

# GC-MS/MS 法测定中药饮片中农药残留含量

GCMSMS-058

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了 GC-MS/MS 测定中药饮片中 17 种有机磷和有机氯农药的方法。在 1~50  $\mu\text{g/L}$  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 0.998；连续 5 针进样峰面积 RSD 均小于 5.81 %。该方法可用于中药饮片中有机磷和有机氯农药的快速定量测定。

**关键词：**GC-MS/MS 中药饮片 有机磷农药 有机氯农药

中药饮片指经过加工炮制处理而形成的供配方用的中药，或可直接用于中医临床的中药。中药饮片的原材料为中药材。中药材在种植过程中会使用农药，如六六六，滴滴涕等。通常中药饮片的使用周期较长，会导致农药残留在人体中富集，因此，监测中药饮片中农药残留具有重要的现实意义。

近年来，中成药中农药残留已经引起国内外广泛关注。目前，我国药典中仅对甘草和黄芪中农药残留做了限定，而且农药种类非常有限。其中对六六六和滴滴

涕的限定值为 0.2 mg/kg，对五氯硝基苯的限定值为 0.1 mg/kg。

本文参考 2015 版中国药典中农药残留量测定法中第四法的前处理方法处理中药饮片样品。由于采用了 GC-MS/MS 的 MRM 多反应监测模式，有效降低背景干扰，避免了单四极杆 GCMS 因为保留时间偏移导致的定性不准问题，提高了分析灵敏度，大部分待测组分的检出限低于 0.18  $\mu\text{g/L}$ 。该方法能用于测定中药饮片中农药残留含量。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

载气控制方式：恒线速度

### 1.3 样品前处理

样品前处理见图 1 所示。

色谱柱流量：1.72 mL/min

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  ( 1 min ) \_ 25 $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 150 $^{\circ}\text{C}$  \_  
10 $^{\circ}\text{C}$  /min \_ 300 $^{\circ}\text{C}$  ( 5 min )

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：280 $^{\circ}\text{C}$

碰撞气：氩气

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

溶剂切除时间：2 min

MRM 采集条件见表 1

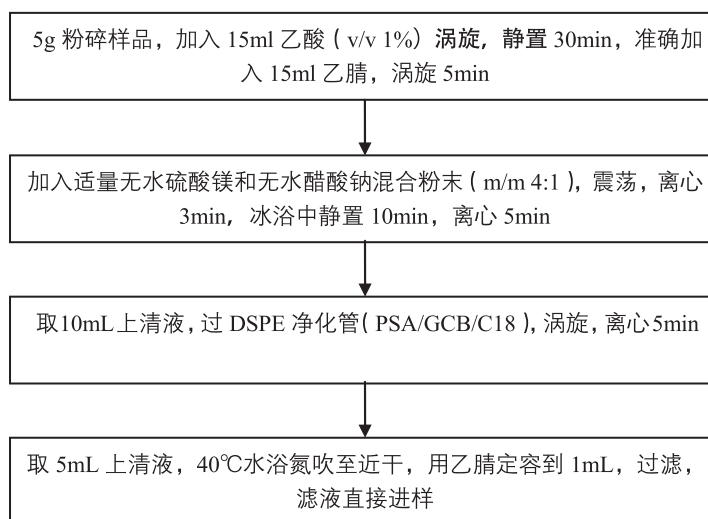


图1 样品前处理流程图

表1 农药组分保留时间及MRM参数

No.	保留时间(min)	组分名称	CAS#	定量离子对(CE)	定性离子对(CE)
1	5.690	敌敌畏	62-73-7	185>93 (14)	185>109 (14)
2	9.416	$\alpha$ -六六六	319-84-6	219>183 (8)	219>145 (18)
3	9.643	六氯苯	118-74-1	284>249 (24)	284>214 (28)
4	9.752	$\beta$ -六六六	319-85-7	219>183 (8)	219>147 (20)
5	10.148	$\gamma$ -六六六	58-89-9	219>183 (8)	219>147 (20)
6	10.198	百菌清	1897-45-6	266>231 (14)	266>168 (22)
7	10.658	$\delta$ -六六六	319-96-8	219>183 (10)	219>145 (22)
8	11.099	甲基对硫磷	298-00-0	263>109 (14)	263>136 (8)
9	11.292	七氯	76-44-8	272>237 (32)	272>117 (32)
10	11.643	马拉硫磷	121-75-5	173>127 (6)	173>99 (14)
11	11.886	毒死蜱	2921-88-2	314>258 (14)	314>286 (8)
12	12.212	对硫磷	56-38-2	291>109 (14)	291>137 (6)
13	13.420	o,p'-DDE	3424-82-6	246>176 (30)	246>211 (22)
14	14.120	p,p'-DDE	72-55-9	246>176 (28)	246>211 (22)
15	14.415	p,p'-DDD	72-54-8	235>165 (24)	235>199 (14)
16	14.930	o,p'-DDT	789-02-6	235>165 (24)	235>199 (16)
17	15.670	p,p'-DDT	50-29-3	235>165 (22)	235>199 (14)

## 结果讨论

### 2.1 标准样品谱图

17 种混标溶液总离子流图如图 2 所示。

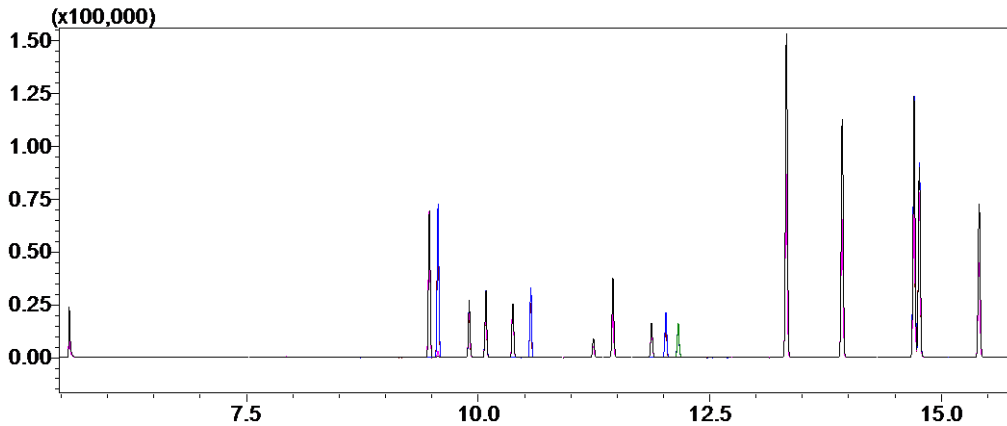
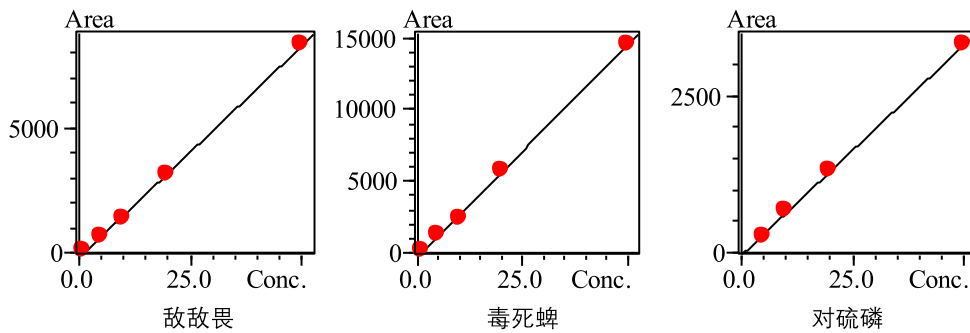


图2 标样的MRM图 (50 µg/L)

## 2.2 标准样品谱图

使用乙腈配制农药混合标准系列，浓度分别为 1、5、10、20、50 µg/L。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。因篇幅所限，部分农药组分标准曲线如下所示，各组标准曲线相关系数见表 2。



## 2.3 检出限及重复性

根据 1 µg/L 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。因篇幅所限，部分农药组分 MRM 图如下所示。各组检出限见表 2，且 1 µg/L 标准溶液连续 5 针进样面积重复性良好。

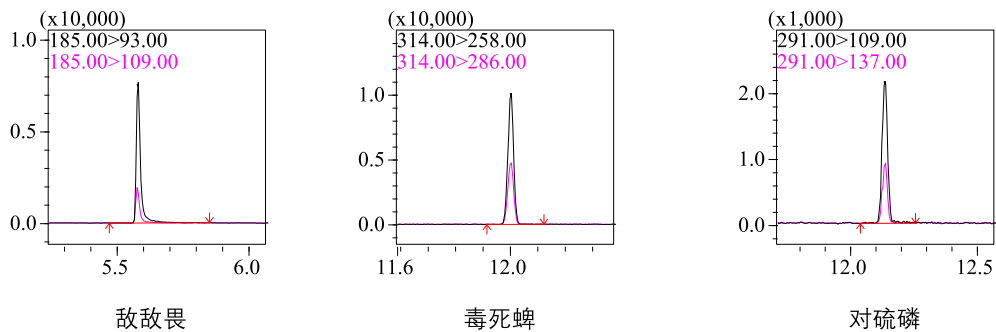


表2 检出限及峰面积重复性 (n=5)

No.	化合物名称	Correlation Coefficient	LOD	%RSD	No.	Compound Name	Coefficient	LOD (μg/L)	%RSD
1	敌敌畏	0.9995	0.04	2.98	10	马拉硫磷	0.9941	0.15	4.81
2	α-六六六	0.9997	0.03	3.27	11	毒死蜱	0.9993	0.08	5.81
3	六氯苯	0.9996	0.02	3.58	12	对硫磷	0.9999	0.45	2.05
4	β-六六六	0.9996	0.05	4.74	13	o,p'-DDE	0.9994	0.01	2.50
5	γ-六六六	0.9996	0.04	3.72	14	p,p'-DDE	0.9996	0.01	3.77
6	百菌清	0.9997	0.03	3.72	15	p,p'-DDD	0.9997	0.01	2.80
7	δ-六六六	0.9987	0.08	5.34	16	o,p'-DDT	0.9993	0.02	3.14
8	甲基对硫磷	0.9986	0.18	5.06	17	p,p'-DDT	0.9996	0.02	3.84
9	七氯	0.9996	0.03	2.74					

## 2.4 回收率测试

将农药混标溶液添加中药饮片样品中,按照样品前处理方法制备,样品中加标浓度为 10 μg/kg,平行制样 3 次,回收率结果见表 3。大部分组分的回收率在 68.13–114.76%。

表3 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	检测结果 (μg/kg)	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD% (n=3)
			1	2	3		
1	敌敌畏	90.70	67.59	67.62	69.18	68.13	1.33
2	α-六六六	N.D.	71.04	71.74	70.89	71.22	0.64
3	六氯苯	N.D.	57.00	57.31	57.60	57.30	0.64
4	β-六六六	N.D.	79.73	78.49	82.33	80.18	2.44
5	γ-六六六	N.D.	73.95	75.76	74.44	74.72	1.25
6	百菌清	N.D.	95.84	94.24	95.15	95.08	0.84
7	δ-六六六	N.D.	84.58	82.00	86.70	84.43	2.79
8	甲基对硫磷	105.56	95.02	99.26	90.69	94.99	4.51
9	七氯	N.D.	97.92	97.70	97.72	97.78	0.12
10	马拉硫磷	N.D.	111.60	114.30	118.37	114.76	2.97
11	毒死蜱	83.51	84.39	83.01	86.84	84.74	2.29
12	对硫磷	N.D.	117.56	109.24	106.65	111.15	5.13
13	o,p'-DDE	N.D.	69.02	68.33	68.66	68.67	0.50
14	p,p'-DDE	N.D.	69.81	68.52	69.63	69.32	1.01
15	p,p'-DDD	N.D.	106.07	108.95	110.08	108.37	1.91
16	o,p'-DDT	67.48	106.64	104.56	102.67	104.62	1.90
17	p,p'-DDT	91.22	102.94	107.53	100.57	103.68	3.41

## 结论

采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪分析中药饮片中农药残留,方法操作简单,在 1~50 μg/L 浓度范围内,大部分农药线性良好,相关系数大于 0.998。在 10 μg/kg 添加浓度下,大部分农药的加标回收率为 68.13–114.76% 之间,可以满足中药饮片中农药残留的检测。