

中药甘草的 33 种农残测定分析

背景

本品为豆科植物甘草、胀果甘草、光果甘草的干燥根和根茎，含有皂苷类、色素类成分。针对这个品种我们推荐固相萃取法 1 和固相萃取法 2 结合使用，我们来看看甘草项目的前处理效果吧。



甘草

适用范围

本方法参考中国药典 2020 版 2341 第五法中的固相萃取法方式一和方式二，适用于根茎类药材的农残检测

1 对照品溶液的制备

1.1 混合对照品配制

精密量取禁用农药混合 1 mL，置 20 mL 量瓶中，加乙腈稀释至刻度，摇匀，备用。

1.2 气相色谱-串联质谱法分析用内标溶液的制备

取磷酸三苯酯对照品适量，精密称定，加乙腈溶解并制成每 1 mL 含 1.0 mg 的溶液，即得。精密量取适量，加乙腈制成每 1 mL 含 0.1 μ g 的溶液。

1.3 空白基质溶液的制备

取甘草空白基质样品，同供试品溶液的制备方法处理制成空白基质溶液。

1.4 基质混合对照溶液的制备

分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL (6 份)，置氮吹仪上，40 ° C 水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品溶液 10 μ L、20 μ L、50 μ L、100 μ L、150 μ L、200 μ L，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。

2 供试品溶液的制备

取甘草粉末（过3号筛）5 g，精密称定，加氯化钠1 g，加入50 mL乙腈，匀浆处理2 min，离心后分取上清液，残渣再加50 mL乙腈，匀浆处理1 min，离心后，合并两次提取上清液，减压浓缩至3~5 mL，加乙腈定容至10 mL，摇匀，待净化。

3 净化

GC-MS/MS 样品：

SPE 净化管：Q-15PC04 SelectCore QuEChERS 净化管 15 mL，1200 mg MgSO₄，300 mg PSA，100 mg C18
净化：量取上述甘草提取液5 mL，置Q-15PC04 净化管中涡旋使充分混匀，置振荡器上剧烈振荡（500 次/分）5 min 使净化完全，离心（4000 转/min）5 min，即得。

GC-MS/MS 测定：精密吸取上清液5 mL，置氮吹仪上于35 °C水浴浓缩至约0.4 mL，加入混合对照品液再加乙腈稀释至1.0 mL，涡旋混匀，再加入0.3 mL 磷酸三苯酯溶液，混匀，过0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

LC-MS/MS 样品：

SPE 柱：SelectCore HLB 固相萃取柱 200 mg/6mL

净化：量取上述甘草提取液3 mL，过SelectCore HLB 固相萃取柱 200 mg/6mL，收集全部净化液，混匀，即得。

LC-MS/MS 测定：精密吸取上清液5 mL，置氮吹仪上于35 °C水浴浓缩至约0.4 mL，加入混合对照品液再加乙腈稀释至1.0 mL，涡旋混匀，再加入0.3 mL 水，混匀，过0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

4 气相色谱-串联质谱法（岛津 GC-MS -TQ8040 NX）

色谱条件

色谱柱：NanoChrom BP-50+MS，30 m×0.25 mm×0.25 μm；

进样口温度：250 °C；

升温程序：初始温度为60 °C，保持1 min；以10 °C/min 升温至160 °C；再以2 °C/min 升温至230 °C，最后以15 °C/min 升温至300 °C，保持6 min；

载气：高纯氦气（纯度>99.999%）；

进样方式：不分流进样；

恒压模式：146 kPa；

进样量：1 μL

质谱条件

电离方式：电子轰击电离源（EI）；

电离能量：70 eV；

接口温度：250 °C；

离子源温度：250 °C；

监测方式：多反应监测模式（MRM）；

溶剂延迟：10 min

5 高效液相色谱-串联质谱法（岛津 LC-MS 8045）

色谱条件

色谱柱：ChromCore C18-MS Pesticides, 2.6 μ m, 2.1 \times 100 mm

流动相：

A: 0.1%甲酸水溶液（含有 5 mmol/L 甲酸铵）

B: 乙腈-0.1%甲酸水溶液（含有 5 mmol/L 甲酸铵）=95:5

流速：0.3 mL/min 柱温：40 $^{\circ}$ C 进样量：2 μ L

梯度：

时间 (min)	流速 (mL/min)	流动相 A (%)	流动相 B (%)
0	0.3	70	30
1	0.3	70	30
12	0.3	0	100
14	0.3	0	100
14.1	0.3	70	30
16	0.3	70	30

质谱条件

离子源：电喷雾离子源（Electrospray ionization, ESI）正离子扫描

监测方式：多反应监测（Multiple Reaction Monitoring, MRM）

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

加热气：干燥空气 10.0 L/min

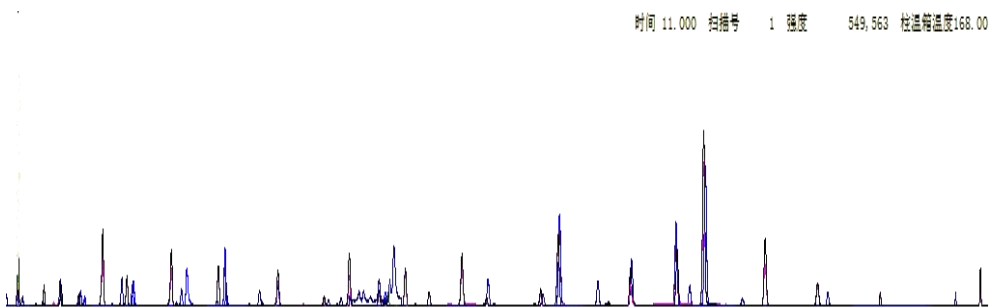
DL 温度：250 $^{\circ}$ C

加热模块温度：400 $^{\circ}$ C

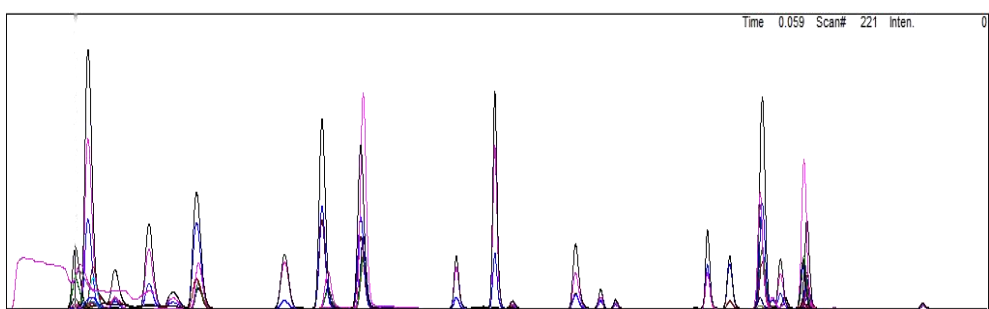
接口温度：300 $^{\circ}$ C

干燥气：N₂ 10 L/min

6 实验结果



QuEChERS 法处理甘草基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)



QuEChERS 法处理甘草基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)

表 (1) 甘草中 33 种农药残留的测定添加回收结果 (%)

农残成分	回收率	农残成分	回收率	农残成分	回收率
甲胺磷	79.6%	苯线磷亚砷	79.5%	3-羟基克百威	72.6%
甲基对硫磷	99.3%	地虫硫磷	93.6%	涕灭威	85.1%
对硫磷	93.0%	硫线磷	82.3%	涕灭威砷	80.4%
久效磷	84.0%	蝇毒磷	94.3%	涕灭威亚砷	82.3%
磷胺	95.7%	治螟磷	94.3%	灭线磷	94.2%
α -六六六	94.8%	特丁硫磷	92.6%	氯唑磷	77.2%
β -六六六	95.1%	特丁硫磷砷	78.5%	水胺硫磷	100.9%
γ -六六六	95.0%	特丁硫磷亚砷	71.2%	α -硫丹	90.4%
δ -六六六	96.3%	甲基硫环磷	86.9%	β -硫丹	91.6%
2,4'-滴滴涕	96.7%	甲磺隆	83.3%	硫丹硫酸酯	100.1%
4,4'-滴滴涕	90.4%	氯磺隆	80.8%	氟虫腈	91.9%
4,4'-滴滴涕	98.3%	胺苯磺隆	78.9%	氟虫腈砷	95.5%
4,4'-滴滴伊	90.5%	甲拌磷	90.4%	氟虫腈亚砷	94.7%
杀虫脒	65.9%	甲拌磷砷	91.0%	氟甲腈	94.6%
除草醚	100.6%	甲拌磷亚砷	86.7%	o,p'-三氯杀螨醇	94.0%
艾氏剂	85.7%	甲基异柳磷	101.1%	p,p'-三氯杀螨醇	93.4%
狄氏剂	84.9%	内吸磷-0	89.1%	硫环磷	83.5%
苯线磷	80.1%	内吸磷-S	79.0%		
苯线磷砷	81.9%	克百威	76.1%		

7 实验讨论

通过以上实验对比数据可以看出，Q-15PC04 SelectCore QuEChERS 净化管和 SelectCore HLB 200mg/6mL 固相萃取柱搭配使用，针对甘草中干扰成分去除效果良好，且各化合物回收都较为良好，为甘草的农药残留实验数据的稳定性和可靠性提供了良好的帮助。