

分散固相萃取 - 离子阱质谱法 (QuEChERS-GCMSMS) 分析中药中的农药多残留

吕建霞 余翀天

赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司

关键词

分散固相萃取；离子阱质谱；TG-5 sil 色谱柱；中药；农药残留

目标

建立高效的气相色谱串联质谱检测方法，灵敏、快速的测定中药中的多种农药残留；样品中的农药经分散固相萃取净化，离子阱质谱采用二级质谱模式检测，灵敏度高

引言

中药为我国的传统中医特有药物，为我国的民族文化瑰宝。据统计，我国用于饮片和中成药的药材有 1000-1200 余种，其中约有 20% 的中药材来自人工栽培^[1]。随着人工栽培过程中农药的使用，使得中药材极可能受到农药的污染，中药材中农药残留的存在直接危害着人类的健康。《中国药典 (2015 版)》^[2] 中提供了多种农药残留的同时检测方法，采用分散固相萃取的前处理方法，气相色谱串联质谱法的检测手段进行检测。本文依据此方法建立了分散固相萃取 - 气相色谱串联质谱法对中药中 60 种有机氯、有机磷及拟除虫菊酯农药残留同时检测，结果表明该方法灵敏度好，回收率高，线性范围好。

仪器

Trace1310-ITQ 气相色谱离子阱质谱仪，配 EI 源 (Thermo Scientific)；AS1310 自动进样器 (Thermo Scientific) 均质器、离心机、天平、漩涡混合器、氮吹仪 (Thermo Scientific)

耗材

色谱柱：TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (Thermo Scientific)
QuEChERS 产品：萃取管，50 mL 含 6.0 g 无水硫酸镁和 1.5g 醋酸钠 (PN: 60105-210)；净化管，15 mL 含 900 mg 无水硫酸镁、150 mg PSA、150 mg C18 (PN: 60105-227) (Thermo Scientific)



试剂与标准品

农药标准溶液购自国家标准物质中心，浓度 100 mg/L。

乙腈：色谱级。

冰醋酸。

0.1% 醋酸 - 乙腈溶液：加 10 mL 冰醋酸到 990 mL 的乙腈。

标准溶液的制备

单一农药标准溶液各取适量，用正己烷稀释定容，得浓度为 1 mg/L 的混合标准溶液。

样品前处理

取试样可食用部分，粉碎并混合均匀，准确称取 3 g (精确至 0.01 g)，加入 10 mL 水浸泡，转移到 QuEChERS 萃取管中，加入 15 mL 0.1% 冰醋酸 / 乙腈溶液，均质提取 2 min。以 10000 r/min 离心 10 min。准确吸取 10 mL 提取液于离心管中，N₂ 吹干，用 2.0 mL 乙腈涡混溶解残渣。将上述溶液转移到净化管中，涡混 2 min，5000 r/min 离心 3 min。用一次性注射器取上清液，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱 - 质谱测定。

实验条件

色谱柱：TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) ;
柱温：70 °C (2 min) , 25 °C /min 到 150 °C , 3 °C /min 到 200 °C , 8 °C /min 到 280 °C (10 min) ;
进样模式：不分流进样；不分流时间：1 min；进样量：1 μL；

进样口温度：280 °C ;
载气：氦气 (99.999%) , 恒流模式, 1 mL/min ;
质谱离子源温度：260 °C , 传输线温度：280 °C ;
Damping gas：氦气, 2 mL/min ;
扫描模式：MS², 详细参数见表 1。

表 1. 农药组分名称、保留时间、扫描离子、碰撞能量、检测限

编号	名称	保留时间	母离子	碰撞能量	Q 值	子离子	检测限 (μg/kg)
1	敌敌畏	6.36	185	1.2	0.3	93	10
2	四氯硝基苯	11.13	203	1.9	0.45	143	5
3	杀虫脒	12.43	181	1.8	0.3	140	10
4	氟乐灵	12.63	264	1.4	0.3	160	5
5	α-六六六	13.4	181	1.6	0.45	145	5
6	六氯苯	13.58	284	1.6	0.45	249	5
7	氯硝胺	13.94	176	1.5	0.3	148	5
8	β-六六六	14.48	181	1.6	0.45	145	5
9	五氯硝基苯	14.68	237	2.0	0.45	143	5
10	γ-六六六	14.89	181	1.6	0.45	145	5
11	特丁硫磷	15.17	231	1.2	0.3	175	5
12	百菌清	15.65	266	2.0	0.45	168	5
13	δ-六六六	16.2	181	1.6	0.45	145	5
14	七氟菊酯	16.39	177	1.6	0.3	127	5
15	甲基毒死蜱	17.83	286	1.8	0.3	271	5
16	乙烯菌核利	18.09	212	1.5	0.3	172	5
17	甲基对硫磷	18.12	263	1.0	0.225	246	10
18	七氯	18.49	272	1.6	0.45	237	5
19	皮蝇磷	18.74	285	1.4	0.3	270	5
20	八氯二丙醚	19.11	109	1.4	0.3	85	10
21	杀螟硫磷	19.51	260	1.4	0.3	217	10
22	艾氏剂	20.36	263	1.8	0.45	191	5
23	毒死蜱	20.44	314	1.0	0.225	288	5
24	对硫磷	20.83	291	1.0	0.225	263	10
25	三唑酮	21.03	208	1.1	0.225	181	5
26	仲丁灵	21.51	266	1.2	0.3	190	25
27	溴硫磷	21.55	331	1.4	0.3	316	5
28	二甲戊乐灵	22.26	252	1.0	0.225	162	5
29	氟虫腈	22.68	367	1.6	0.3	245	5
30	腐霉利	23.2	283	1.2	0.3	255	10
31	三唑醇	23.27	168	1.2	0.3	141	5
32	氯丹	23.63	373	1.4	0.225	266	10
33	o,p-DDE	23.88	246	1.9	0.45	176	5
34	硫丹 I	24.17	195	1.4	0.3	159	5

编号	名称	保留时间	母离子	碰撞能量	Q 值	子离子	检测限 (µg/kg)
35	氟节胺	24.29	143	1.8	0.3	107	10
36	p,p-DDE	25.22	246	1.9	0.45	176	5
37	狄氏剂	25.26	277	1.3	0.3	241	5
38	o,p-DDD	25.44	235	1.6	0.45	165	5
39	溴虫腈	25.93	364	1.2	0.3	282	5
40	异狄氏剂	26.01	263	1.9	0.45	191	5
41	除草醚	26.06	283	1.3	0.3	202	5
42	硫丹 II	26.39	195	1.4	0.3	159	10
43	p,p-DDD	26.71	235	1.6	0.45	165	5
44	o,p-DDT	26.71	235	1.6	0.45	165	5
45	p,p-DDT	27.9	235	1.6	0.45	165	5
46	溴螨酯	29.39	341	1.6	0.3	185	5
47	联苯菊酯	29.41	181	1.3	0.3	166	5
48	甲氧滴滴涕	29.54	227	2.0	0.45	169	5
49	三氯杀螨醇	29.61	139	1.4	0.45	115	10
50	甲氰菊酯	29.64	181	2.0	0.3	153	10
51	氯氟氰菊酯 I	30.57	181	2.0	0.3	152	10
52	灭蚁灵	30.79	272	1.3	0.3	237	5
53	氯氟氰菊酯 II	30.82	181	2.0	0.3	152	10
54	氯菊酯	31.87 32.06	183	1.6	0.3	168	5
55	氟氯氰菊酯	32.65 32.81 32.89 32.97	163	1.2	0.3	129	5
56	氯氰菊酯	33.15 33.32 33.49	181	1.5	0.45	152	5
57	啉禾灵	33.43	372	1.3	0.3	299	5
58	氟氰戊菊酯	33.77	199	1.1	0.3	157	10
59	氰戊菊酯	34.76 35.2	225	1.2	0.3	119	10
60	溴氰菊酯	35.97 36.46	181	1.8	0.3	152	25

结果与讨论

采用混合标准溶液进样,选择合适的母离子,对碰撞能量和 Q 值进行优化,并选择定量离子,结果见表 1。在

优化后的条件下得到标准品的色谱图见图 1,由于化合物数量太多,截图为其中部分化合物。

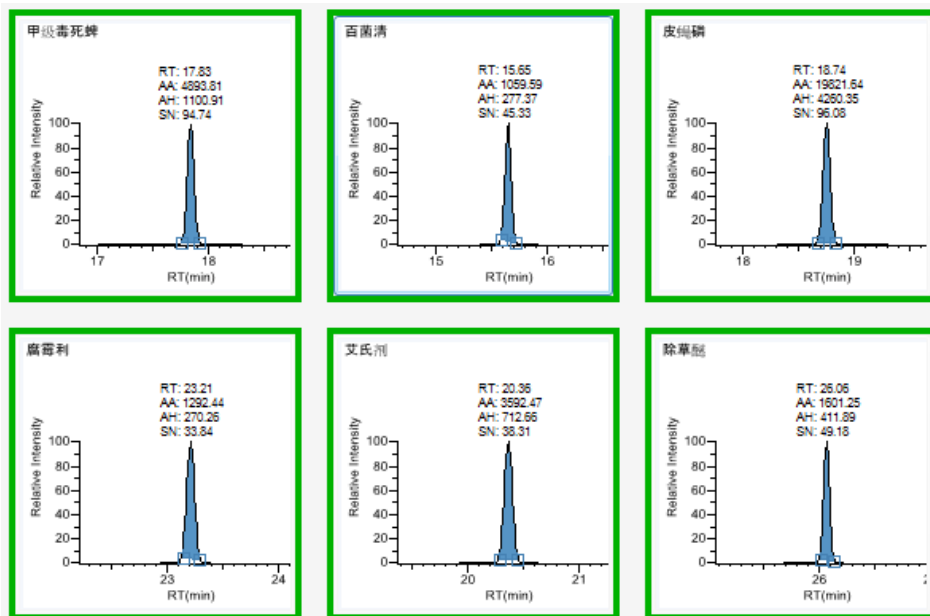


图 1. 100 µg/L 混合标准溶液谱图

线性关系：为减小基质效应带来的误差，本实验采用空白样品加标法定量。采用空白基质配制 60 种农药组份的混合标准溶液，各浓度分别为：5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 µg/L，采用上述方法分别进样分析，考察各组分在 5.0-100 µg/L 浓度范围内的线性。实验结果表明 60 种组分在 5.0-100 µg/L 线性关系良好，线性相关系数均大于 0.99。

测定低限及方法准确度和精密度：对西洋参样品添加混合标准溶液（加标浓度为 10、20 µg/L），每个加标水平平行测定 3 次，考察 60 种农残的加标回收情况。实验结果表明各组分的加标回收率均在 70-120% 之间，RSD 值在 2.7-11.8%，符合日常分析检测的要求。同时以三倍信噪比计算各组分检出限，各组分检出限在 5.0-25.0 µg/kg 之间。

结论

采用赛默飞世尔外置型离子阱质谱仪结合分散固相萃取净化测定中药中的 60 种农药残留，方法简单，灵敏度高，二级质谱扫描使抗干扰能力增强，特别适用于中药等基质复杂的样品分析。

参考文献

- [1] 万益群, 鄢爱平, 谢明勇等. 中草药中有机氯农药和拟除虫菊酯农药残留的测定. 分析化学, 2005, 33 (5): 614-618.
- [2] ChP (中国药典). 2015.

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC