

GC-MS/MS 法测定中药材麦冬中 33 个禁用农药残留物含量

GCMSMS-173

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪建立了 GC-MS/MS 测定中药材麦冬中 33 个禁用农药残留物含量的方法。在 1~20 $\mu\text{g/L}$ (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 r 均大于 0.999，在 5~25 $\mu\text{g/kg}$ 加标浓度下，33 个禁用农药残留物回收率分布在 60%~120% 之间。该方法适用于《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法公示稿规定的药材及饮片（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 麦冬 禁用农药残留

《中国药典》2020 年版的修订工作正在如火如荼的进行，中国药典委员会官网已陆续发布了新修订的指导标准公示稿。其中，《0212 药材和饮片检定通则》公示稿（以下简称 0212 通则公示稿）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，需要同时检测的禁用农药残留物共 53 个。根据《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》公示稿（以下简称 2341 通则第五法公示稿）规定，GC-MS/MS 测定的禁用农药残留物为 33 个。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，参照 2341 通则第五法公示稿的仪器参数及样品前处理方式，建立了中药材麦冬中 33 个禁用农药残留物测定的 MRM 方法。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足 0212 通则公示稿限量值的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 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°C (1 min) _ 10°C /min _ 160°C _ 2°C /min _ 230°C _ 15°C /min _ 300°C (6 min)

接口温度：250°C

离子化方式：EI

采集模式：MRM，离子对信息见表 1

载气控制方式：恒压，146 kPa

进样口温度：250°C

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

进样量：1 μL

离子源温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

■ 样品前处理

精确称取 3g 麦冬粉碎样品，加入 1% 冰醋酸水溶液 15 mL，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 min，加入 15 mL 乙腈

涡旋混匀后震荡 5 min，加入无水硫酸镁与无水醋酸钠混合粉末（4:1, m/m），立刻摇散后震荡，冰浴中冷却 10 min，4000 r/min 离心 5 min，移取上清液 9 mL

置于 15 mL 固相分散萃取净化管中，涡旋混匀，震荡 5 min，4000 r/min 离心 5 min，移取上清液 5 mL，氮吹至 0.4 mL，乙腈定容至 1 mL, 0.22 μm 滤膜过滤。

加入 0.3 mL 磷酸三苯酯后涡旋混匀，供上机分析

■ 结果与讨论

3.1 MRM 方法创建过程

岛津 Smart Pesticides Database 内置了 2341 通则第五法公示稿规定的 GC-MS/MS 检测的所有禁用农药残留物及内标磷酸三苯酯的 MRM 信息和不同极性色谱柱上的保留指数，结合保留时间自动调整功能（AART），在无标准品情况下，自动生成所有目标物的 MRM 分析方法。



系列号	类型	测定模式	ISTD Group	Level1 浓度 (1S)	方法号	组分名称 (C)	保留指数 1	保留指数 2	保留指数 3	保留时间	CAS号	用户名
1	Target	MRM	1		1	内吸磷-0	1609	1884	1885		8065 - 48 - 3	
2	Target	MRM	1		1	灭线磷	1634	1929	1930		13194 - 48 - 4	
3	Target	MRM	1		1	杀虫脒	1669	1962	1962		6164 - 38 - 3	
4	Target	MRM	1		1	治螟磷	1670	1982	1986		3689 - 24 - 5	
5	Target	MRM	1		1	甲拌磷	1688	1990	1992		298 - 02 - 2	
6	Target	MRM	1		1	alpha-六六六	1695	2014	2013		319 - 84 - 6	
7	Target	MRM	1		1	特丁硫磷	1767	2047	2049		13071 - 79 - 9	
8	Target	MRM	1		1	内吸磷-S	1609	2088	2088		8065 - 48 - 3	
9	Target	MRM	1		1	gamma-六六六	1754	2105	2103		58 - 89 - 9	
10	Target	MRM	1		1	久效磷	1682	2122	2127		6923 - 22 - 4	

图 1 岛津 Smart Pesticides Database 界面

3.2 基质混合对照溶液谱图和质量色谱图

使用麦冬空白基质配置浓度为 5 ~ 25 μg/L（以对硫磷计）的基质混合对照溶液谱图如图 2 所示。使用麦冬空白基质配置浓度为 1~5 μg/L（以对硫磷计）的基质混合对照溶液（相当于麦冬中含量为 0.001 ~ 0.005 mg/kg），部分组分的 MRM 质量色谱图如图 3 所示。

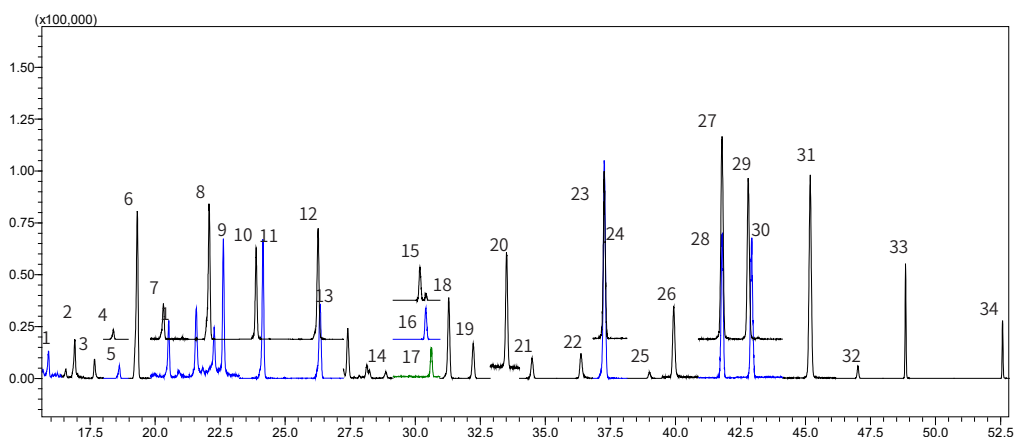


图 2 麦冬基质混和对照溶液谱图 (5~25 µg/L)

表 1 33 个禁用农药残留物、内标的保留时间及 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	内吸磷 (O&S)	Demeton (O&S)	15.904 (O 型)	8065-48-3	88.0>60.0	4
			20.523 (S 型)		88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	16.911	13194-48-4	157.8>96.7	20
3	杀虫脒	chlordimeform free base	17.673	6164-98-3	199.7>157.8	5
					152.0>117.0	15
4	治螟磷	Sulfotep	18.394	3689-24-5	196.0>181.0	5
					322.0>174.0	15
5	甲拌磷	Phorate	18.624	298-02-2	322.0>294.0	10
					260.0>75.0	5
6	alpha- 六六六	alpha-BHC	19.313	319-84-6	230.8>175.0	10
					181.0>145.0	15
7	特丁硫磷	Terbufos	20.318	13071-79-9	218.7>182.9	5
					230.8>129.0	25
8	gamma- 六六六	gamma-BHC (Lindane)	22.079	58-89-9	230.8>175.0	13
					181.0>145.0	15
9	久效磷	Monocrotophos	22.622	6923-22-4	218.7>182.9	5
					127.0>109.0	12
10	氟甲腈	fipronil- desulfinyl	23.883	205650-65-3	127.0>95.0	16
					388.0>333.0	20
11	beta- 六六六	beta-BHC	24.147	319-85-7	388.0>281.0	35
					181.0>145.0	15
12	delta- 六六六	delta-BHC	26.264	319-86-8	218.7>182.9	5
					181.0>145.0	15
13	艾氏剂	Aldrin	26.341	309-00-2	218.7>182.9	5
					262.7>192.7	30
14	甲基对硫磷	Parathion- methyl	28.137	298-00-0	255.0>220.0	20
					263.1>109.0	13
15	氟虫腈亚砷	fipronil-sulfide	30.179	120067-83-6	263.1>136.0	5
					420.0>351.0	12
					420.0>255.0	20

16	氟虫腴	Fipronil	30.404	120068-37-3	351.0>255.0 367.0>213.0	20 35
17	对硫磷	Parathion	30.619	56-38-2	291.0>109.0 291.0>81.0	25 30
18	三氯杀螨醇	Dicofol deg.	31.288	0-00-0	250.0>139.0 250.0>215.0	15 5
19	甲基异柳磷	Isofenphos- methyl	32.228	99675-03-3	241.0>120.8 241.0>199.0	20 5
20	水胺硫磷	Isocarbophos	33.511	24353-61-5	135.7>108.0 120.7>65.0	15 20
21	alpha- 硫丹	alpha- Endosulfan	34.489	959-98-8	240.8>205.6 240.8>170.0	15 25
22	氟虫腴砒	fipronil-sulfone	36.369	120068-36-2	383.0>255.0 383.0>213.0	20 32
23	狄氏剂	Dieldrin	37.264	60-57-1	263.0>193.0 276.8>240.7	35 10
24	p,p'-DDE	p,p'-DDE	37.266	72-55-9	246.0>176.0 316.0>246.0	30 25
25	苯线磷	Fenamiphos	39.001	22224-92-6	303.1>122.0 303.1>154.0	20 30
26	甲基硫环磷	phosfolan- methyl	39.936	5120-23-0	168.0>109.0 227.0>92.0	15 10
27	o,p'-DDT	o,p'-DDT	41.791	789-02-6	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
28	除草醚	Nitrofen	41.798	1836-75-5	201.8>138.7 282.8>253.0	28 10
29	p,p'-DDD	p,p'-DDD	42.800	72-54-8	235.0>165.0 237.0>165.0	25 25
30	beta- 硫丹	beta- Endosulfan	42.926	33213-65-9	206.8>171.8 194.8>124.7	15 30
31	p,p'-DDT	p,p'-DDT	45.182	50-29-3	235.0>165.0 235.0>199.0	25 15
32	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	47.015	1031-07-8	271.8>236.7 271.8>141.0	15 40
33	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	48.846	115-86-6	326.0>233.0 326.0>215.0	10 25
34	蝇毒磷	Coumaphos	52.575	56-72-4	361.8>109.0 361.8>81.0	16 32

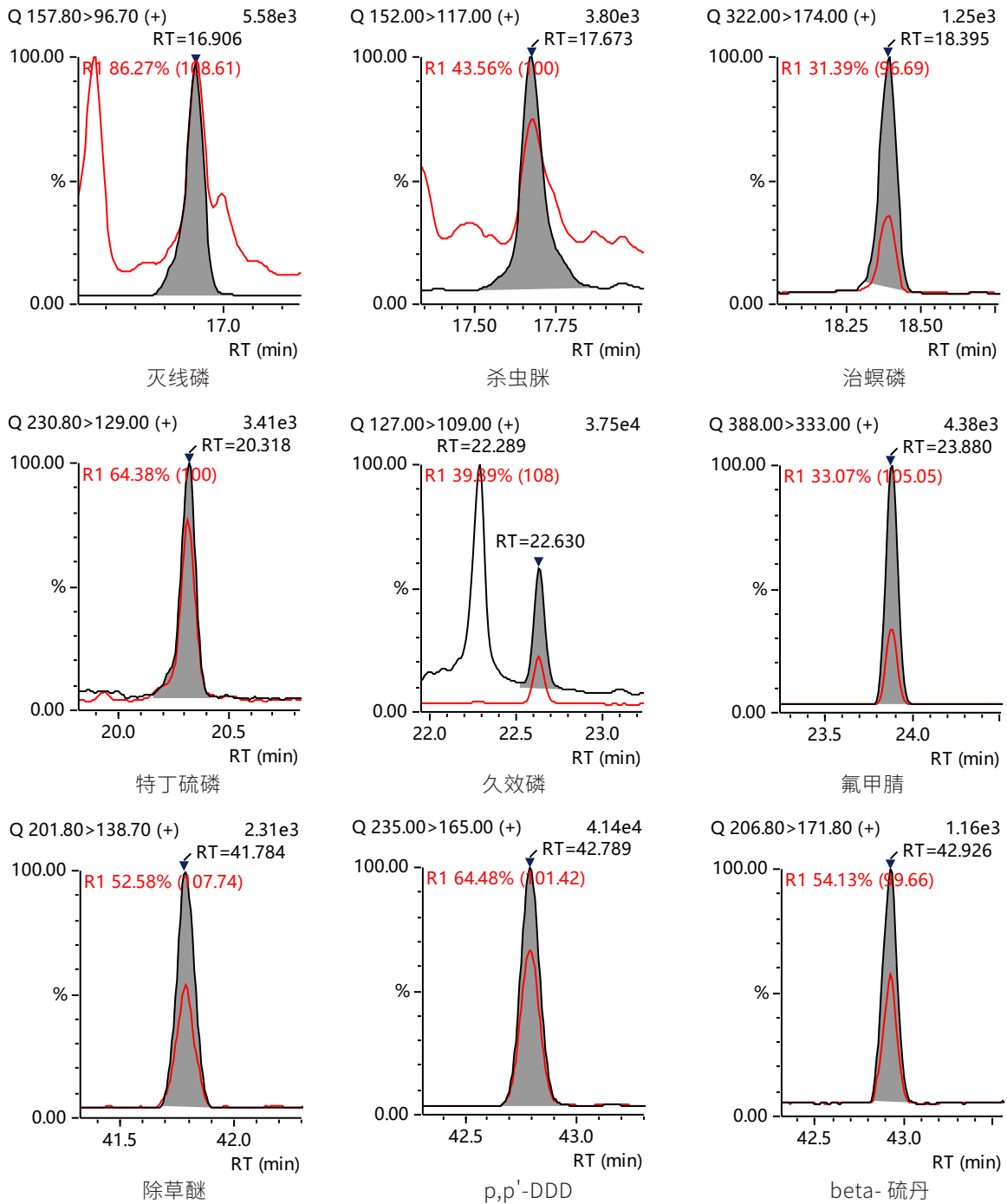


图 3 麦冬基质混合对照溶液中禁用农药残留物的MRM图 (浓度 1~5 μg/L)

注：由于篇幅所限，只列出了部分禁用农药残留物的MRM图谱

3.3 标准曲线

使用麦冬空白基质配制基质混合对照溶液，浓度分别为 1、2、5、10、15、20 μg/L (以对硫磷计)，各农药标准曲线浓度范围请参见表 2，并加入 0.3 mL 磷酸三苯酯作为内标 (参照 2341 通则第五法公示稿)。取 1 μL 进样。以目标农药与内标的浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。因篇幅所限，部分禁用农药残留物内标曲线如图 4 所示，各组分内标曲线线性相关系数见表 2。

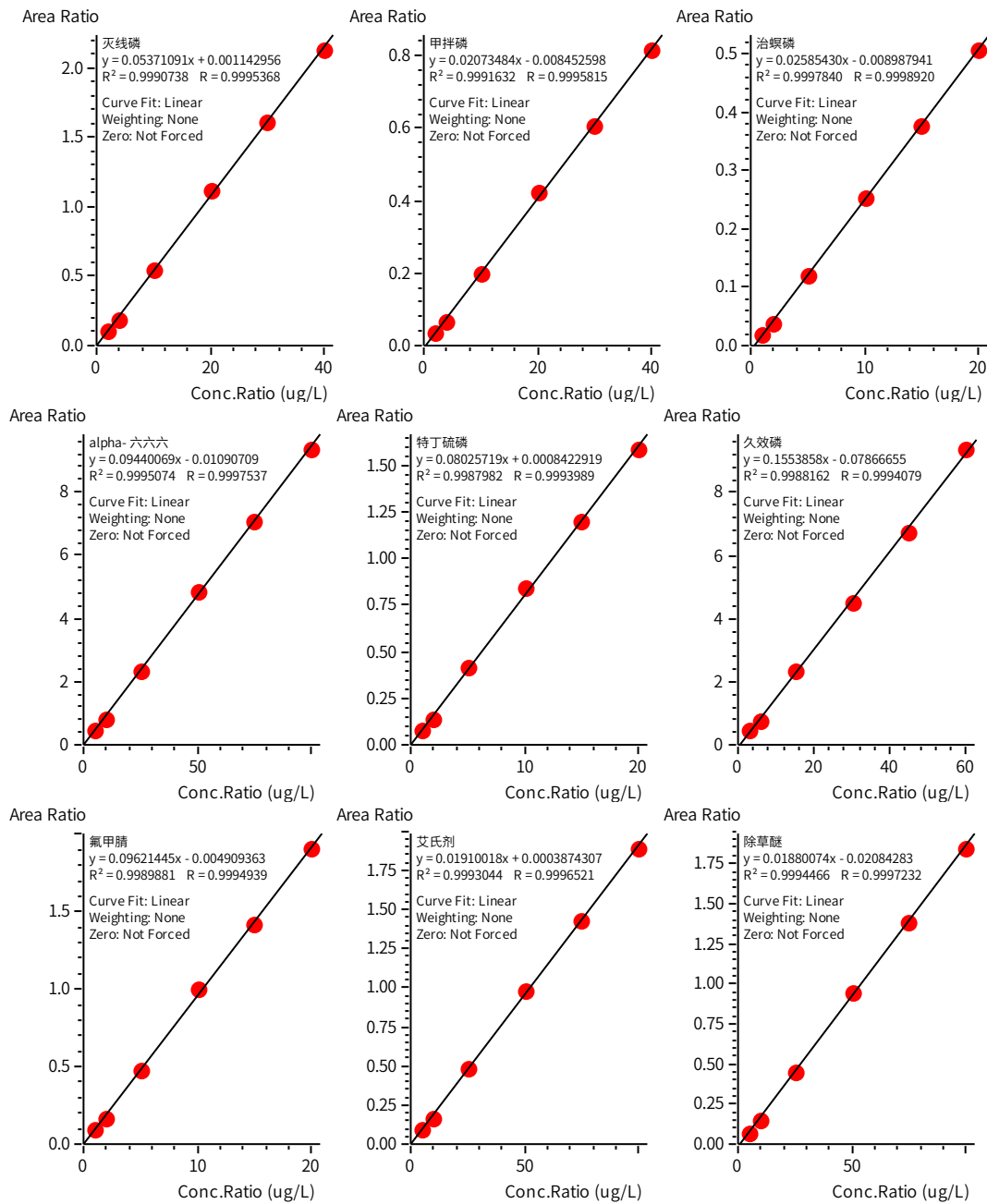


图 4 部分禁用农药标准曲线 (1~20 μg/L)

3.4 检出限及重复性

根据 1~5 μg/L 麦冬基质混合对照溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算），并以 6 次测定的数据考察仪器重复性（见表 2）。各禁用农药残留物检出限及重复性见表 2。

表 2 麦冬基质中 33 个禁用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 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD % (n=6)	浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
1	内吸磷 (O&S)	0.9992	0.07	4.10	2、4、10、20、30、40
2	灭线磷	0.9995	0.02	2.07	1、2、5、10、15、20
3	杀虫脒	0.9996	0.11	4.49	2、4、10、20、30、40
4	甲拌磷	0.9995	0.04	3.14	1、2、5、10、15、20
5	治螟磷	0.9998	0.03	2.23	5、10、25、50、75、100
6	alpha- 六六六	0.9997	0.05	2.15	1、2、5、10、15、20
7	特丁硫磷	0.9993	0.05	2.23	2、4、10、20、30、40
8	gamma- 六六六	0.9997	0.04	2.36	5、10、25、50、75、100
9	久效磷	0.9994	0.10	4.37	3、6、15、30、45、60
10	beta- 六六六	0.9996	0.07	1.74	5、10、25、50、75、100
11	氟甲腈	0.9994	0.01	2.33	2、4、10、20、30、40
12	delta- 六六六	0.9995	0.09	2.13	5、10、25、50、75、100
13	艾氏剂	0.9996	0.05	4.46	5、10、25、50、75、100
14	甲基对硫磷	0.9996	0.35	3.94	2、4、10、20、30、40
15	氟虫腈硫醚	0.9995	0.02	3.60	2、4、10、20、30、40
16	三氯杀螨醇	0.9997	0.38	2.47	5、10、25、50、75、100
17	对硫磷	0.9996	0.23	4.41	1、2、5、10、15、20
18	氟虫腈	0.9997	0.08	3.23	2、4、10、20、30、40
19	甲基异柳磷	0.9996	0.02	1.09	2、4、10、20、30、40
20	水胺硫磷	0.9993	0.10	4.88	5、10、25、50、75、100
21	alpha- 硫丹	0.9996	0.03	2.31	5、10、25、50、75、100
22	p,p'-DDE	0.9997	0.01	1.72	5、10、25、50、75、100
23	狄氏剂	0.9996	0.17	4.18	5、10、25、50、75、100
24	氟虫腈砷	0.9996	0.02	2.79	2、4、10、20、30、40
25	苯线磷	0.9994	0.09	5.55	2、4、10、20、30、40
26	甲基硫环磷	0.9992	0.19	5.55	3、6、15、30、45、60
27	o,p'-DDT	0.9998	0.06	2.28	5、10、25、50、75、100
28	除草醚	0.9997	0.08	3.51	5、10、25、50、75、100
29	p,p'-DDD	0.9997	0.07	1.81	5、10、25、50、75、100
30	beta- 硫丹	0.9996	0.64	3.82	5、10、25、50、75、100
31	p,p'-DDT	0.9997	0.03	2.27	5、10、25、50、75、100
32	硫丹硫酸酯	0.9996	0.08	2.59	5、10、25、50、75、100
33	蝇毒磷	0.9996	0.07	3.78	5、10、25、50、75、100

3.5 加标回收率:

以麦冬为基质（麦冬样品中各农药残留物均未检出），进行加标回收测试，33个禁用农药残留物加标浓度为5~25 µg/kg，（加标浓度均不超过0212 通则公示稿规定的定量限），按照样品前处理流程分别处理3份，所得回收率见表3。

表3 加标回收率结果

No.	化合物名称	加标浓度 (µg/kg)	平均回收率 (%)
1	内吸磷 (O&S)	10	87.66
2	灭线磷	10	93.50
3	杀虫脒	5	87.43
4	甲拌磷	10	90.03
5	治螟磷	5	94.08
6	alpha- 六六六	25	87.72
7	特丁硫磷	5	89.66
8	gamma- 六六六	25	85.40
9	久效磷	15	61.07
10	beta- 六六六	25	92.71
11	氟甲腈	5	93.59
12	delta- 六六六	25	69.96
13	艾氏剂	25	87.70
14	甲基对硫磷	10	75.17
15	氟虫腈硫醚	10	91.11
16	三氯杀螨醇	25	68.91
17	对硫磷	5	61.29
18	氟虫腈	10	99.96
19	甲基异柳磷	10	79.41
20	水胺硫磷	25	92.52
21	alpha- 硫丹	25	85.43
22	p,p'-DDE	20	86.59
23	狄氏剂	25	90.03
24	氟虫腈砒	10	88.42
25	苯线磷	10	67.58
26	甲基硫环磷	15	102.20
27	o,p'-DDT	20	80.41
28	除草醚	25	66.42
29	p,p'-DDD	20	85.63
30	beta- 硫丹	25	89.43
31	p,p'-DDT	20	77.71
32	硫丹硫酸酯	25	73.83
33	蝇毒磷	25	94.96

■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪测定了 2341 通则第五法公示稿中规定的药材中 33 个禁用农药残留物。中药材麦冬采用 QuEChERS 方法处理，操作简单，净化效果明显。标准曲线在 1 ~ 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ （以对硫磷计）浓度范围内，33 个禁用农药残留物线性良好，线性相关系数大于 0.999；浓度为 1~5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的麦冬基质对照混合溶液重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 5.55%，该方法重复性良好；对麦冬样品进行加标回收实验，在 5 ~ 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标浓度下，33 个禁用农药残留物加标浓度均低于 0212 通则公示稿的规定，回收率分布在 60%~120% 之间。该方法完全满足《中国药典》通则 0212 公示稿中对药材及饮片（植物类）中 33 种禁用农药限量值的要求。

岛津应用云

