

GC-MS/MS 法测定中药材青风藤中 35 个农药残留物含量

GCMSMS-236

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX 建立了中药材青风藤中 35 个禁用农药残留物的检测方法。本方法依照 2020 年版《中国药典》通则 2341 第五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》规定建立。在 2~40 $\mu\text{g/L}$ （以对硫磷计）浓度范围内建立基质校准曲线，线性关系良好，相关系数 r 均大于 0.999。取校准曲线最低点连续分析 6 次，35 个禁用农药残留物峰面积 RSD 均在 11.43 % 以内。该方法适用于《中国药典》2020 年版规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留量的定量测定。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 青风藤 禁用农药

2020 年 8 月，国家药典委员会官方网站公示了关于《中国药典》2020 年版四部通则 0212 药材和饮片检定通则、2341 农药残留量测定法第五法修订草案的公示。其中最大的变化是规定了 33 种禁用农药不得检出，并新增了“第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法”。此修订案一经公示即刻引起了行业内的广泛关注。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪，参照《2341 农药残留量测定法》中第五法的仪器参数、33 种农药的推荐离子对和色谱条件、并依照第五法的样品前处理方式，建立了中药材中 33 种禁用农药及代谢物残留量测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足 2020 版《中国药典》公示稿对药材及饮片（植物类）中禁用农药限量值的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：

SH-Rxi-17Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 30 $^{\circ}\text{C}$ /min _ 120 $^{\circ}\text{C}$ _ 10 $^{\circ}\text{C}$ /min _ 160 $^{\circ}\text{C}$ _ 2 $^{\circ}\text{C}$ /min _
230 $^{\circ}\text{C}$ _ 15 $^{\circ}\text{C}$ /min _ 300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)

载气控制方式：恒压力，146 kPa

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

采集模式：MRM，离子对信息见表 1

表 1 农药残留物及内标磷酸三苯酯的保留时间及 MRM 条件设置

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	特征离子对	碰撞电压 (CE)
1、8	内吸磷 (O&S)	demeton(O&S)	10.737	8065-48-3	88.0>60.0	4
			14.831		88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	11.629	13194-48-4	199.7>157.8	5
					157.8>96.7	20
3	杀虫脒	chlordimeform free base	12.271	6164-98-3	152.0>117.0	15
					196.0>181.0	5
4	治螟磷	Sulfotep	12.898	3689-24-5	322.0>174.0	15
					322.0>294.0	10
5	甲拌磷	Phorate	13.084	298-02-2	260.0>75.0	5
					230.8>175.0	10
6	α -六六六	alpha-BHC	13.683	319-84-6	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
7	特丁硫磷	Terbufos	14.597	13071-79-9	230.8>129.0	25
					230.8>175.0	13
9	γ -六六六	gamma-BHC (Lindane)	16.146	58-89-9	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
10	久效磷	Monocrotophos	16.875	6923-22-4	127.0>109.0	12
					127.0>95.0	16
11	氟甲腈	fipronil-desulfinyl	17.972	205650-65-3	388.0>333.0	20
					388.0>281.0	35
12	β -六六六	beta-BHC	18.098	319-85-7	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
13	δ -六六六	delta-BHC	20.020	319-86-8	181.0>145.0	15
					218.7>182.9	5
14	艾氏剂	Aldrin	19.999	309-00-2	262.7>192.7	30
					255.0>220.0	20
15	甲基对硫磷	Parathion-methyl	21.777	298-00-0	263.1>109.0	13
					263.1>136.0	5
16	o,p'-三氯杀螨醇	o,p'-Dicofol	22.676	10606-46-9	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5
17	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	23.892	120067-83-6	420.0>351.0	12
					420.0>255.0	20
18	氟虫腈	Fipronil	24.109	120068-37-3	367.0>213.0	35
					351.0>255.0	20
19	对硫磷	Parathion	24.160	56-38-2	291.0>109.0	25
					291.0>81.0	30
20	p,p'-三氯杀螨醇	p,p'-Dicofol	24.738	155-32-2	250.0>139.0	15
					250.0>215.0	5

21	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	25.719	99675-03-3	241.0>120.8 241.0>199.0	20 5
22	水胺硫磷	Isocarbophos	26.926	24353-61-5	135.7>108.0 120.7>65.0	15 20
23	α -硫丹	alpha-Endosulfan	27.699	959-98-8	240.8>205.6 240.8>170.0	15 25
24	氟虫腈砷	fipronil-sulfone	29.982	120068-36-2	383.0>255.0 383.0>213.0	20 32
25	狄氏剂	Dieldrin	30.371	60-57-1	263.0>193.0 276.8>240.7	35 10
26	4,4'-滴滴伊	p,p'-DDE	30.516	72-55-9	246.0>176.0 316.0>246.0	30 25
27	苯线磷	Fenamiphos	32.419	22224-92-6	303.1>122.0 303.1>154.0	20 30
28	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	33.191	5120-23-0	168.0>109.0 227.0>92.0	15 10
29	2,4'-滴滴涕	o,p'-DDT	34.877	789-02-6	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
30	除草醚	Nitrofen	34.907	1836-75-5	201.8>138.7 282.8>253.0	28 10
31	4,4'-滴滴滴	p,p'-DDD	35.931	72-54-8	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
32	β -硫丹	beta-Endosulfan	35.894	33213-65-9	206.8>171.8 194.8>124.7	15 30
33	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDT	38.233	50-29-3	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	40.148	1031-07-8	271.8>236.7 273.8>238.9	15 15
IS	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	43.414	115-86-6	326.0>233.0 326.0>215.0	10 25
35	蝇毒磷	Coumaphos	47.456	56-72-4	361.8>109.0 361.8>81.0	16 32

■ 样品前处理

样品处理流程见下图 1。

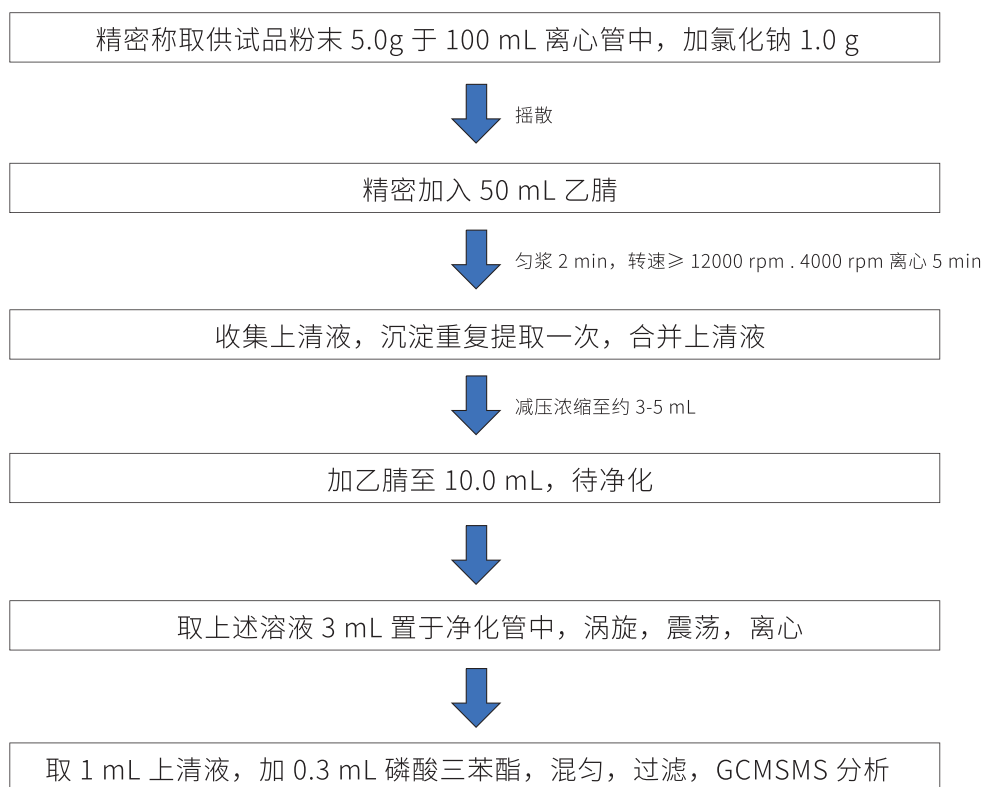


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 标样总离子流和质量色谱图

35 个禁农药残留物混标溶液 MRM 谱图见图 2，各物质出峰时间详见表 1，部分组分质量色谱图见图 3。

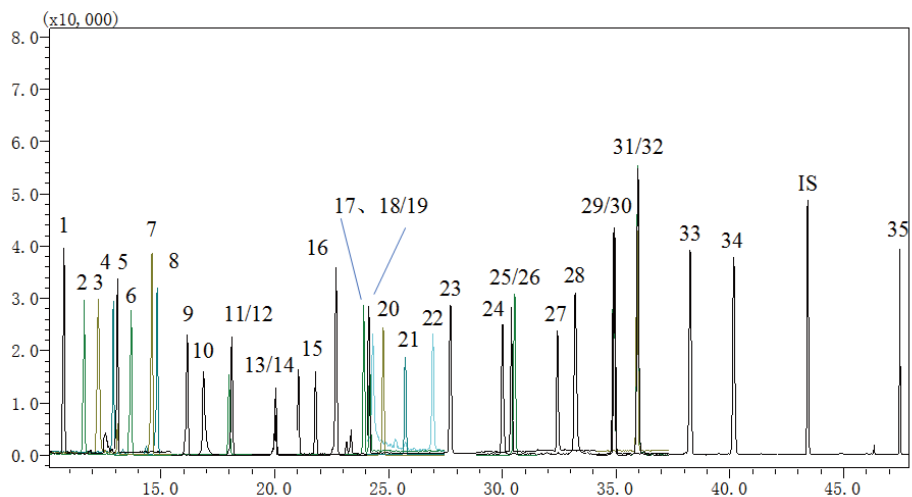


图 2 35 个农药残留物和磷酸三苯酯 (TPP) 混标溶液 MRM 总离子流图 (5~50 $\mu\text{g/L}$)

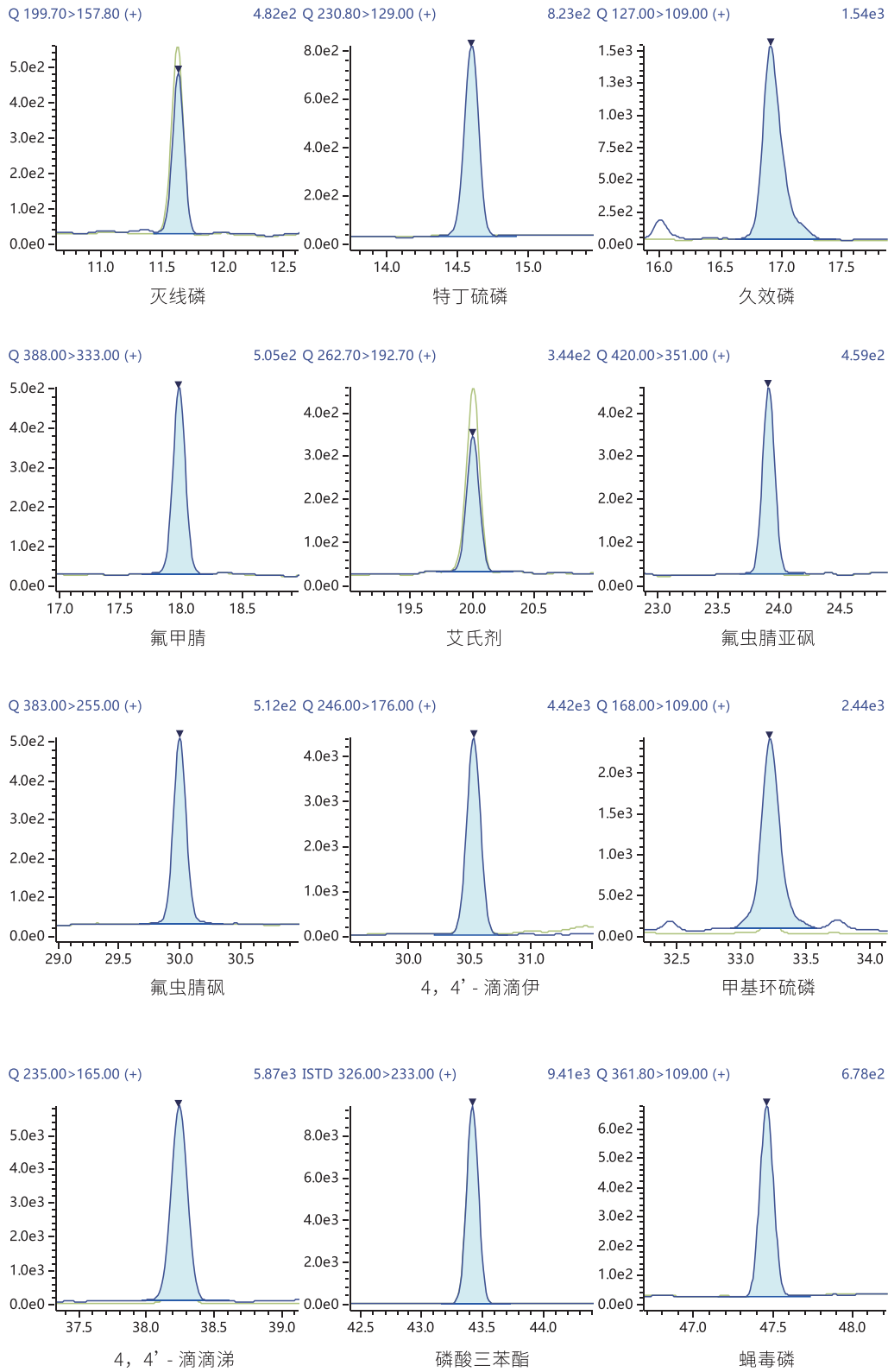


图 3 青风藤空白基质加标农药组分质量色谱图 (农药组分浓度 2~5 μg/L)

注：由于篇幅所限，只列出了部分农药及代谢物的质量色谱图

3.3 标准曲线

使用青风藤空白基质配制农药混合标准溶液，每 1 mL 标准溶液加入 0.3 mL 浓度为 0.1 μg/mL 磷酸三苯酯作为内标（参照《中国药典》通则 2341 第五法），取 1 μL 进样。以目标农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。因篇幅所限，部分农药组分内标曲线如图 4 所示。根据 2~5 μg/L 标准混合溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算，噪声计算方式为峰至峰），各组分内标曲线线性相关系数及检出限见表 2。

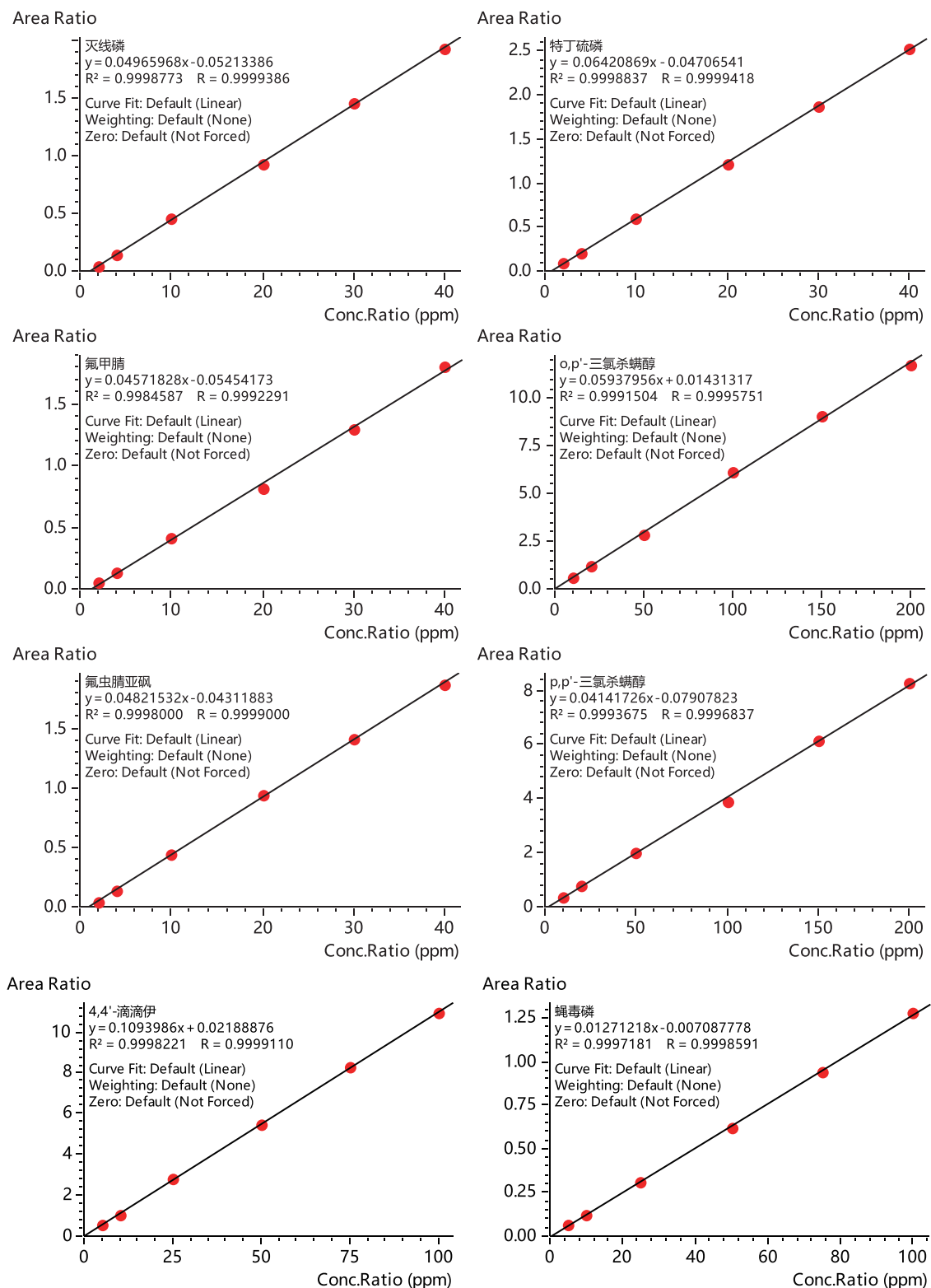


图 4 部分禁用农药标准曲线

表 2 35 个农药残留物线性相关系数及检出限

No.	化合物名称	浓度范围 (µg/mL)	相关系数 (R)	LOD (µg/kg)
1	内吸磷 -O	0.001~0.02	0.9993	0.034
2	灭线磷	0.002~0.04	0.9999	0.053
3	杀虫脒	0.002~0.04	0.9993	0.119
4	治螟磷	0.002~0.04	0.9995	0.059
5	甲拌磷	0.002~0.04	0.9990	0.115
6	α- 六六六	0.005~0.1	0.9999	0.009
7	特丁硫磷	0.002~0.04	0.9999	0.015
8	内吸磷 -S	0.001~0.02	0.9998	0.005
9	γ- 六六六	0.005~0.1	0.9998	0.029
10	久效磷	0.003~0.06	0.9992	0.036
11	氟甲腈	0.002~0.04	0.9992	0.076
12	β- 六六六	0.005~0.1	0.9996	0.020
13	δ- 六六六	0.005~0.1	0.9992	0.052
14	艾氏剂	0.005~0.1	0.9997	0.096
15	甲基对硫磷	0.002~0.04	0.9992	0.060
16	o,p'- 三氯杀螨醇	0.01~0.2	0.9995	0.060
17	氟虫腈亚砷	0.002~0.04	0.9999	0.028
18	氟虫腈	0.002~0.04	0.9991	0.089
19	对硫磷	0.002~0.04	0.9994	0.632
20	p,p'- 三氯杀螨醇	0.01~0.2	0.9996	0.037
21	甲基异柳磷	0.002~0.04	0.9997	0.049
22	水胺硫磷	0.005~0.1	0.9995	0.164
23	α- 硫丹	0.005~0.1	0.9998	0.102
24	氟虫腈砷	0.002~0.04	0.9993	0.075
25	狄氏剂	0.005~0.1	0.9995	0.192
26	4,4'- 滴滴伊	0.005~0.1	0.9999	0.014
27	苯线磷	0.002~0.04	0.9993	0.293
28	甲基硫环磷	0.003~0.06	0.9999	0.023
29	除草醚	0.005~0.1	0.9994	0.039
30	2,4'- 滴滴涕	0.005~0.1	0.9995	0.072
31	4,4'- 滴滴滴	0.005~0.1	0.9999	0.014
32	β- 硫丹	0.005~0.1	0.9991	0.250
33	4,4'- 滴滴涕	0.005~0.1	0.9995	0.005
34	硫丹硫酸酯	0.005~0.1	0.9998	0.026
35	蝇毒磷	0.005~0.1	0.9998	0.046

3.4 检出限及重复性

取最低浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察仪器重复性。

表 3 重复性测试 (n=6)

No.	名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	内吸磷 -O	6709	6371	6590	7224	6813	6529	4.41
2	灭线磷	4142	4085	4065	4066	4030	4097	0.92
3	杀虫脒	2299	2247	2202	2436	2351	2301	3.54
4	治螟磷	704	895	854	698	702	731	11.43
5	甲拌磷	1066	1145	1138	1110	1190	1111	3.70
6	α -六六六	26938	24473	26112	27164	26253	26115	3.61
7	特丁硫磷	5415	5505	5705	5861	6086	5501	4.53
8	内吸磷 -S	10224	9541	9195	10132	9640	9775	3.93
9	γ -六六六	20017	19014	19353	20909	19148	18627	4.22
10	久效磷	18883	18048	17849	18229	17894	18140	2.07
11	氟甲脒	4319	4036	3908	3965	4186	3814	4.61
12	β -六六六	23166	23669	23507	22295	22055	21983	3.32
13	δ -六六六	14422	14265	13360	14342	13240	14799	4.45
14	艾氏剂	2525	2557	2620	2606	2655	2733	2.81
15	甲基对硫磷	1891	1738	1561	1736	1641	1639	6.74
16	o,p'-三氯杀螨醇	38259	35368	37224	38287	36614	36227	3.13
17	氟虫脒亚砷	3185	3306	3413	3885	3463	3322	7.09
18	氟虫脒	1300	1002	1256	1280	1126	1096	10.18
19	对硫磷	415	497	432	450	486	495	7.58
20	p,p'-三氯杀螨醇	24241	21681	22208	22992	24796	23977	5.25
21	甲基异柳磷	2856	2693	3039	2481	2402	3011	9.76
22	水胺硫磷	33692	33471	33425	29732	29683	36202	7.77
23	α -硫丹	2556	2221	2295	2278	2336	2321	4.95
24	氟虫脒砷	3905	3593	3697	3993	3696	3684	4.07
25	狄氏剂	1091	965	1024	1108	1081	1083	5.09
26	4,4'-滴滴伊	35642	35596	35922	35096	35808	36700	1.47
27	苯线磷	833	849	878	832	869	901	3.17
28	甲基硫环磷	25250	26841	26015	25850	25996	27545	3.10
29	除草醚	5908	6051	6363	6948	5908	6796	7.19
30	2,4'-滴滴涕	54779	52538	54549	53065	51374	52724	2.43
31	4,4'-滴滴涕	72759	72520	71569	74859	71658	75526	2.27
32	β -硫丹	926	897	1097	910	954	953	7.60
33	4,4'-滴滴涕	49581	48262	48082	48953	47492	48235	1.51
34	硫丹硫酸酯	10094	10132	9615	10339	9554	9829	3.14
35	蝇毒磷	3925	3612	3797	3972	3819	4154	4.72

3.5 加标回收率

取空白青风藤样品，添加农残混合标准溶液，加标量为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （以对硫磷计），按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 基质加标实验结果

名称	测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
	1	2	3	
内吸磷-O	10.5	12.0	12.9	118.1
灭线磷	19.4	18.9	19.1	95.7
杀虫脒	20.4	18.6	17.3	93.8
治螟磷	18.8	17.3	14.9	85.0
甲拌磷	19.6	18.8	18.9	95.7
α -六六六	47.1	43.8	43.5	89.6
特丁硫磷	18.3	18.5	18.5	92.3
内吸磷-S	9.5	10.4	10.0	99.7
γ -六六六	47.1	42.4	44.1	89.1
久效磷	25.7	26.0	21.1	80.9
氟甲腈	21.0	20.4	19.1	100.8
β -六六六	50.8	49.3	48.8	99.2
δ -六六六	55.1	59.9	57.7	115.1
艾氏剂	43.6	46.3	47.1	91.3
甲基对硫磷	22.1	21.7	21.7	109.0
o,p'-三氯杀螨醇	83.5	78.0	77.2	79.6
氟虫腈亚砷	18.0	16.9	17.1	86.8
氟虫腈	17.5	18.6	16.2	87.2
对硫磷	19.5	17.6	19.3	94.0
p,p'-三氯杀螨醇	67.2	64.2	65.1	72.8
甲基异柳磷	18.7	19.9	19.5	96.9
水胺硫磷	35.9	41.5	38.1	77.0
α -硫丹	44.1	41.5	44.6	86.8
氟虫腈砷	20.4	20.0	19.5	99.7
狄氏剂	47.0	45.8	47.7	93.7
4,4'-滴滴伊	42.7	42.0	43.3	85.3
苯线磷	22.1	21.9	22.6	111.0
甲基硫环磷	19.8	22.8	19.6	79.7
除草醚	50.4	51.1	50.5	101.3
2,4'-滴滴涕	45.4	45.9	44.9	90.8
4,4'-滴滴涕	43.2	43.8	43.4	86.9
β -硫丹	45.0	46.6	42.5	89.4
4,4'-滴滴涕	49.8	49.6	48.3	98.5
硫丹硫酸酯	34.3	37.4	33.8	76.4
蝇毒磷	25.3	29.2	26.5	75.1

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8040 NX，建立一种简便、快速、准确的药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留的分析方法。该方法采用内标法定量，校准曲线在 2~40 $\mu\text{g/L}$ （以对硫磷计）的浓度范围内，各组分线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。对低浓度的标准溶液重复进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 11.43%，精密度良好。加标回收实验中，各物质回收率在 72.8~118.1% 之间，回收率良好。该方法操作简捷，为药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留的检测提供很好的参考。

岛津应用云

