

GC-MS/MS 法测定中药材中的 18 种多环芳烃

GCMSMS-111

摘要：本文利用岛津公司的 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪，建立了一种中药材中 18 种多环芳烃的测定方法。样品经正己烷 + 丙酮超声提取，经固相萃取柱净化，用 GC-MS/MS 检测。在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分流性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，检出限在 0.06~1.01 $\mu\text{g/kg}$ 之间。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，各组分峰面积 RSD% 均小于 5%。该方法简便快速，能够有效检测中药材中多环芳烃的含量。

关键词：GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪 中药材 多环芳烃

近些年来，环境污染物对中草药的影响已经引起了广泛的关注，有害物质的残留，严重影响着中草药的品质，已成为阻碍中草药向国际化发展的“瓶颈”。多环芳烃 (PAHs) 是一种由二至七个不等的苯环所组成的线状、角状或团状的化学物质，是一类非常广泛的有机污染物，有很强的致癌、致畸、致突变性和高亲脂性，很容易在人体内蓄积。中草药在其生长过程中可以吸收或吸附污染空气或土壤中的 PAHs，并且在其体内不断富集，从而对人体健康产生危害，中草药在其生产和加工过程中会引入一些热加工工艺，包括炒、蒸等，在这些

高温条件下也可能导致多环芳烃化合物的生成。按中医理论，一般中草药服用的时间较长，用量也较大，多环芳烃的侵入会造成严重隐患，因此，研究中草药中的多环芳烃含量水平对于规范中草药种植和生产，以及降低人体健康风险，具有重要的意义。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪，建立一种分析中药材中 18 种多环芳烃的检测方法，该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低，能够有效监测中药材中多环芳烃的含量。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5sil ms(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}$ /min_270 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /
min_290 $^{\circ}\text{C}$ (18 min)

进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：36.9 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集模式：MRM，离子信息见表 1。

1.3 样品前处理

前处理过程如下：中药材粉碎后，精密称取 1.0 g 粉末放入 50 mL 离心管中，加入 20 mL 正己烷 + 丙酮 (1:1) 溶液，在 40 $^{\circ}\text{C}$ 超声提取 30 min 后 5000 r/min 离心 7 min，收集上层清液，样品中再次加入 20 mL 正己烷 + 丙酮 (1:1) 溶液，超声提取 10 min，离心后合并两次提取液，氮吹至近 1 mL，转移至 C18 固相萃取柱上，使用前在 C18 固相萃取柱上加入约 150 mg PSA 粉末，并用 5 mL 正己烷活化，上样后用 5 mL 正己烷：二氯甲烷 (3:2) 溶液洗脱，收集洗脱液，氮吹至近干，用 2 mL 正己烷溶解，过 0.22 μm 有机滤膜后上机分析。

■ 结果讨论

2.1 多环芳烃标准溶液谱图

18 种多环芳烃标准溶液 TIC 如图 1 所示，各组分质量色谱图如图 2 所示。

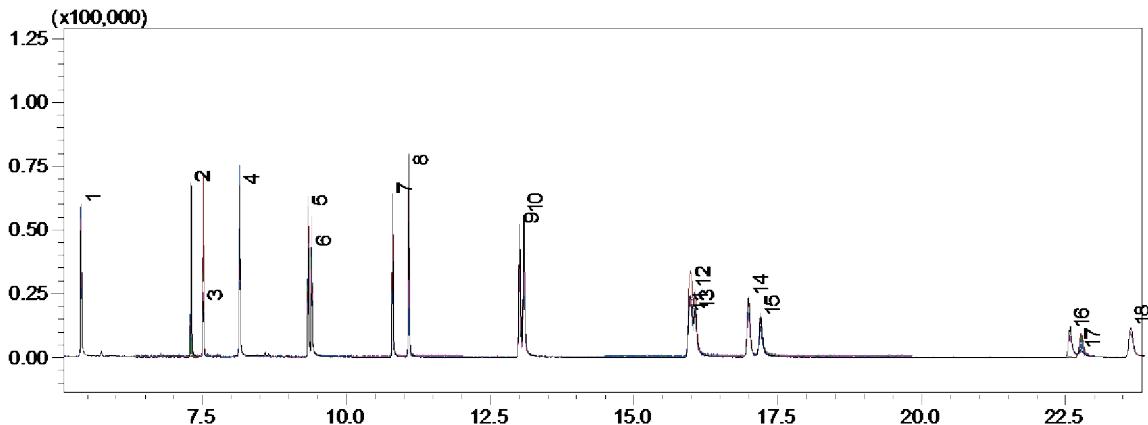
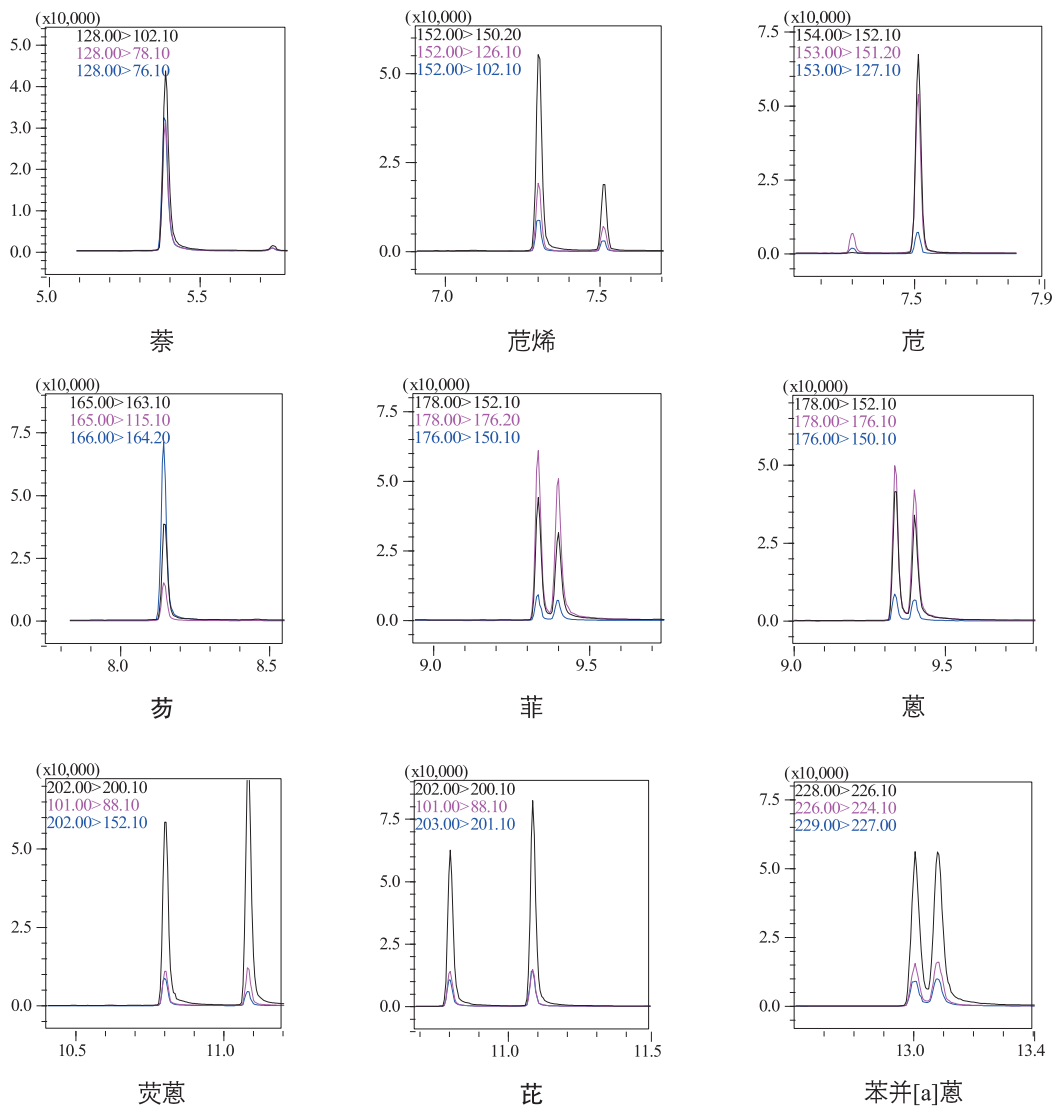


图1 多环芳烃标准溶液TIC图(5 μg/L)



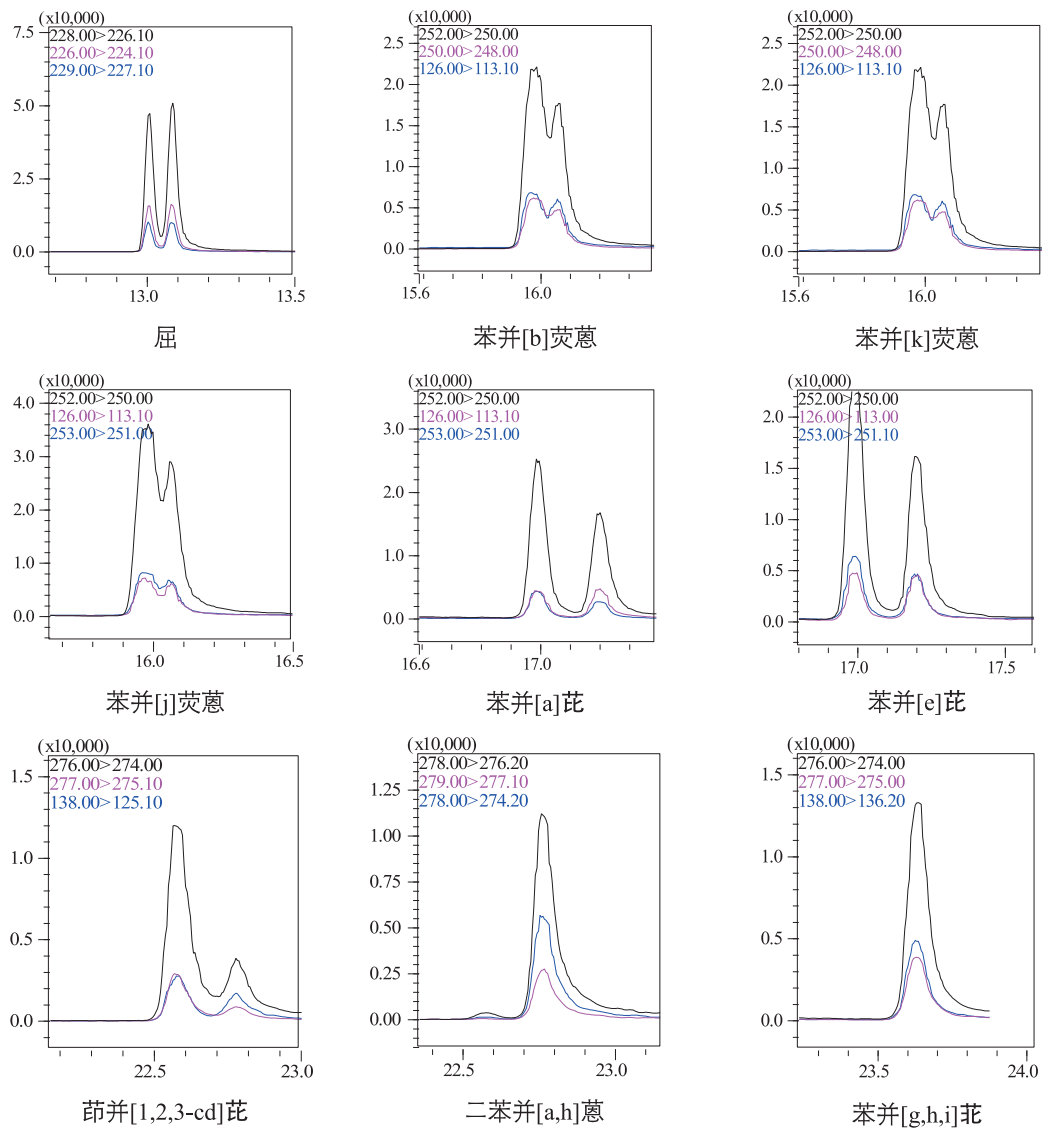


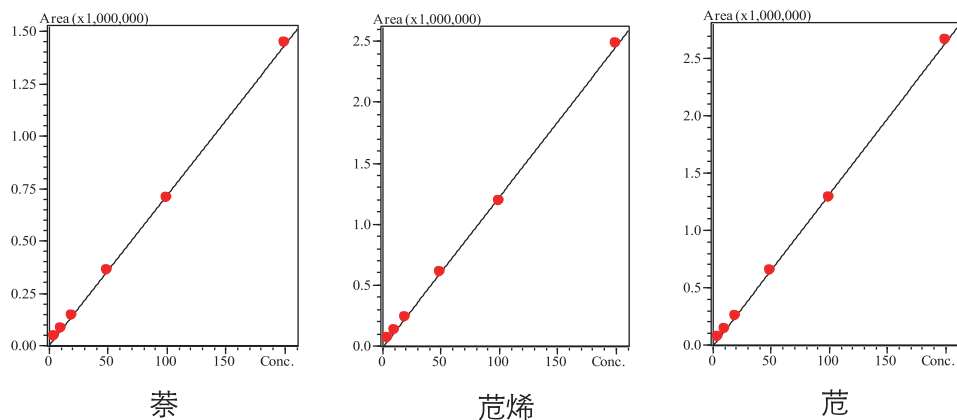
图2 多环芳烃各组分质量色谱图(5 µg/L)

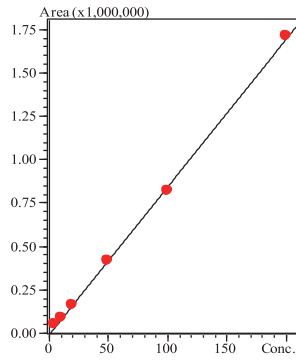
表1 多环芳烃各组分保留时间及MRM参数

No.	中文名称	保留时间(min)	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	萘	5.391	128.00>102.10	21.00	128.00>78.10	24.00	128.00>76.10	30.00
2	萘烯	7.307	152.00>150.20	27.00	152.00>126.10	21.00	152.00>102.10	27.00
3	芴	7.518	154.00>152.10	30.00	153.00>151.20	27.00	153.00>127.10	24.00
4	芴	8.152	165.00>163.10	27.00	165.00>115.10	27.00	166.00>164.20	30.00
5	菲	9.338	178.00>152.10	21.00	178.00>176.20	27.00	176.00>150.10	21.00
6	蒽	9.400	178.00>152.10	21.00	178.00>176.10	24.00	176.00>150.10	21.00
7	荧蒽	10.803	202.00>200.10	36.00	101.00>88.10	27.00	202.00>152.10	36.00
8	芘	11.085	202.00>200.10	36.00	101.00>88.10	39.00	203.00>201.10	36.00
9	苯并[a]蒽	13.005	228.00>226.10	30.00	226.00>224.10	33.00	229.00>227.00	33.00
10	屈	13.082	228.00>226.10	33.00	226.00>224.10	30.00	229.00>227.10	33.00
11	苯并[b]荧蒽	15.985	252.00>250.00	42.00	250.00>248.00	36.00	126.00>113.10	12.00
12	苯并[k]荧蒽	15.985	252.00>250.00	42.00	250.00>248.00	39.00	126.00>113.10	12.00
13	苯并[j]荧蒽	16.060	252.00>250.00	33.00	126.00>113.10	39.00	253.00>251.00	33.00
14	苯并[a]芘	16.991	252.00>250.00	36.00	126.00>113.10	33.00	253.00>251.00	42.00
15	苯并[e]芘	17.200	252.00>250.00	36.00	126.00>113.00	36.00	253.00>251.10	33.00
16	茚并[1,2,3-cd]芘	22.568	276.00>274.00	39.00	277.00>275.10	36.00	138.00>125.10	15.00
17	二苯并[a,h]蒽	22.756	278.00>276.20	39.00	279.00>277.10	30.00	278.00>274.20	42.00
18	苯并[g,h,i]芘	23.634	276.00>274.00	45.00	277.00>275.00	39.00	138.00>136.20	30.00

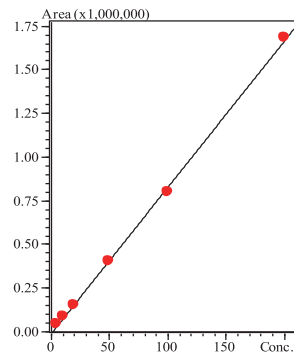
2.2 标准曲线

分别配制 5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，各组分标准曲线如图 3 所示，各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。

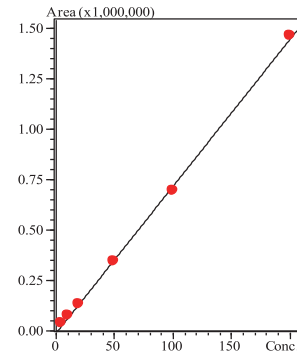




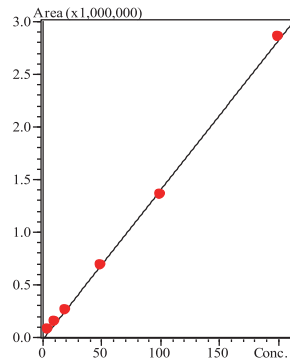
芬



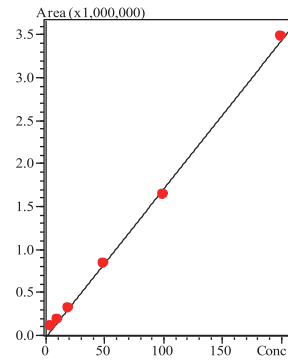
菲



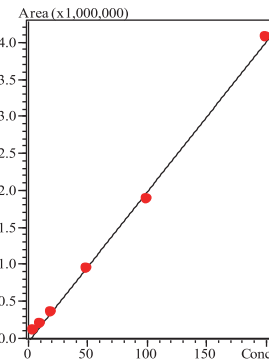
蒽



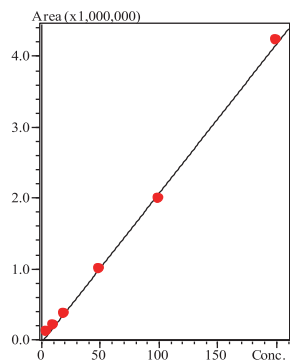
荧蒽



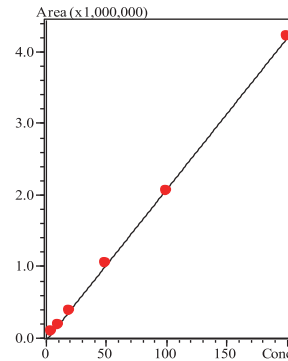
芘



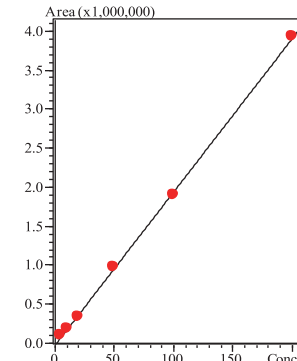
苯并[a]蒽



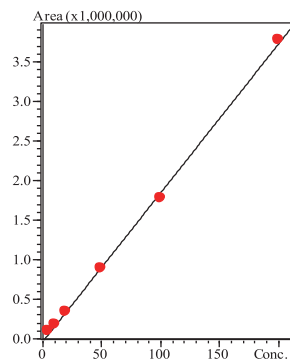
屈



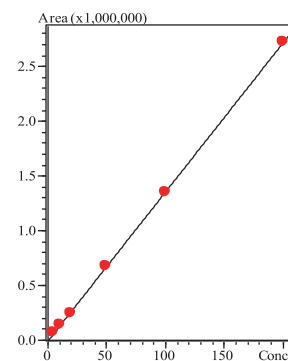
苯并[b]荧蒽+苯并[k]荧蒽



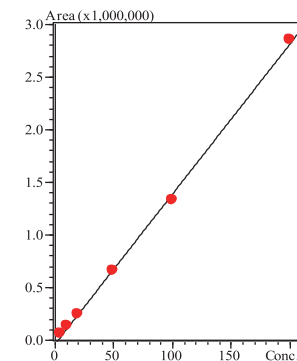
苯并[j]荧蒽



苯并[a]芘



苯并[e]芘



茚并[1,2,3,cd]芘

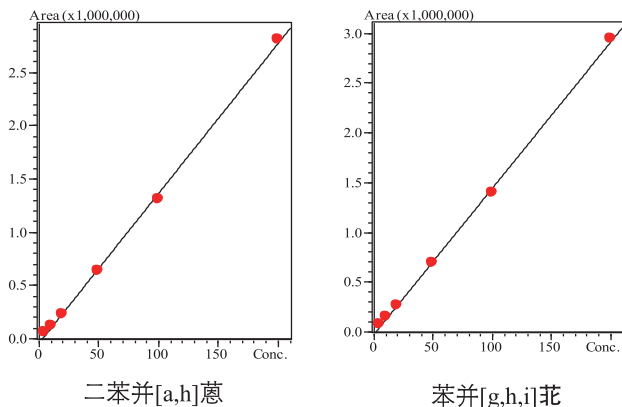


图3 多环芳烃各组分标准曲线

2.3 检出限和重复性

取 5 $\mu\text{g/L}$ 和 10 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液, 分别连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液数据, 计算检出限 (以 3 倍信噪比计算), 测定结果见表 2。

表2 各组分检出限及峰面积重复性(n=6)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD%(5 $\mu\text{g/L}$)	RSD%(10 $\mu\text{g/L}$)
1	萘	0.9998	0.12	4.55	2.38
2	芴烯	0.9997	0.08	2.36	2.40
3	芴	0.9998	0.12	2.86	2.27
4	芘	0.9996	0.18	3.43	2.22
5	菲	0.9996	0.24	3.11	2.32
6	蒽	0.9996	0.16	4.45	3.14
7	荧蒽	0.9996	0.07	2.98	2.66
8	芘	0.9994	0.06	4.41	3.91
9	苯并[a]蒽	0.9992	0.07	1.85	2.62
10	屈	0.9995	0.12	3.21	1.91
11	苯并[b]荧蒽+ 苯并[k]荧蒽	0.9999	0.18	3.82	2.39
12	苯并[j]荧蒽	0.9997	0.17	4.56	3.02
13	苯并[a]芘	0.9994	0.17	3.20	2.41
14	苯并[e]芘	0.9999	0.21	4.12	1.68
15	茚并[1,2,3-cd]芘	0.9994	0.31	3.46	1.93
16	二苯并[a,h]蒽	0.9994	1.01	3.13	3.03
17	苯并[g,h,i]芘	0.9996	0.31	4.57	1.87

2.4 加标回收率

将多环芳烃混标溶液添加到空白中药材样品中, 加标浓度为 0.05 $\mu\text{g/g}$, 按照样品前处理方法制备, 平行处理三个样品, 回收率结果见表 3。

表3 样品中18种多环芳烃的回收率结果

No.	化合物	添加浓度 0.05 $\mu\text{g/g}$			平均回收率 (%)
		回收率 1(%)	回收率 2(%)	回收率 3(%)	
1	萘	100.01	115.12	97.72	104.28
2	芴烯	93.80	81.72	82.41	85.98
3	芴	95.16	86.24	84.88	88.76
4	芴	93.95	89.84	83.60	89.13
5	菲	105.72	120.36	101.88	109.32
6	蒽	108.69	103.48	102.12	104.76
7	荧蒽	100.32	102.52	97.12	99.98
8	苊	102.36	113.44	103.28	106.36
9	苯并[a]蒽	105.44	106.92	103.80	105.38
10	屈	98.92	95.04	92.81	95.59
11	苯并[b]荧蒽+	96.04	103.76	97.32	99.04
	苯并[k]荧蒽				
12	苯并[j]荧蒽	99.88	98.76	97.76	98.80
13	苯并[a]苊	96.20	97.52	92.84	95.52
14	苯并[e]苊	100.9	104.28	99.12	101.43
15	茚并[1,2,3.cd]苊	98.41	101.16	94.12	97.89
16	二苯并[a,h]蒽	96.12	98.41	91.48	95.34
17	苯并[g,h,i]苊	89.92	92.72	86.28	89.64

结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 检测中药材中的 18 种多环芳烃，在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.06~1.01 $\mu\text{g/kg}$ 。5 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD% 均小于 5%，精密度良好，在 0.05 $\mu\text{g/g}$ 加标水平下，各组分平均回收率在 85.98-109.32% 之间，该方法简单准确，灵敏度高，能够有效的检测中药材中多环芳烃的含量。