

中药桔梗的 33 种农残测定分析

背景

桔梗为桔梗科植物桔梗的干燥根，含有较多皂苷类成分。今天，我们来看看桔梗项目的前处理效果吧。



桔梗

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 μ g 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 $^{\circ}$ 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

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 $MgSO_4$ ，300mg PSA，300mg C18，300mg Silica，90mg GCB

净化：取上述提取液上清液 9mL 置 Q-15PCSG01 净化管中涡旋使充分混匀，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 $^{\circ}$ 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 μ m 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 $^{\circ}$ 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 μ m 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 \times 0.25mm，0.25 μm ；

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

升温程序：初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min；以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ ；再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，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 $^{\circ}\text{C}$ ；

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

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（2.1 \times 100mm，2.6 μm ）

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 $^{\circ}\text{C}$

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 $^{\circ}\text{C}$

加热模块温度：400 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

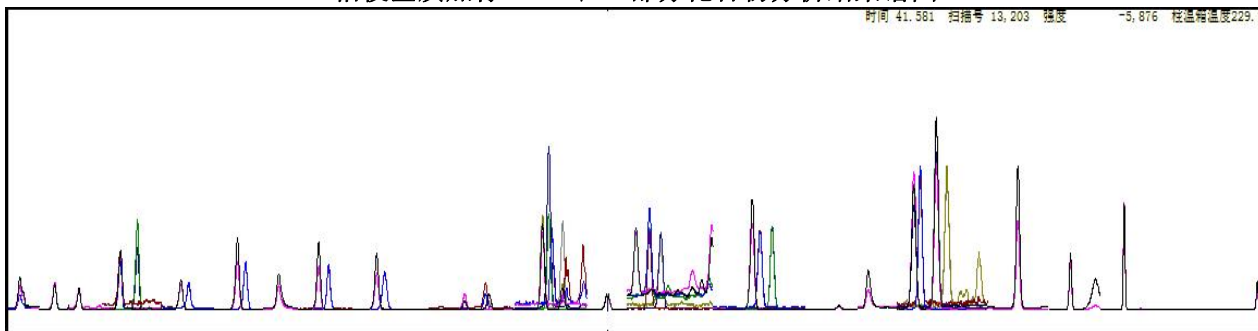
干燥气：N₂ 10 L/min

6 注意事项

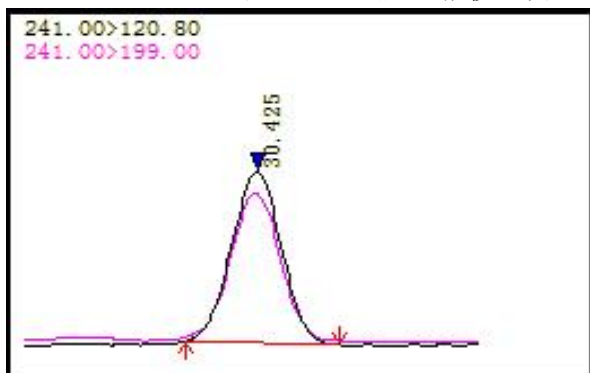
使用 QuEChERS 法提取, 加入盐包脱水时会放热, 为减轻脱水时的放热可在加入盐包脱水之前将样品液与脱水盐包一起放入冰箱冷冻半小时, 取出立刻加入脱水盐包充分摇匀。

7 实验结果

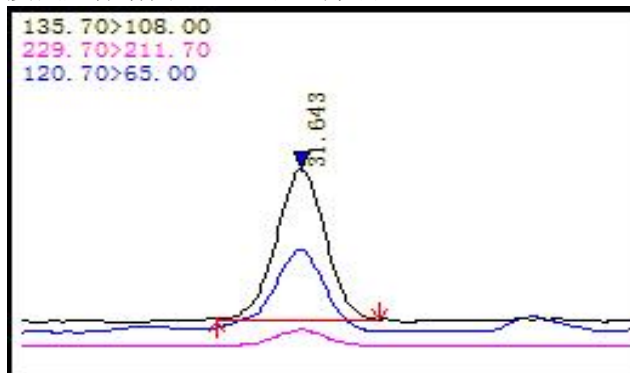
桔梗基质加标 GC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



QuEChERS 法处理桔梗基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)

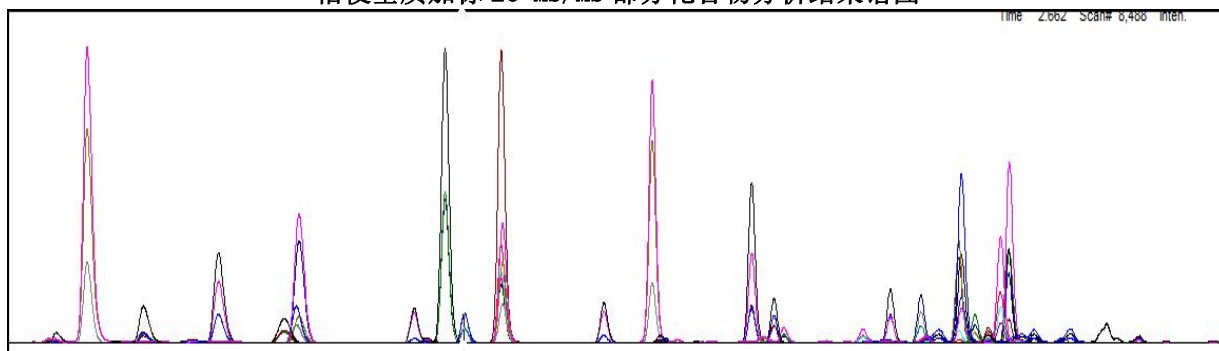


甲基异柳磷

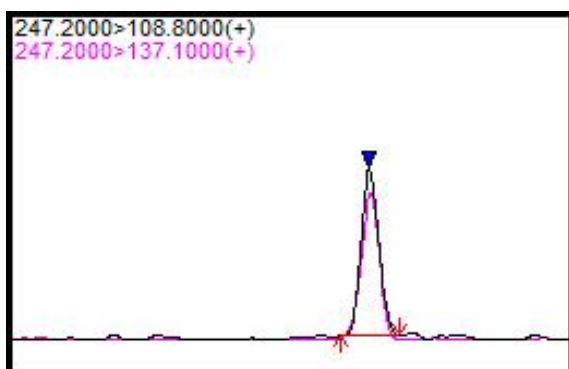


水胺硫磷

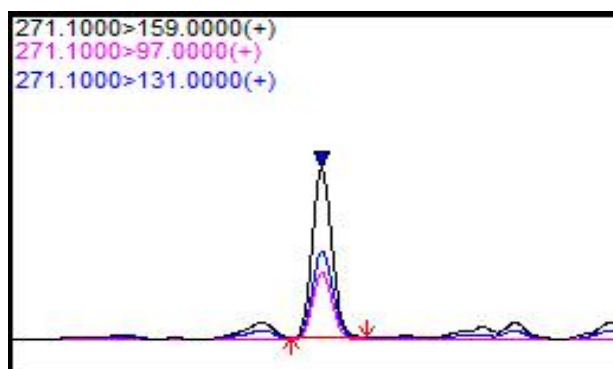
桔梗基质加标 LC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



QuEChERS 法处理桔梗基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)



地虫硫磷



硫线磷

表 1 桔梗中 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	82.3%	苯线磷亚砷	86.7%	3-羟基克百威	76.9%
甲基对硫磷	89.0%	地虫硫磷	89.2%	涕灭威	75.9%
对硫磷	71.2%	硫线磷	87.8%	涕灭威砷	100.3%
久效磷	91.3%	蝇毒磷	93.0%	涕灭威亚砷	90.8%
磷胺	86.6%	治螟磷	87.8%	灭线磷	83.9%
α -六六六	86.5%	特丁硫磷	83.2%	氯唑磷	85.1%
β -六六六	87.7%	特丁硫磷砷	91.9%	水胺硫磷	89.9%
γ -六六六	87.1%	特丁硫磷亚砷	88.3%	α -硫丹	81.4%
δ -六六六	90.2%	甲基硫环磷	92.8%	β -硫丹	85.9%
2,4'-滴滴涕	85.5%	甲磺隆	85.9%	硫丹硫酸酯	91.2%
4,4'-滴滴滴	86.6%	氯磺隆	78.8%	氟虫腈	86.3%
4,4'-滴滴涕	87.5%	胺苯磺隆	83.0%	氟虫腈砷	83.9%
4,4'-滴滴伊	84.0%	甲拌磷	86.0%	氟虫腈亚砷	84.4%
杀虫脒	81.9%	甲拌磷砷	81.4%	氟甲腈	86.3%
除草醚	86.2%	甲拌磷亚砷	86.1%	o,p'-三氯杀螨醇	84.8%
艾氏剂	82.4%	甲基异柳磷	86.3%	p,p'-三氯杀螨醇	87.5%
狄氏剂	77.0%	内吸磷-O	92.2%	硫环磷	84.1%
苯线磷	84.5%	内吸磷-S	85.9%		
苯线磷砷	82.1%	克百威	83.5%		

8 实验讨论

通过以上实验数据可以看出，桔梗使用 QuEChERS 法处理后各农残化合物出峰良好，回收数据也在规定范围内，为桔梗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。