

LC-MSMS 法测定人参中 30 个农药残留物

SGL-LC/MS-036

摘要：本研究建立了人参中 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 4.3 方式 2 操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN Styra HLB 小柱对人参样品进行净化，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 80.96%-119.14%，RSD 为 0.37%-12.30%，回收率高，重现性好。该方法为人参中 30 个禁用农药残留物的测定提供参考。

关键词：SHIMSEN Styra HLB 禁用农药 人参 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)；

固相萃取小柱：SHIMSEN Styra HLB 200 mg/6 mL (P/N: 380-00855-10)；

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：250 ℃

加热模块温度：400 ℃

检测器电压：4.0 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 |
| 3 | 杀虫脒 | 196.90>46.10 | -10.0 | -21.0 | -17.0 |
| | | 196.90>117.05 | -15.0 | -28.0 | -23.0 |
| 4 | 涕灭威砷 | 196.90>152.00 | -14.0 | -19.0 | -24.0 |
| | | 240.10>86.00 | -18.0 | -21.0 | -15.0 |
| 5 | 久效磷 | 240.10>223.00 | -18.0 | -9.0 | -10.0 |
| | | 224.10>193.10 | -16.0 | -10.0 | -20.0 |
| 6 | 3-羟基克百威 | 224.10>127.00 | -17.0 | -17.0 | -22.0 |
| | | 238.10>163.10 | -18.0 | -16.0 | -30.0 |
| 7 | 硫环磷 | 238.10>181.10 | -18.0 | -12.0 | -30.0 |
| | | 238.10>220.20 | -19.0 | -8.0 | -10.0 |
| 8 | 涕灭威 | 256.00>140.10 | -19.0 | -23.0 | -25.0 |
| | | 256.00>168.10 | -19.0 | -16.0 | -17.0 |
| 9 | 磷胺 | 208.00>115.90 | -10.0 | -9.0 | -11.0 |
| | | 208.00>88.90 | -10.0 | -16.0 | -16.0 |
| 10 | 甲磺隆 | 300.20>174.15 | -16.0 | -13.0 | -30.0 |
| | | 300.20>127.00 | -16.0 | -25.0 | -21.0 |
| 11 | 克百威 | 382.30>167.20 | -11.0 | -18.0 | -16.0 |
| | | 382.20>199.00 | -15.0 | -22.0 | -19.0 |
| | | 222.10>165.10 | -16.0 | -13.0 | -30.0 |

| | | | | | |
|----|--------|---------------|-------|-------|-------|
| | | 222.10>123.10 | -16.0 | -21.0 | -12.0 |
| | | 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 | -22.0 | -8.0 | -11.0 |
| 17 | 甲拌磷砷 | 293.00>114.90 | -21.0 | -25.0 | -22.0 |
| | | 293.00>171.15 | -14.0 | -11.0 | -29.0 |
| | | 291.00>231.00 | -22.0 | -15.0 | -15.0 |
| 18 | 水胺硫磷 | 291.00>121.10 | -22.0 | -32.0 | -21.0 |
| | | 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 | 321.30>170.95 | -11.0 | -12.0 | -30.0 |
| | | 321.10>96.90 | -12.0 | -41.0 | -17.0 |
| 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>130.90 | -10.0 | -20.0 | -25.0 |
| | | 243.20>97.00 | -13.0 | -35.0 | -16.0 |
| | | 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>231.00 | -26.0 | -14.0 | -23.0 |

| | | | | | |
|----|------|---------------|-------|-------|-------|
| | | 332.05>272.90 | -24.0 | -8.0 | -12.0 |
| 27 | 蝇毒磷 | 363.00>226.90 | -14.0 | -26.0 | -22.0 |
| | | 363.20>306.80 | -15.0 | -19.0 | -20.0 |
| 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

1.3.1 样品提取

取供试品粉末（过三号筛）5 g，精密称定，加氯化钠 1 g，立即摇散，再加入乙腈 50 mL，匀浆处理 2 分钟（转速不低于每分钟 12000 转），离心（每分钟 4000 转），分取上清液，沉淀再加乙腈 50 mL，匀浆处理 1 分钟，离心，合并两次提取的上清液，减压浓缩至约 3-5 mL，放冷，用乙腈稀释至 10.0 mL，摇匀，即得。样品提取流程图见下图 1。

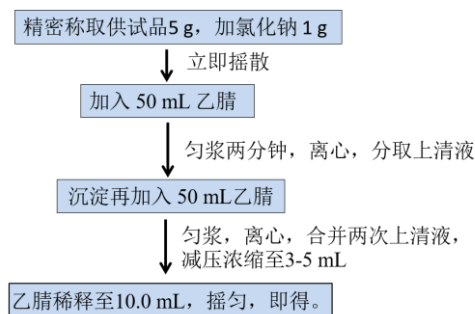


图 1 样品提取流程图

1.3.2 样品净化

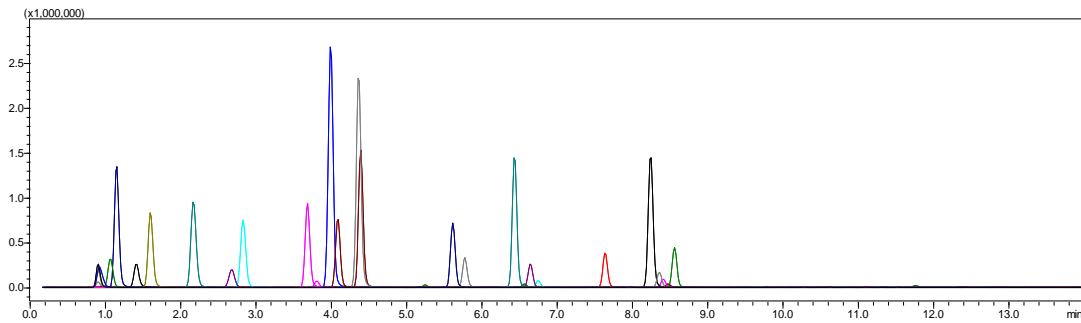
SHIMSEN Styra HLB 200 mg/6 mL

量取上述制备的供试品溶液 3 mL，通过上述 HLB 固相萃取小柱净化，收集全部净化液，混匀，即得。

上机分析前，精密量取净化液 1 mL，精密加入 0.3 mL 水，混匀，滤过，即得。

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 人参中 30 个禁用农药残留物的 LC-MS/MS 检测添加回收结果

将人参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 80.96%-119.14%, RSD 为 0.37%-12.30%, 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 | 110.11 | 3.73 | 0.05 |
| 2 | 甲磺隆 | 90.15 | 2.17 | 0.05 |
| 3 | 涕灭威亚砷 | 114.18 | 2.15 | 0.05 |
| 4 | 氯磺隆 | 90.17 | 1.84 | 0.05 |
| 5 | 久效磷 | 107.64 | 1.08 | 0.03 |
| 6 | 涕灭威砷 | 108.61 | 0.89 | 0.05 |
| 7 | 3-羟基克百威 | 95.35 | 1.55 | 0.05 |
| 8 | 胺苯磺隆 | 87.38 | 1.72 | 0.05 |
| 9 | 硫环磷 | 99.76 | 1.51 | 0.03 |
| 10 | 苯线磷亚砷 | 95.24 | 1.18 | 0.02 |
| 11 | 磷胺 | 101.55 | 1.30 | 0.05 |
| 12 | 涕灭威 | 89.78 | 5.19 | 0.05 |
| 13 | 杀虫脒 | 80.96 | 2.33 | 0.02 |
| 14 | 苯线磷砷 | 96.55 | 1.44 | 0.02 |
| 15 | 克百威 | 95.95 | 0.37 | 0.05 |

| | | | | |
|----|--------|--------|-------|------|
| 16 | 甲拌磷亚砷 | 98.29 | 1.49 | 0.02 |
| 17 | 内吸磷 | 85.94 | 4.23 | 0.02 |
| 18 | 特丁硫磷亚砷 | 96.55 | 1.29 | 0.02 |
| 19 | 甲拌磷砷 | 107.01 | 7.41 | 0.02 |
| 20 | 水胺硫磷 | 94.67 | 7.36 | 0.05 |
| 21 | 苯线磷 | 90.13 | 1.03 | 0.02 |
| 22 | 灭线磷 | 92.89 | 0.87 | 0.02 |
| 23 | 特丁硫磷砷 | 96.86 | 1.07 | 0.02 |
| 24 | 氯唑磷 | 97.73 | 1.68 | 0.01 |
| 25 | 硫线磷 | 91.96 | 1.12 | 0.02 |
| 26 | 蝇毒磷 | 92.82 | 1.54 | 0.05 |
| 27 | 甲基异柳磷 | 119.14 | 12.30 | 0.02 |
| 28 | 地虫硫磷 | 85.43 | 3.09 | 0.02 |
| 29 | 治螟磷 | 98.45 | 3.04 | 0.02 |
| 30 | 甲拌磷 | 83.62 | 6.83 | 0.02 |

3. 结论

本研究建立了人参中 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 4.3 方式 2 操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN Styra HLB 小柱对人参样品进行净化，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 80.96%-119.14%，RSD 为 0.37%-12.30%，回收率高，重现性好。该方法为人参中 30 个禁用农药残留物的测定提供参考。