

液相色谱/质谱法

作者：

杨黎忠

珀金埃尔默中国有机质谱产品专家

药材及饮片中药多残留检测的解决方案



PerkinElmer LX50 UHPLC-QSight 系列
三重四级杆液质联用仪

背景

近日，国家药典委员会拟修订和公示关于《中国药典》2015年版四部“0212药材和饮片检定通则”、“2341农药残留量测定法修订草案”，其中关于新增“第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法”以及在检定通则中规定了33种禁用农药不得检出，为药材及饮片中农药残留的测定提供技术保障和法规依据。

在第五法药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法中规定了LC-MS/MS分析方法，用于30种农药的检测分析。珀金埃尔默公司采用QSight LC-MS/MS液质联用系统，建立了药材及饮片中上述农药残留分析的整体解决方案。

前处理方法^[1]

*根据供试品基质特点和方法确认结果, 选择一种最适宜的供试品溶液制备方法。

直接提取法

精确称取5g试样, 加NaCl 1g, 立即摇散, 再加入乙腈50mL, 匀浆处理2min, 在4000rpm下离心3min, 分取上清液, 上述沉淀物再加乙腈50mL, 匀浆处理1min, 离心3min, 合并两次提取的上清液, 减压浓缩至约3-5mL, 冷却至室温, 用乙腈稀释至10mL, 摇匀, 即得。

快速样品处理法 (QuEChERS)

取供试品粉末(过三号筛)3g, 精密称定, 置50mL聚苯乙烯具塞离心管中, 加入1%冰醋酸溶液15mL, 涡旋使药粉充分浸润, 放置30min, 精密加入乙腈15mL, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈振荡(每分钟500次)5min, 加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末(4:1, 7.5g, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡(每分钟500次)3min, 于冰浴中冷却10min, 离心每分钟4000转5min, 取上清液9mL, 置预先装有净化材料的分散固相萃取净化管[无水硫酸镁900mg, N-丙基乙二胺300mg, 十八烷基硅烷键合硅胶300mg, 硅胶300mg, 石墨化碳黑90mg]中, 涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡(每分钟500次)5min使净化完全, 离心每分钟4000转)5min, 精密吸取上清液5mL, 置氮吹仪上于40水浴浓缩至约0.4mL, 加乙腈稀释至1.0mL, 涡旋混匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

固相萃取法

固相萃取净化方式包括以下三种：

方式一：量取直接提取法制备的供试品溶液3~5mL，置于装有分散型净化材料的净化管[无水硫酸镁1200mg, N-丙基乙二胺300mg，十八烷基硅烷键合硅胶100mg]中，涡旋使充分混匀，再置震荡器上剧烈震荡（每分钟500次）5min使净化完全，离心，取上清液，即得。

方式二：量取直接提取法制备的供试品溶液3~5mL，通过亲水亲油平衡材料(HLB SPE)固相萃取柱(200mg，6mL)净化，收集全部净化液，混匀，即得。

方式三:量取直接提取法制备的供试品溶液2mL，加在装有石墨化碳氨基复合固相萃取小柱(500mg，6mL)[临用前用乙腈-甲苯混合溶液(3:1)10mL预洗]，用乙腈-甲苯混合溶液(3:1)20mL洗脱，收集洗脱液，减压浓缩至近干，用乙腈转移并稀释至2.0mL，混匀，即得。

LC-MS/MS仪器方法

PerkinElmer LX50 UHPLC参数：

色谱柱:Kinetex C18 色谱柱, 4.6x100mm, 2.6μm

柱温: 35℃

流速: 0.8mL/min

进样量: 5μL

| Time/min | A/% | B/% |
|----------|-------------------|--------------------|
| | 0.1%甲酸水 (含5mM甲酸铵) | 0.1%甲酸乙腈 (含5mM甲酸铵) |
| 0.0 | 70 | 30 |
| 5 | 5 | 95 |
| 10 | 5 | 95 |
| 10.1 | 70 | 30 |
| 12.0 | 70 | 30 |

表1 30种农药化合物液相色谱梯度洗脱表

质谱参数：

以下参数以珀金埃尔默 QSight 210三重四极杆质谱仪为例, 目标化合物质谱参数见表2和表3。

| 化合物 | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | CE (V) | EV (V) | CCL2 (V) |
|------------------------|-----------|-----------|--------|--------|----------|
| 涕灭威砒 | 223.1 | 148.0 | -15 | 10 | -36 |
| Aldicarb sulfone | 223.1 | 166.0 | -15 | 10 | -36 |
| 涕灭威亚砒 | 207.0 | 89.0 | -19 | 10 | -38 |
| Aldicarb sulfoxide | 207.0 | 132.0 | -13 | 10 | -32 |
| 涕灭威 | 208.2 | 116.0 | -11 | 10 | -31 |
| Aldicarb | 208.2 | 89.0 | -25 | 10 | -43 |
| 克百威 | 222.2 | 165.2 | -16 | 10 | -37 |
| Carbofuran | 222.2 | 123.1 | -28 | 10 | -47 |
| 苯线磷 | 304.1 | 216.9 | -30 | 10 | -57 |
| Fenamiphos | 304.1 | 201.9 | -46 | 10 | -72 |
| 氯唑磷 | 314.0 | 162.0 | -22 | 10 | -50 |
| Isazofos | 314.0 | 120.0 | -22 | 10 | -50 |
| 甲胺磷 | 142.0 | 94.0 | -20 | 10 | -32 |
| Methamidophos | 142.0 | 124.9 | -20 | 10 | -32 |
| 久效磷 | 224.0 | 127.0 | -22 | 10 | -42 |
| Monocrotophos | 224.0 | 98.0 | -16 | 10 | -37 |
| 3-羟基克百威 | 238.1 | 163.0 | -23 | 10 | -45 |
| 3-OH carbofuran | 238.1 | 181.0 | -19 | 10 | -41 |
| 灭线磷 | 243.1 | 131.0 | -28 | 10 | -56 |
| Ethoprophos | 243.1 | 173.0 | -19 | 10 | -48 |
| 硫线磷 | 271.1 | 159.0 | -18 | 10 | -43 |
| Cadusafos | 271.1 | 131.0 | -30 | 10 | -54 |
| 氯磷隆 | 358.0 | 141.0 | -24 | 10 | -57 |
| Chlorsulfuron | 358.0 | 167.0 | -24 | 10 | -57 |
| 蝇毒磷 | 363.0 | 227.0 | -37 | 10 | -70 |
| Coumaphos | 363.0 | 307.0 | -25 | 10 | -59 |
| 地虫硫磷 | 248.1 | 202.1 | -25 | 10 | -56 |
| Fonofos | 248.1 | 188.2 | -30 | 10 | -56 |
| 甲磷隆 | 382.0 | 167.0 | -25 | 10 | -61 |
| Metsulfuron-methyl-2 | 382.0 | 199.0 | -35 | 10 | -70 |
| 甲拌磷亚砒 | 277.1 | 199.0 | -14 | 10 | -53 |
| Phorate-Sulfoxide | 277.1 | 143.0 | -28 | 10 | -59 |
| 甲拌磷磷 | 293.0 | 96.9 | -33 | 10 | -59 |
| Phorate-sulfone | 293.0 | 115.0 | -28 | 10 | -55 |
| 甲拌磷 | 261.0 | 75.0 | -12 | 10 | -37 |
| Phorate-2 | 261.0 | 97.0 | -32 | 10 | -55 |
| 磷胺 | 300.0 | 174.1 | -18 | 10 | -46 |
| Phosphamidon-2 | 300.0 | 127.1 | -30 | 10 | -57 |
| 特丁硫磷砒 | 321.1 | 243.9 | -22 | 10 | -68 |
| Terbufos sulfone | 321.1 | 96.9 | -68 | 10 | -84 |
| 杀虫脒 | 197.2 | 117.2 | -40 | 10 | -40 |
| Chlordimeform | 197.2 | 152.1 | -26 | 10 | -40 |
| 内吸磷 | 259.1 | 89.2 | -26 | 10 | -51 |
| Demeton | 259.1 | 61.1 | -30 | 10 | -51 |
| 胺苯磷隆 | 411.1 | 196.3 | -25 | 10 | -81 |
| Ethametsulfuron-methyl | 411.1 | 168.3 | -43 | 10 | -81 |
| 苯线磷砒 | 336.0 | 266.2 | -26 | 10 | -68 |
| Fenamiphos-sulfone | 336.0 | 188.3 | -36 | 10 | -68 |
| 苯线磷亚砒 | 320.0 | 233.2 | -25 | 10 | -65 |
| Fenamiphos-sulfoxide | 320.0 | 171.3 | -31 | 10 | -65 |
| 水胺硫磷 | 312.0 | 270.2 | -25 | 10 | -62 |
| Isocarbophos | 312.0 | 236.2 | -21 | 10 | -62 |
| 甲基异柳磷 | 332.2 | 273.1 | -14 | 10 | -66 |
| Isofenphos-methyl | 332.2 | 231.2 | -18 | 10 | -66 |
| 硫环磷 | 256.1 | 140.0 | -33 | 10 | -52 |
| Phosfolan | 256.1 | 168.0 | -20 | 10 | -52 |
| 治螟磷 | 323.0 | 171.2 | -20 | 10 | -65 |
| Sulfotep | 323.0 | 115.0 | -41 | 10 | -65 |
| 特丁硫磷亚砒 | 305.1 | 187.2 | -19 | 10 | -58 |
| Terbufos-sulfoxide | 305.1 | 97.0 | -52 | 10 | -58 |

表2 30种农药化合物质谱参数表

| | |
|-------|--------|
| 离子源 | ESI+ |
| 喷雾电压 | 5500 V |
| 反吹气 | 100 |
| 雾化气 | 150 |
| 离子源温度 | 250 °C |

表3 质谱离子源参数

结果与讨论

图1 中展示了采用30种农药化合物浓度为10.0μg/L的总离子流色谱图, 经色谱条件优化, 各个化合物的峰型对称, 获得优异的色谱分离效果。

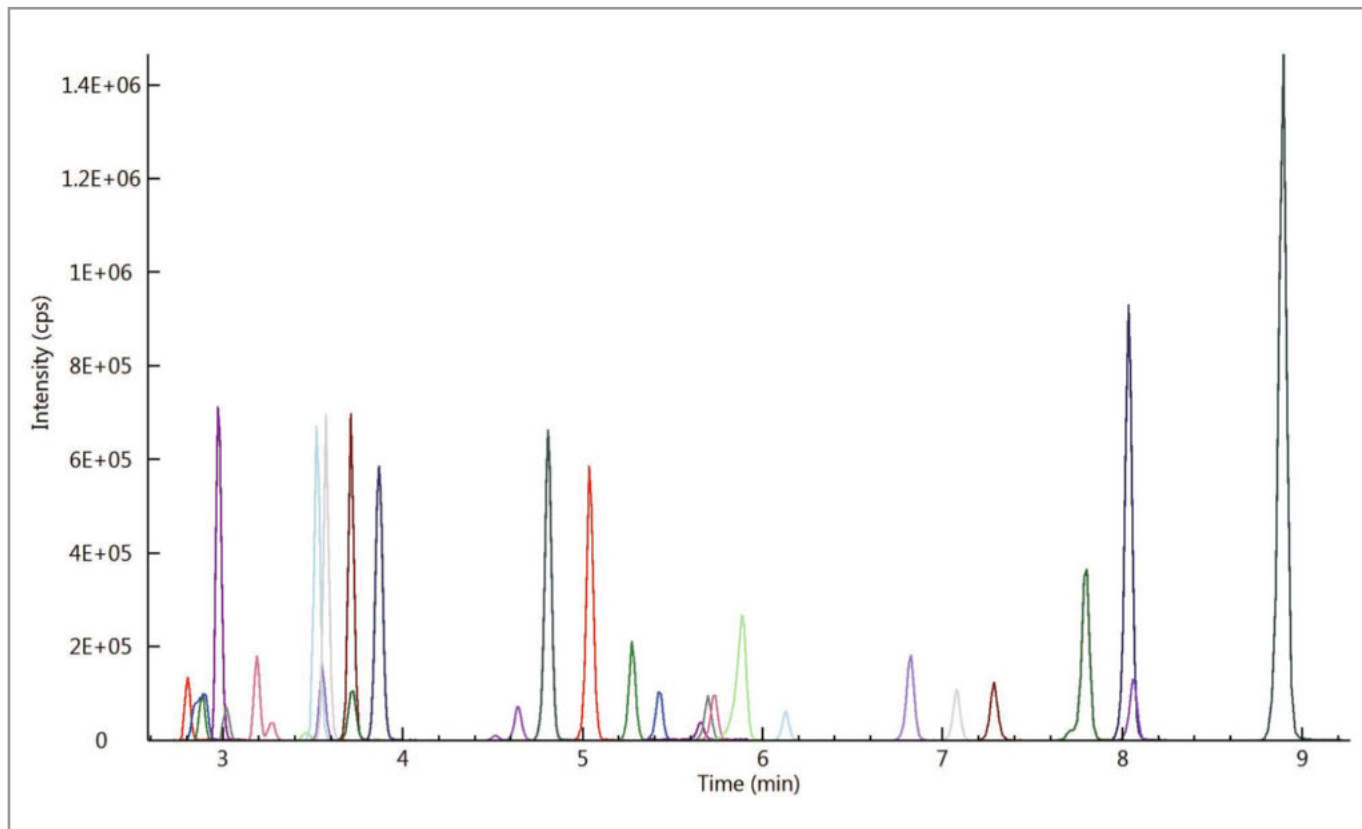


图1 30种农药化合物提取离子色谱图 (浓度为10 μg/L)

结论

本文采用QSight LX50 UHPLC-QSight 210三重四极杆液质联用系统建立了快速、高灵敏度和可靠的LC-MS/MS实验方法测定中药材及饮片中药化学残留量。本方法具有分析速度快、灵敏度高等特点, 适用于中药质检部门对中药材及饮片中农药化学品多残留的定性定量分析。

参考文献

- [1]. 2341 农药残留量测定法(新增第五法) 公示稿中国药典, 国家药典委员会。

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取我们位于全球的各个办公室的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs/>
版权所有 ©2019, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。

本资料中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。