• 研究论文 •

人参中农药多残留的超高效液相色谱-串联质谱分析方法研究

陈丽娜^{a,b} 宋凤瑞^a 郑 重^a 邢俊鹏^a 刘志强^{*,a} 刘淑莹^a

(^a中国科学院长春应用化学研究所 长春质谱中心 长春 130022)

(^b中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 以传统中药人参为研究对象, 建立一种同时检测人参中 46 种农药多残留的基质固相分散-超高效液相色谱-串联质谱(MSPD-UPLC-MS/MS)方法. 前处理方法分别采用 *N*-丙基乙二胺(PSA)和乙腈作为 MSPD 的分散剂和洗脱剂, 检测方法采用正负离子同时扫描, 利用超高效液相色谱-串联质谱在分时段多反应监测模式下进行定量和定性分析. 大部分农药在 5~500 µg/kg 范围内线性关系良好, 在低(10 µg/kg)、中(50 µg/kg)、高(100 µg/kg)三个浓度水平上的添加回收率平均值在 70%~110%之间, 相对标准偏差(RSD)小于 15% ($n=3$), 定量限小于 0.01 mg/kg, 能够满足农药多残留分析要求. 该方法通用性强、选择性好、灵敏度高、简单廉价.

关键词 基质固相分散法; 超高效液相色谱-串联质谱; 人参; 多农药残留

Studies on the Determination Method of Pesticide Multi-residues in Ginseng by Ultra Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

Chen, Lina^{a,b} Song, Fengrui^a Zheng, Zhong^a Xing, Junpeng^a Liu, Zhiqiang^{*,a}
Liu, Shuying^a

(^a Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, Changchun Centre of Mass Spectrometry, Changchun 130022)

(^b Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Taking the traditional herbal, ginseng, as the object in the paper, a comprehensive analytical method based on matrix solid-phase dispersion-ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (MSPD-UPLC-MS/MS) has been developed for the simultaneous determination of 46 pesticide residues in Ginseng. The sample was prepared by MSPD. Primary secondary amine (PSA) was used as dispersant, and acetonitrile was used as eluant. Both positive and negative ionization modes were used in the detection. Qualitative and quantitative analysis was carried out by UPLC-MS/MS under multiple reaction monitoring mode (MRM). The linear range of this method was 5~500.0 µg/kg. The limits of quantification (LOQ) for the 46 pesticides were less than 0.01 mg/kg. The mean recoveries at the three spiked levels of 10~100 µg/kg were 70%~110%, with relative standard deviations (RSD) better than 15% ($n=3$). The method is robust, selective, sensitive, rapid and cheap.

Keywords matrix solid-phase dispersion; ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; ginseng; multi-residue pesticides

* E-mail: liuzq@ciac.jl.cn

Received October 26, 2011; revised November 30, 2011; accepted January 5, 2012.

Project supported by the National Key Technology R&D Program in the 11th Five year Plan of China (No. 2009ZX09308-006) and Innovation Method Fund of China (No. 2010IM030400).

“十一五”国家科技支撑计划(No. 2009ZX09308-006)和国家科技部创新方法工作专项(No. 2010IM030400)资助项目.

人参是我国的珍贵中药材,也是中药材出口的重要品种。目前市场上流通的人参,绝大部分来源于人工种植,因此,无论在人参的生长期,还是在收割后,都不可避免的需要使用农药,所以,人参的农药残留十分值得关注。特别是近些年,各国对中药材质量的重视,农药残留的检测项目不断增加,最大残留限量大幅度降低,限量标准也日趋严格。如何在有限的资源配置下节约人力、物力,提高工作效率,是农药残留检测人员面临的问题,由此多农药残留检测技术应运而生。

目前主要的多残留检测手段有气相色谱技术^[1]、气相色谱-质谱技术^[2,3]、液相色谱-串联质谱技术^[4-5]以及气相色谱-串联质谱技术^[6],然而,随着有机氯类农药的禁用以及大极性易降解农药的不断产生,液相色谱-串联质谱技术的应用越来越普及^[7]。本文将超高效液相色谱与串联质谱技术联用,进一步减少分析时间,提高了工作效率。

从样品前处理方法上讲,目前的多农药残留分析方法普遍存在着诸如操作麻烦、过程复杂、净化效果不够理想、适用农药种类或基质种类有限等缺陷。因此,人参中农残的相关报道大部分只针对特定的某种或几种农药^[8-10]。1995年,Fillion等^[11]应用SPE-GC-SIM-MS和GC-SPD分析了人参中110种农药,2010年,Douglas等^[12]应用SPE-GPC方法净化,GC-qMS-SIM和GC-HR-TOFMS检测方法分析了人参中170种农药,这两种方法虽然实现了多残留分析,但是仍存在共同的缺点,就是前处理过程繁琐,有机溶剂使用量大,不仅实验费用昂贵,更容易污染环境,因此,建立一种快速,简单,廉价,环保的农药多残留前处理方法就更为有意义。基质固相分散(MSPD)技术是在固相萃取基础上发展起来的一种可同时进行提取和分离的样品前处理技术^[13,14]。它适合多种类农药的多残留分析,而且样品处理速度快,溶剂与样品使用量少。

本研究探讨了利用MSPD提取净化、UPLC-MS/MS分离检测中药人参中46种农药多残留量的可能性,建立了MSPD-UPLC-MS/MS检测人参中农药多残留量的分析方法。并将此方法应用于实际样品的分析,获得较好的分析结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UPLC-MS/MS (ACQUITY UPLC, Xevo TM TQ, Waters 公司),配有ESI离子源,三重四级杆质量分析器;Acquity UPLC BEH C18色谱柱(1.7 μm , 2.1 $\times$ 100

mm, Waters 公司);BEH C18保护柱(1.7 μm , 2.1 $\times$ 5 mm, Waters 公司);研钵(玛瑙材质)。

乙腈、甲醇(色谱纯, Fisher, 美国);乙酸乙酯、丙酮(分析纯, 北京试剂),甲酸、乙酸(色谱纯, 天津科密欧公司);PSA, C18与石墨化碳粉末(购于Sigma公司);弗洛里硅土(分析纯, 阿拉丁)、薄层层析硅胶(化学纯, 青岛海洋化工)和柱层析中性氧化铝(AR, 上海路都化学试剂),高温活化后,加质量分数5%的超纯水灭活,用前130 $^{\circ}\text{C}$ 烘4 h;Milli-Q纯净水(美国Millipore公司);农药标准物质:纯度>95%(分别来自Sigma公司和西域公司)。

1.2 色谱条件

Waters ACQUITY UPLC BEH C18柱(1.7 μm , 2.1 $\times$ 100 mm);流动相:乙腈(A)和水溶液(含0.1%甲酸)(B),梯度洗脱程序:0~1.0 min, 10%~30% A; 1.0~9.0 min, 30%~90% A; 9.0~10.0 min, 90%~90% A; 10.0~11.0 min, 90%~70% A; 11.0~13.0 min, 70%~10% A; 13.0~15.0 min, 10%~10% A。流速0.3 mL/min;柱温35 $^{\circ}\text{C}$;样品室温度10 $^{\circ}\text{C}$;进样量7.5 μL 。

1.3 质谱条件

电喷雾离子源;正、负离子扫描;毛细管电压3.2 kV;离子源温度150 $^{\circ}\text{C}$;去溶剂气温度400 $^{\circ}\text{C}$;去溶剂气流量700 L/h;锥孔气流量50 L/h;碰撞气体为氩气,流速0.16 L/h;多反应监测(MRM)模式检测,46种农药的质谱分析参数见表1。

1.4 标准储备液和工作液的制备

准确称取适量的各农药标准品,用甲醇溶解并定容至10 mL,配制成1000 mg/L标准储备液,于-18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。准确量取各农药标准储备液50 μL ,用甲醇定容至50 mL,配制成1.0 mg/L混合标准储备液。使用时,用甲醇逐级稀释成混合标准工作液,于4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

1.5 样品的处理

将待检测的人参饮片粉碎后,过9号筛,得到人参样品粉末。准确称取1 g人参样品粉末于研钵中,加入400 mg PSA分散剂,充分研磨成均匀粉末;在层析柱下端放入小块脱脂棉,加入研磨好的混合物,轻轻敲实,最后在混合物上方覆盖一层脱脂棉,并用玻璃棒压实;用4 mL乙腈淋洗层析柱,并用柱芯将淋洗液全部压出,收集淋洗液于试管中,用氮气于30 $^{\circ}\text{C}$ 下吹至近干,用V(甲醇):V(水)=3:2定容至1 mL,过0.2 μm 滤膜,供UPLC-MS/MS检测。

表 1 46 种农药的质谱分析参数^a
Table 1 MS parameters for 46 pesticides

No.	Compd.	Retention/min	Mass transitions (<i>m/z</i>)	Cone voltage/V	Collision energy/eV
1	3-羟基克百威(Carbofuran-3-hydroxy)	2.410	238.1/163.1 238.1/181.1	19	14 10
2	倍硫磷砒(Fenthion-sulfone)	4.935	311.1/125.1, 311.1/279.0	29	20 17
3	倍硫磷亚砒(Fenthion-sulfoxide)	3.930	295.2/280.0 295.2/109.1	29	18 32
4	苯醚甲环唑(Difenoconazole)	7.195	406.1/251.0 406.1/337.0	31	24 17
5	吡虫啉(Imidacloprid)	2.515	256.4/175.1 256.4/209.1	19	17 16
6	吡蚜酮(Pyrethrozine)	1.895	218.3/105.1 218.3/88.1	24	18 20
7	残杀威(Propoxur)	3.910	210.2/168.1 210.2/111.1	13	7 15
8	虫酰肼(Tebufozide)	6.750	353.3/297.1 353.3/133.1	10 7	7 20
9	敌稗(Propanil)	5.235	218.1/162.0 218.1/127.1	28 15	15 27
10	敌草胺(Napropamide)	6.165	272.1/129.1 272.1/171.1	21 16	16 18
11	丁草胺(Butachlor)	8.655	312.4/162.1 312.4/238.2	20 21	21 11
12	定菌磷(Pyrazophos)	7.270	374.2/222.1 374.2/346.0	33	21 15
13	啉虫脒(Acetamiprid)	2.625	223.1/126.1 223.1/56.1	20	20 16
14	对噻菌环胺(Cyprodinil)	7.125	226.2/93.1 226.2/108.2	41	30 23
15	丰索磷(Fensulfothion)	4.685	308.9/252.8 308.9/280.9	25	18 15
16	甲草胺(Alachlor)	6.530	270.0/238.1 270.0/162.0	19	12 21
17	甲萘威(Carbaryl)	4.345	202.2/145.1 202.2/127.1	16	10 27
18	甲霜灵(Metalaxyl)	4.565	280.2/220.2 280.2/248.1	20	13 9
19	腈菌唑(Myclobutanil)	5.820	289.1/70.1 289.1/125.1	25	16 34
20	抗蚜威(Pirimicarb)	4.575	239.1/72.1 239.1/182.2	25	20 17
21	克百威(Carbofuran)	4.280	222.2/165.2 222.2/123.1	17	12 20
22	喹禾灵(Quizalofop-ethyl)	7.940	373.1/299.1 373.1/91.0	30	18 30
23	磷胺(Phosphamidon)	3.210	300.0/127.0 300.0/174.1	21	21 13

续表

No.	Compd.	Retain time/min	Mass transitions (m/z)	Cone voltage/V	Collision energy/eV
24	氯唑啉(Isazofos)	9.310	314.0/161.9	23	16
			314.0/271.9		13
25	咯菌腈(Fludioxonil) ^b	5.595	247.0/126.1	37	29
			247.0/180.1		27
26	马拉氧磷(Malaoxon)	3.800	315.1/127.1	17	12
			315.1/99.1		25
27	猛杀威(Promecarb)	5.820	208.1/151.1	17	8
			208.1/109.1		19
28	嘧啶磷(Pirimiphos-ethyl)	8.850	334.2/198.2	29	21
			334.2/182.1		24
29	嘧菌酯(Azoxystrobin)	5.685	404.1/372.0	20	13
			404.1/343.8		23
30	灭多威(Methomyl)	1.955	162.9/88.1	18	10
			162.9/106.2		10
31	灭菌磷(Ditalimfos)	6.515	300.1/148.0	19	18
			300.1/244.0		13
32	灭克磷(Ethoprophos)	6.105	243.0/173.1	20	15
			243.0/130.9		21
33	噻虫嗪(Thiamethoxam)	2.090	292.1/211.0	17	13
			292.1/131.9		20
34	噻嗪酮(Buprofezin)	9.875	306.2/201.1	19	11
			306.2/116.1		15
35	杀铃脲(Triflumuron) ^b	7.020	356.9/154.0	19	13
			356.9/176.1		23
36	三唑醇(Triadimenol)	5.300	296.1/70.1	13	10
			296.1/227.1		10
37	三唑酮(Triadimefon)	5.850	294.1/197.1	23	16
			294.1/69.1		20
38	速灭威(Metolcarb)	3.580	166.0/109.1	14	10
39	特谱唑(Diniconazole)	6.685	326.2/70.1	33	25
			326.2/158.9		29
40	涕灭威砜(Aldicarb-sulfone)	1.815	240.2/223.1	11	8
			240.2/76.1		13
41	戊唑醇(Tebuconazole)	6.240	308.2/70.1	27	19
			308.2/125.1		36
42	西玛津(Simazine)	3.520	202.1/104.1	30	26
			202.1/96.1		23
43	乙嘧硫磷(Etrifos)	7.290	293.1/265.0	29	17
			293.1/125.0		23
44	异丙甲草胺(Metolachlor)	6.520	284.1/252.1	18	15
			284.1/176.2		24
45	异丙威(Isoprocarb)	4.735	211.2/194.1	9	6
			211.2/95.1		19
46	仲丁威(Fenobucarb)	5.400	208.2/95.1	18	13
			208.2/152.1		7

^a Scan type: ESI+. ^b Scan type: ESI-

2 结果和讨论

2.1 农药品种的筛选

首先对中药中农药的使用情况做实际研究, 根据调研的农药使用实际情况, 参考国际国内标准, 结合农药毒性、半衰期、禁限用要求等, 对农药进行初步筛选, 再对上述筛选出的农药按结构进行分类, 最终筛选出适合 HPLC-MS 检测的 50 种农药, 从结构上基本涉及了除有机氯与拟除虫菊酯类外的各类农药。

2.2 样品前处理方法的优化

2.2.1 分散剂和洗脱剂的选择

为了找到最佳的提取条件, 考察了几种分散剂和洗脱剂的提取效果。考察的分散剂有硅胶(SI)、中性氧化铝(Al₂O₃-N)、弗洛里硅土(Florisil)、PSA、PSA+石墨化碳(GCB)。净化效果依次为 PSA+GCB≥PSA>Al₂O₃-N>C18>SI>Florisil。洗脱溶剂考察了农药多残留分析的常用溶剂, 乙腈、甲醇、乙酸乙酯、丙酮, 净化效果依次为乙腈>乙酸乙酯>丙酮>甲醇。并对净化效果较好的提取方案进行回收率考察, 由于众多文献中报道, 用一定的酸度洗脱可以提高碱性农药的回收率, 所以对于 PSA-乙腈组合, 还考察了不同酸度对回收率的影响。初步尝试 50 种农药, 加标水平为 20 ng/g, 实验结果如表 2。PSA 做分散剂, 乙腈或丙酮做洗脱溶剂时回收率最好, 而 GCB 的加入会导致低极性农药的回收率降低, 丙酮做洗脱剂时, 虽然回收率与 PSA 相似, 但净化效果不如乙腈, 同时, 实验结果表明, 酸化乙腈并没有改善农药的回收率, 相反, 还使部分农药的回收率降低。因此, 最终确定乙腈作洗脱溶剂。

2.2.2 样品与分散剂比例的选择

分别考察了 0.5:0.25; 0.5:0.5; 0.5:1; 0.5:1.5; 1.0:0.8; 1.0:0.6; 1.0:0.4; 1.0:0.2, 实验结果如图 1, 表明物料比为 1:0.4 时, 净化效果与回收率都比较好。

图 1 样品与分散剂的比例

Figure 1 Ratio of sample to filler

2.2.3 洗脱溶剂体积的选择

洗脱溶剂的体积直接影响目标分析物能否被洗脱下来, 本实验考察了随着乙腈体积的增加提取效率的变化情况, 实验结果如图 2。当洗脱溶剂体积从 4 mL 到 6 mL 时, 回收率无明显变化, 因此本实验洗脱溶剂的体积选择 4 mL。

图 2 洗脱溶剂的体积

Figure 2 Volume of the eluent

2.3 色谱条件的优化

选择 BEH C18 柱(1.7 μm, 2.1 mm×100 mm)作为分析柱, 比较了乙腈-水和甲醇-水两个体系的分离效果。与乙腈-水体系相比, 甲醇-水体系使部分农药的保留时

表 2 不同萃取填料和洗脱剂对回收率的影响

Table 2 Influence on the recovery with different fillers and eluents

Fillers solvents	PSA+GCB			PSA		
	MeCN	EtOAc	Acetone	MeCN	EtOAc	Acetone
Number ^a	39	28	36	50	33	50

Fillers solvents	Almina-N			PSA		
	MeCN	EtOAc	Acetone	MeCN	0.1% Acetone/MeCN	1% Acetone/MeCN
Number ^a	42	39	39	50	37	35

^a Number of compounds whose recoveries in the range of 70%~120%.

间向后延迟, 峰形变宽, 负离子扫描时的灵敏度明显不如前者, 因此, 本实验选择乙腈-水体系作为流动相. 为了进一步改善峰形和灵敏度, 本实验还考察了不同添加剂(甲酸、乙酸、甲酸铵、乙酸铵)及浓度对流动相的影响. 由于各农药的化学性质和保留性质相差较大, 选择梯度洗脱方式, 通过优化流动相梯度洗脱条件实现了 46 种农药的有效分离.

在洗脱过程中, 发现进样溶剂的极性对保留时间较短的色谱峰存在明显的溶剂效应, 严重影响定量效果, 为此, 本实验也对进样溶剂的组成进行了考察, 并确定 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=3:2$ 作为最终进样溶剂.

2.4 质谱条件的优化

采用初始流动相稀释各个农药标准品, 对每个农药标准品溶液进行全扫描, 确定每种农药的母离子质荷比, 然后对母离子进行子离子扫描, 并从中选出两个丰度比较高的子离子作为定量和定性离子, 建立多离子反应监测(MRM)离子对. 然后, 在结合流动相的情况下, 对其它质谱参数如干燥气流速、锥孔气流速、毛细管电压、干燥气温度等进行优化, 确保灵敏度达到最佳值.

2.5 线性范围和定量限

用空白样品加入标准溶液制作 7 点系列标准工作溶液, 在选定的色谱和质谱条件下进行测定, 以各成分的峰面积对基质标准系列浓度作图来确定其线性关系. 在实验条件下, 以信噪比为 10 时, 定量离子对信号对应的样品浓度来估算定量限(LOQ). 46 种农药的线性方程、线性范围、相关系数和定量限见表 3. 毒死蜱、恶唑禾草灵、二嗪磷和氧皮蝇磷四种农药因线性关系不好, 不做进一步考察. 所以, 对于此 46 种农药, 本方法灵敏度高, 线性范围宽, 能够满足人参中农药残留分析的要求.

2.6 方法回收率和精密度

用空白人参样品, 分别添加不同浓度的标准溶液后, 涡旋混匀, 并放置过夜, 再按照样品前处理方法进行操作, 用超高效液相色谱-串联四极杆质谱进样测定, 每个浓度水平重复 3 次, 其回收率和精密度结果见表 4. 大部分人参样品的加标回收率在 70%~110%范围内, 相对标准偏差 $<15\%$, 符合农药多残留分析的要求.

表 3 46 种农药的线性方程、线性范围、相关系数和定量限

Table 3 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients and the quantification limits of 46 pesticides

Compd.	Linear equation	Linear range/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	Correlation coefficient (r2)	(LOQ)/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
3-羟基克百威(Carbofuran-3-hydroxy)	$y=614x+2242$	5.0~500	0.997	0.2
倍硫磷砒(Fenthion-sulfone)	$y=99x-31$	5.0~500	0.995	5.0
倍硫磷亚砒(Fenthion-sulfoxide)	$y=587x+12513$	5.0~500	0.993	0.5
苯醚甲环唑(Difenoconazole)	$y=1119x+2200$	5.0~100	0.990	0.1
吡虫啉(Imidacloprid)	$y=148x+507$	5.0~500	0.999	0.1
吡蚜酮(Pymetrozine)	$y=1668x-3099$	5.0~500	0.999	0.1
残杀威(Propoxur)	$y=405x-596$	5.0~500	0.996	0.1
虫酰肼(Tebufozide)	$y=305x+6099$	5.0~500	0.993	0.1
敌稗(Propanil)	$y=28x-82$	10.0~500	0.997	10.0
敌草胺(Napropamide)	$y=2077x+10992$	5.0~100	0.989	0.1
丁草胺(Butachlor)	$y=249x+225$	5.0~500	0.999	0.2
定菌磷(Pyrazophos)	$y=1402x+4130$	5.0~250	0.999	0.1
啉虫脒(Acetamiprid)	$y=1054x+7696$	5.0~500	0.998	0.1
对噻菌环胺(Cyprodinil)	$y=1612x+20700$	5.0~500	0.997	0.1
丰索磷(Fensulfothion)	$y=111x-270$	5.0~100	0.998	2.0
甲草胺(Alachlor)	$y=99x+2390$	5.0~500	0.996	5.0
甲萘威(Carbaryl)	$y=686x+3282$	5.0~500	0.998	0.5
甲霜灵(Metalaxyl)	$y=1760x+8067$	5.0~500	0.998	0.1
腈菌唑(Myclobutanil)	$y=158x+770$	5.0~500	0.999	0.5
抗蚜威(Pirimicarb)	$y=6107x-7296$	5.0~500	0.999	0.2
克百威(Carbofuran)	$y=2311x+8393$	5.0~500	0.999	0.1
喹禾灵(Quizalofop-ethyl)	$y=56x+356$	5.0~250	0.990	2.0
磷胺(Phosphamidon)	$y=1317x+5105$	5.0~500	0.991	0.2

续表

Compd.	Linear equation	Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Correlation coefficient (r2)	(LOQ)/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
氯唑啉(Isazofos)	$y=920x+3208$	5.0~250	0.992	0.1
咯菌腈(Fludioxonil)	$y=700x+6638$	5.0~250	0.995	0.1
马拉氧磷(Malaoxon)	$y=1292x+1257$	5.0~500	0.999	0.1
猛杀威(Promecarb)	$y=520x+334$	5.0~500	0.998	0.1
嘧啶磷(Pirimiphos-ethyl)	$y=4489x+43677x$	5.0~500	0.997	0.1
噻菌酯(Azoxystrobin)	$y=125x-328$	5.0~100	0.996	0.1
灭多威(Methomyl)	$y=273x-312$	5.0~500	0.999	0.5
灭菌磷(Ditalimfos)	$y=782x+4184$	5.0~500	0.999	0.2
灭克磷(Ethoprophos)	$y=527x+5088$	5.0~500	0.998	5.0
噻虫嗪(Thiamethoxam)	$y=149x+252$	5.0~500	0.999	0.5
噻嗪酮(Buprofezin)	$y=312x+875$	5.0~500	0.996	0.2
三唑醇(Triadimenol)	$y=66x+390$	5.0~400	0.998	1.0
三唑酮(Triadimefon)	$y=152x+1118$	5.0~500	0.995	2.0
杀铃脲(Triflumuron)	$y=512x+7866$	5.0~500	0.992	0.2
速灭威(Metolcarb)	$y=220x+82$	5.0~400	0.995	0.2
特谱唑(Diniconazole)	$y=496x-871$	5.0~500	0.997	1.0
涕灭威砜(Aldicarb-sulfone)	$y=226x-1516$	5.0~500	0.998	5.0
戊唑醇(Tebuconazole)	$y=574x+8797$	5.0~400	0.996	0.2
西玛津(Simazine)	$y=341x-542$	5.0~500	0.997	1.0
乙嘧硫磷(Etrimfos)	$y=305x+636$	5.0~500	0.999	1.0
异丙甲草胺(Metolachlor)	$y=1353x+18563$	5.0~500	0.997	0.1
异丙威(Isoprocab)	$y=176x+2115$	5.0~500	0.997	0.5
仲丁威(Fenobucarb)	$y=649x+10038$	5.0~500	0.995	0.1

表4 回收率和精密度

Figure 4 Recoveries and RSDs of 46 pesticides in Ginseng

Compd.	Spiked 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)
3-羟基克百威(Carbofuran-3-hydroxy)	65	7	92	6	85	7
倍硫磷砜(Fenthion-sulfone)	63	14	85	6	78	4
倍硫磷亚砜(Fenthion-sulfoxide)	84	11	92	4	95	12
苯醚甲环唑(Difenoconazole)	89	15	113	5	77	3
吡虫啉(Imidacloprid)	71	8	85	17	78	1
吡蚜酮(Pymetrozine)	63	18	73	12	70	13
残杀威(Propoxur)	82	19	93	10	91	12
虫酰肼(Tebufozide)	88	13	89	13	91	15
敌稗(Propanil)	97	5	113	11	101	10
敌草胺(Napropamide)	83	8	92	5	89	7
丁草胺(Butachlor)	73	13	101	10	88	11
定菌磷(Pyrazophos)	100	6	101	15	91	7
啉虫脒(Acetamiprid)	78	14	84	2	90	4
对噻菌环胺(Cyprodinil)	78	7	97	3	88	1
丰索磷(Fensulfothion)	79	14	80	10	84	1
甲草胺(Alachlor)	66	16	73	5	74	9

续表

Compd.	Spiked 10 $\mu\text{g/kg}$		Spiked 50 $\mu\text{g/kg}$		Spiked 100 $\mu\text{g/kg}$	
	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)	Recovery/%	RSD/% ($n=3$)
甲萘威(Carbaryl)	105	11	96	11	87	11
甲霜灵(Metalaxyl)	69	14	83	10	77	8
腈菌唑(Myclobutanil)	95	11	97	8	84	14
抗蚜威(Pirimicarb)	84	7	78	7	94	2
克百威(Carbofuran)	80	10	87	5	76	19
喹禾灵(Quizalofop-ethyl)	89	5	97	8	95	5
磷胺(Phosphamidon)	85	12	81	4	104	8
氯唑啉(Isazofos)	90	1	98	1	89	7
咯菌腈(Fludioxonil)	99	6	113	9	99	3
马拉氧磷(Malaoxon)	81	12	88	4	90	8
猛杀威(Promecarb)	96	11	75	13	75	13
嘧啶磷(Pirimiphos-ethyl)	80	7	110	5	97	2
嘧菌酯(Azoxystrobin)	91	9	84	7	85	9
灭多威(Methomyl)	73	13	78	9	75	6
灭菌磷(Ditalimfos)	102	14	100	12	95	6
灭克磷(Ethoprophos)	89	8	100	5	88	10
噻虫嗪(Thiamethoxam)	78	16	72	8	74	5
噻嗪酮(Buprofezin)	83	9	97	12	101	7
杀铃脲(Triflumuron)	113	6	106	7	95	12
三唑醇(Triadimenol)	107	9	97	14	95	14
三唑酮(Triadimefon)	85	15	98	11	83	8
速灭威(Metolcarb)	83	20	93	6	89	6
特谱唑(Diniconazole)	88	12	105	4	85	13
涕灭威砜(Aldicarb-sulfone)	100	12	80	9	90	12
戊唑醇(Tebuconazole)	89	11	106	7	79	2
西玛津(Simazine)	101	10	89	9	97	5
乙嘧硫磷(Etrimfos)	76	14	72	3	81	14
异丙甲草胺(Metolachlor)	91	10	91	2	83	7
异丙威(Isoprocarb)	73	14	76	15	82	11
仲丁威(Fenobucarb)	81	7	87	3	81	2

3 结论

实验建立了 MSPD-UPLC-MS/MS 法对人参中药材中的 46 种农药残留进行分析, 考察了方法的线性范围、线性方程、定量限、加标回收率及 RSD, 同时对 MSPD 分散剂、洗脱剂的种类与配比、洗脱剂体积等参数进行了优化. 实验结果表明, 该方法成本低且简便、快速, 具有良好的适用性与普遍的实用价值.

References

- Chen, D.; Chu, L.-W.; Hou, Z.-G.; Shang, M.; Fan, Z.-X.; Li, Y.-R. *Chin. J. Appl. Chem.* **2007**, 24(2), 210 (in Chinese).
(陈丹, 初丽伟, 侯志广, 尚梅, 范志先, 李月茹, 应用化学, **2007**, 24(2), 210.)
- Nguyen, T. D.; Han, E. M.; Seo, M. S.; Kim, S. R.; Yun, M. Y.; Lee, D. M.; Lee, G.-H. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 619, 67.
- Nguyen, T. D.; Yu, J. E.; Lee, D. M.; Lee, G.-H. *Food*

- Chem.* **2008**, *110*, 207
- 4 Fillâtre, Y.; Rondeau, D.; Bonnet, B.; Daguin, A.; Jadas-Hécart, A.; Communal, P. Y. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 109.
- 5 Fenoll, J.; Hellín, P.; Martínez, C. M.; Flores, P. *Chromatographia* **2010**, *72*, 857. Lee, J. M.; Park, J. W.; Jang, G. C.; Hwang, K. J. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1187*, 25.
- 6 Alder, L.; Greulich, K.; Kempe, G.; Vieth, B. *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 838.
- 7 Tan, J.; Liu, X.-Y.; Zhao, L.-M.; Lu, Y.; Liu, Z.-H. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*(20), 2385 (in Chinese).
(谭君, 刘小叶, 赵柳蔓, 陆英, 刘仲华, 化学学报, **2009**, *67*(20), 2385.)
- 8 Qin, Q.; Wu, D.; Li, X.-H.; Song, W.-B. *J. Food Sci. Biotechnol* **2007**, *26*(5), 57 (in Chinese).
(秦琴, 吴迪, 李新华, 宋文斌, 食品与生物技术学报, **2007**, *26*(5), 57.)
- 9 Liu, D.-J.; Xue, J.; Cui, C. *China J. Chin. Mater. Med* **2008**, *33*(20), 2421 (in Chinese).
(刘东静, 薛健, 崔澈, 中国中药杂志, **2008**, *33*(20), 2421.)
- 10 Fillion, J.; Hindle, R.; Lacroix, M.; Selwyn, J. J. *AOAC Int.* **1995**, *78*, 1252.
- 11 Douglas, G. H.; Jon, W. W. *Anal. Chem.* **2009**, *81*(14), 5716.
- 12 Barker, S. A.; Long, A. R.; Short, C. R. *J. Chromatogr. A* **1989**, *475*, 353.
- 13 Dagnac, T.; Garcia-Chao, M.; Pulleiro, P.; Garcia-Jares, C.; Llompart, M. *J. Chromatogr. A* **2009**, *1216*, 3702.

(A1110262 Qin, X.)