

超高压液相色谱-串联质谱法分析中药中甲胺磷残留物

肖竦*

(贵阳医学院基础医学院化学教研室, 贵阳 550004)

[摘要] 目的:建立中药材中甲胺磷残留物的测定方法。方法:采用超高压液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)联用技术,采用 Acquity UPLC BEHC₁₈(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm),乙腈-0.1%甲酸为流动相,梯度洗脱,以保留时间和离子对进行定性和定量,在 ESI(+)和 MRM 监测模式下进行样品分析。结果:在 0.5 ~ 10.0 mg·L⁻¹,线性关系良好,回收率 99.53%,RSD 2.1%。结论:该法样品前处理简单、分析速度快、回收率和灵敏度高。

[关键词] 超高压液相色谱;质谱;甲胺磷

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)07-0072-02

Determination of Methamidophos in Herbs by Ultra Performance Liquid Chromatography Combined with Quadrupole Mass Spectrometry

XIAO Song*

(Department of Chemistry, Basic Medical College, Guiyang Medical University, Guiyang 550004, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determination of methamidophos in herbs. **Method:** The content of methamidophos in herbs was determined by UPLC-MS/MS. The chromatographic analysis was performed on an Acquity UPLC BEHC₁₈(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm) by a gradient elution employing of acetonitrile-0.1% formic acid. The analytes were detected using electrospray ionization tandem mass spectrometry with multiple reaction monitoring (MRM) in positive ion scan mode. **Result:** The linear range of methamidophos was 0.5-10.0 mg·L⁻¹. The average recovery was 98.53% and RSD was 2.1%. **Conclusion:** The method was simple, sensitive, accurate and short of analytical cycle.

[Key words] ultraperformance liquid chromatography (UPLC); MS; methamidophos

甲胺磷(methamidophos, MAP)又称多灭磷,是有机磷农药的一种,在我国农药市场上有举足轻重的地位,其产量占农药总产量的 1/4^[1],大量 MAP 的使用,使得中药材甲胺磷残留物增加,因此对 MAP 的提取分析和检验就显得尤为重要。现在对于 MAP 的测定,主要还是集中毛细管气相色谱^[2]、气相色谱法^[3]、薄层色谱法^[4]等。本文建立了超高效液相色谱(UPLC)-串联质谱法(MS/MS)快速分离分析中药材中甲胺磷的含量,该方法灵敏、快速,重复性好。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试药 Waters 超高效液相色谱仪

(Waters 公司);Quattro Premier 串联四极杆质谱仪(Waters 公司);Acquity UPLC BEHC₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm);C₁₈ 固相萃取小柱(SUPELCO, 250 mm × 4.6 μm, 5 μm);甲醇、乙腈等为色谱级,其余试剂均为分析纯。甲胺磷农药标准样品质量浓度 100 mg·L⁻¹(中国农业部环境保护科研检测所)。连翘、金银花、菊花购自贵阳药材交流市场鉴定人。

1.2 标准工作液的配制 精密吸取甲胺磷对照品溶液适量,甲醇(色谱纯)配制成质量浓度为 10 mg·L⁻¹的标准储备液,于 4℃下保存,备用。

1.3 样品处理 称取过 40 目的干燥粉碎中药材样本 20 g 于 250 mL 锥形瓶中,加入 150 mL 氯仿,快速混匀 2 min,加入 50 g 无水硫酸钠,再快速混匀 2 min,离心 15 min,取上清液经无水硫酸钠过滤,量取

[收稿日期] 20101112(011)

[通讯作者] *肖竦,硕士,讲师,研究方向:分析化学, E-mail: huxutao001@126.com

10 mL 于试管内自然挥干,把提取物溶于 2 mL 甲醇中,备用。

1.4 色谱条件 色谱柱 ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm); 流动相乙腈(A)-0.1% 甲酸(B),流速 0.2 mL·min⁻¹, 进样量 4 μL。浓度梯度洗脱程序为 0~3 min, A 保持 10%; 4~5 min, A 从 10% 递增至 25%; 5~9 min, A 保持 25%; 9~12 min, A 从 25% 递增至 45%; 12~15 min, A 保持 45%, 12~15 min, A 降至 10%, 柱温 30 ℃。

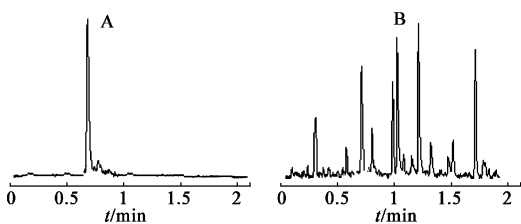


图 1 (A) 甲胺磷标准溶液、(B) 样品的总离子流色谱

1.5 质谱条件 质谱条件:电喷雾电离(ESI),正离子化模式,选择离子扫描;毛细管电压 3 kV;离子源温度 120 ℃;脱溶剂温度 350 ℃;脱溶剂气流速(氮气)550 L·h⁻¹,高纯氩气(纯度 ≥ 99.999%),入口电压(EP)和出口电压(CXP)均为 10 V;优化后定性离子 m/z 64, 79, 95, 110, 141, 定量离子 m/z 94。检测方式多反应监测(MRM)模式。

2 结果与分析

2.1 线性关系 取甲胺磷的标准溶液配制 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 mg·L⁻¹ 系列对照品溶液,各进样 4 μL,以峰面积积分为纵坐标,对照品浓度为横坐标绘制标准曲线,计算得回归方程 $Y = 108.8X - 3\ 817$, $r = 0.999\ 8$,表明甲胺磷在 0.5~10.0 mg·L⁻¹ 呈良好的线性关系。

2.2 精密性与回收率试验 精密吸取标准溶液,连续进样 5 次,测定甲胺磷峰面积,结果峰面积的 RSD 0.17%。进行回收实验时,甲胺磷的标准品应采用空白溶液进行溶解等配制为 2, 5, 10 mg·L⁻¹,甲胺磷的标准添加量 1 mL,计算甲胺磷的回收率($n = 3$)和 RSD。

表 1 甲胺磷加样回收率和线性相关系数

样品	加入量 /μg	测得量 /μg	回收率 /%	平均值 /%	RSD /%
1	2.000	1.976	98.8		
2	5.000	4.985	99.7	99.53	2.1
3	10.000	1.001	100.1		

2.3 样品分析 选取连翘、金银花、菊花等中药材

样品,按照上述试验方法进行提取、色谱分析,结果甲胺磷残留量分别为 0.07, 0.12, 0.10 mg·kg⁻¹,表明部分中药材中甲胺磷残留物较高。

3 结论

3.1 色谱柱的选择 甲胺磷是一种极性较强的化合物,在高压和增加流量(线性速度)时,选用 BEHC C₁₈ 柱,在较大流量范围内保持较高的柱效,在较短时间内完全分离,峰形尖锐、对称。

3.2 流动相的选择 甲胺磷是一种强极性化合物,比较了不同比例的乙腈-水流动相体系,结果显示灵敏度较高,但拖尾现象较重,在流动相 A 和 B 中分别加入 0.1% 甲酸,分离完全,峰形尖锐,灵敏度和分辨率较好。

3.3 质谱条件的选择 将甲胺磷的标准工作液直接进样,以 MRM 模式进行检测,优化后定性离子 m/z 64, 79, 95, 110, 141, 定量离子 m/z 94。检测离子对、去簇电压(DP)60 V、碰撞能量(CE)15 V。

本文建立了超高压液相色谱-串联质谱法检测部分中药材中的甲胺磷残留物含量,评价了不同基质对分离的效应和基质中标准溶液和纯溶剂中标准溶液响应值的差异。本方法是一种快速、灵敏度高、选择性强的定性和定量方法,可以大大缩短分析时间,值得推广。

另外根据我国 2005 年发布的食品中农药最大残留量 GB2763-2005 规定,甲胺磷禁止使用,而本次测定的样品中,甲胺磷的残留量较高,分析其原因,主要是甲胺磷为广谱高效杀虫剂,用于防治棉花红蜘蛛、蚜、螨等,对抗药性虫害有良好防治效果,部分中药材种植者为了提高产量,大幅度使用甲胺磷,导致甲胺磷残留量偏高,这些会对使用的人们产生一定的伤害,提醒人们为了健康,禁止使用甲胺磷。

[参考文献]

- [1] 周海梅,李朴,马锦琦.甲胺磷的薄层色谱和气相色谱/质谱分析[J].洛阳医学学报,2002,20(2):102.
- [2] 王丹.毛细管气相色谱测定浓缩果汁中甲胺磷的残留量[J].化学工程与装备,2010,3:146.
- [3] 卢英华,陈雁君,闰慧芳.气相色谱法分析人血清中甲胺磷[J].济宁医学院学报,2004,27(2):8.
- [4] 侯玉华,王宁.薄层色谱法测定蔬菜中的甲胺磷农药[J].中国公共卫生,2000,16(9):840.

[责任编辑 蔡仲德]