

# LC-MS/MS 法测定中药材麦冬中 30 个禁用农药残留物含量

LCMSMS-400

**摘要：** 本文利用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪建立了 LC-MS/MS 测定中药材麦冬中 30 个禁用农药残留物含量的方法。在 0.2~100  $\mu\text{g/L}$ （以对硫磷计）浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数  $r$  均大于 0.999，在 1~5  $\mu\text{g/kg}$  加标浓度下，30 个禁用农药残留物回收率在 70.99 %~98.00 % 之间。该方法适用于中药材麦冬中 30 个禁用农药残留物 LCMSMS 的准确定量测定。

**关键词：** 三重四极杆液相色谱质谱联用仪 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。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 年版相比，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 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》（以下简称 2341 通则第五法公示稿），其中 LC-MS/MS 测定的禁用农药残留物为 30 个。

本文采用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液相色谱质谱联用仪，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 30 个禁用农药残留物测定的方法。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

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGL-20A<sub>5</sub> 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20A 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions LCMS Ver.5.93 版色谱工作站。

### 1.2 分析条件

#### 液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Velox C18，3.0 mm I.D. $\times$ 150 mm L.，2.7  $\mu\text{m}$   
(Shimadzu SGLC, P/N:227-32010-04)

流动相：A 相 -0.1 % 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）

B 相 - 乙腈 :0.1% 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）（95:5, v/v）

流速：0.30 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：采用梯度洗脱，B 相初始浓度为 30%，时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
0.80	Pumps	Pump B Conc.	30
13.00	Pumps	Pump B Conc.	100
15.00	Pumps	Pump B Conc.	100
15.01	Pumps	Pump B Conc.	30
20.00	Controller	Stop	

## 质谱条件

离子源	: ESI (+)	脱溶剂管温度	: 250°C
离子源接口电压	: + 4 kV	加热模块温度	: 400°C
雾化气	: 氮气 3.0 L/min	接口温度	: 300°C
干燥气	: 氮气 10 L/min	扫描模式	: MRM
加热气	: 空气 10 L/min	驻留时间	: 10 ms
碰撞气	: 氦气	MRM 参数	: 见表 2

表 2 MRM 参数

No.	中文名	英文名称	保留时间	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	甲胺磷	Methamidophos	2.425	142.05>125.05	-16	-16	-23
				142.05>94.00	-16	-15	-17
2	涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	2.884	207.10>132.00	-14	-8	-23
				207.10>89.00	-14	-14	-15
				196.90>46.10	-13	-20	-17
3	杀虫脒	Chlordimeform	4.733	196.90>117.05	-13	-27	-21
				196.90>152.00	-13	-20	-17
4	涕灭威砷	Aldicarb-sulfone	3.212	240.10>223.00	-26	-8	-23
				240.10>86.00	-26	-21	-15
5	久效磷	Monocrotophos	4.482	223.90>193.00	-11	-10	-21
				223.90>127.00	-11	-15	-24
6	3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	6.065	238.10>181.10	-15	-27	-19
				238.10>163.10	-15	-10	-17
				238.10>220.10	-15	-7	-22
7	硫环磷	Phosfolan	7.559	256.00>168.10	-15	-25	-13
				256.00>140.10	-15	-25	-15
8	涕灭威	Aldicarb	7.722	208.00>116.10	-14	-9	-19
				208.00>89.10	-14	-20	-18
9	磷胺	Phosphamidon	8.299	299.90>127.00	-15	-25	-25
				299.90>174.05	-15	-13	-19
10	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	8.610	382.10>199.10	-19	-15	-26
				382.10>167.10	-19	-16	-18
				382.10>141.10	-19	-15	-26
11	克百威	Carbofuran	8.965	221.90>123.00	-11	-16	-16
				221.90>165.00	-11	-6	-16

				319.80>292.05	-30	-16	-21
12	苯线磷亚砷	Fenamiphos-sulfoxide	8.891	319.80>233.00	-30	-23	-26
				319.80>173.30	-30	-23	-26
13	苯线磷砷	Fenamiphos-sulfone	9.114	335.90>188.10	-16	-28	-21
				335.90>266.0	-16	-21	-29
14	氯磺隆	Chlorsulfuron	9.143	358.10>167.00	-18	-18	-30
				358.10>141.10	-18	-17	-15
15	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	9.351	411.10>168.10	-20	-28	-17
				411.10>196.10	-20	-16	-21
				277.00>199.05	-30	-9	-20
16	甲拌磷亚砷	Phorate-sulfoxide	9.928	277.00>97.00	-30	-34	-16
				277.00>171.10	-30	-9	-20
				277.00>143.10	-30	-21	-14
				293.00>115.00	-22	-24	-20
17	甲拌磷砷	Phorate-sulfone	10.091	293.00>171.05	-22	-9	-19
				293.00>97.0	-22	-34	-17
				312.00>270.10	-23	-23	-15
18	水胺硫磷	Isocarbophos	12.881	312.00>236.00	-23	-15	-25
				291.00>231.00	-11	-15	-16
				291.00>121.00	-11	-30	-24
19	内吸磷	Demeton	11.107	258.90>61.15	-10	-33	-11
				258.90>89.15	-10	-11	-18
20	特丁硫磷亚砷	Terbufos-sulfoxide	11.196	305.00>96.95	-30	-52	-10
				305.00>186.90	-30	-20	-30
21	特丁硫磷砷	Terbufos-sulfone	11.167	321.00>97.00	-22	-26	-24
				321.00>170.95	-22	-12	-17
22	氯唑磷	Isazafos	12.054	314.10>120.10	-15	-27	-21
				314.10>162.10	-15	-16	-17
23	灭线磷	Ethoprophos	12.453	243.10>97.00	-26	-32	-17
				243.10>131.00	-26	-20	-23
				303.90>201.95	-15	-35	-22
24	苯线磷	Fenamiphos	12.586	303.90>217.00	-15	-23	-24
				303.90>234.30	-15	-22	-23
				322.90>170.95	-30	-15	-12
25	治螟磷	Sulfotep	12.971	322.90>96.95	-30	-38	-18
				322.90>114.95	-30	-31	-20
				332.05>273.00	-12	-13	-22
26	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	12.868	332.05>121.15	-12	-33	-22
				332.05>231.00	-12	-15	-24
27	蝇毒磷	Coumaphos	12.987	363.00>307.10	-18	-18	-21
				363.00>227.00	-18	-26	-23
28	地虫硫磷	Fonofos	13.253	247.10>137.10	-26	-10	-14
				247.10>109.00	-26	-19	-19
29	甲拌磷	Phorate	13.534	260.85>47.10	-10	-32	-20
				260.85>75.10	-10	-10	-15
				271.10>97.00	-30	-37	-18
30	硫线磷	Cadusafos	13.712	271.10>159.00	-30	-14	-29
				271.10>131.00	-30	-22	-24

表格中多对监测离子对供定量和定性分析选择使用。

### 1.3 标准品与试剂

农残对照品：Dr. Ehrenstorfer GmbH、美国 AccuStandard Inc、农业部环境保护科研监测所、A ChemTek，于 -20°C 冰箱保存，备用。

试剂：SHIMSEN 中药农残 QuEChERS 提取盐包 (SHIMADZU SGLC P/N: 380-00151)，

SHIMSEN 中药农残 QuEChERS 净化管 (SHIMADZU SGLC P/N: 380-00134)，

室温保存。

甲醇 / 乙腈：色谱级，室温保存。

实验用水：由 Milli-Q Plus 水净化系统经去离子与二次净化制得。

甲酸 / 乙酸：色谱级，纯度 98 %，室温保存。

甲酸铵：色谱级，纯度 99 %，室温保存。

### 1.4 供试品溶液的配制

取麦冬 3.0 g，置 50 mL 聚苯乙烯具塞离心管中，加入 1 % 冰醋酸溶液 15 mL，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 分钟，精密加入乙腈 15 mL，置振荡器上剧烈振荡 (500 次 /min) 5 分钟，加入 SHIMSEN 中药农残 QuEChERS 提取盐包，立即摇散，再置振荡器上剧烈振荡 (500 次 /min) 3 分钟，于冰浴中冷却 10 分钟，离心 (4000 转 /min) 5 分钟，取上清液 9 mL，置于 SHIMSEN 中药农残 QuEChERS 净化管中，涡旋使充分混匀，再置振荡器上剧烈振荡 (500 次 /min) 5 分钟使净化完全，离心 (4000 转 /min) 5 分钟。精密量取上清液 5 mL，40°C 水浴氮吹至约 0.4 mL，加乙腈稀释至 1.0 mL，混匀，用微孔滤膜 (0.22 μm) 滤过，取滤液，即得。精密吸取供试品溶液 1 mL，加入 0.3 mL 纯水，混匀，过滤，取 2 μL 续滤液上机分析。

### 1.5 混合对照品溶液的制备

根据各农药对照品在仪器中不同的响应情况，精密量取不同体积的各对照品储备液置 25 mL 量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀；用乙腈稀释标准曲线浓度 (以甲胺磷计) 为 100、50、20、10、5、2、1、0.5、0.2 ng/mL。精密吸取混合对照品溶液 1 mL，加入 0.3 mL 纯水，混匀，过滤，取 2 μL 续滤液上机分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 混合对照品溶液色谱图

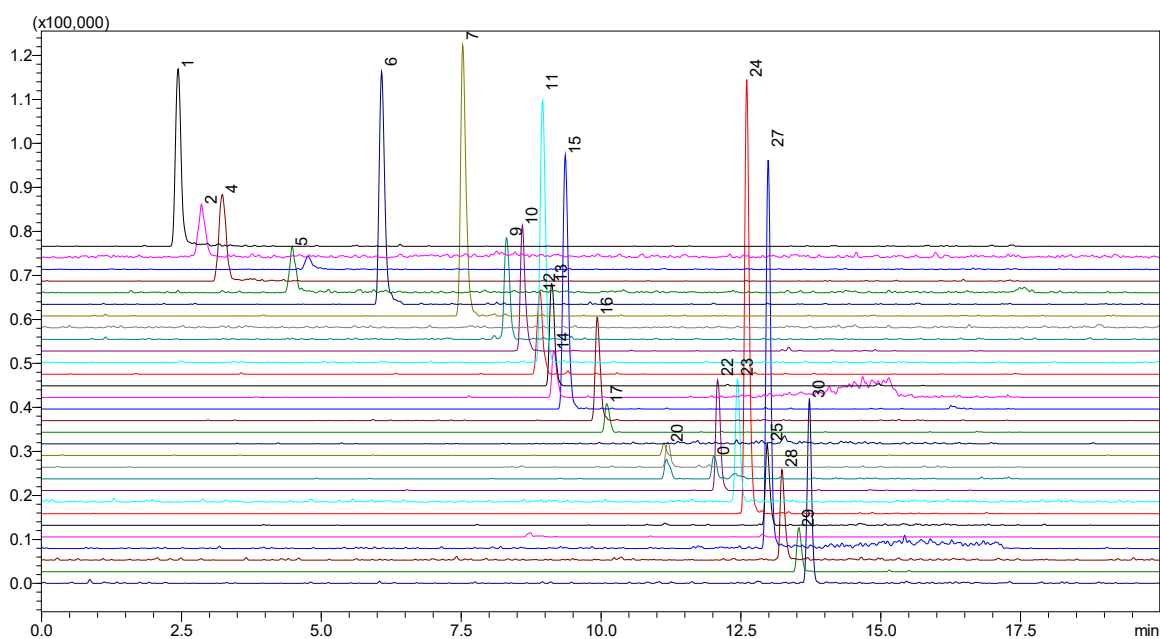


图 1 1.0 ng/mL (以甲胺磷计) 混合对照品溶液 MRM 图谱 (编号同表 2)

表 3 30 个农药对照品标准曲线、相关系数和线性范围结果

No.	中文名称	标准曲线	相关系数 r	线性范围 (ng/mL)
1	甲胺磷	$Y = 404916X + 20261.0$	0.9998	0.2-100
2	涕灭威亚砷	$Y = 127379X + 36714.5$	0.9992	0.2-100
3	杀虫脒	$Y = 40709.7X + 2409.75$	0.9985	0.2-100
4	涕灭威砷	$Y = 276745X + 36493.4$	0.9985	0.2-100
5	久效磷	$Y = 107527X + 4875.24$	0.9994	0.2-100
6	3- 羟基克百威	$Y = 526526X + 117528$	0.9994	0.2-100
7	硫环磷	$Y = 688290X + 93090.1$	0.9987	0.2-100
8	涕灭威	$Y = 2530.52X + 984.164$	0.9990	1.0-100
9	磷胺	$Y = 236866X + 31400.8$	0.9992	0.2-100
10	甲磺隆	$Y = 282332X + 20037.3$	0.9999	0.2-100
11	克百威	$Y = 823251X + 77448.8$	0.9995	0.2-100
12	苯线磷亚砷	$Y = 200737X + 18492.9$	0.9994	0.2-100
13	苯线磷砷	$Y = 233161X + 27780.1$	0.9993	0.2-100
14	氯磺隆	$Y = 111283X + 12424.2$	0.9988	0.2-100
15	胺苯磺隆	$Y = 610974X + 81119.8$	0.9998	0.2-100
16	甲拌磷亚砷	$Y = 215182X + 27520.3$	0.9986	0.2-100
17	甲拌磷砷	$Y = 57840.7X + 8346.47$	0.9987	0.5-100
18	水胺硫磷	$Y = 25037.9X + 3091.11$	0.9999	0.5-100
19	内吸磷	$Y = 21688.3X + 3148.83$	0.9988	0.2-100
20	特丁硫磷亚砷	$Y = 51781.1X + 9872.24$	0.9989	0.2-100
21	特丁硫磷砷	$Y = 46703.9X + 7629.60$	0.9989	0.2-100
22	氯唑磷	$Y = 263284X + 41217.2$	0.9997	0.2-100
23	灭线磷	$Y = 244492X + 45614.9$	0.9991	0.2-100
24	苯线磷	$Y = 839450X + 156245$	0.9996	0.2-100
25	治螟磷	$Y = 154252X + 24208.8$	0.9989	0.2-100
26	甲基异柳磷	$Y = 8526.33X - 1436.87$	0.9981	0.5-100
27	蝇毒磷	$Y = 862902X + 82367.6$	0.9991	0.2-100
28	地虫硫磷	$Y = 190292X + 22215.2$	0.9997	0.5-100
29	甲拌磷	$Y = 91215.0X + 14389.5$	0.9983	0.5-100
30	硫线磷	$Y = 380596X + 44535.3$	0.9987	0.2-100

## 2.2 精密度考察

取混合对照品溶液（涕灭威、甲基异柳磷为 2.0 ng/mL，甲拌磷、甲拌磷砷、水胺硫磷、地虫硫磷为 1.0 ng/mL；其余化合物浓度均为 0.5 ng/mL）注入液相色谱串联质谱仪，计算峰面积 RSD。结果见表 4。

## 2.2 精密度考察

取混合对照品溶液（涕灭威、甲基异柳磷为 2.0 ng/mL，甲拌磷、甲拌磷砒、水胺硫磷、地虫硫磷为 1.0 ng/mL；其余化合物浓度均为 0.5 ng/mL）注入液相色谱串联质谱仪，计算峰面积 RSD。结果见表 4。

表 4 精密度考察结果 (n=6)

No.	中文名	RSD	No.	中文名	RSD	No.	中文名	RSD
1	甲胺磷	0.58%	11	克百威	1.45%	21	特丁硫磷砒	6.45%
2	涕灭威亚砒	1.10%	12	苯线磷亚砒	1.33%	22	氯唑磷	8.95%
3	杀虫脒	1.62%	13	苯线磷砒	3.26%	23	灭线磷	3.38%
4	涕灭威砒	2.35%	14	氯磺隆	2.12%	24	苯线磷	3.70%
5	久效磷	1.18%	15	胺苯磺隆	2.12%	25	治螟磷	3.30%
6	3-羟基克百威	0.92%	16	甲拌磷亚砒	3.04%	26	甲基异柳磷	2.22%
7	硫环磷	1.37%	17	甲拌磷砒	2.59%	27	蝇毒磷	4.12%
8	涕灭威	3.92%	18	水胺硫磷	3.75%	28	地虫硫磷	4.53%
9	磷胺	0.99%	19	内吸磷	1.27%	29	甲拌磷	4.70%
10	甲磺隆	2.59%	20	特丁硫磷亚砒	3.13%	30	硫线磷	3.18%

各农药峰面积 RSD 均小于 8.95%，表明精密度满足试验需求。

## 2.3 加标回收考察

在空白供试品中分别精密加入混合对照品（涕灭威、甲基异柳磷、甲拌磷、甲拌磷砒、水胺硫磷、地虫硫磷加标量为 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其余化合物加标量均为 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），按照样品前处理流程分别处理 3 份，按 1.4 项下方法进行样品处理和测定，结果见表 5。

表 5 回收率考察结果

No.	中文名	平均回收率	No.	中文名	平均回收率	No.	中文名	平均回收率
1	甲胺磷	86.48%	11	克百威	91.95%	21	特丁硫磷砒	90.58%
2	涕灭威亚砒	85.84%	12	苯线磷亚砒	91.13%	22	氯唑磷	93.25%
3	杀虫脒	92.16%	13	苯线磷砒	87.14%	23	灭线磷	91.13%
4	涕灭威砒	90.75%	14	氯磺隆	90.11%	24	苯线磷	77.14%
5	久效磷	70.99%	15	胺苯磺隆	92.77%	25	治螟磷	90.11%
6	3-羟基克百威	96.85%	16	甲拌磷亚砒	93.02%	26	甲基异柳磷	72.77%
7	硫环磷	93.15%	17	甲拌磷砒	80.28%	27	蝇毒磷	90.02%
8	涕灭威	82.76%	18	水胺硫磷	91.84%	28	地虫硫磷	77.28%
9	磷胺	91.65%	19	内吸磷	88.41%	29	甲拌磷	71.84%
10	甲磺隆	94.04%	20	特丁硫磷亚砒	98.00%	30	硫线磷	98.41%

结果计算各农药平均回收率在 70.99%~98.00% 之间。

## 2.4 检出限

将标准曲线中低浓度样品分别注入液相色谱质谱联用仪，根据各峰信号强度，计算其检出限。结果显示，30 个化合物的检出限在 0.10~1.99  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内，完全满足检测要求。

## ■ 结论

中药材麦冬提取后，经 WondaPak QuEChERS 醋酸钠提取管净化，可在 20 min 内快速、准确对其中的 30 个禁用农药残留物进行筛查测定。本文考察了方法的线性、检出限、重复性、加标回收率。结果表明：30 个禁用农药残留物在检测范围内线性良好，相关系数均大于 0.999；方法检出限为 0.10~ 1.99  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；精密度在 8.95 % 以内，回收率均在 70.00 % ~ 98.00 % 范围内。使用高灵敏、高抗污染能力的 LCMS-8050 系统，可以对中药材麦冬中 30 个禁用农药残留物进行灵敏、准确的定量检测。

岛津应用云

