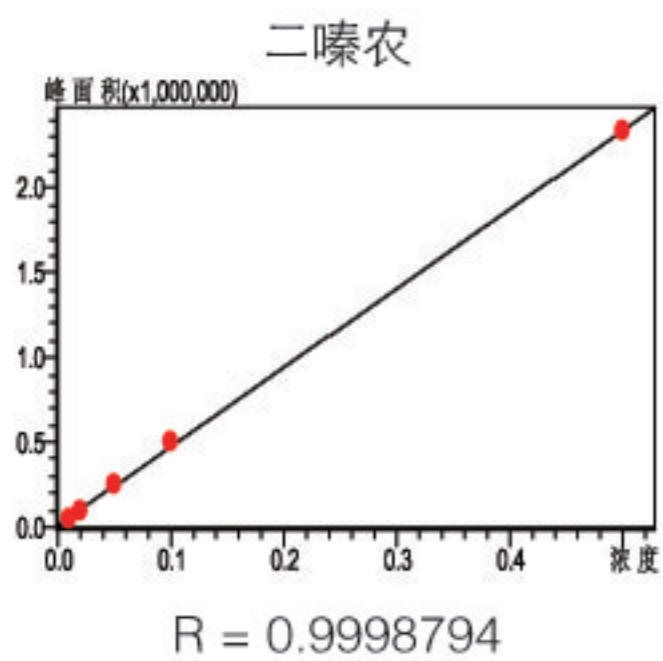
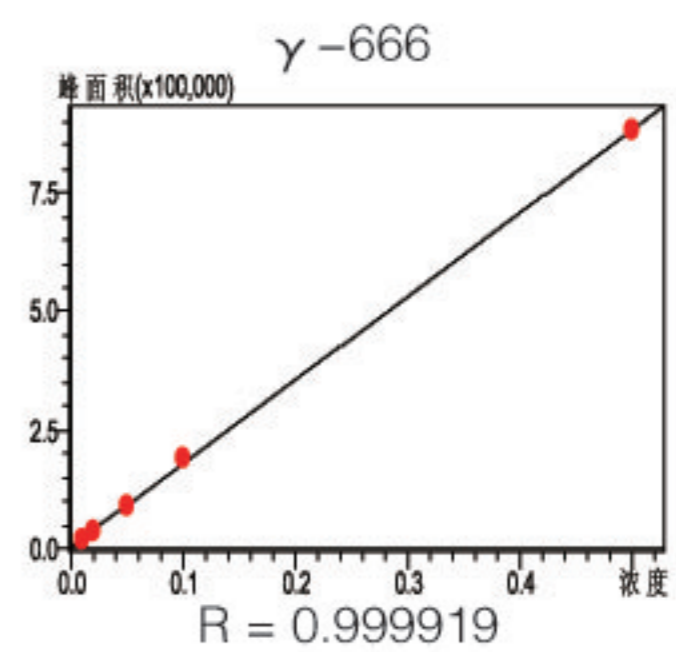
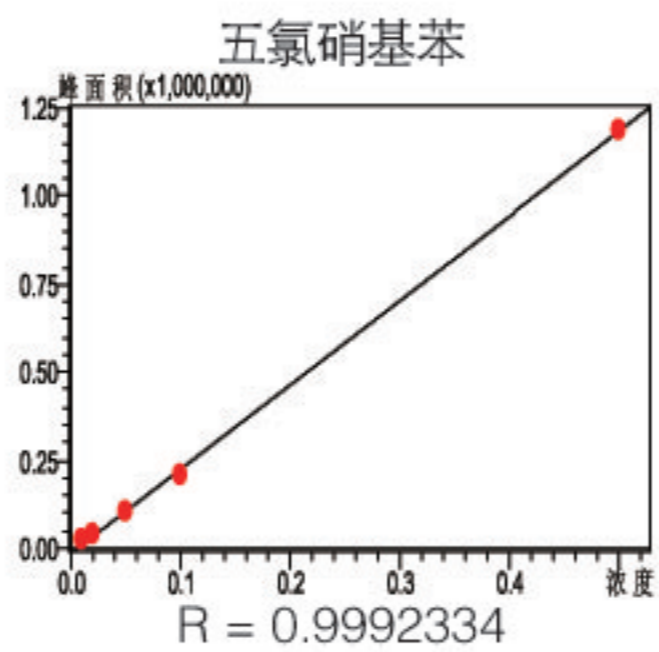
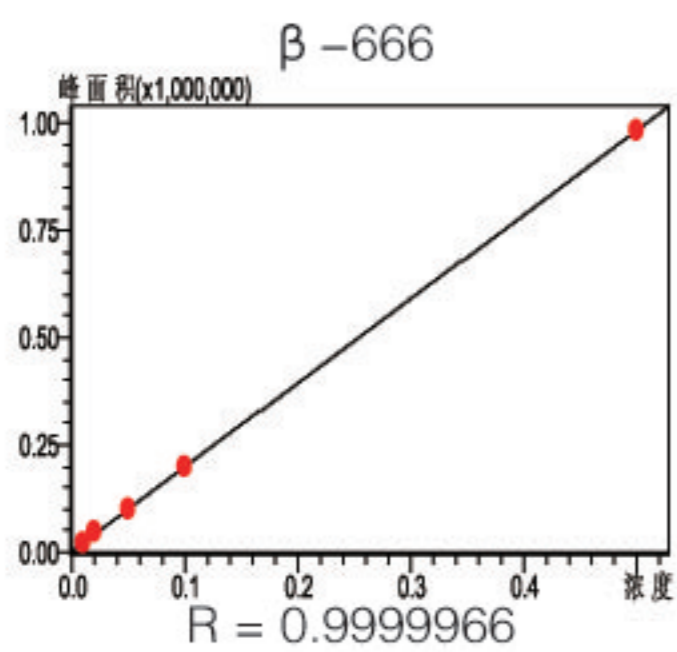
表1 农药名称及保留时间

化合物名称	保留时间 (min)	化合物名称	保留时间 (min)	化合物名称	保留时间 (min)
甲胺磷	10.858	磷胺 2	20.583	联苯菊酯	27.767
敌敌畏	11.133	甲基对硫磷	20.950	甲氰菊酯	28.008
乙酰甲胺磷	14.150	杀螟硫磷	21.625	氯氟氰菊酯	29.050
氧乐果	16.583	马拉硫磷	21.892	氟氯氰菊酯 1	30.858
治螟磷	17.892	毒死蜱	22.033	氟氯氰菊酯 2	30.933
久效磷	18.025	对硫磷	22.242	氟氯氰菊酯 3	31.008
甲拌磷	18.167	三唑酮	22.317	氟氯氰菊酯 4	31.067
α -666	18.250	水胺硫磷	22.333	氯氰菊酯 1	31.225
乐果	18.633	甲基异柳磷	22.767	氯氰菊酯 2	31.367
β -666	18.958	杀扑磷	23.667	氯氰菊酯 3	31.433
五氯硝基苯	19.025	p,p'-DDE	24.608	氯氰菊酯 4	31.492
γ -666	19.183	乙硫磷	25.658	氰戊菊酯 1	32.400
二嗪农	19.558	p,p'-DDD	25.675	氰戊菊酯 2	32.675
磷胺 1	19.575	o,p'-DDT	25.717	溴氰菊酯	33.467
百菌清	19.592	三唑磷	26.033		
δ -666	19.975	p,p'-DDT	26.583		

2、线性范围

农药混合标液用丙酮/环己烷 (3/7) 配制成一标准储备液, 依此标准储备液配制出系列浓度为0.01、0.02、0.05、0.1、0.5mg/L。以SCAN方式采集, 各组分监测离子见表2, 各组分标准曲线及线性相关系数如下所示:





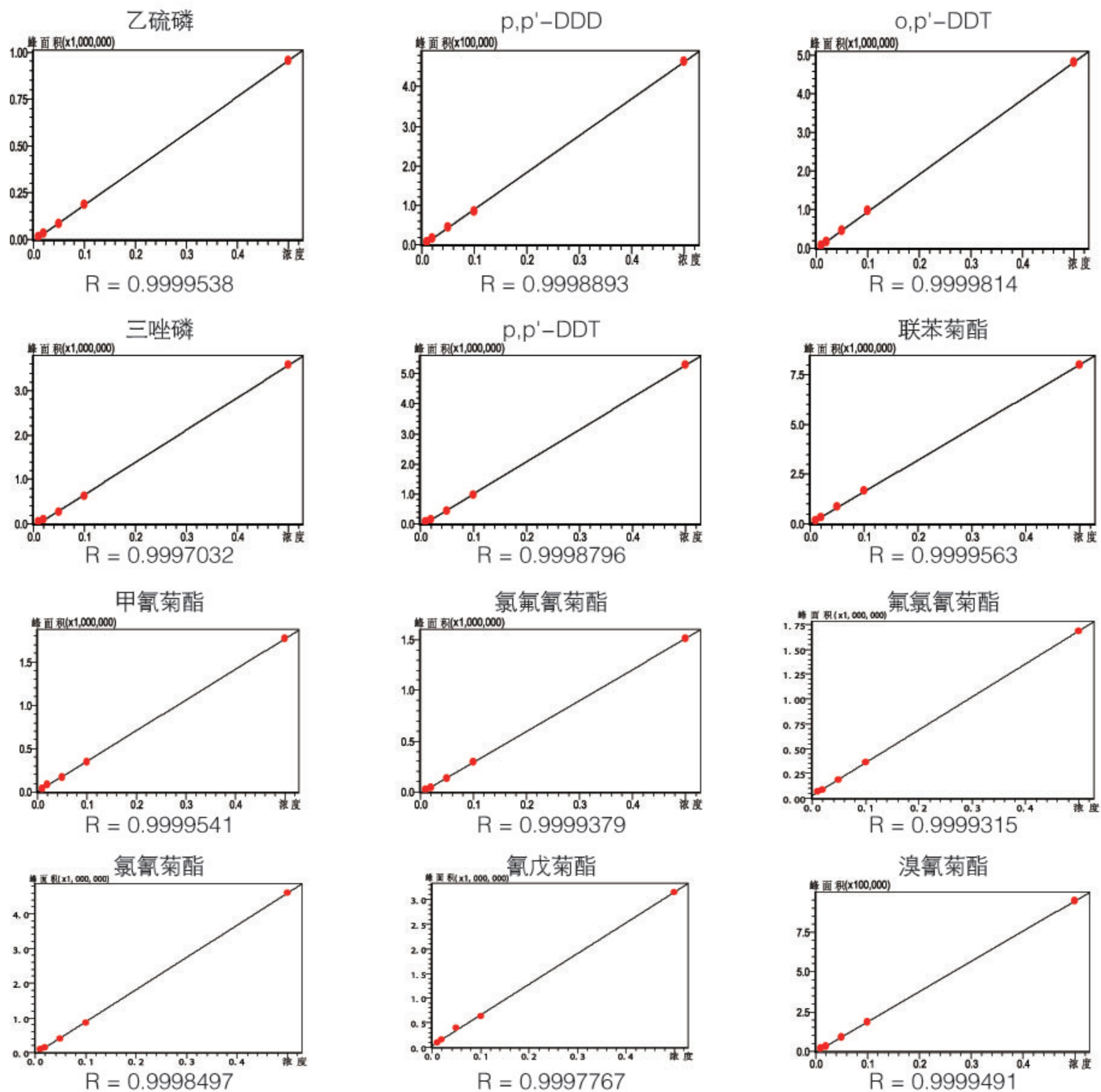


表2 各农药监测碎片离子

化合物名称	监测离子	化合物名称	监测离子	化合物名称	监测离子
甲胺磷	94, 141, 126	磷胺 2	264, 138, 227	联苯菊酯	181, 182, 166
敌敌畏	185, 186, 109	甲基对硫磷	263, 125, 246	甲氧菊酯	181, 265, 349
乙酰甲胺磷	136, 142, 183	杀螟硫磷	277, 260, 247	氯氟氰菊酯	181, 197, 449
氧乐果	156, 110, 141	马拉硫磷	173, 285, 256	氟氯氰菊酯 1	163, 199, 266
治螟磷	322, 202, 238	毒死蜱	314, 286, 258	氟氯氰菊酯 2	163, 199, 266
久效磷	127, 192, 193	对硫磷	291, 109, 235	氟氯氰菊酯 3	163, 199, 266
甲拌磷	260, 121, 153	三唑酮	208, 210, 181	氟氯氰菊酯 4	163, 199, 266
α-666	181, 183, 219	水胺硫磷	136, 230, 289	氯氰菊酯 1	163, 181, 165
乐果	125, 143, 157	甲基异柳磷	199, 121, 141	氯氰菊酯 2	163, 181, 165
β-666	219, 181, 183	杀扑磷	145, 125, 302	氯氰菊酯 3	163, 181, 165
五氯硝基苯	237, 249, 295	p,p'-DDE	246, 248, 318	氯氰菊酯 4	163, 181, 165
γ-666	181, 183, 219	乙硫磷	384, 199, 338	氰戊菊酯 1	225, 125, 167
二嗪农	304, 179, 152	p,p'-DDD	246, 354, 352	氰戊菊酯 2	225, 125, 167
磷胺 1	264, 138, 227	o,p'-DDT	235, 237, 165	溴氰菊酯	181, 253, 172
百菌清	266, 264, 265	三唑磷	161, 172, 257		
δ-666	219, 181, 183	p,p'-DDT	235, 237, 165		

3、重现性测试

取0.05mg/L标液进行重现性测试，结果见表3、表4。结果表明重现性良好。

表3 保留时间重现性测试 (n=5)

化合物名称	保留时间 1 (min)	保留时间 2 (min)	保留时间 3 (min)	保留时间 4 (min)	保留时间 5 (min)	RSD (%)
甲胺磷	10.908	10.911	10.914	10.915	10.916	0.030
敌敌畏	11.193	11.198	11.201	11.202	11.203	0.036
乙酰甲胺磷	14.086	14.090	14.094	14.096	14.097	0.032
氧乐果	16.594	16.597	16.600	16.599	16.599	0.014
治螟磷	17.910	17.910	17.913	17.911	17.912	0.007
久效磷	17.985	17.986	17.989	17.986	17.987	0.008
甲拌磷	18.187	18.188	18.190	18.190	18.191	0.009
α-666	18.270	18.271	18.273	18.274	18.274	0.010
乐果	18.634	18.635	18.637	18.636	18.636	0.006
β-666	18.957	18.959	18.962	18.960	18.961	0.010
五氯硝基苯	19.024	19.027	19.025	19.026	19.027	0.002
γ-666	19.197	19.198	19.201	19.199	19.199	0.008
二嗪农	19.579	19.579	19.581	19.579	19.580	0.005
磷胺 1	19.578	19.578	19.580	19.579	19.579	0.004
百菌清	19.611	19.611	19.613	19.612	19.613	0.005
δ-666	19.977	19.977	19.979	19.978	19.979	0.005
磷胺 2	20.579	20.578	20.580	20.579	20.579	0.003
甲基对硫磷	20.952	20.952	20.955	20.952	20.953	0.006
杀螟硫磷	21.622	21.621	21.623	21.621	21.621	0.004
马拉硫磷	21.885	21.884	21.886	21.884	21.885	0.004
毒死蜱	22.036	22.037	22.038	22.035	22.036	0.005
对硫磷	22.241	22.241	22.241	22.240	22.240	0.002
三唑酮	22.322	22.322	22.325	22.321	22.322	0.007
水胺硫磷	22.345	22.345	22.346	22.344	22.345	0.003
甲基异柳磷	22.764	22.762	22.762	22.761	22.762	0.005
杀扑磷	23.654	23.655	23.656	23.655	23.654	0.004
p,p'-DDE	24.608	24.606	24.609	24.607	24.606	0.005
乙硫磷	25.669	25.667	25.670	25.668	25.667	0.005
p,p'-DDD	25.713	25.712	25.715	25.711	25.712	0.006
o,p'-DDT	25.711	25.710	25.713	25.709	25.710	0.006
三唑磷	26.026	26.025	26.027	26.025	26.025	0.003
p,p'-DDT	26.578	26.577	26.578	26.575	26.576	0.005
联苯菊酯	27.772	27.771	27.772	27.771	27.771	0.002
甲氰菊酯	28.005	28.004	28.005	28.004	28.004	0.002
氯氟氰菊酯	29.054	29.053	29.056	29.054	29.052	0.005
氟氯氰菊酯 1	30.801	30.799	30.802	30.799	30.799	0.005
氟氯氰菊酯 2	30.932	30.933	30.932	30.933	30.930	0.004
氟氯氰菊酯 3	31.007	31.006	31.007	31.006	31.005	0.003
氟氯氰菊酯 4	31.063	31.063	31.066	31.064	31.063	0.004
氯氰菊酯 1	31.227	31.225	31.226	31.224	31.224	0.004
氯氰菊酯 2	31.362	31.362	31.364	31.360	31.361	0.005

<http://shimadzu.com.cn>

表4 面积重现性测试 (n=5)

化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	RSD (%)
甲胺磷	206865	197481	209639	208772	217992	3.52
敌敌畏	214590	209370	217458	214910	227109	3.01
乙酰甲胺磷	343702	336526	344288	341486	364674	3.12
氧乐果	742321	730742	726178	737004	776913	2.71
治螟磷	532966	540451	548263	535583	555467	1.71
久效磷	1108388	1078592	1117556	1071167	1143911	2.69
甲拌磷	180710	183043	183237	184836	187132	1.29
α-666	125159	130476	127225	126634	129328	1.45
乐果	299919	309709	303136	295245	308232	1.96
β-666	155791	154930	152268	147951	158513	2.60
五氯硝基苯	212456	209764	210567	211467	210098	0.52
γ-666	152551	153714	153905	149625	160116	2.49
二嗪农	417017	415849	410059	401803	434346	2.88
磷胺 1	214183	212986	213160	207709	222156	2.43
百菌清	89794	87344	86275	84469	90062	2.71
δ-666	147153	147618	144238	141996	153012	2.83
磷胺 2	384771	381162	379090	375809	398558	2.30
甲基对硫磷	201401	203579	203333	203257	214047	2.47
杀螟硫磷	230301	226374	236432	234015	233834	1.69
马拉硫磷	769719	782037	773027	769020	824747	3.00
毒死蜱	111595	113531	108067	109898	118690	3.63
对硫磷	156037	156160	155434	157721	163392	2.07
三唑酮	134630	134576	132370	132291	139050	2.04
水胺硫磷	611384	607196	611856	616861	641600	2.23
甲基异柳磷	563426	568177	549225	566990	593373	2.81
杀扑磷	543604	566535	551001	569124	587576	3.04
p,p'-DDE	709633	712051	701966	719425	742298	2.15
乙硫磷	148076	149011	149186	146830	151091	1.05
p,p'-DDD	76288	76884	75417	76398	77347	0.95
o,p'-DDT	744923	738599	763243	791951	763561	2.73
三唑磷	490508	496052	497711	487474	504931	1.37
p,p'-DDT	727108	744163	747890	738215	765822	1.91
联苯菊酯	1345128	1336850	1384178	1341137	1409295	2.34
甲氰菊酯	311276	327709	324655	319555	317394	2.00
氯氟氰菊酯	252356	237043	242696	241192	254028	3.01
氟氯氰菊酯	266466	252768	269871	269087	272731	2.94
氯氰菊酯	687749	676849	710834	688123	712102	2.24
氰戊菊酯	675256	682250	696888	673925	705376	2.02
溴氰菊酯	347825	355477	355179	345563	370784	2.78

4、回收率测试

分别取5g粉状甘草、当归和黄芪样品，加入一定量（0.2 mL）的0.5 mg/L标液，按前述的步骤处理进行回收率测试，回收率在82%~109%之间。

■ 结论

采用岛津公司在线凝胶色谱串联气相色谱-质谱（GPC-GC/MS）结合QuEnChERS方法分析中草药中农药残留，方法操作简单，检测灵敏度高，重现性好。可以用于中草药经常性农药残留的全面监测。