

中药太子参的 33 种农残测定分析

背景

太子参为石竹科植物孩儿参的干燥块根，今天，我们来看看太子参项目的前处理效果吧。



太子参

适用范围

本方法参考中国药典 2020 版 2341 第五法中的 QuEChERS 法，适用于常规中药材的农残检测。

实验步骤

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 μg 的溶液。

1.3 空白基质溶液的制备

取空白基质样品，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 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品溶液 10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 、150 μL 、200 μL ，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。

2 供试品溶液的制备

2.1 提取 (QuEChERS 法)

取供试品粉末(过三号筛)3 g, 精密称定, 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, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈振荡(500 次/分)5 分钟, 加入 QS-002 盐包, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡(500 次/分)3 分钟, 于冰浴中冷却 10 分钟, 离心(每分钟 4000 转)5 分钟, 待净化。

3 净化

Q 法净化管: Q-15PCSG01 SelectCore QuEChERS 净化管 15mL, 900mg MgSO₄, 300mg PSA, 300mg C18, 300mg Silica, 90 mg GCB

净化: 取上述提取液上清液 9 mL 置 Q-15PCSG01 中涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡(500 次/分)5 分钟使净化完全, 离心(每分钟 4000 转)5 分钟, 即得。

GC/MS/MS 测定:

基质加标配制: 精密吸取上清液 5 mL, 置氮吹仪上于 40 °C 水浴浓缩至约 0.6 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 针式尼龙滤头, 上机分析。

样品溶液配制: 精密吸取上清液 5 mL, 置氮吹仪上于 40 °C 水浴浓缩至 1.0 mL, 加入 0.3 mL 磷酸三苯酯溶液, 混匀, 过 0.22 μm 针式尼龙滤头, 上机分析。

LC/MS/MS 测定:

基质加标配制: 精密吸取上清液 5 mL, 置氮吹仪上于 40 °C 水浴浓缩至约 0.6 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 针式尼龙滤头, 上机分析。

样品溶液配制: 精密吸取上清液 5 mL, 置氮吹仪上于 40 °C 水浴浓缩至 1.0 mL, 加入 0.3 mL 水, 混匀, 过 0.22 μm 针式尼龙滤头, 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 气相柱, 30m×0.25mm, 0.25μm;

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：多反应检测模式（MRM）；
溶剂延迟：10.0 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 中药农残专用柱 2.6 μm，2.1 ×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 °C

进样量：2 μL

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 °C

加热模块温度：400 °C

接口温度：300 °C

干燥气：N₂ 10 L/min

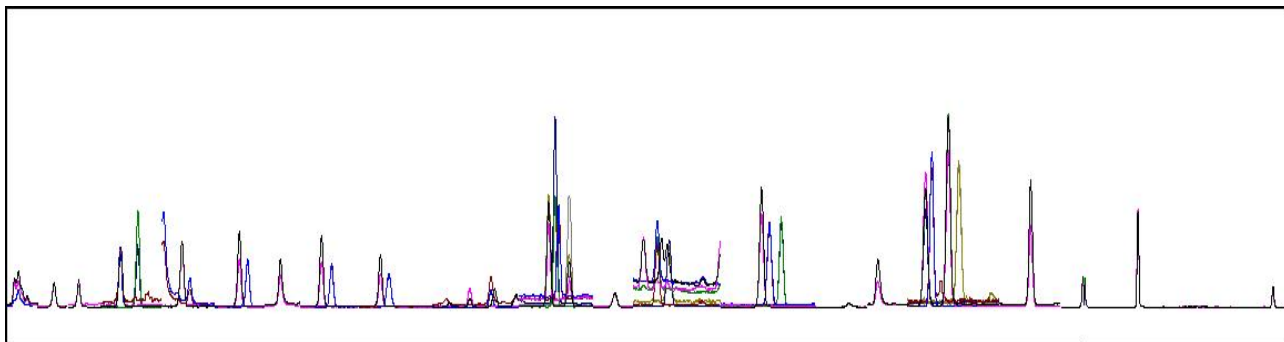
6 注意事项

样品提取完加入脱水盐包前可将脱水盐包与样品液放入冰箱冷藏 30 min 后取出，立即加入脱水盐包可有效减轻脱水时放热的情况，农残回收率更稳定。

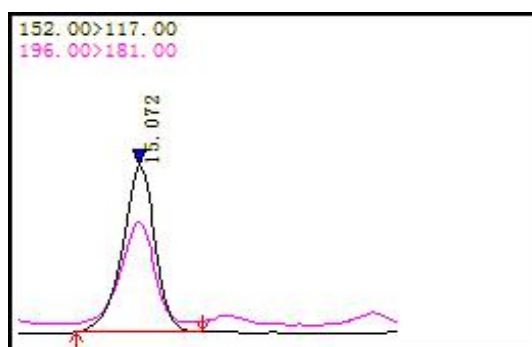
GC-MS/MS: 内吸磷参考 LC-MS/MS 分析结果

7 实验结果

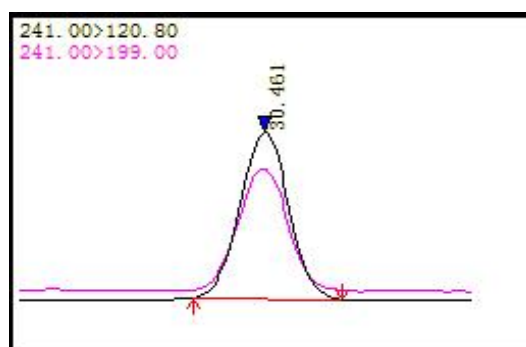
太子参基质加标 GC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



QuEChERS 法处理太子参基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)

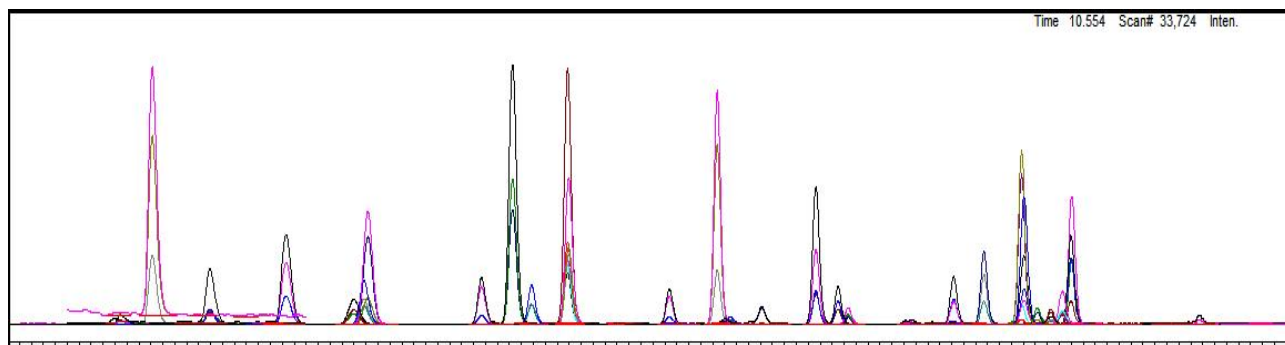


杀虫脒

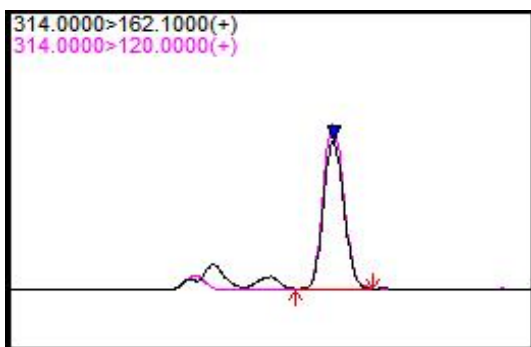


甲基异柳磷

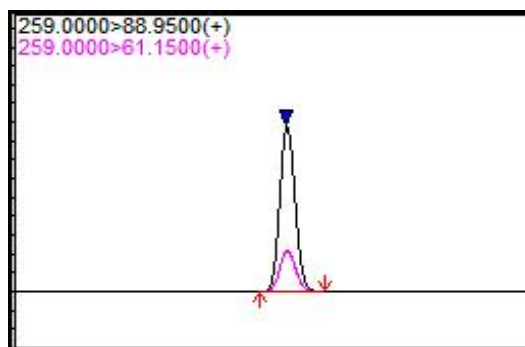
太子参基质加标 LC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



QuEChERS 法处理太子参基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)



氯唑磷



内吸磷

表 1 太子参中 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	86.9%	苯线磷亚砷	106.4%	3-羟基克百威	98.9%
甲基对硫磷	88.1%	地虫硫磷	118.3%	涕灭威	92.1%
对硫磷	95.9%	硫线磷	119.3%	涕灭威砷	98.3%
久效磷	71.6%	蝇毒磷	78.0%	涕灭威亚砷	92.4%
磷胺	100.2%	治螟磷	89.5%	灭线磷	93.3%
α -六六六	88.1%	特丁硫磷	91.8%	氯唑磷	100.8%
β -六六六	90.2%	特丁硫磷砷	95.8%	水胺硫磷	99.1%
γ -六六六	88.6%	特丁硫磷亚砷	108.9%	α -硫丹	84.2%
δ -六六六	82.7%	甲基硫环磷	73.8%	β -硫丹	85.9%
2,4'-滴滴涕	79.1%	甲磺隆	67.4%	硫丹硫酸酯	74.1%
4,4'-滴滴滴	86.6%	氯磺隆	69.4%	氟虫腈	80.4%
4,4'-滴滴涕	76.0%	胺苯磺隆	78.4%	氟虫腈砷	86.5%
4,4'-滴滴伊	82.8%	甲拌磷	88.3%	氟虫腈亚砷	89.4%
杀虫脒	87.6%	甲拌磷砷	118.5%	氟甲腈	86.1%
除草醚	88.2%	甲拌磷亚砷	108.2%	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	86.8%
艾氏剂	80.8%	甲基异柳磷	96.3%	<i>p,p'</i> -三氯杀螨醇	88.3%
狄氏剂	81.6%	内吸磷	98.1%	硫环磷	95.1%
苯线磷	78.8%	克百威	96.0%		
苯线磷砷	114.7%				

8 实验讨论

通过以上实验数据可以看出，太子参使用 QuEChERS 法处理各化合物出峰良好。搭配上上述解决办法有效地提高了实验效率，为太子参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。