

中药红景天的 33 种农残测定分析

背景

红景天为景天科植物大花红景天的干燥根和根茎。针对根茎类中药，我们一般推荐固相 1 和固相 2 结合净化的方式，净化效果良好。

今天，我们来看看红景天项目的前处理效果吧。



红景天

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一和固相萃取法二，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 °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（直接提取法）

精密称取 5 g 样品（3 号筛），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 左右，加乙腈定容至 10 mL，摇匀，待净化。

3 净化

GC/MS/MS 样品净化：

SPE 柱：Q-15PC04 SelectCore QuEChERS 净化管 15mL, 1200mg MgSO₄, 300mg PSA, 100mg C18

净化：量取上述红景天提取液 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/分)5 min，即得。

GC/MS/MS 测定：

基质加标配制：精密量取上述净化后的红景天提取液上清液 1 mL，氮吹至 0.6 mL 加入混合对照溶液，乙腈定容至 1 mL，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。

样品溶液配制：精密量取上述净化后的红景天提取液上清液 1 mL 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 样品净化：

SPE 柱：SelectCore HLB 固相萃取柱 200mg/6mL

净化：量取上述红景天提取液 3 mL，过 SelectCore HLB 固相萃取柱，收集全部净化液，混匀，即得。

LC/MS/MS 测定：

基质加标配制：精密量取过固相萃取柱后的溶液 1 mL 氮吹至 0.6 mL 加入混合对照品液，乙腈定容至 1 mL，再加入 0.3 mL 水，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

样品溶液配制：精密量取过固相萃取柱后的溶液 1 mL 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 气相柱 0.25μm, 30m×0.25mm;

进样口温度：250 °C;

升温程序：初始温度为 60 °C，保持 1min；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 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 °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：4.5kV

雾化气：氮气 3.0L/min

加热气：干燥空气 10.0L/min

DL 温度：250 °C

加热模块温度：400 °C

接口温度：300 °C

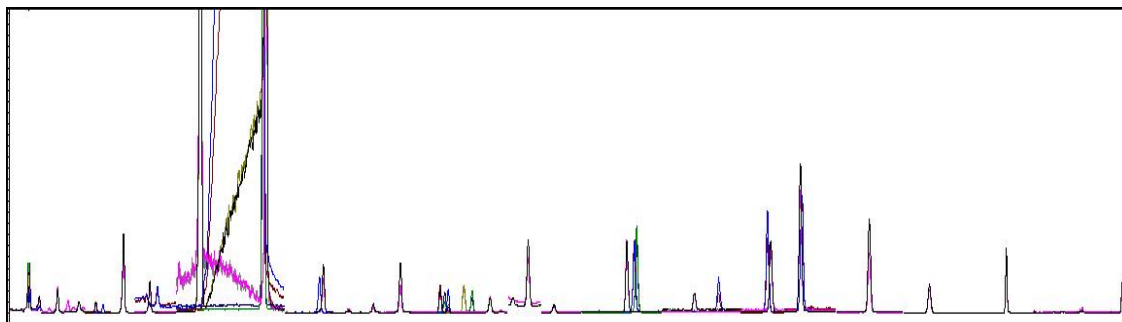
干燥气：N₂ 10 L/min

6 注意事项

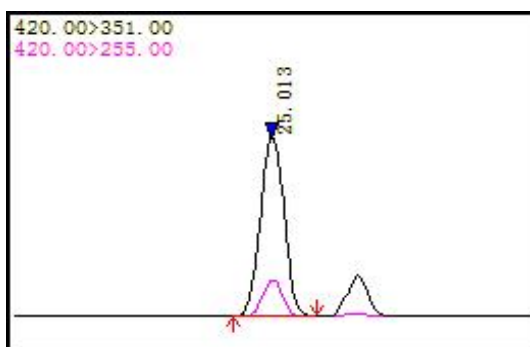
GC-MS/MS: 久效磷参考 LC-MS/MS 分析结果; 杀虫脒参考 LC-MS/MS 分析结果。

7 实验结果

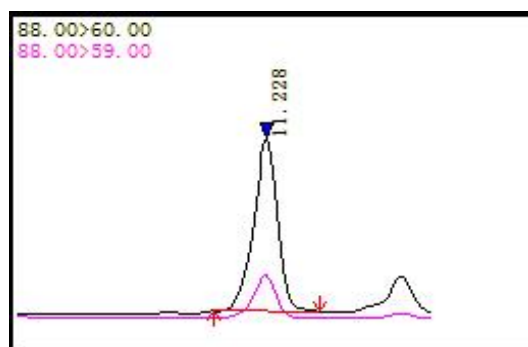
红景天基质加标 GC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



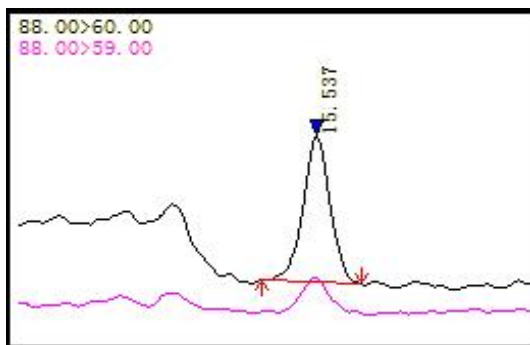
固相萃取法一处理红景天基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)



氟虫腈亚砷

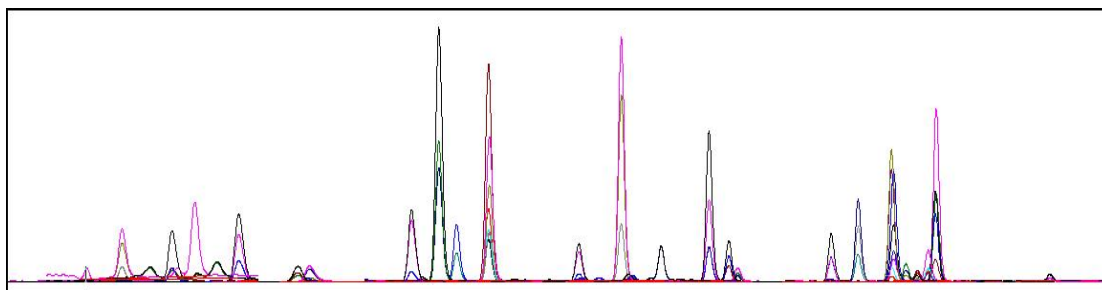


内吸磷-O

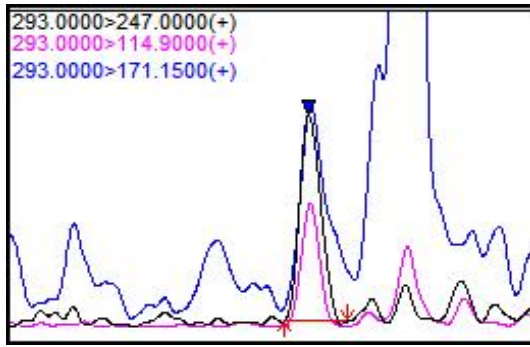


内吸磷-S

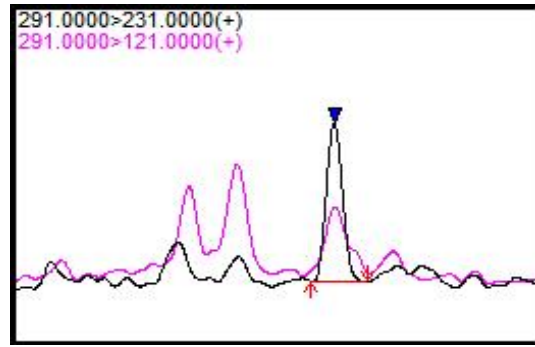
红景天基质加标 LC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



固相萃取法二处理红景天基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)



甲拌磷砒



水胺硫磷

表 1 红景天中 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	76.0%	苯线磷亚砒	80.9%	3-羟基克百威	84.3%
甲基对硫磷	103.9%	地虫硫磷	80.5%	涕灭威	84.4%
对硫磷	113.6%	硫线磷	87.0%	涕灭威砒	64.2%
久效磷	66.0%	蝇毒磷	93.7%	涕灭威亚砒	68.1%
磷胺	87.4%	治螟磷	93.1%	灭线磷	90.4%
α -六六六	89.4%	特丁硫磷	94.0%	氯唑磷	96.8%
β -六六六	88.2%	特丁硫磷砒	87.5%	水胺硫磷	94.9%
γ -六六六	88.4%	特丁硫磷亚砒	85.6%	α -硫丹	90.1%
δ -六六六	89.3%	甲基硫环磷	73.2%	β -硫丹	86.5%
2,4'-滴滴涕	90.5%	甲磺隆	89.7%	硫丹硫酸酯	90.7%
4,4'-滴滴涕	91.4%	氯磺隆	83.1%	氟虫腈	97.8%
4,4'-滴滴涕	90.1%	胺苯磺隆	84.8%	氟虫腈砒	92.9%
4,4'-滴滴伊	86.8%	甲拌磷	94.1%	氟虫腈亚砒	90.6%
杀虫脒	61.2%	甲拌磷砒	83.0%	氟甲腈	90.3%
除草醚	96.8%	甲拌磷亚砒	90.5%	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	90.9%
艾氏剂	87.0%	甲基异柳磷	114.2%	<i>p,p'</i> -三氯杀螨醇	87.6%
狄氏剂	84.4%	内吸磷-O	115.6%	硫环磷	76.2%
苯线磷	79.0%	内吸磷-S	96.0%		
苯线磷砒	87.8%	克百威	87.5%		

8 实验讨论

通过以上实验数据可以看出，红景天使用 Q-15PC04 净化管对其基质干扰物吸附良好，GC-MS/MS 分析中目标物出峰稳定，回收率良好；使用 SelectCore HLB 中药农残专用柱对其挥发油类成分吸附良好，LC-MS/MS 基质加标液中化合物响应良好，搭配上述解决办法有效地解决了红景天农残分析中存在的问题，提高了实验效率，为红景天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。