

GC-MS/MS 法测定中药材蓼大青叶中禁用农药残留物含量

GCMSMS-251

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪结合岛津农残数据库建立了中药材蓼大青叶中禁用农药残留物的 GC-MS/MS 检测方法，本方法依据《中国药典》2020 年版药典通则第五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》建立。在 2~40 $\mu\text{g/L}$ （以对硫磷计）浓度范围内建立内标曲线，线性关系良好，相关系数大于 0.995，在 20~50 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度下，禁用农药残留物回收率分布在 60%~130% 之间。该方法适用于《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留物的准确定量测定。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 蓼大青叶 禁用农药残留

《中国药典》是国家保证药品质量可控、确保人民用药安全制定的药品法典，是药品研制、生产、经营、使用和管理都必须严格遵守的法定依据。自发行以来，2020 年版《中国药典》中《0212 药材和饮片检定通则》以下简称 0212 通则，与《中国药典》2015 版相比，最显著的变化是加入了药材及饮片（植物类）33 种禁用农药的定量限，规定了禁用农药不得检出（不得过定量限）。33 种禁用农药在中药材（植物类）中以母体或代谢物形式存在，需要同时检测的母体和代谢物共 55 个。通则《2341 农药残留量测定法》第

五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》（以下简称 2341 通则第五法）针对 0212 通则公示稿中禁用农药残留物种类，给出具体的测定方法，其中 GC-MS/MS 检测 35 个禁用农药残留物。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪，参照 2341 通则第五法中的仪器参数及样品前处理方式，建立了中药材蓼大青叶中 35 个禁用农药残留量测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足 0212 通则的限量值要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-17Sil MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _160 $^{\circ}\text{C}$ _2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _230 $^{\circ}\text{C}$ _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒压，146 KPa

离子化方式：EI

进样方式：不分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

进样量：1 μL

进样时间：1 min

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM

■ 样品前处理

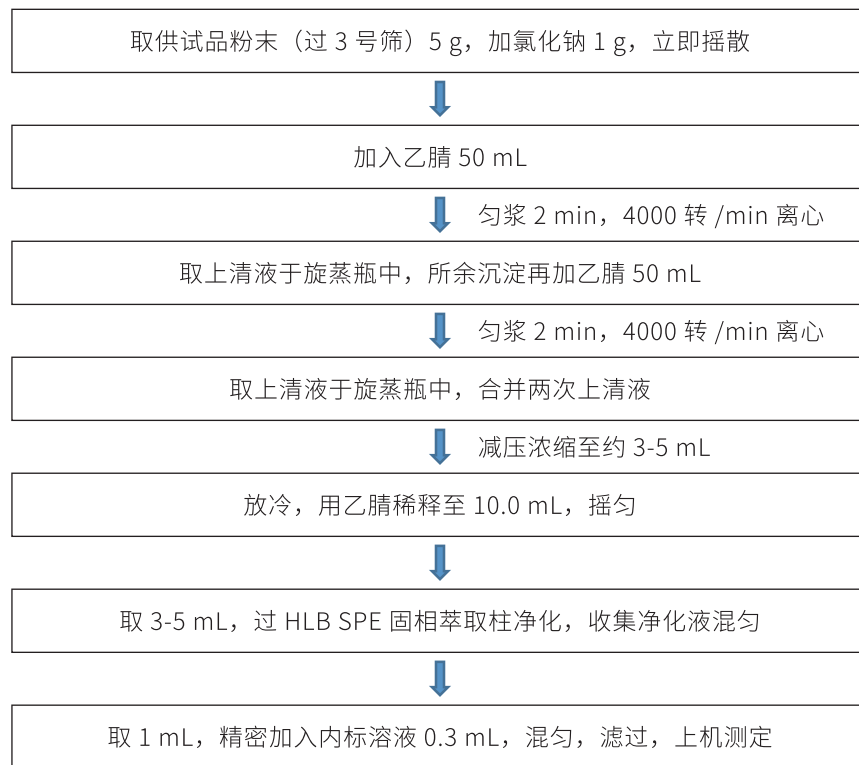
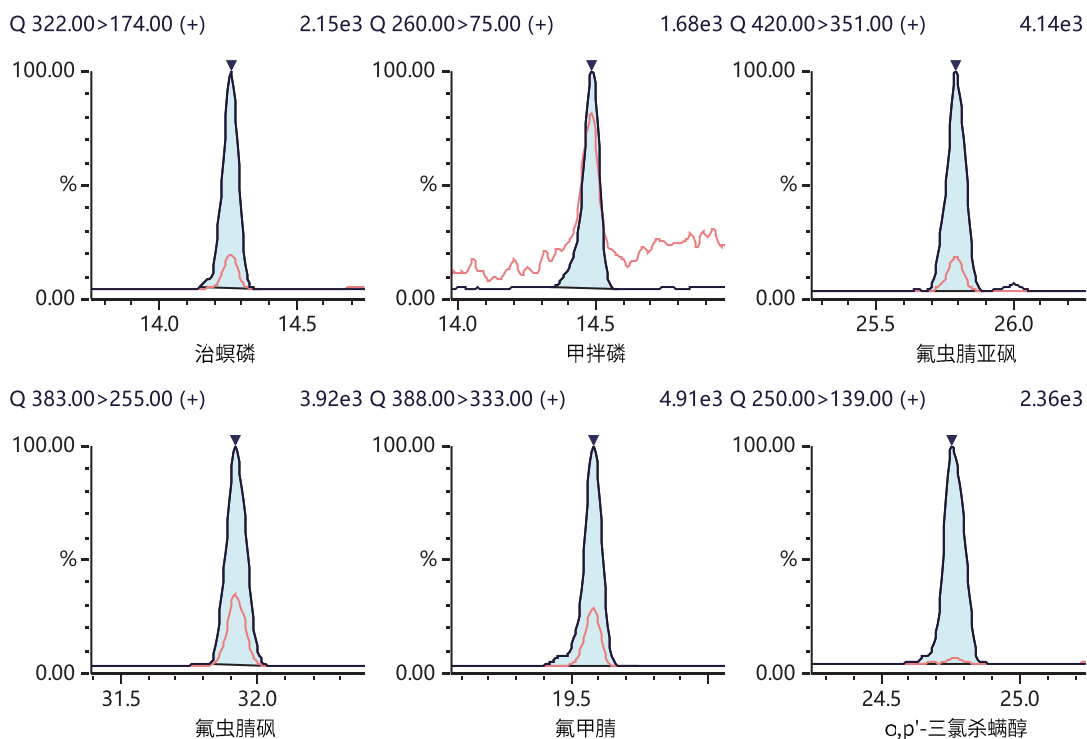


图 1 样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 基质混合对照溶液质量色谱图

使用蓼大青叶空白基质配制浓度为 2~5 ng/mL 的 33 个农药残留物的标准溶液（相当于蓼大青叶中禁用农药含量为 0.004~0.01 mg/kg），33 个农药残留物的浓度为《0212 药材和饮片检定通则》规定定量限的 1/5，其中部分农药组分的 MRM 质量色谱图如图所示。



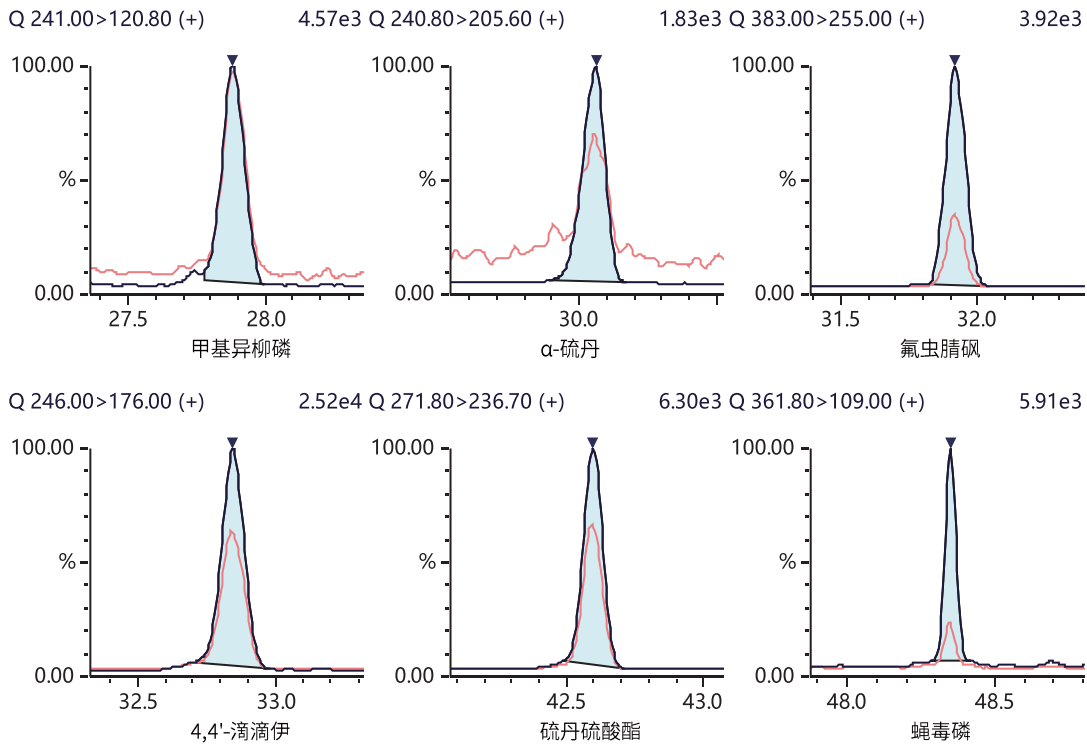
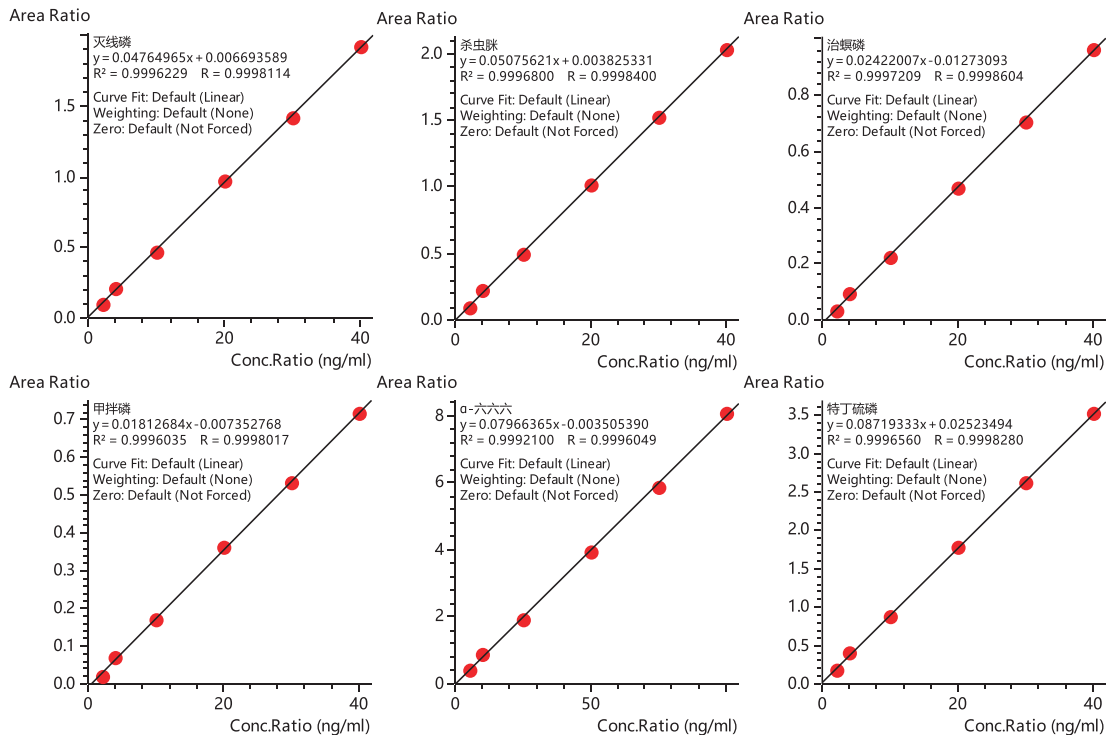


图 2 蓼大青叶空白基质加标农药组分质量色谱图 (农药组分浓度 2~5 ng/mL)

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

3.2 标准曲线

使用蓼大青叶空白基质配制农药混合标准溶液，浓度分别为 2/5~40/100 ng/mL (各农药组分浓度不同)，每 1 mL 标准溶液加入 0.3 mL 浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 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 3 所示。



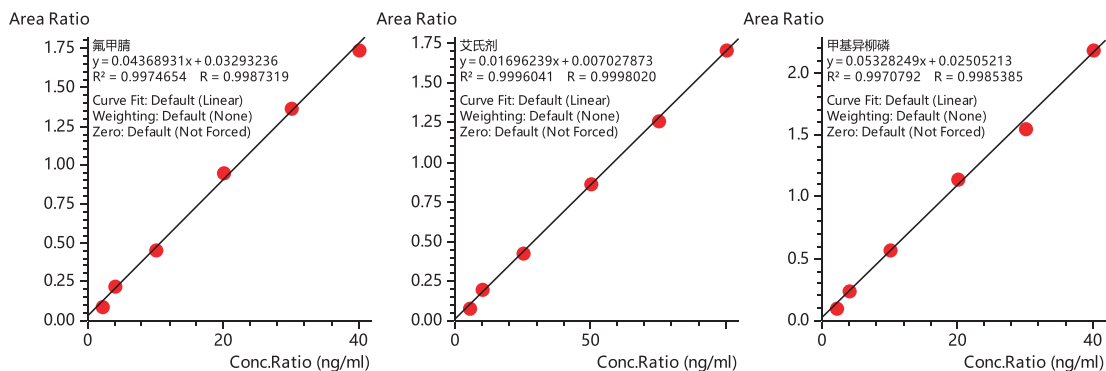


图3 部分禁用农药标准曲线

3.3 检出限及重复性

根据 2~5 ng/mL 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），33 个农药残留物的标准混合溶液（20~50 ng/mL）重复测定 6 次，考察仪器重复性。各组分检出限及重复性见表 1。

表 1 35 个农药残留物线性相关系数、检出限及重复性数据

No.	化合物名称	相关系数 (R)	LOD (μg/kg)	RSD % (n=6)
1	内吸磷 -O	0.9984	0.412	2.46
2	灭线磷	0.9998	0.189	1.97
3	杀虫脒	0.9998	0.040	1.03
4	治螟磷	0.9999	0.024	2.07
5	甲拌磷	0.9998	0.013	2.27
6	alpha- 六六六	0.9996	0.031	0.90
7	特丁硫磷	0.9998	0.105	1.78
8	内吸磷 -S	0.9998	0.269	2.14
9	gamma- 六六六	0.9992	0.050	1.48
10	久效磷	0.9971	0.466	3.99
11	氟甲脒	0.9987	0.008	1.94
12	beta- 六六六	0.9997	0.048	1.35
13	delta- 六六六	0.9975	0.116	2.49
14	艾氏剂	0.9998	0.130	1.54
15	甲基对硫磷	0.9977	0.259	1.94
16	o,p'- 三氯杀螨醇	0.9998	0.090	2.01
17	氟虫腈亚砷	0.9993	0.014	1.89
18	氟虫腈	0.9996	0.073	1.97
19	对硫磷	0.9970	0.050	3.84
20	p,p'- 三氯杀螨醇	0.9986	0.123	2.77
21	甲基异柳磷	0.9985	0.083	1.95
22	水胺硫磷	0.9995	0.463	1.79
23	alpha- 硫丹	0.9991	0.020	2.36
24	氟虫腈砷	0.9996	0.004	1.56
25	狄氏剂	0.9992	0.174	3.76

26	p,p'-DDE	0.9990	0.025	1.54
27	苯线磷	0.9990	0.800	3.00
28	甲基硫环磷	0.9962	0.285	3.21
29	除草醚	0.9986	0.029	3.28
30	o,p'-DDT	0.9986	0.125	1.53
31	p,p'-DDD	0.9984	0.109	1.31
32	beta- 硫丹	0.9999	0.288	1.37
33	p,p'-DDT	0.9979	0.115	1.44
34	硫丹硫酸酯	0.9960	0.025	3.27
35	蝇毒磷	0.9981	0.026	2.50

3.4 加标回收率

在蓼大青叶空白样品中加入农药混标，添加浓度为 20~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （《0212 药材和饮片检定通则》规定的定量限），按照样品前处理流程进行前处理，蓼大青叶中农药的加标回收率结果见表 2。

表 2 加标回收率结果

No.	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)	No.	化合物名称	加标浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)
1	内吸磷 -O	20	108.2	19	对硫磷	20	121.4
2	灭线磷	20	111.9	20	p,p'- 三氯杀螨醇	50	103.2
3	杀虫脒	20	98.8	21	甲基异柳磷	20	104.9
4	治螟磷	20	112.0	22	水胺硫磷	50	119.7
5	甲拌磷	20	106.8	23	alpha- 硫丹	50	101.3
6	alpha- 六六六	50	99.1	24	氟虫腈砒	20	105.4
7	特丁硫磷	20	108.9	25	狄氏剂	50	101.3
8	内吸磷 -S	20	106.7	26	p,p'-DDE	50	102.6
9	gamma- 六六六	50	105.6	27	苯线磷	20	98.5
10	久效磷	30	102.0	28	甲基硫环磷	30	104.6
11	氟甲腈	20	101.1	29	除草醚	50	116.1
12	beta- 六六六	50	104.7	30	o,p'-DDT	50	105.1
13	delta- 六六六	50	98.6	31	p,p'-DDD	50	100.4
14	艾氏剂	50	109.8	32	beta- 硫丹	50	110.6
15	甲基对硫磷	20	117.1	33	p,p'-DDT	50	105.2
16	o,p'- 三氯杀螨醇	50	107.0	34	硫丹硫酸酯	50	97.5
17	氟虫腈亚砒	20	102.8	35	蝇毒磷	50	104.2
18	氟虫腈	20	110.0				

■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪测定《中国药典》四部通则 2341《农药残留量测定法》第五法中规定的农药组分，采用固相萃取法方式二作为前处理方法。校准曲线在 2~40 ng/mL 浓度范围内，农药残留物线性良好，线性相关系数均大于 0.997；浓度为 20~50 ng/mL 的 35 个农药残留物的混合标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 3.99%，重复性良好；对样品进行加标回收实验，在 20~50 µg/kg 加标浓度下（《0212 药材和饮片检定通则》规定的定量限），农药残留物回收率分布在 60%~130% 之间。该方法满足 2020 版《中国药典》通则 0212 对药材及饮片（植物类）中禁用农药限量值的要求。

岛津应用云

