

QuEChERS 法测定麦冬中 30 个农药残留物

SGL-LC/MS-044

摘要: 本研究建立了麦冬中 30 个禁用农药残留物的测定方法。参照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法 4.2 快速样品处理法 (QuEChERS 法) 操作步骤, 采用岛津的 SHIMSEN QuEChERS 产品对麦冬样品进行净化, SHIMSEN Ankylo C18-NC 色谱柱进行分离, 岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品加标后 (添加浓度以甲胺磷计: 0.05 mg/kg), 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示, 加标回收率为 45.50%-120.20%, RSD 为 0.39%-7.42%, 回收率高, 重现性好。该方法为麦冬中 30 个禁用农药残留物的测定提供参考。

关键词: SHIMSEN QuEChERS 禁用农药 麦冬 LCMSMS

1. 实验部分

1.1 实验仪器及耗材

仪器配置: Shimadzu LC-30A 与 LCMS-8050 联用系统;

色谱柱: SHIMSEN Ankylo C18-NC, 100×2.1 mm, 2.6 μm (P/N: 380-01204-94);

SHIMSEN QuEChERS 提取盐包: 无水硫酸镁与无水乙酸钠混合粉末 (4: 1) 7.5 g (P/N: 380-00151);

SHIMSEN QuEChERS 净化管: 含无水硫酸镁 900 mg, PSA 300 mg, C18 300 mg, 硅胶 300 mg, GCB 90 mg (P/N: 380-00134)

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器 (P/N: 380-00341-05);

LC/MS 认证样品瓶 LabTotal Vial (P/N: 227-34001-01);

SHIMSEN Pipet 移液枪: SHIMSEN Pipet PMII-10 (P/N: 380-00751-02);

SHIMSEN Pipet PMII-100 (P/N: 380-00751-04);

SHIMSEN Pipet PMII-1000 (P/N: 380-00751-06);

1.2 分析条件

UHPLC 条件

色谱柱: SHIMSEN Ankylo C18-NC, 100×2.1 mm, 2.6 μm (P/N: 380-01204-94)

流速: 0.3 mL/min

进样量: 1 μL

柱温: 40 °C

流动相: A: 0.1 % 甲酸水溶液 (含 5 mmol/L 甲酸铵)

B: 乙腈-0.1% 甲酸水溶液 (含 5 mmol/L 甲酸铵) (95:5, v/v)

梯度洗脱程序如下：

时间 (Min)	0	1	12	14	14.1	17
A (%)	70	70	0	0	70	70
B (%)	30	30	100	100	30	30

质谱条件

离子化模式：ESI，正离子扫描

扫描模式：多反应监测(MRM)

碰撞气：氩气

加热气：干燥空气 10 L/min

雾化气：氮气 3 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

接口温度：300℃

DL 温度：150℃

加热模块温度：400℃

检测器电压：4.0 kV/1.5 kV

各化合物 MRM 参数见下表

No.	中文名	监测离子对	Q1 Pre (V)	CE	Q3 Pre (V)
1	甲胺磷	142.05>94.00	-15.0	-15.0	-18.0
		142.05>125.05	-10.0	-17.0	-20.0
2	涕灭威亚砷	207.10>89.00	-15.0	-16.0	-28.0
		207.10>132.00	-15.0	-9.0	-13.0
		196.90>46.10	-10.0	-21.0	-17.0
3	杀虫脒	196.90>117.05	-15.0	-28.0	-23.0
		196.90>152.00	-14.0	-19.0	-24.0
4	涕灭威砷	240.10>86.00	-18.0	-21.0	-15.0
		240.10>223.00	-18.0	-9.0	-10.0
5	久效磷	224.10>193.10	-16.0	-10.0	-20.0
		224.10>127.00	-17.0	-17.0	-22.0
		238.10>163.10	-18.0	-16.0	-30.0
6	3-羟基克百威	238.10>181.10	-18.0	-12.0	-30.0
		238.10>220.20	-19.0	-8.0	-10.0
7	硫环磷	256.00>140.10	-19.0	-23.0	-25.0
		256.00>168.10	-19.0	-16.0	-17.0
8	涕灭威	208.00>115.90	-10.0	-9.0	-11.0
		208.00>88.90	-10.0	-16.0	-16.0
9	磷胺	300.20>174.15	-16.0	-13.0	-30.0
		300.20>127.00	-16.0	-25.0	-21.0
10	甲磺隆	382.30>167.20	-11.0	-18.0	-16.0
		382.20>199.00	-15.0	-22.0	-19.0
11	克百威	222.10>123.10	-16.0	-21.0	-12.0
		222.10>165.10	-16.0	-13.0	-30.0

		320.10>233.00	-12.0	-26.0	-15.0
12	苯线磷亚砷	320.10>291.95	-22.0	-17.0	-29.0
		320.10>171.3	-13.0	-40.0	-30.0
13	苯线磷砷	336.30>265.90	-17.0	-21.0	-17.0
		336.30>188.10	-10.0	-28.0	-18.0
14	氯磺隆	358.00>141.20	-27.0	-20.0	-28.0
		358.00>167.10	-13.0	-19.0	-16.0
15	胺苯磺隆	411.30>196.00	-12.0	-18.0	-20.0
		411.30>168.10	-16.0	-30.0	-16.0
		277.00>97.00	-20.0	-34.0	-17.0
16	甲拌磷亚砷	277.00>199.05	-11.0	-10.0	-13.0
		277.00>170.90	-10.0	-14.0	-16.0
		277.00>142.90	-21.0	-21.0	-27.0
		293.00>247.00	-13.0	-7.0	-23.0
17	甲拌磷砷	293.00>114.90	-11.0	-23.0	-10.0
		293.00>171.05	-10.0	-11.0	-15.0
		291.00>121.10	-22.0	-32.0	-21.0
18	水胺硫磷	291.00>231.00	-22.0	-15.0	-15.0
		312.10>235.80	-17.0	-17.0	-16.0
		312.10>270.60	-12.0	-9.0	-27.0
19	内吸磷	259.00>88.95	-20.0	-12.0	-16.0
		259.00>61.15	-10.0	-36.0	-21.0
20	特丁硫磷亚砷	305.00>186.90	-22.0	-12.0	-19.0
		305.00>96.95	-22.0	-43.0	-17.0
21	特丁硫磷砷	321.10>96.90	-12.0	-41.0	-17.0
		321.30>170.95	-11.0	-12.0	-30.0
22	氯唑磷	314.00>162.10	-24.0	-18.0	-30.0
		314.00>120.00	-22.0	-26.0	-22.0
23	灭线磷	243.20>97.00	-13.0	-35.0	-16.0
		243.20>130.90	-10.0	-20.0	-25.0
		304.10>217.00	-22.0	-24.0	-21.0
24	苯线磷	304.10>202.05	-22.0	-36.0	-21.0
		304.10>234.10	-11.0	-18.0	-15.0
		323.00>115.05	-24.0	-28.0	-23.0
25	治螟磷	323.00>171.15	-24.0	-15.0	-29.0
		323.00>96.95	-12.0	-40.0	-19.0
26	甲基异柳磷	332.05>272.90	-24.0	-8.0	-12.0
		332.05>231.00	-26.0	-14.0	-23.0

27	蝇毒磷	363.20>306.80	-15.0	-19.0	-20.0
		363.00>226.90	-14.0	-26.0	-22.0
28	地虫硫磷	247.20>108.80	-19.0	-21.0	-18.0
		247.20>137.10	-10.0	-12.0	-23.0
29	甲拌磷	261.25>75.10	-11.0	-12.0	-28.0
		261.25>47.10	-12.0	-37.0	-14.0
30	硫线磷	271.10>159.00	-10.0	-14.0	-15.0
		271.10>97.00	-20.0	-37.0	-17.0
		271.10>131.00	-10.0	-24.0	-13.0

表格中多对监测离子对供定量和定性分析选择使用。

1.3 供试品溶液的制备

取供试品溶液粉末（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，加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末（4: 1）7.5 g，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，取上清液 9 mL，置预先装有净化材料的分散固相萃取净化管中（无水硫酸镁 900 mg，PSA 300 mg，C18 300 mg，硅胶 300 mg，GCB 90 mg）中，涡旋使充分混匀，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，精密吸取上清液 5 mL，置氮吹仪上于 40℃ 水浴浓缩至约 0.4 mL，加乙腈稀释至 1.0 mL，精密加入 0.30 mL 内标溶液（磷酸三苯酯：0.1 μg/mL），混匀，滤过，即得。供试品溶液制备流程图见下图 1。

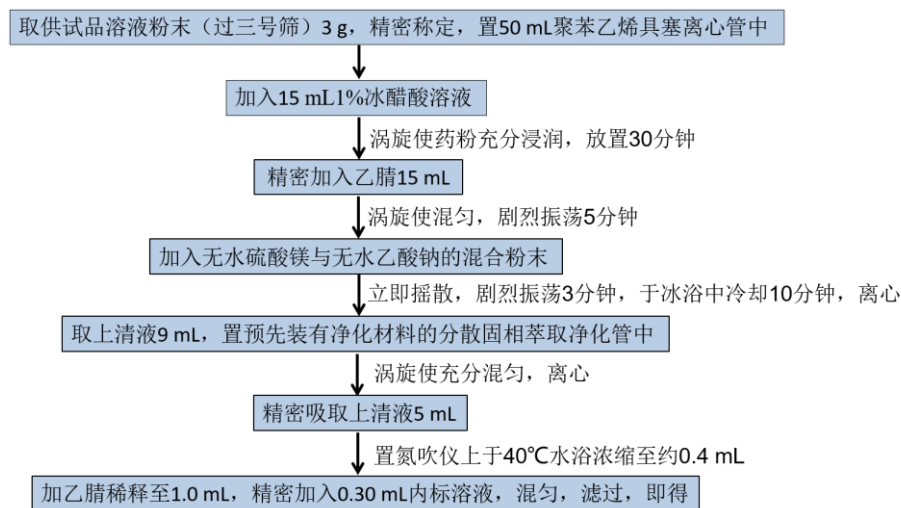
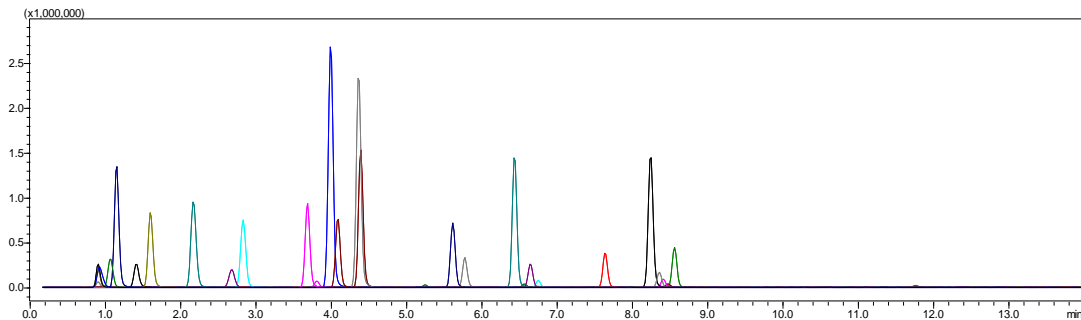


图 1 供试品溶液制备流程图

2. 结果及讨论

2.1 混合标准品溶液的色谱图



30 种禁用农药混合标准品溶液 TIC 色谱图 (以甲胺磷浓度计: 50 ng/mL)

2.2 麦冬中 30 个禁用农药残留物的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将麦冬空白样品进行加标后 (添加浓度以甲胺磷计: 0.05 mg/kg), 按照上述前处理方法处理后上机, 平行 3 份样品考察回收率和 RSD, 结果显示, 加标回收率为 45.50%-120.20%, RSD 为 0.39%-7.42%, 回收率高, 重现性好。

序号	目标物	平均回收率 (%)	RSD(%)	添加浓度 (mg/kg)
1	甲胺磷	71.22	3.13	0.05
2	甲磺隆	75.79	7.42	0.05
3	涕灭威亚砷	84.79	3.24	0.05
4	氯磺隆	66.35	7.30	0.05
5	久效磷	92.43	0.42	0.03
6	涕灭威砷	95.70	3.20	0.05
7	3-羟基克百威	100.14	3.12	0.05
8	胺苯磺隆	68.05	4.53	0.05
9	硫环磷	97.73	2.70	0.03
10	苯线磷亚砷	90.84	1.09	0.02
11	磷胺	100.45	1.49	0.05
12	涕灭威	92.70	0.39	0.05
13	杀虫脒	45.50	5.57	0.02
14	苯线磷砷	120.20	6.71	0.02
15	克百威	97.93	3.07	0.05

16	甲拌磷亚砷	99.41	1.07	0.02
17	内吸磷	89.44	2.47	0.02
18	特丁硫磷亚砷	101.94	1.47	0.02
19	甲拌磷砷	93.83	6.47	0.02
20	水胺硫磷	94.43	4.97	0.05
21	苯线磷	94.43	0.63	0.02
22	灭线磷	89.14	2.97	0.02
23	特丁硫磷砷	103.45	2.88	0.02
24	氯唑磷	81.80	0.64	0.01
25	硫线磷	85.48	4.01	0.02
26	蝇毒磷	62.27	6.95	0.05
27	甲基异柳磷	90.24	6.98	0.02
28	地虫硫磷	85.42	4.06	0.02
29	治螟磷	74.41	1.54	0.02
30	甲拌磷	76.12	1.93	0.02

3. 结论

本研究建立了麦冬中 30 个禁用农药残留物的测定方法。参照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法 4.2 快速样品处理法（QuEChERS 法）操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN QuEChERS 产品对麦冬样品进行净化，SHIMSEN Ankylo C18-NC 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 LCMS-8050 检测分析。对空白样品加标后（添加浓度以甲胺磷计：0.05 mg/kg），按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 45.50%-120.20%，RSD 为 0.39%-7.42%，回收率高，重现性好。该方法为麦冬中 30 个禁用农药残留物的测定提供参考。