

中药中 33 种农药残留液质分析解决方案

1、前言

中草药是大自然赐予人类的瑰宝，为我们的身体健康发挥着巨大的作用。然而现在的中草药大部分依靠人工栽培，在种植过程中，不可避免的使用到农药。为了保证中草药的质量，需要控制中草药中农药的残留。我国 2020 版药典 2341 通则《2341 农药残留量测定法》中新增第五法“药材及饮片(植物类)中禁用农药多残留测定法”，第五法要求采用气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法，对药材及饮片(植物类) 33 种禁用农药及其代谢物进行检测。这 33 种禁用农药，去除内标，共需检测 53 个化合物单体。其中 30 个化合物可以用 LC-MS/MS 检测，33 个化合物单体可以用 GC-MS/MS 检测，而 10 个化合物单体的测定既可以用 LC-MS/MS 也可以用 GC-MS/MS 进行分析。

该规定的颁布，在中药饮片生产企业引起了广泛的关注，因中药材的种类多成分复杂，而农药残留分析属于痕量分析，极易被中药成分所干扰，再加上无论是采用液质方法还是气质方法检测，分析前，均需对样品做前处理操作，并且样品前处理的过程对分析结果的准确性也有直接的影响，因此对于农残的检测，中药分析检测工作者面临着一系列的挑战。

依利特使用新品液相色谱仪 EClassical3200L 和新研发的亚 2 微米色谱柱，匹配新推出的 MS² Vertical 9100 三重四级杆质谱仪，利用 QUECHERS 前处理方法，为中药饮片中农药残留的检测提出了分析检测解决方案，供相关人员参考使用。

2、试剂及仪器配置

EClassical 3200L 超高效液相色谱仪是依利特自主研发的一款，具有自主知识产权的新型超高效液相色谱仪，在满足不断升级的法规要求的同时，重新定义国产液相的外观设计，完善分析过程中的自动性、连续性、完整性，展现试剂选择时的灵活性、实验室结果的稳定性，满足了实验室低成本、超高效率运行的可行性。其积木式单元模块，可根据客户需求灵活实现等度、二元高压梯度、四元低压梯度、DAD 系统配置；色谱柱温箱、自动进样器、脱气机、馏分收集器、柱后衍生器、荧光检测器、示差检测器、蒸发光检测器、激光诱导荧光检测器等单元模块任意选配，可广泛用于中控、质检及实验室，满足不同客户需求。

MS² Vertical 9100 三重四级杆质谱系统，采用双离子源设计，不同离子源间可随意切换。其统一场技术可使正负离子达到毫秒切换。热源诱导脱溶剂技术，可获得更好的灵敏度、更高的重现性，使仪器系统更稳定。与之相匹配的色谱工作站简化了整个质谱仪工作流程，如方法开发、数据处理以及报告打印等操作简单易行；同时仪器间方法转移时无需对质谱参数

重新优化，即可直接进行分析检测。

2.1 农药残留检测液相配置清单

表 2-1 EClassical 3200L- MS² Vertical 9100 液质联用仪配置清单

序号	仪器名称	数量
1	P3220L高压恒流泵	1台
2	S3220L自动进样器	1台
3	O3220L色谱柱恒温箱	1台
4	TP3200L溶剂瓶托盘	1台
5	MS ² Vertical 9100三重四级杆质谱	1台
6	EClassical 3200L系统工具包	1套
7	色谱数据处理工作站	1套
8	Supersil Coreshell 2.6 μ m 2.1 \times 100色谱柱	1支
9	500mL溶剂瓶（无色）（选配）	2只
10	高纯氮气	1瓶
11	UPS电源	1台

注：另有其它型号仪器可选



3、中药及中药饮片中农药残留分析应用案例

色谱条件

色谱柱: Supersil Coreshell C18 色谱柱 2.6 μ m, 2.1 \times 100mm

流动相 A: 0.1% 甲酸溶液 (含 5mmol/L 甲酸铵)

流动相 B: 乙腈: 0.1% 甲酸溶液 (含 5mmol/L 甲酸铵) =95: 5;

柱 温: 40 $^{\circ}$ C;

进样量: 5 μ L

梯度洗脱见下表:

时间 (min)	A (%)	B (%)
0.0	70	30
1.0	70	30
12.0	0	100
14.0	0	100
14.2	70	30
16.0	70	30

质谱条件

离子源: ESI+;

雾化气温度: 200 $^{\circ}$ C;

电喷雾电压: 4800V;

离子源温度: 250 $^{\circ}$ C;

反吹气温度: 80 $^{\circ}$ C;

质谱接口温度: 250 $^{\circ}$ C;

采集方式: 多反应监测 (MRM)

质谱参数见下表:

物质名称	Q1	Q2	EV/V	CCL2/V	CE/V
甲胺磷	142.0	94	5	-28	-18
	142.0	125	11	-24	-18
涕灭威亚砷	207.1	89.2	6	-32	-20
	207.1	132.4	13	-32	-8
久效磷	224.1	193.1	18	-36	-10
	224.1	127.1	19	-36	-18
涕灭威砷	223.1	86.2	27	-36	-19
	223.1	76.1	27	-36	-10
杀虫脒	197.2	46.2	28	-44	-28
	197.2	117.2	28	-68	-34
	197.2	152.1	35	-64	-22

3- 羟基克百威	238.0	220	24	-36	-9
	238.0	163	24	-48	-19
	238.0	181	23	-40	-13
硫环磷	256.0	168.1	25	-64	-22
	256.0	140.1	23	-60	-32
苯线磷亚砷	320.0	233	30	-84	-31
	320.0	171	29	-84	-29
	320.0	292	32	-72	-20
磷胺	300.0	174.1	23	-56	-17
	300.0	127.1	27	-64	-27
涕灭威	116.1	89	16	-24	-14
	116.1	70	1	-24	-13
甲磺隆	382.0	167	18	-72	-20
	382.0	199.2	19	-88	-29
苯线磷砷	336.0	226	27	-88	-26
	336.0	188	29	-96	-35
克百威	222.0	165	14	-40	-15
	222.0	123	11	-52	-27
氯磺隆	358.0	141	22	-76	-22
	358.0	167	10	-60	-22
胺苯磺隆	411.0	196	23	-72	-21
	411.0	168.3	25	-84	-42
甲拌磷亚砷	277.0	199	6	-48	-13
	277.0	171.1	8	-52	-18
	277.0	97.1	16	-76	-49
	277.0	143	5	-48	-27
内吸磷	259.1	89.2	3	-40	-13
	259.1	61.1	10	-68	-61
特丁硫磷亚砷	305.1	187.2	5	-48	-15
	305.1	97	5	-96	-69
甲拌磷砷	293.0	171	23	-48	-15
	293.0	247	22	-52	-8
	293.0	115	24	-48	-37
水胺硫磷	273.1	231	5	-44	-12
	273.1	121.1	3	-80	-40
苯线磷	304.0	217	26	-80	-28
	304.0	234	28	-64	-21
	304.0	202	27	-116	-48
灭线磷	243.2	131.1	12	-52	-27
	243.2	97	23	-60	-45
特丁硫磷砷	321.1	171.2	26	-56	-15
	321.1	97	25	-88	-68
氯唑磷	314.0	162.3	19	-76	-20

	314.0	120.2	21	-396	-38
硫线磷	271.1	159.2	16	-48	-18
	271.1	131.1	7	-48	-32
	271.1	97.1	5	-68	-55
甲基异硫磷	332.2	273.1	4	-52	-8
	332.2	231.2	5	-56	-16
蝇毒磷	363.0	227.2	21	-100	-33
	363.0	307.1	22	-108	-23
地虫硫磷	247.0	137.1	2	-44	-13
	247.0	109.1	15	-48	-25
治螟磷	323.0	171.2	8	-60	-18
	323.0	97	20	-80	-59
	323.0	115	17	-64	-42
甲拌磷	260.9	75.1	9	-40	-15
	260.9	47	8	-140	-115

注：以下实验中所有标准物质都以第一组离子对作为定量离子对。

3.1 当归中农药残留分析

3.1.1 试剂及耗材

序号	名称	规格级别
1	乙腈	色谱纯
2	甲酸铵	分析纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲酸	分析纯
5	甲苯	分析纯
6	冰乙酸	分析纯
7	氯化钠	分析纯
8	HLB	200mg/6mL
9	GCB/NH ₂	500mg/500mg/6mL
10	QuEChERS 提取盐包	包
11	QuEChERS 净化管	15mL
12	30 种农药混标溶液	1mL, Dr. Ehrenstorfer

实验过程中其它玻璃器皿还包括离心管(50mL、10mL、5mL)、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

3.1.2 前处理设备

序号	名称	规格级别
1	分析天平	AL104, 感量 0.0001g

		JD60-4, 0.0001g
		TG16G, 16000 转, 6×50mL
2	离心机	TD5G, 5000 转, 12×10mL
3	涡旋混合器	QL-861
4	氮气吹干仪	PGC-01D
5	振荡器	0-300 次/分
6	匀浆机	0-20000R/min
7	旋蒸仪	0-120 转/分

3.1.3 样品前处理方法

3.1.3.1 快速样品处理法

取样品 3g 置于 50mL 离心管中, 加入 1% 冰醋酸溶液 15mL, 涡旋使样品充分浸润, 放置 30min, 加入乙腈 15mL, 涡旋混匀, 置振荡器上剧烈振荡 5min, 加入依利特 QuEChERS 提取包, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡 3min, 于冰浴中冷却 10min, 4000r/min 离心 5min, 取上清液 9mL, 加入到依利特 QuEChERS 净化管中, 涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡 5min, 4000r/min 离心 5min, 精确吸取上清液 5mL, 置 40℃氮吹仪上浓缩至 0.4mL, 加乙腈稀释至 1mL, 加入 0.3mL 水, 涡旋混匀, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

3.1.3.2 直接提取法

取样品 5g, 加氯化钠 1g, 立即摇散, 再加入乙腈 50mL, 匀浆处理 2min, 4000r/min 离心 5min, 分取全部上清液, 沉淀再加乙腈 50mL, 匀浆处理 1min, 4000r/min 离心 5min, 合并两次提取液, 40℃旋蒸浓缩至 3-5mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10mL, 摇匀, 作为供试液。

3.1.3.3 固相萃取法

方法一: 量取直接提取法制备的供试液 3mL, 通过 HLB 固相萃取柱净化, 收集全部净化液, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

方法二: 先用 10mL 乙腈/ 甲苯=3/1(V/V) 活化 GCB/NH₂ 小柱, 之后量取直接提取法制备的供试液 2mL 加入到小柱中, 待上样完毕, 用 20mL 乙腈/ 甲苯=3/1(V/V) 进行洗脱, 收集上样液和洗脱液, 40℃旋蒸浓缩至近干, 用乙腈转移并稀释至 2mL, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

基质混合标准工作溶液配制: 取高浓度农药混合标准溶液, 用空白样品基质溶液稀释成定量限浓度的基质混合标准工作溶液。

3.1.4 实验结果与讨论

由表 3-2 可知, 分别采用 QuEChERS 和固相萃取法处理当归中的 30 种农药残留, HLB 处理的样品, 所有目标物的加标回收率均在 60~120% 之间, RSD 小于 20%; 其他方法均有数量不等的目标物回收率偏低的情况, 不能满足实验要求; 由图 1~4 可知, 净化液浓缩后均会有少量的挥发油, 带有挥发油的基质容易引起较大的基质效应, 对于此类化合物, 从表 3-1 基质效应及表 3-2 回收率综合分析来看, HLB 净化柱的效果最佳。

本文试验了药典中 3 种净化方法, 对比发现目标物带有酸性基团的化合物容易被氨基填料吸附, 所以 GCB/NH₂ 法中的磺酰胺类回收率偏低; 从回收率及基质效应数据分析来看, HLB 法更适合当归基质测试。

表 3-1 当归基质效应实验结果 (n=2)

样品名称	QuEChERS		GCB/NH ₂		HLB	
	基质效应	CV/%	基质效应	CV/%	基质效应	CV/%
甲胺磷	7.7	1.4	10.5	10.4	9.5	3.7
涕灭威亚砷	13.3	1.3	19.8	11.7	18.0	0.4
久效磷	20.5	0.0	35.6	13.2	33.5	1.2
涕灭威砷	19.4	0.6	50.1	11.4	42.9	0.5
杀虫脒	24.0	0.6	71.4	5.9	54.5	2.1
3- 羟基克百威	40.8	0.3	66.0	1.3	61.5	2.1
硫环磷	15.1	0.6	29.3	5.3	30.5	2.3
苯线磷亚砷	89.9	1.1	102.7	5.7	101.4	0.1
磷胺	80.0	0.2	94.1	3.0	92.7	0.1
涕灭威	65.8	0.4	89.9	2.0	91.2	0.4
甲磺隆	143.4	0.1	127.3	3.1	134.5	0.1
苯线磷砷	111.0	1.7	112.2	3.7	123.2	1.1
克百威	47.8	0.0	83.0	2.1	76.2	0.4
氯磺隆	133.1	1.5	111.4	4.3	126.6	1.6
胺苯磺隆	104.5	0.0	112.9	2.7	120.8	0.7
甲拌磷亚砷	236.0	0.7	349.3	1.2	289.7	0.2
内吸磷	39.2	0.6	66.9	1.3	66.1	0.6
特丁硫磷亚砷	44.1	1.1	74.2	0.9	71.8	0.9
甲拌磷砷	87.6	0.3	153.2	3.4	146.8	0.4
水胺硫磷	28.3	0.4	58.9	4.9	52.0	1.5
苯线磷	62.1	0.5	92.1	2.8	93.1	0.0
灭线磷	44.2	2.3	65.4	1.1	67.3	0.2
特丁硫磷砷	36.2	1.1	46.3	2.4	57.3	0.7
氯唑磷	24.0	1.3	42.5	0.8	45.3	1.2
硫线磷	14.4	2.1	30.2	6.5	31.3	2.7
甲基异硫磷	21.0	2.7	62.1	9.8	42.3	7.7
蝇毒磷	16.8	1.7	37.4	0.0	30.2	4.9
地虫硫磷	13.5	0.1	22.8	2.6	21.4	4.6
治螟磷	10.2	1.6	22.0	0.8	20.6	1.9

甲拌磷	23.5	2.3	44.5	2.7	37.7	4.5
-----	------	-----	------	-----	------	-----

表 3-2 当归加标回收实验结果 (n=3)

样品名称	添加水平 /mg/kg	QuEChERS		GCB/NH ₂		HLB	
		平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%	平均回收率 /%	RSD/%
甲胺磷	0.05	76.1	5.6	94.7	1.1	60.7	8.9
涕灭威亚砷	0.10	75.6	5.5	116.5	0.4	78.7	11.7
久效磷	0.03	81.8	4.5	108.7	1.0	79.3	2.3
涕灭威砷	0.10	90.7	3.8	97.5	0.7	83.1	4.0
杀虫脒	0.02	31.6	7.0	92.6	0.8	78.7	2.5
3- 羟基克百威	0.05	98.5	6.0	90.9	2.7	83.6	3.0
硫环磷	0.03	87.1	5.1	92.2	0.6	86.6	2.3
苯线磷亚砷	0.02	82.1	0.5	116.2	5.0	98.2	8.4
磷胺	0.05	91.5	4.3	99.4	2.5	93.2	2.7
涕灭威	0.10	91.7	4.6	91.5	0.3	87.2	2.4
甲磺隆	0.05	79.1	3.2	N/A	N/A	84.4	2.7
苯线磷砷	0.02	89.8	4.7	102.1	1.5	95.6	1.9
克百威	0.05	91.6	4.4	98.4	1.4	92.6	2.4
氯磺隆	0.05	70.1	3.0	N/A	N/A	83.1	4.6
胺苯磺隆	0.05	77.6	3.0	N/A	N/A	85.4	2.4
甲拌磷亚砷	0.02	95.6	3.9	112.1	0.7	104.1	4.1
内吸磷	0.02	80.5	6.5	64.3	6.8	66.6	11.0
特丁硫磷亚砷	0.02	90.1	4.9	99.2	2.7	96.9	2.8
甲拌磷砷	0.02	97.6	4.0	105.2	1.7	101.6	0.8
水胺硫磷	0.05	91.3	4.5	98.8	0.4	93.2	1.6
苯线磷	0.02	87.5	5.5	93.4	2.9	81.9	5.4
灭线磷	0.02	90.2	3.8	100.1	1.3	92.0	2.7
特丁硫磷砷	0.02	92.4	5.9	100.0	0.8	93.2	2.1
氯唑磷	0.01	108.5	11.5	93.2	4.0	89.1	3.2
硫线磷	0.02	86.3	8.7	100.6	0.3	82.5	4.6
甲基异柳磷	0.02	85.1	6.5	97.0	6.8	81.4	1.7
蝇毒磷	0.05	77.0	15.9	99.9	4.1	95.6	3.7
地虫硫磷	0.02	85.1	10.3	89.5	3.4	83.2	3.9
治螟磷	0.02	86.2	9.4	96.3	1.9	95.2	3.9
甲拌磷	0.02	71.6	7.8	92.5	6.7	91.8	13.0

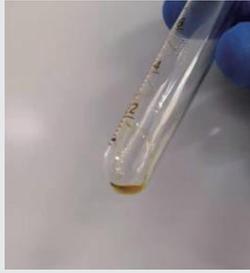


图 1. QuEChERS
净化液

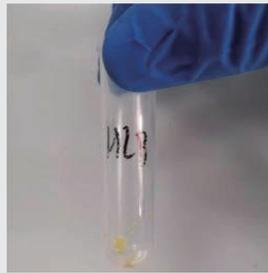


图 2. HILR 净化液



图 3. GCB/NH₂
净化液

3.1.5 实验谱图

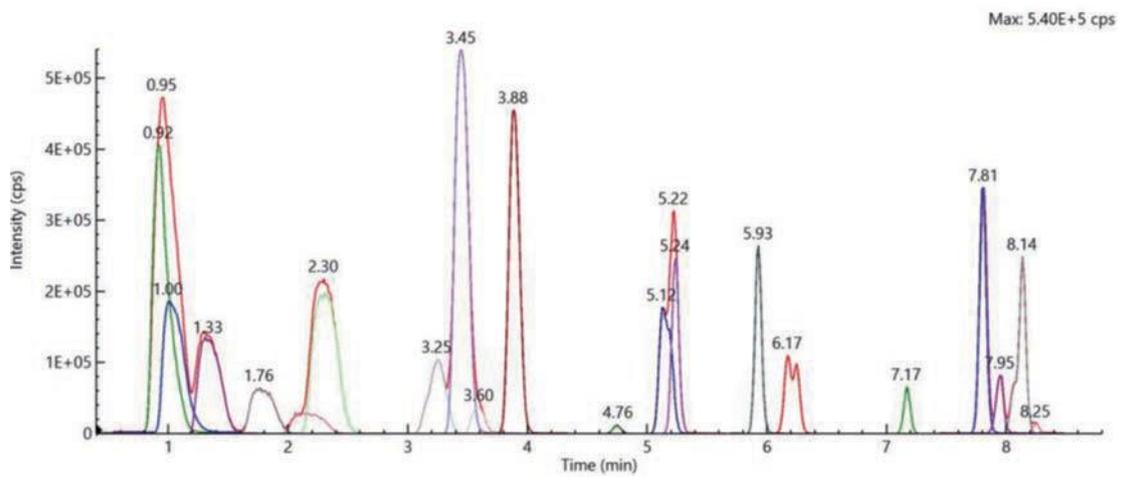


图 1 30 种农药混合标准工作溶液色谱图

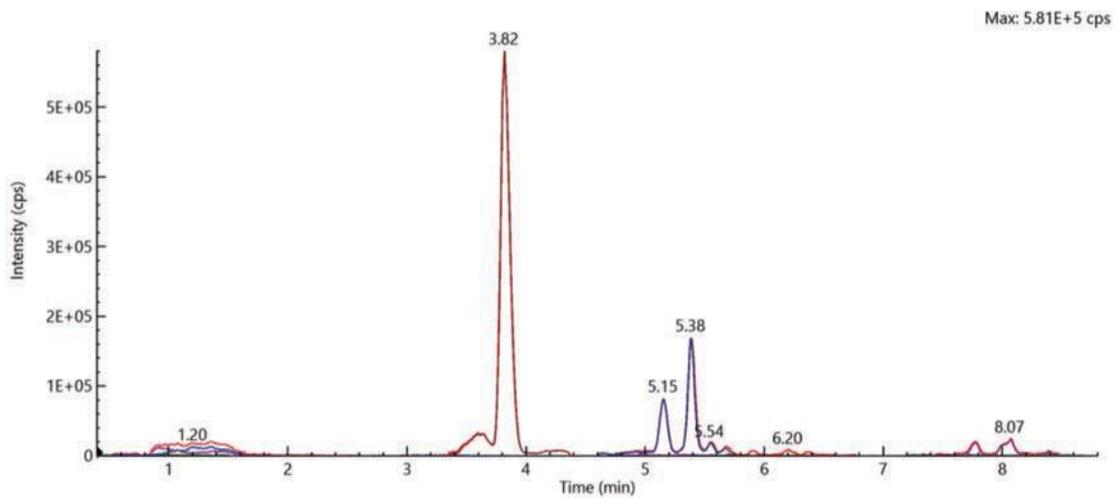


图 2. QuEChERS 法当归基质空白色谱图

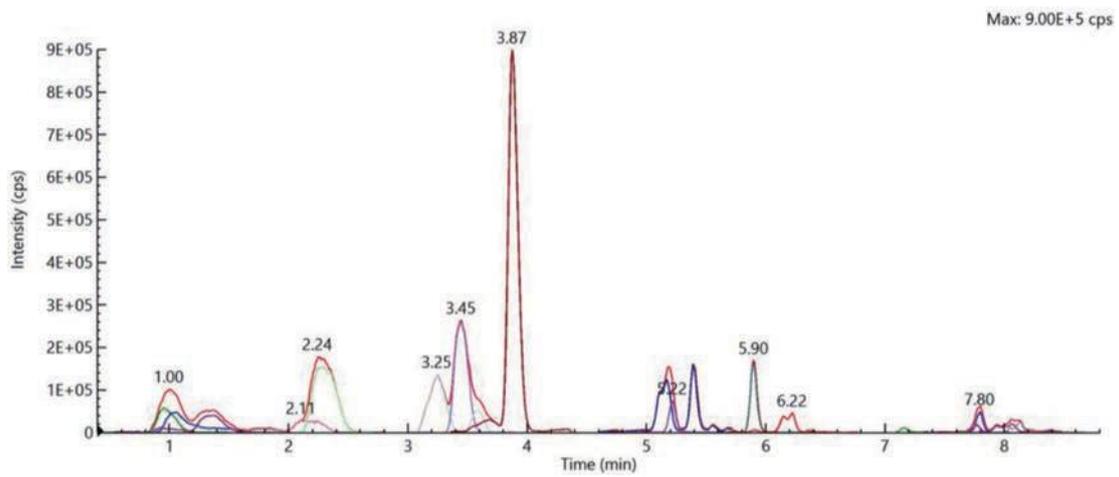


图 3. QuEChERS 法基质混合标准工作溶液色谱图

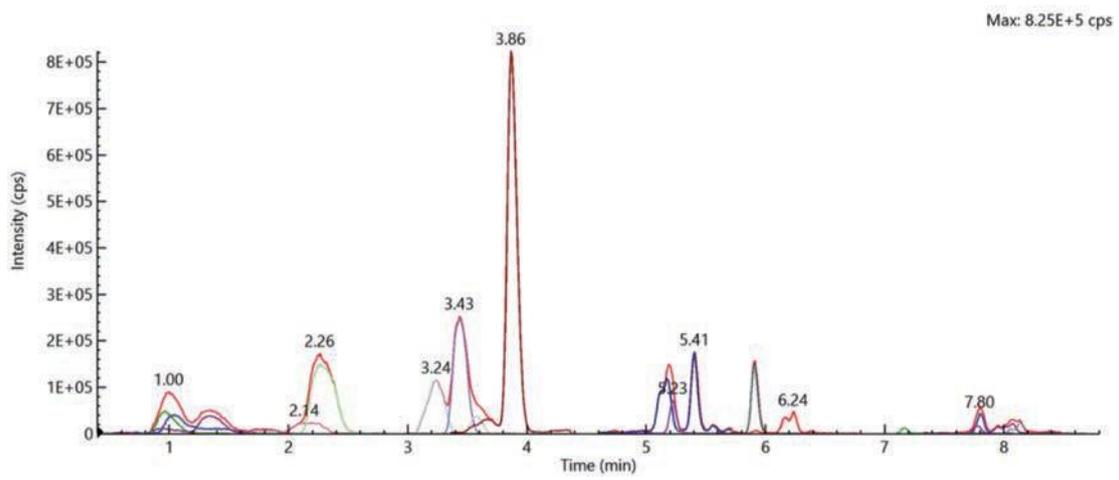


图4. QuEChERS法当归基质加标色谱图

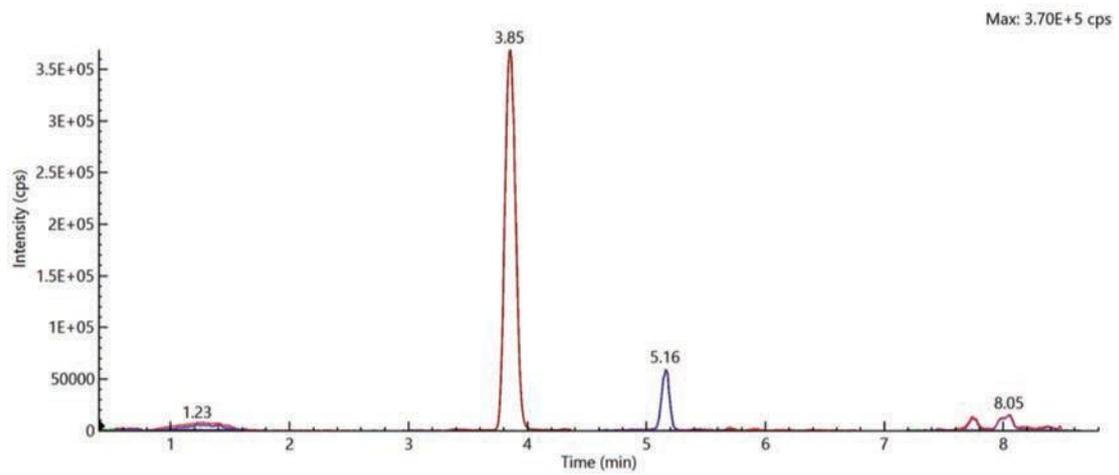


图 5. GCB/NH₂ 柱当归基质空白色谱图

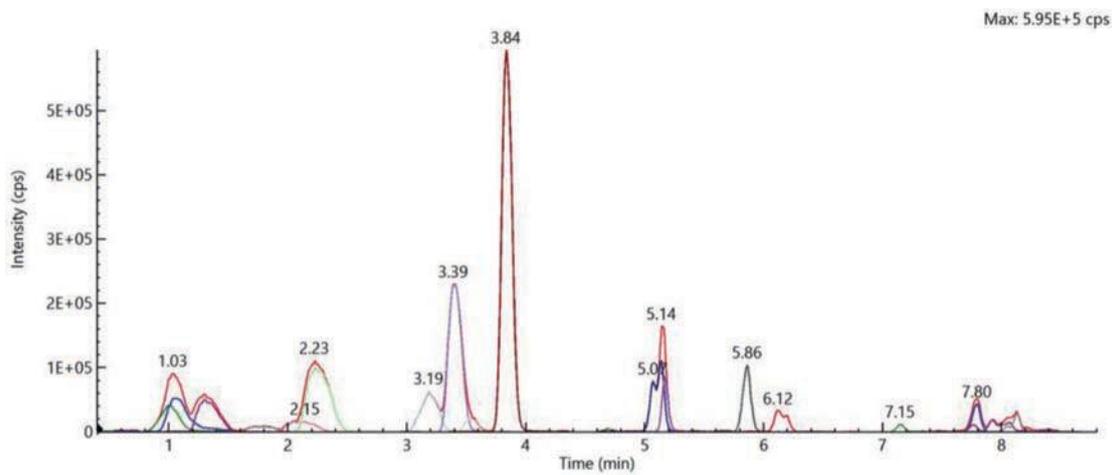


图 6. GCB/NH₂ 柱当归基质混合标准工作溶液色谱图

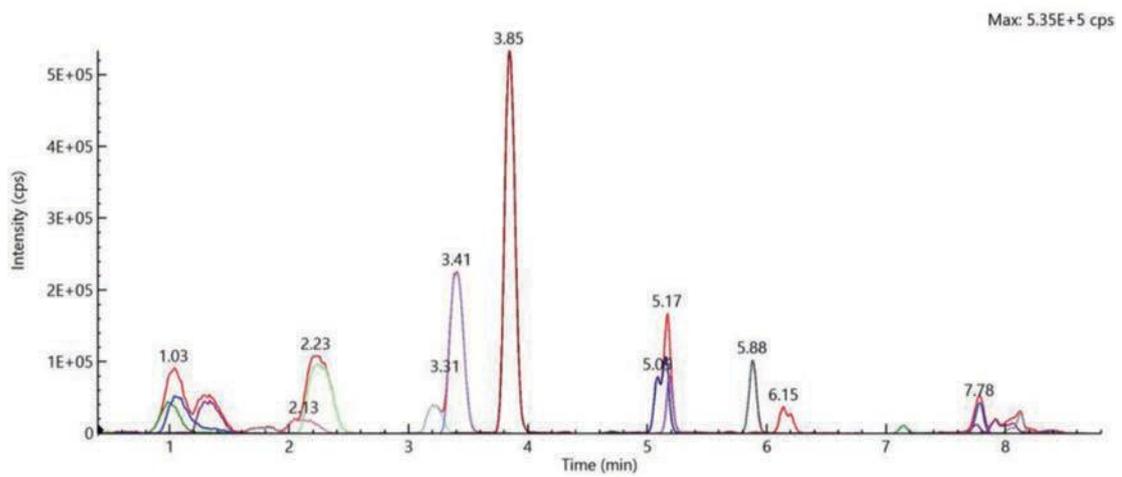


图 7. GCB/NH₂ 柱当归基质加标色谱图

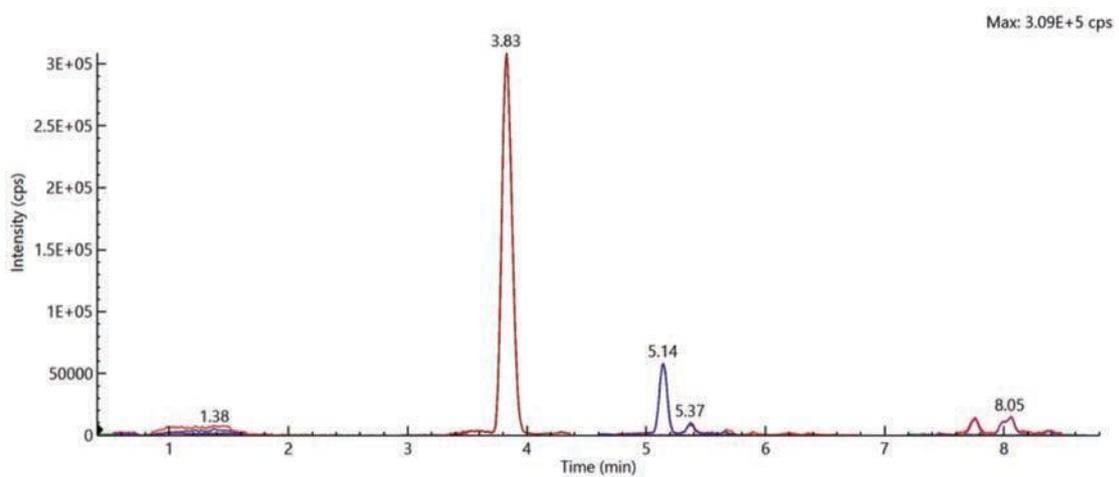


图 8. HLB柱当归基质空白色谱图

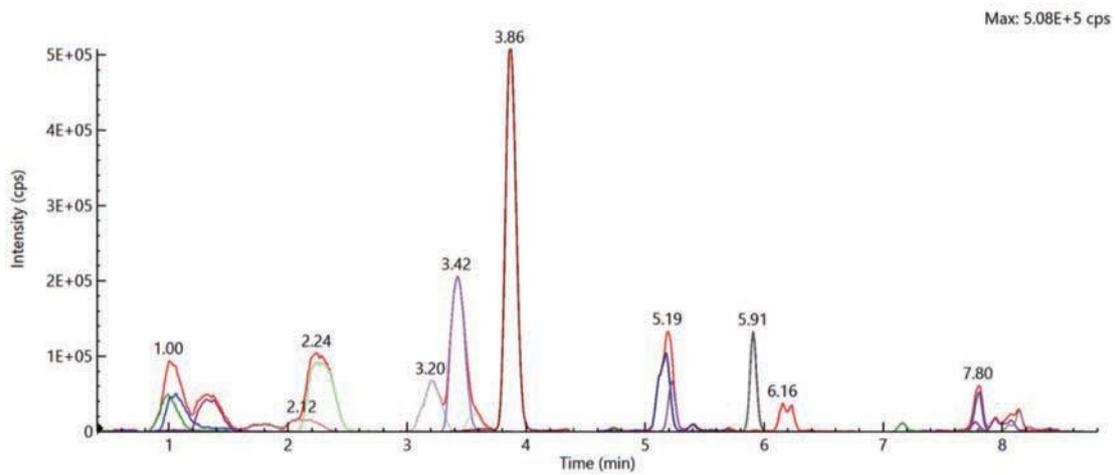


图 9. HLB柱当归基质混合标准工作溶液色谱图

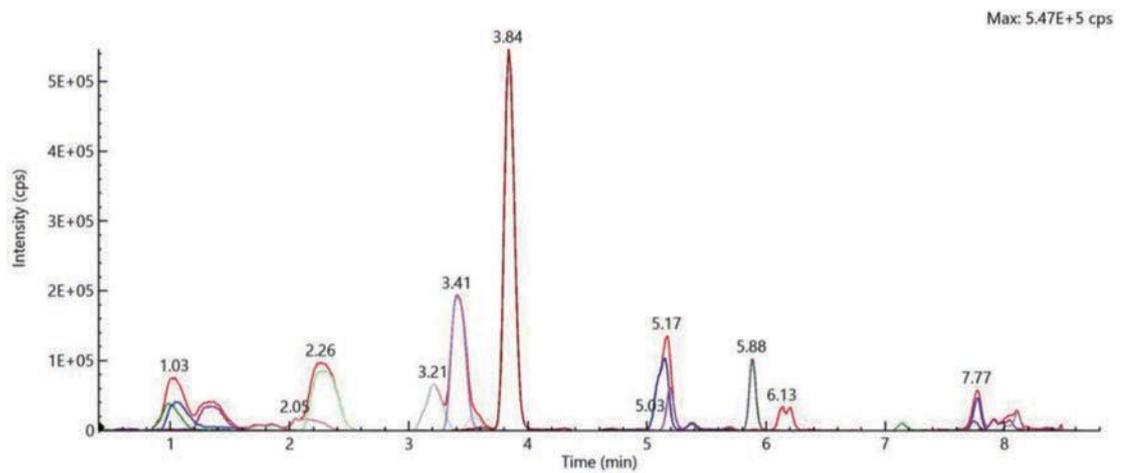


图 10. HLB柱当归基质加标色谱图

3.1.6 实验结论

本实验重现了 2020 版药典中中草药禁用农药的 3 种前处理方法，并结合高效液相色谱串联质谱对当归中的农药残留进行了测定，经实验对比 3 种前处理方法，HLB 净化柱法 30 种农药回收率在 60%~120%，RSD 小于 20%，符合实验要求，结果表明 HLB 更适用当归基质样品分析。

3.2 红花中农药残留分析

3.2.1 试剂及耗材

序号	名称	规格级别
1	乙腈	色谱纯

2	甲酸铵	分析纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲酸	分析纯
5	冰乙酸	分析纯
6	氯化钠	分析纯
7	HLB	200mg/6mL
8	QUECHERS 提取盐包	包
9	QuEChERS 净化管	15mL
10	30 种农药混标溶液	1mL, Dr. Ehrenstorfer

验过程中其它玻璃器皿还包括离心管(50mL、10mL、5mL)、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

3.2.2 前处理设备

序号	名称	规格级别
1	分析天平	AL104, 感量 0.0001g JD60-4, 0.0001g
2	离心机	TG16G, 16000 转, 6×50mL TD5G, 5000 转, 12×10mL
3	涡旋混合器	QL-861
4	氮气吹干仪	PGC-01D
5	振荡器	0-300 次/分
6	匀浆机	0-20000R/min
7	旋蒸仪	0-120 转/分

3.2.3 前处理方法

3.2.3.1 样品提取

取样品 3g 置于 50mL 离心管中, 加入 1% 冰醋酸溶液 15mL, 涡旋使样品充分浸润, 放置 30min, 加入乙腈 15mL, 涡旋混匀, 置振荡器上剧烈振荡 5min, 加入 QUECHERS 提取包, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡 3min, 于冰浴中冷却 10min, 4000r/min 离心 5min, 取上清液 9mL, 加入到 QuEChERS 净化管中, 涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡 5min, 4000r/min 离心 5min, 精确吸取上清液 5mL, 置 40°C 氮吹仪上浓缩至 0.4mL, 加乙腈稀释至 1mL, 加入 0.3mL 水, 涡旋混匀, 过 0.22μm 滤膜即得。

取样品 5g, 加氯化钠 1g, 立即摇散, 再加入乙腈 50mL, 匀浆处理 2min, 4000r/min 离心 5min, 分取全部上清液, 沉淀再加乙腈 50mL, 匀浆处理 1min, 4000r/min 离心 5min,

合并两次提取液, 40°C旋蒸浓缩至 3-5mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10mL, 摇匀, 作为供试液。

3.2.3.2 样品净化

量取供试液 3mL, 通过 HLB 固相萃取柱净化, 收集全部净化液, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

基质混合标准工作溶液配制: 取高浓度农药混合标准溶液, 用空白样品基质溶液稀释成定量限浓度的基质混合标准工作溶液。

3.2.3 实验结果与讨论

由表 3-4 可知, 采用 HLB 处理红花中的 30 种农药残留, 所有目标物的加标回收率均在 70~110% 之间, RSD 小于 15%; 由图片 1~2 对比可知, 采用 HLB 净化效果良好。

表 3-3 红花基质效应实验结果

样品名称	基质效应	CV/%
甲胺磷	7.8	6.4
涕灭威亚砷	21.1	9.1
久效磷	34.0	3.7
涕灭威砷	37.8	6.1
杀虫脒	51.2	3.7
3- 羟基克百威	63.9	4.7
硫环磷	91.3	5.0
苯线磷亚砷	106.7	2.9
磷胺	91.1	4.9
涕灭威	78.5	6.2
甲磺隆	167.7	2.5
苯线磷砷	116.2	4.0
克百威	88.3	4.3
氯磺隆	148.5	3.1
胺苯磺隆	141.0	7.6
甲拌磷亚砷	83.5	4.1
内吸磷	67.9	3.3
特丁硫磷亚砷	71.8	6.8
甲拌磷砷	66.8	8.7
水胺硫磷	57.4	8.8
苯线磷	93.2	6.2
灭线磷	78.2	8.3
特丁硫磷砷	85.7	6.6
氯唑磷	65.7	8.1

硫线磷	69.0	4.5
甲基异硫磷	61.1	9.3
蝇毒磷	67.3	6.3
地虫硫磷	69.7	5.0
治螟磷	76.5	4.7
甲拌磷	52.7	4.5

表 3-4 红花加标回收实验结果

样品名称	添加水平 /mg/kg	平均回收率 /%	RSD/%
甲胺磷	0.05	89.4	9.4
涕灭威亚砷	0.10	96.4	9.6
久效磷	0.03	93.1	7.4
涕灭威砷	0.10	92.9	5.6
杀虫脒	0.02	78.1	4.3
3- 羟基克百威	0.05	82.6	6.7
硫环磷	0.03	87.4	0.9
苯线磷亚砷	0.02	89.9	3.8
磷胺	0.05	88.0	2.2
涕灭威	0.10	89.3	2.1
甲磺隆	0.05	77.3	2.2
苯线磷砷	0.02	84.6	2.6
克百威	0.05	88.2	2.3
氯磺隆	0.05	74.8	2.1
胺苯磺隆	0.05	73.2	2.0
甲拌磷亚砷	0.02	96.8	5.1
内吸磷	0.02	77.7	12.8
特丁硫磷亚砷	0.02	100.5	7.8
甲拌磷砷	0.02	96.4	5.5
水胺硫磷	0.05	93.8	4.7
苯线磷	0.02	77.3	4.3
灭线磷	0.02	88.3	4.3
特丁硫磷砷	0.02	88.2	2.0
氯唑磷	0.01	94.3	4.7
硫线磷	0.02	87.4	1.9
甲基异柳磷	0.02	105.3	2.2
蝇毒磷	0.05	87.3	5.1
地虫硫磷	0.02	78.3	3.8
治螟磷	0.02	89.6	1.6
甲拌磷	0.02	78.9	3.5



图1.红花提取液



图2.HLB-L净化液

3.2.4 实验谱图

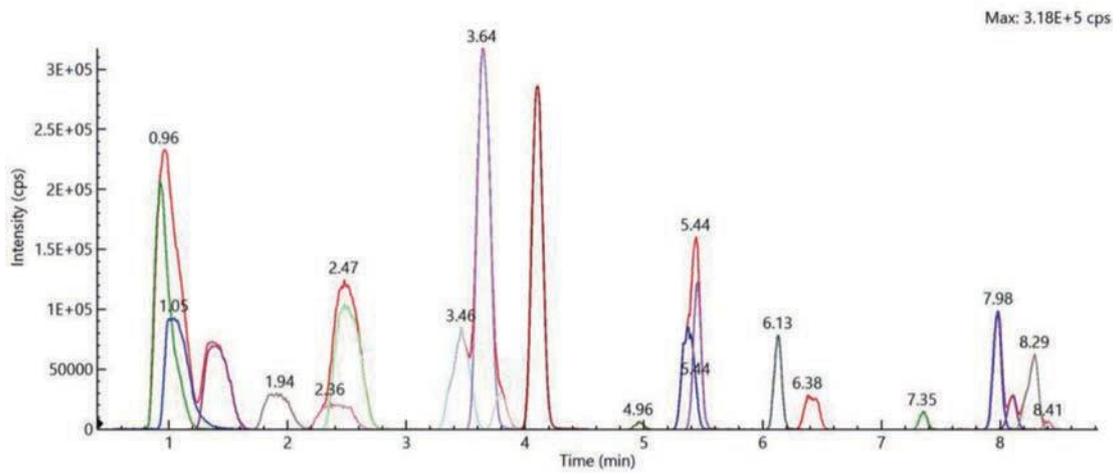


图 1.30 种农药混合标准工作溶液色谱图

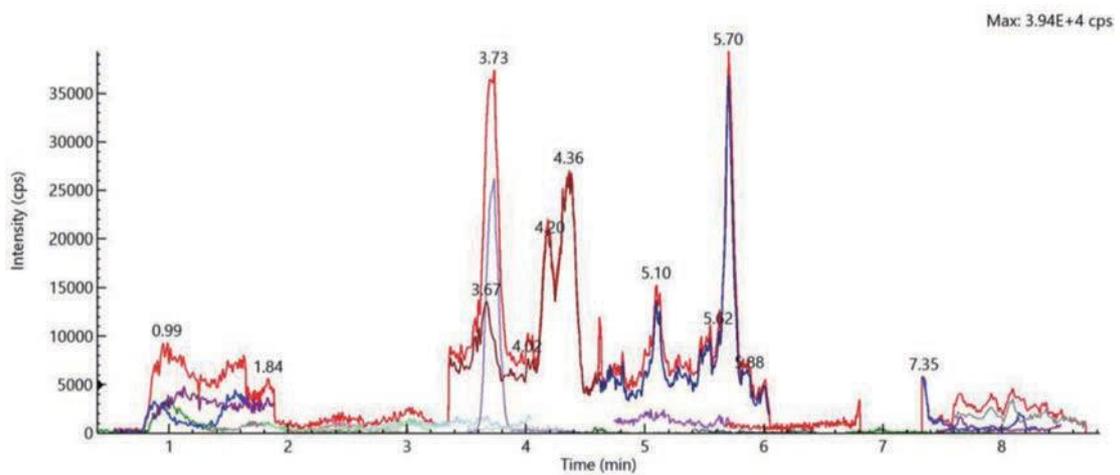


图 2. 红花基质空白色谱图

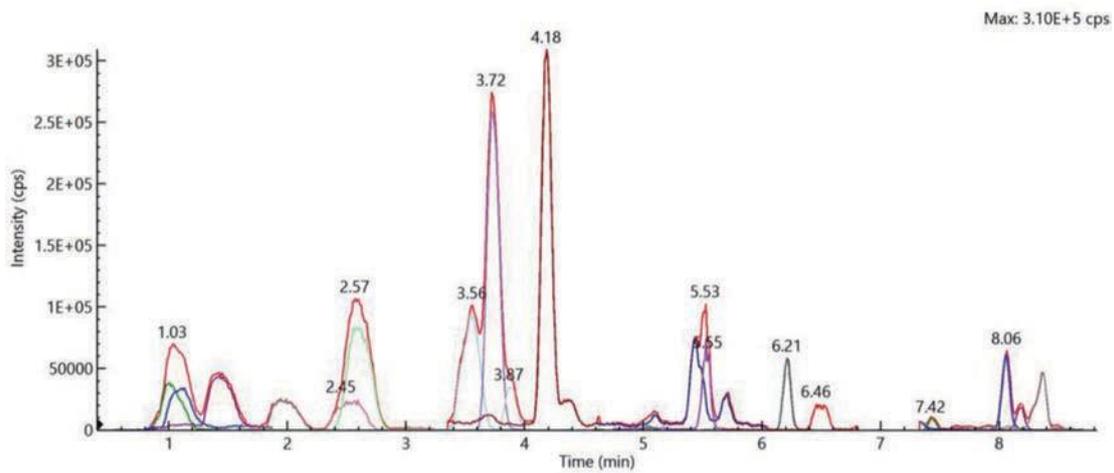


图 3. 红花基质混合标准工作溶液色谱图

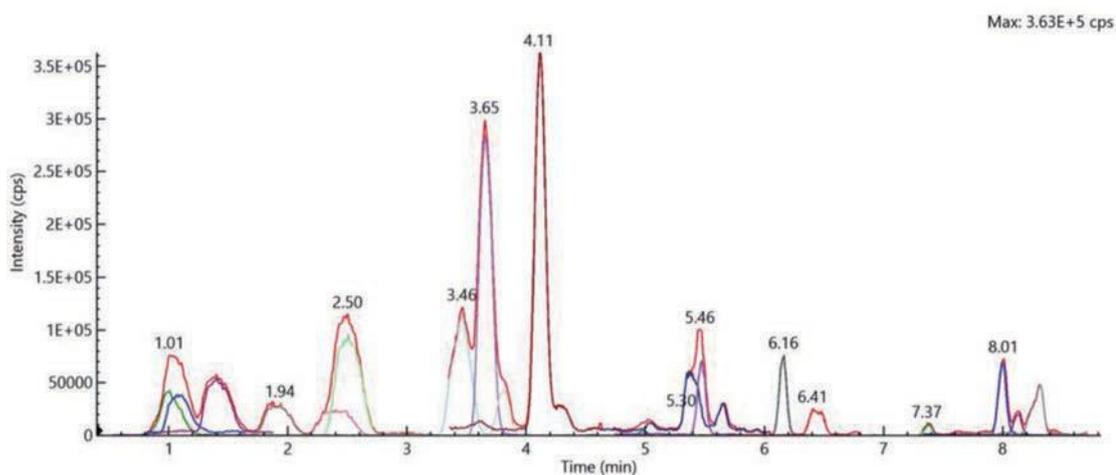


图 4. 红花基质加标色谱图

3.2.5 实验结论

本实验重现了 2020 版药典中中草药禁用农药的固相萃取前处理方法, 并结合高效液相色谱串联质谱对红花中的农药残留进行了测定, 实验结果表明, 使用 HLB 柱净化, 30 种农药回收率在 70%~110%, RSD 小于 15%, 符合实验要求, 说明 HLB 适用于红花基质样品分析。

3.3 金银花中农药残留分析

3.3.1 试剂及耗材

序号	名称	规格级别
1	乙腈	色谱纯
2	甲酸铵	分析纯

3	去离子水	18.2MΩ
4	甲酸	分析纯
5	氯化钠	分析纯
6	HLB	200mg/6mL
7	QuEChERS 提取盐包	包
8	QuEChERS 净化管	15mL
9	30 种农药混标溶液	1mL, Dr. Ehrenstorfer

验过程中其它玻璃器皿还包括离心管(50mL、10mL、5mL)、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

3.3.2 前处理设备

序号	名称	规格级别
1	分析天平	AL104, 感量 0.0001g JD60-4, 0.0001g
2	离心机	TG16G, 16000 转, 6 \times 50mL TD5G, 5000 转, 12 \times 10mL
3	涡旋混合器	QL-861
4	匀浆机	0-20000R/min
5	旋蒸仪	1-120 转/分

3.3.3 前处理方法

3.3.3.1 直接提取法

取样品 5g, 加氯化钠 1g, 立即摇散, 再加入乙腈 50mL, 匀浆处理 2min, 4000r/min 离心 5min, 分取全部上清液, 残渣再加乙腈 50mL, 匀浆处理 1min, 4000r/min 离心 5min, 合并两次提取液, 40 $^{\circ}$ C 旋蒸浓缩至 3-5mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10mL, 摇匀, 作为供试液。

3.3.3.2 样品净化

量取直接提取法制备的供试液 3mL, 通过 HLB 固相萃取柱净化, 收集全部净化液, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

基质混合标准工作溶液配制: 取高浓度农药混合标准溶液, 用空白样品基质溶液稀释成定量限浓度的基质混合标准工作溶液。

3.3.4 实验结果与讨论

由表 3-6 可知, 采用 HLB 处理金银花中的 30 种农药残留, 所有目标物的加标回收率

均在 70~115% 之间, RSD 小于 20%; 由图片 1 可知, 采用 HLB 净化效果良好。

表 3-5 金银花基质效应实验结果

样品名称	基质效应	CV/%
甲胺磷	7.0	4.6
涕灭威亚砷	10.3	2.8
久效磷	16.8	3.6
涕灭威砷	18.5	0.7
杀虫脒	38.5	2.0
3- 羟基克百威	159.0	1.1
硫环磷	90.1	2.9
苯线磷亚砷	108.6	3.9
磷胺	90.2	3.8
涕灭威	97.7	3.1
甲磺隆	107.8	3.4
苯线磷砷	96.8	3.5
克百威	171.2	1.5
氯磺隆	103.2	2.1
胺苯磺隆	100.2	3.4
甲拌磷亚砷	95.9	2.3
内吸磷	97.6	10.5
特丁硫磷亚砷	96.1	3.6
甲拌磷砷	98.9	3.0
水胺硫磷	96.2	2.5
苯线磷	106.7	4.0
灭线磷	96.5	0.3
特丁硫磷砷	95.0	4.1
氯唑磷	101.2	3.6
硫线磷	91.5	2.6
甲基异硫磷	95.3	3.0
蝇毒磷	113.6	2.9
地虫硫磷	97.2	3.3
治螟磷	97.1	3.5
甲拌磷	88.0	3.9

表 3-6 金银花加标回收实验结果 (n=3)

样品名称	添加水平 /mg/kg	平均回收率 /%	RSD/%
甲胺磷	0.05	108.1	6.9
涕灭威亚砷	0.10	101.8	6.0
久效磷	0.03	111.3	6.9

涕灭威砒	0.10	105.2	9.0
杀虫脒	0.02	95.5	1.8
3- 羟基克百威	0.05	95.9	5.0
硫环磷	0.03	100.6	3.6
苯线磷亚砒	0.02	104.6	7.6
磷胺	0.05	103.5	2.4
涕灭威	0.10	97.4	4.2
甲磺隆	0.05	95.4	4.7
苯线磷砒	0.02	102.5	0.9
克百威	0.05	98.8	2.3
氯磺隆	0.05	93.4	5.9
胺苯磺隆	0.05	94.4	4.1
甲拌磷亚砒	0.02	103.2	1.4
内吸磷	0.02	76.4	18.7
特丁硫磷亚砒	0.02	102.3	2.1
甲拌磷砒	0.02	102.3	2.4
水胺硫磷	0.05	99.7	2.3
苯线磷	0.02	90.3	5.0
灭线磷	0.02	90.3	2.4
特丁硫磷砒	0.02	96.9	6.3
氯唑磷	0.01	103.1	1.8
硫线磷	0.02	95.5	0.9
甲基异柳磷	0.02	99.0	3.7
蝇毒磷	0.05	98.7	4.1
地虫硫磷	0.02	88.8	3.1
治螟磷	0.02	106.8	6.2
甲拌磷	0.02	94.5	9.7



图 1.HLB 净化浓缩液

3.3.5 实验谱图

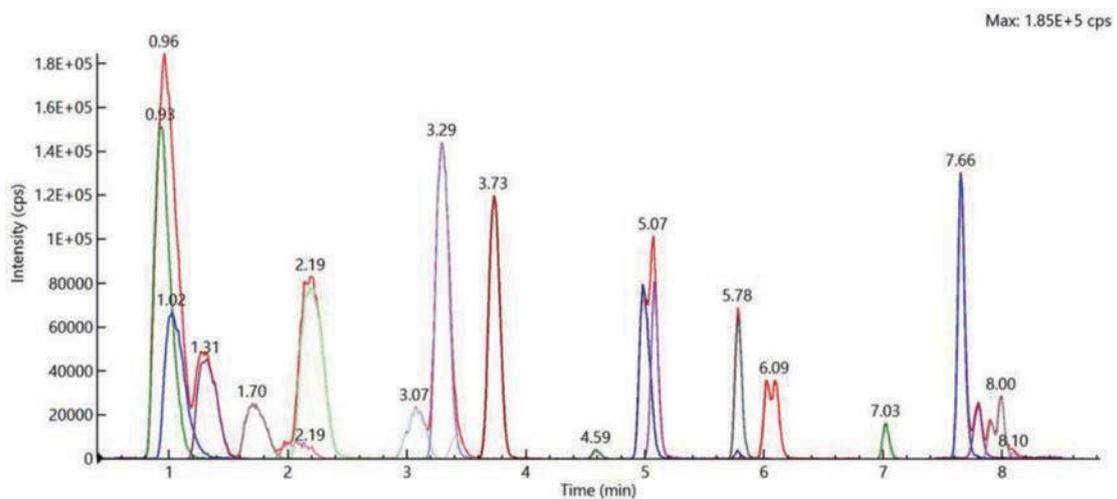


图 1.30 种农药混合标准工作溶液色谱图

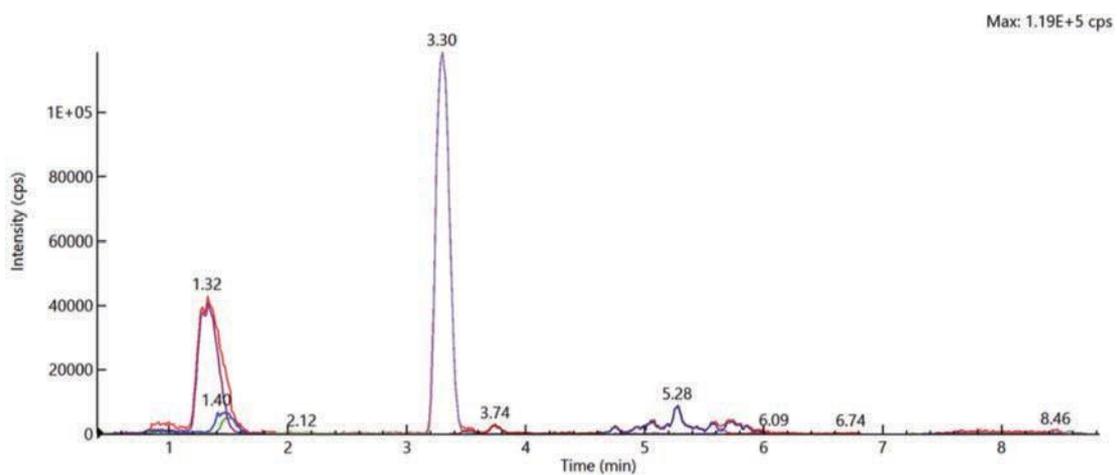


图 2. HLB柱金银花基质空白色谱图

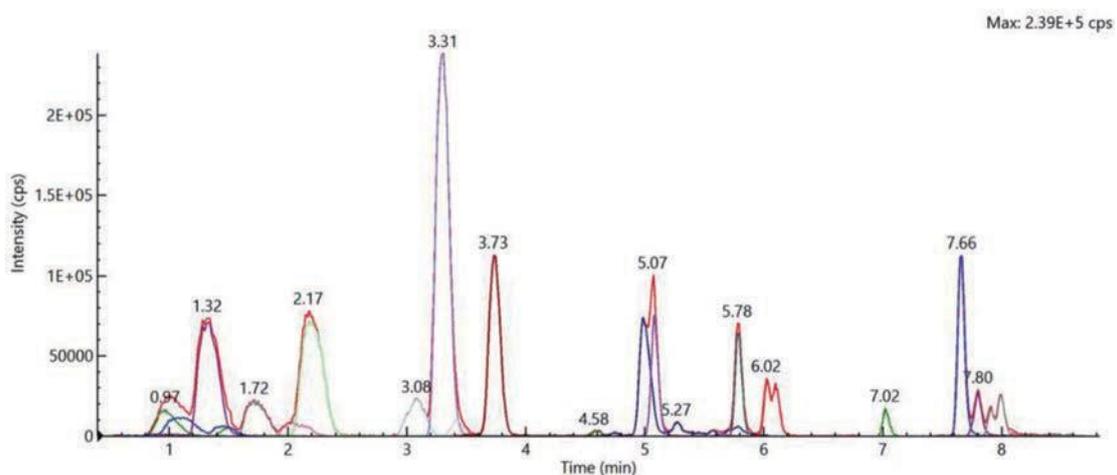


图 3. HLB柱金银花基质混合标准工作溶液色谱图

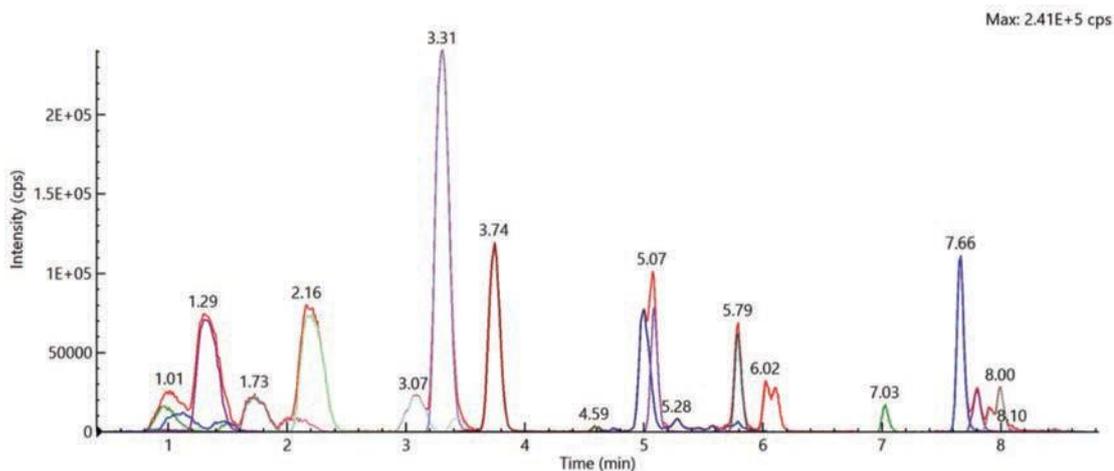


图 4. HLB柱金银花基质加标色谱图

3.3.6 实验结论

本实验重现了 2020 版药典中中草药禁用农药的固相萃取前处理方法, 并结合高效液相色谱串联质谱对金银花中的农药残留进行了测定, 实验结果表明, 使用 HLB 柱净化, 30 种农药回收率在 70%~115%, RSD 小于 20%, 符合实验要求, 说明 HLB 适用于金银花基质样品分析。

3.4 木香中农药残留分析

3.4.1 试剂及耗材

序号	名称	规格级别
1	乙腈	色谱纯
2	甲酸铵	分析纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲酸	分析纯
5	甲苯	分析纯
6	冰乙酸	分析纯
7	氯化钠	分析纯
8	HLB	200mg/6mL
9	GCB/NH ₂	500mg/500mg/6mL
10	QuEChERS 提取盐包	包
11	QuEChERS 净化管	15mL
12	30 种农药混标溶液	1mL, Dr. Ehrenstorfer

验过程中其它玻璃器皿还包括离心管(50mL、10mL、5mL)、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

3.4.2 前处理设备

序号	名称	规格级别
1	分析天平	AL104, 感量 0.0001g
		JD60-4, 0.0001g
2	离心机	TG16G, 16000 转, 6×50mL
		TD5G, 5000 转, 12×10mL
3	涡旋混合器	QL-861
4	氮气吹干仪	PGC-01D
5	振荡器	0-300 次/分
6	匀浆机	0-20000R/min
7	旋蒸仪	0-120 转/分

3.4.3 前处理方法

3.4.3.1 快速样品处理法

取样品 3g 置 50mL 离心管中, 加入 1% 冰醋酸溶液 15mL, 涡旋使样品充分浸润, 放置 30min, 加入乙腈 15mL, 涡旋混匀, 置振荡器上剧烈振荡 5min, 加入提取包, 立即摇散, 再置振荡器上剧烈振荡 3min, 于冰浴中冷却 10min, 4000r/min 离心 5min, 取上清液 9mL, 加入到 QuEChERS 净化管中, 涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡 5min, 4000r/min 离心 5min, 精确吸取上清液 5mL, 置 40°C 氮吹仪上浓缩至 0.4mL, 加乙腈稀释至 1mL, 加入 0.3mL 水, 涡旋混匀, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

3.4.3.2 直接提取法

取样品 5g, 加氯化钠 1g, 立即摇散, 再加入乙腈 50 mL, 匀浆处理 2min, 4000r/min 离心 5min, 分取上清液, 沉淀再加乙腈 50 mL, 匀浆处理 1min, 4000r/min 离心 5min, 合并两次提取液, 40°C 旋蒸浓缩至 3-5 mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10 mL, 摇匀即得。

3.4.3.3 固相萃取法

方法一: 量取直接提取法制备的供试液 3mL, 通过 HLB 固相萃取柱净化, 收集全部净化液, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得

方法二: 先用 10mL 乙腈 / 甲苯 =3/1(V/V) 活化 GCB/NH₂ 小柱, 之后量取直接提取法制备的供试液 2mL 加入到小柱中, 待上样完毕, 用 20mL 乙腈 / 甲苯 =3/1(V/V) 进行洗脱, 收集上样液和洗脱液, 40°C 旋蒸浓缩至近干, 用乙腈转移并稀释至 2mL, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

基质混合标准工作溶液配制: 取高浓度农药混合标准溶液, 用空白样品基质溶液稀释成

定量限浓度的基质混合标准工作溶液。

3.4.4 实验结果与讨论

由表 3-8 可知, 分别采用 QuEChERS、固相萃取结合液相色谱串联质谱的方法检测木香中的 30 种农药残留, QuEChERS 法有 29 个, HLB 净化柱法有 30 个, GCB/NH₂ 净化柱法有 26 个, 加标回收率在 70~100 之间, RSD 小于 15%; 由图片 1~3 可知, 净化液浓缩后均会有少量的挥发油, 带有挥发油的基质容易引起较大的基质效应, 对于此类化合物, 从表 3-7 基质效应及表 3-8 回收率综合分析来看, HLB 净化柱的效果要优于 QuEChERS 法。

本文试验了药典中 3 种净化方法, 对比发现目标物带有酸性基团的化合物容易被氨基类填料吸附, 所以 GCB/NH₂ 法中的磺酰胺类回收率偏低; 从回收率及基质效应数据分析来看, HLB 法更适合木香基质测试。

表 3-7 木香基质效应实验结果

样品名称	QuEChERS1		GCB/NH ₂		HLB	
	基质效应	RSD/%	基质效应	RSD/%	基质效应	RSD/%
甲胺磷	6.5	1.3	18.7	0.0	12.7	0.4
涕灭威亚砷	16.3	4.6	30.3	1.4	40.7	1.1
久效磷	25.2	0.3	50.3	0.4	54.7	0.2
涕灭威砷	26.2	1.2	63.7	0.1	69.7	0.1
杀虫脒	27.0	2.3	87.1	2.1	69.8	0.9
3- 羟基克百威	30.3	1.2	78.7	0.0	76.1	2.3
硫环磷	39.9	0.2	90.0	0.6	80.1	1.0
苯线磷亚砷	73.6	4.1	104.2	1.0	102.3	3.7
磷胺	78.9	0.6	91.9	1.0	90.2	1.4
涕灭威	61.0	1.2	86.8	0.6	82.3	0.5
甲磺隆	102.7	0.3	102.6	0.3	106.1	1.6
苯线磷砷	96.5	0.5	121.8	1.4	119.3	0.1
克百威	48.7	0.0	77.8	0.5	75.4	1.1
氯磺隆	114.1	0.2	132.5	0.4	140.5	0.6
胺苯磺隆	86.9	1.0	109.3	0.6	109.0	1.4
甲拌磷亚砷	53.8	0.0	83.3	0.5	77.4	1.1
内吸磷	45.1	0.4	70.2	3.4	67.2	1.1
特丁硫磷亚砷	66.0	1.3	79.7	1.4	80.8	2.0
甲拌磷砷	44.5	3.5	52.9	0.4	61.2	1.6
水胺硫磷	31.8	0.7	53.0	0.1	55.3	1.1
苯线磷	76.1	0.4	98.0	0.3	97.6	0.2
灭线磷	48.6	0.1	55.7	0.9	71.9	1.9

特丁硫磷砒	54.4	3.7	63.3	0.7	79.4	0.5
氯唑磷	2.2	0.8	4.2	8.5	6.0	0.5
硫线磷	55.4	0.4	57.3	1.7	65.8	1.4
甲基异硫磷	42.2	5.1	66.2	3.6	61.3	0.1
蝇毒磷	53.4	0.3	85.4	1.8	85.3	3.1
地虫硫磷	18.6	1.9	29.1	0.5	38.8	3.6
治螟磷	22.0	1.6	55.2	1.8	34.4	0.2
甲拌磷	12.4	3.8	41.3	0.3	30.5	0.5

表 3-8 木香加标回收实验结果 (n=3)

样品名称	添加水平 /mg/kg	QuEChERS1		GCB/NH ₂		HLB	
		平均回收 率 /%	RSD/%	平均回收 率 /%	RSD/%	平均回收 率 /%	RSD/%
甲胺磷	0.05	70.4	0.6	70.1	3.9	76.4	4.4
涕灭威亚砒	0.10	81.9	2.3	102.7	5.7	79.6	12.4
久效磷	0.03	81.1	2.7	94.0	2.9	78.5	2.9
涕灭威砒	0.10	83.9	2.4	97.2	3.7	83.9	2.8
杀虫脒	0.02	30.2	2.0	89.0	5.6	73.5	8.9
3- 羟基克百威	0.05	83.1	8.9	91.9	7.0	77.6	9.8
硫环磷	0.03	85.9	1.2	92.7	8.1	87.7	5.6
苯线磷亚砒	0.02	75.0	5.5	105.3	5.8	102.7	3.1
磷胺	0.05	85.1	1.4	93.5	7.7	89.9	5.1
涕灭威	0.10	84.4	2.6	84.7	10.0	82.3	9.7
甲磺隆	0.05	73.6	1.5	N/A	N/A	84.7	5.2
苯线磷砒	0.02	85.3	2.8	92.3	7.9	91.4	4.1
克百威	0.05	85.9	2.1	93.8	7.0	89.0	4.6
氯磺隆	0.05	66.7	3.8	N/A	N/A	82.3	6.5
胺苯磺隆	0.05	75.5	2.1	N/A	N/A	84.8	3.9
甲拌磷亚砒	0.02	88.1	2.7	99.7	2.8	94.9	2.1
内吸磷	0.02	78.5	4.0	59.5	19.7	89.5	7.5
特丁硫磷亚砒	0.02	87.2	2.6	96.9	6.2	91.3	5.4
甲拌磷砒	0.02	106.0	0.2	98.5	4.4	103.2	2.3
水胺硫磷	0.05	89.0	2.3	95.6	8.0	87.0	5.5
苯线磷	0.02	83.4	2.3	85.3	5.6	78.0	9.4
灭线磷	0.02	88.4	5.0	108.7	13.6	87.8	5.1
特丁硫磷砒	0.02	85.5	2.2	88.8	8.0	88.6	4.3
氯唑磷	0.01	68.1	12.8	104.3	0.0	80.3	5.8
硫线磷	0.02	83.8	1.1	100.2	1.6	88.0	6.3
甲基异柳磷	0.02	87.6	5.8	101.6	6.5	87.2	9.6
蝇毒磷	0.05	74.5	2.2	94.7	6.8	84.8	7.5

地虫硫磷	0.02	81.4	8.0	104.5	1.8	98.8	1.9
治螟磷	0.02	88.8	5.3	94.2	6.0	88.9	4.1
甲拌磷	0.02	78.9	2.8	79.8	5.2	75.7	11.3

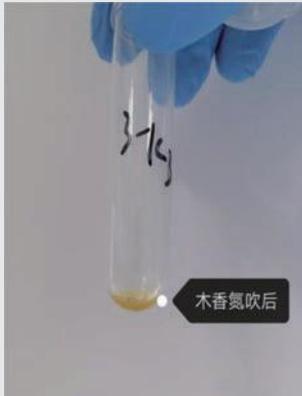


图1. QuEChERS净化管1浓缩液

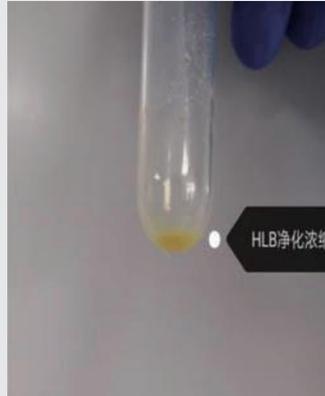


图 2.HLB 净化浓缩液



图 3.GCB/NH₂ 净化浓缩液

3.4.5 实验谱图

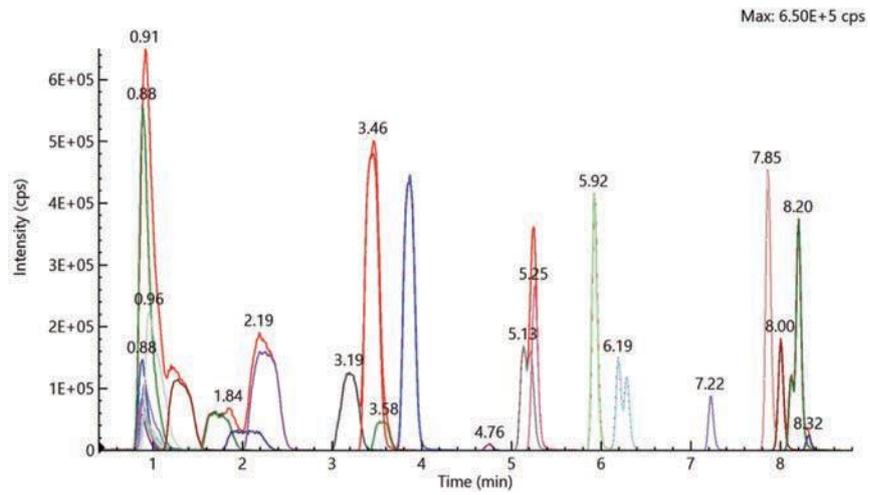


图 1.30 种农药混合标准工作溶液色谱图

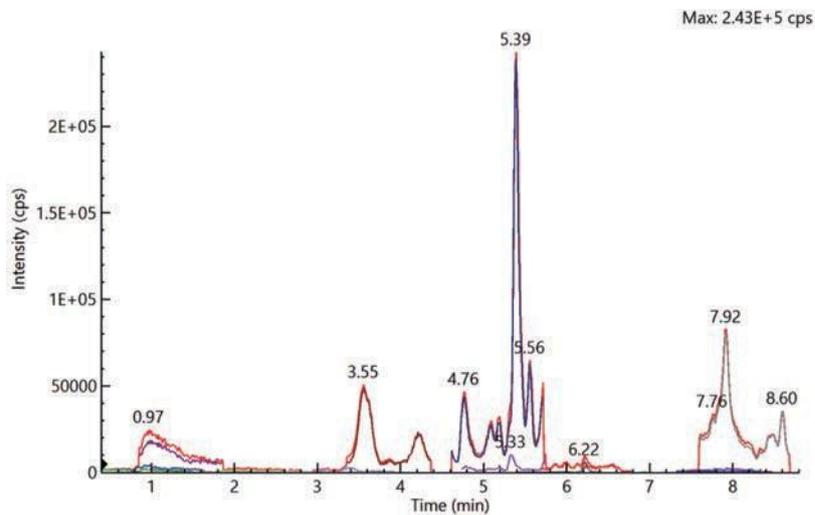


图 2. QuEChERS 法木香基质空白色谱图

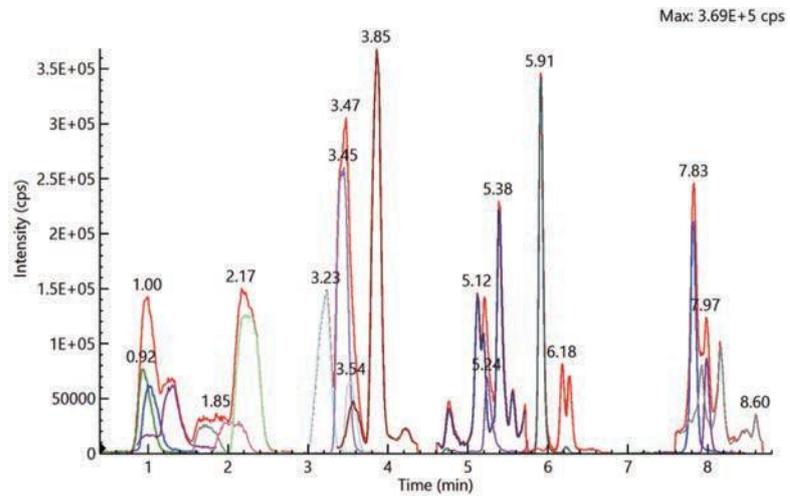


图 3.QuEChERS 法基质混合标准工作溶液色谱图

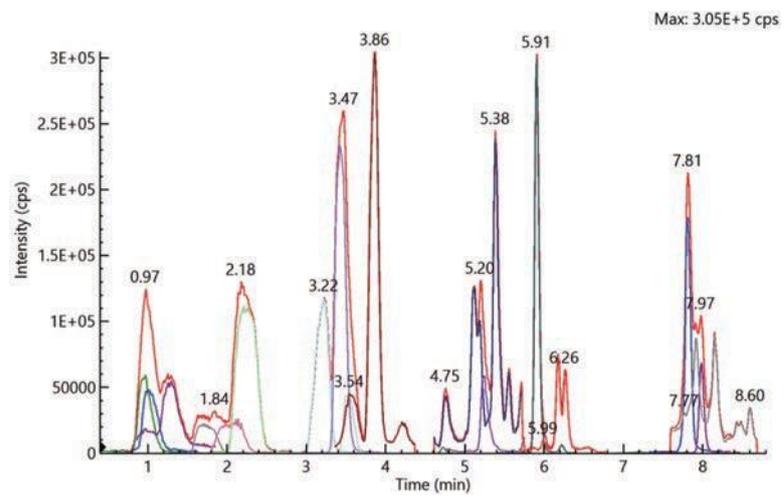


图4.QuEChERS 法木香基质加标色谱图

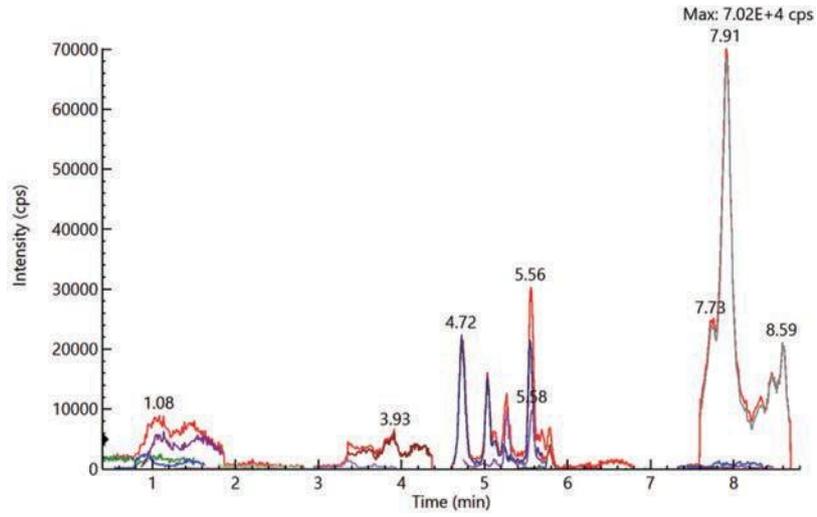


图 5. GCB/NH₂ 柱木香基质空白色谱图

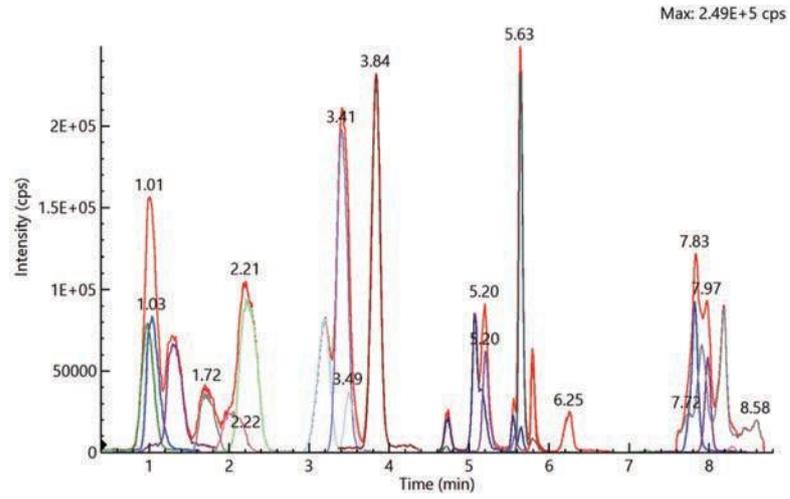


图 6. GCB/NH₂ 柱木香基质混合标准工作溶液色谱图

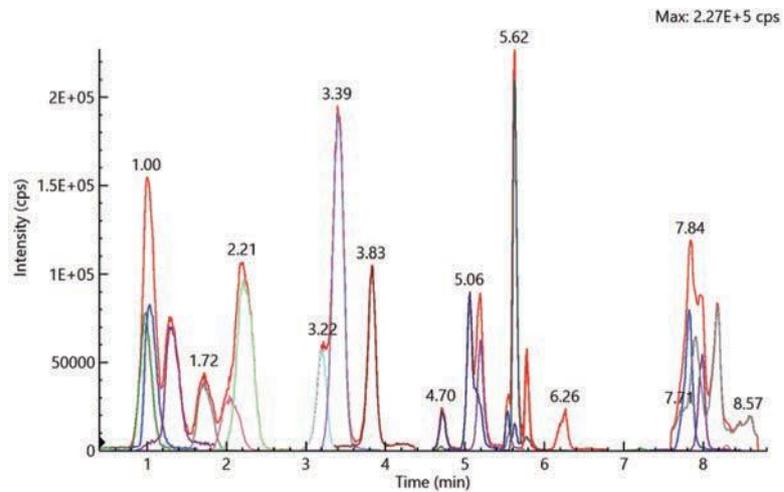


图 7. GCB/NH₂ 柱木香基质加标色谱图

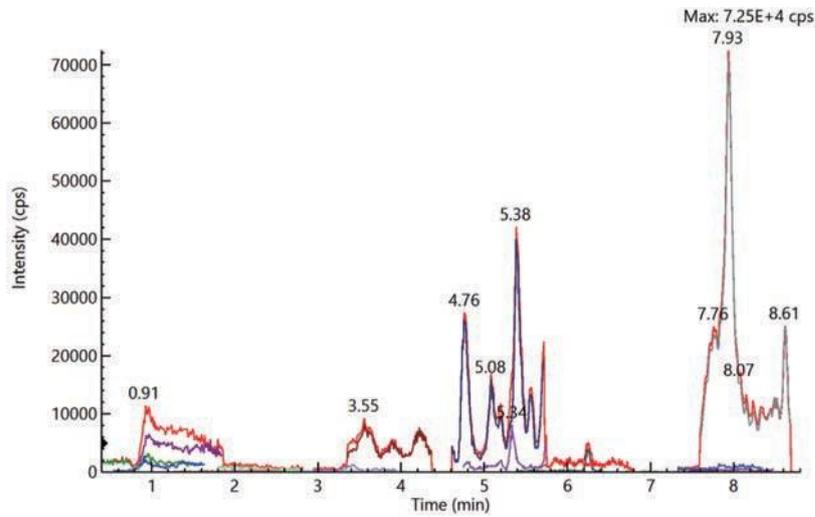


图 8. HLB柱木香基质空白色谱图

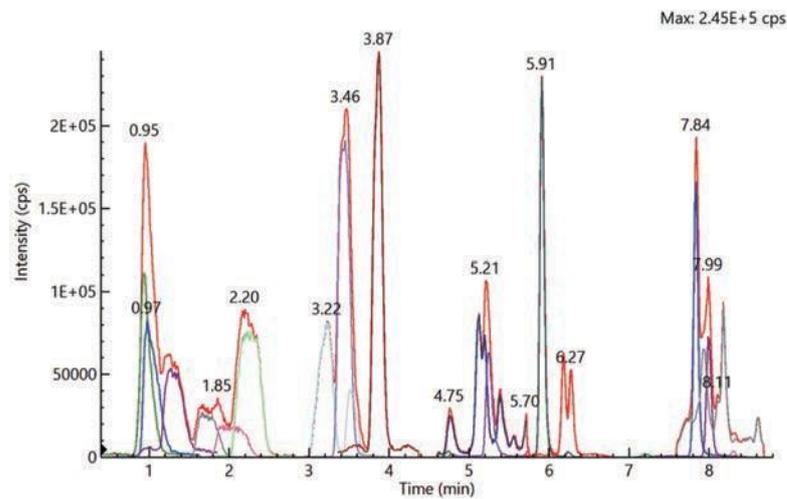


图 9. HLB柱木香基质混合标准工作溶液色谱图

3.4.6 实验结论

本实验重现了 2020 版药典中中草药禁用农药的 3 种前处理方法，并结合高效液相色谱串联质谱对木香中的农药残留进行了测定，经实验对比 3 种前处理方法，HLB 净化柱法 30 种农药回收率在 70%~100%，RSD 小于 15%，符合实验要求，结果表明 HLB 更适用木香基质样品分析。

3.5 血竭中农药残留分析

3.5.1 试剂及耗材

序号	名称	规格级别
1	乙腈	色谱纯
2	甲酸铵	分析纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲酸	分析纯
5	氯化钠	分析纯
6	HLB	200mg/6mL
7	QUECHERS 提取盐包	包
8	QuEChERS 净化管	15mL
9	30 种农药混标溶液	1mL, Dr. Ehrenstorfer

验过程中其它玻璃器皿还包括离心管(50mL、10mL、5mL)、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

3.5.2 前处理设备

序号	名称	规格级别
1	分析天平	AL104, 感量 0.0001g
		JD60-4, 0.0001g
2	离心机	TG16G, 16000 转, 6 \times 50mL
		TD5G, 5000 转, 12 \times 10mL
4	匀浆机	0-20000R/min
5	旋蒸仪	1-120 转/分

3.5.3 前处理方法

3.5.3.1 直接提取法

取样品 5g, 加氯化钠 1g, 立即摇散, 再加入乙腈 50mL, 匀浆处理 2min, 4000r/min 离心 5min, 分取全部上清液, 残渣再加乙腈 50mL, 匀浆处理 1min, 4000r/min 离心 5min, 合并两次提取液, 40 $^{\circ}$ C旋蒸浓缩至 3-5mL, 放冷, 用乙腈稀释至 10mL, 摇匀, 作为供试液。

3.5.3.2 样品净化

量取直接提取法制备的供试液 3mL, 通过 HLB 固相萃取柱净化, 收集全部净化液, 混匀, 取上清液 1mL, 加入 0.3mL 水, 过 0.22 μ m 滤膜即得。

基质混合标准工作溶液配制: 取高浓度农药混合标准溶液, 用空白样品基质溶液稀释成定量限浓度的基质混合标准工作溶液。

3.5.4 实验结果与讨论

由表 3-10 可知, 采用 HLB 处理血竭中的 30 种农药残留, 所有目标物的加标回收率均在 65~110% 之间, RSD 小于 20%。

表 3-9 血竭基质效应实验结果

样品名称	基质效应	CV/%
甲胺磷	37.2	0.8
涕灭威亚砷	41.3	1.5
久效磷	39.0	0.5
涕灭威砷	37.5	0.7
杀虫脒	32.4	3.8
3- 羟基克百威	64.8	7.6
硫环磷	34.7	1.8
苯线磷亚砷	71.4	1.4
磷胺	53.3	1.1
涕灭威	40.4	1.2
甲磺隆	111.1	2.7
苯线磷砷	45.7	3.5
克百威	30.3	0.6
氯磺隆	101.0	2.9
胺苯磺隆	63.6	0.8
甲拌磷亚砷	17.0	1.5
内吸磷	14.1	2.8
特丁硫磷亚砷	24.0	0.5
甲拌磷砷	20.4	6.8
水胺硫磷	19.6	0.0
苯线磷	22.5	3.2
灭线磷	9.4	6.6
特丁硫磷砷	12.4	0.6
氯唑磷	16.4	1.0
硫线磷	11.4	0.4
甲基异硫磷	12.5	9.2
蝇毒磷	7.2	5.2
地虫硫磷	8.2	8.7
治螟磷	16.8	0.5
甲拌磷	17.9	5.8

表 3-10 血竭加标回收实验结果 (n=3)

样品名称	添加水平 /mg/kg	平均回收率 /%	RSD/%
甲胺磷	0.05	81.5	2.6
涕灭威亚砷	0.10	86.1	3.3
久效磷	0.03	91.5	2.8
涕灭威砷	0.10	99.0	3.4
杀虫脒	0.02	66.7	10.5
3- 羟基克百威	0.05	78.2	4.4
硫环磷	0.03	86.2	0.4
苯线磷亚砷	0.02	68.5	9.1
磷胺	0.05	93.8	0.7
涕灭威	0.10	98.1	2.7
甲磺隆	0.05	87.4	3.9
苯线磷砷	0.02	88.0	3.3
克百威	0.05	94.5	2.2
氯磺隆	0.05	88.3	2.5
胺苯磺隆	0.05	91.6	2.2
甲拌磷亚砷	0.02	91.3	0.9
内吸磷	0.02	98.7	7.9
特丁硫磷亚砷	0.02	93.2	2.0
甲拌磷砷	0.02	105.4	6.5
水胺硫磷	0.05	96.0	6.1
苯线磷	0.02	77.6	3.8
灭线磷	0.02	84.8	6.4
特丁硫磷砷	0.02	95.0	3.0
氯唑磷	0.01	91.9	2.4
硫线磷	0.02	82.5	18.1
甲基异柳磷	0.02	89.1	15.4
蝇毒磷	0.05	90.7	7.1
地虫硫磷	0.02	89.7	16.0
治螟磷	0.02	100.2	7.6
甲拌磷	0.02	86.8	8.4

3.5.5 实验谱图

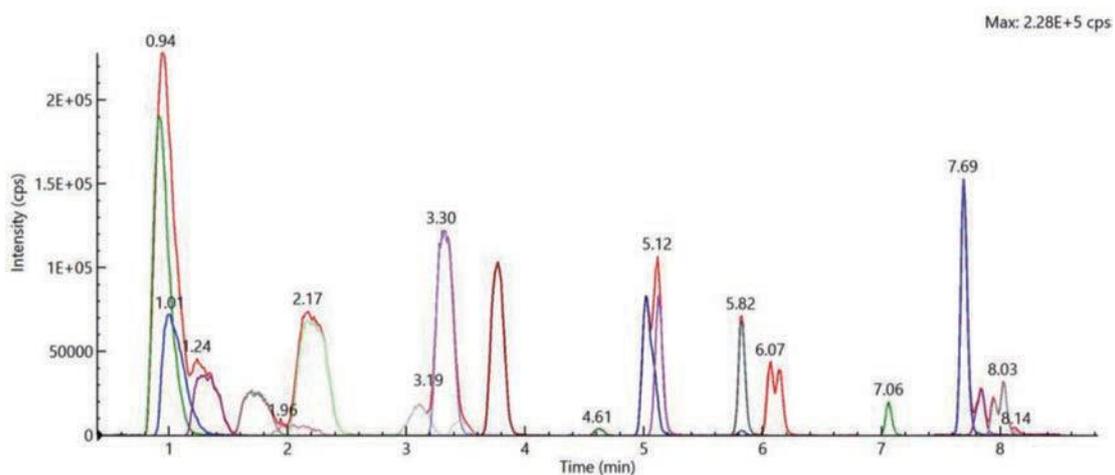


图 1.30 种农药混合标准工作溶液色谱图

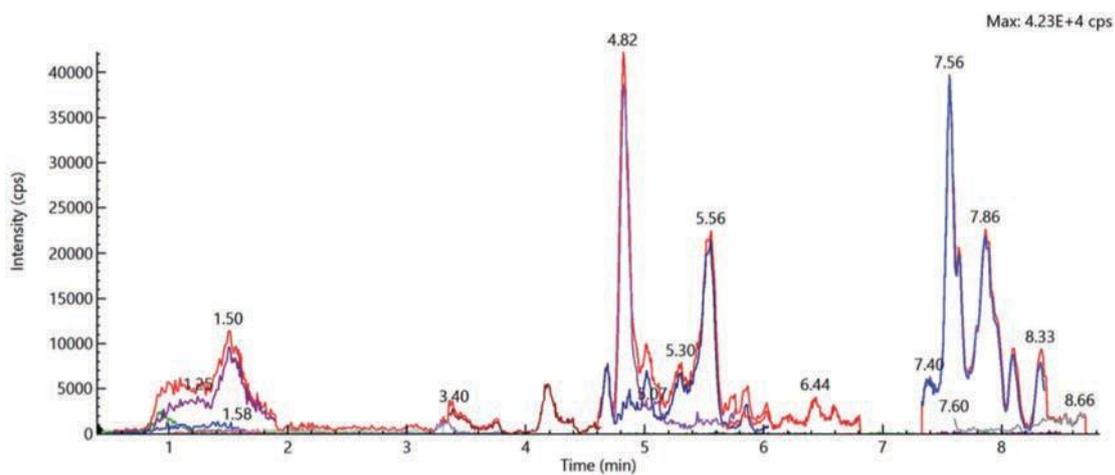


图 2. HLB柱血竭基质空白色谱图

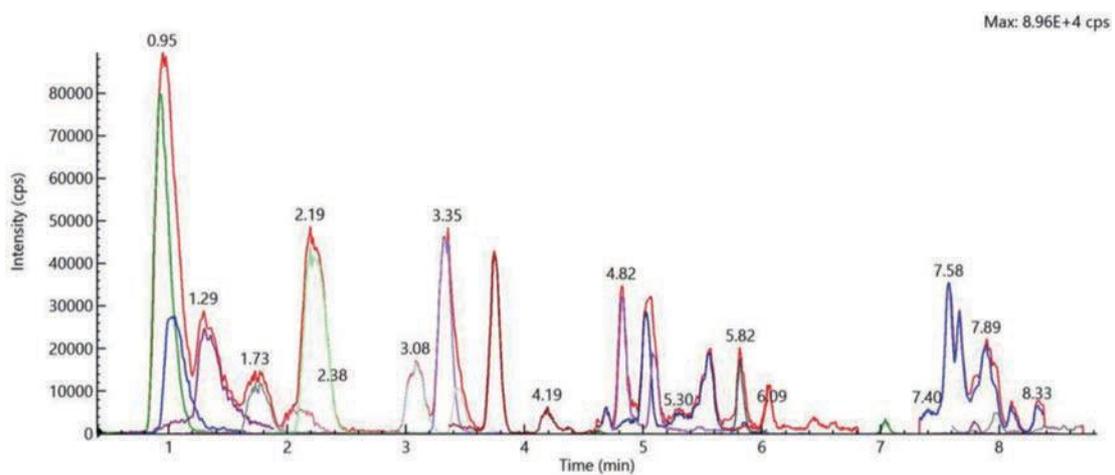


图 3. HLB柱血竭基质混合标准工作溶液色谱图

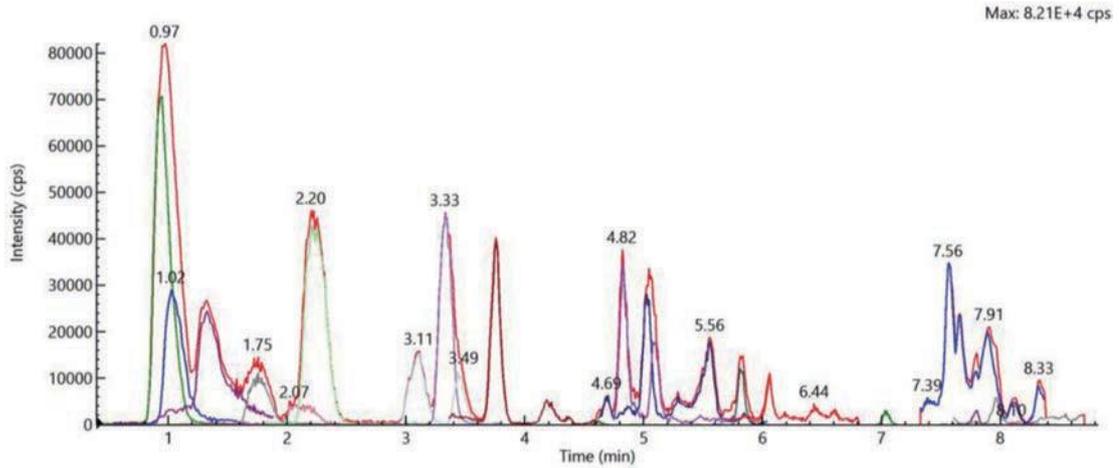


图 4. HLB柱血竭基质加标色谱图

3.5.6 实验结论

本实验重现了 2020 版药典中中草药禁用农药的固相萃取前处理方法, 并结合高效液相色谱串联质谱对血竭中的农药残留进行了测定, 实验结果表明, 使用 HLB 柱净化, 30 种农药回收率在 65%~110%, RSD 小于 20%, 符合实验要求, 说明 HLB 适用于血竭基质样品分析。

3.6 麦冬饮片中农药残留分析

3.6.1 试剂及耗材

序号	名称	规格级别
1	乙腈	色谱纯
2	甲酸铵	分析纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲酸	分析纯
5	冰乙酸	分析纯
6	QuEChERS 提取盐包	包
7	QuEChERS 净化管	15mL
8	30 种农药混标溶液	1mL, Dr. Ehrenstorfer

验过程中其它玻璃器皿还包括离心管(50mL、10mL、5mL)、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、进样针、滤膜等若干。

3.6.2 前处理设备

序号	名称	规格级别
----	----	------

1	分析天平	AL104, 感量 0.0001g JD60-4, 0.0001g
2	离心机	TG16G, 16000 转, 6×50mL TD5G, 5000 转, 12×10mL
3	涡旋混合器	QL-861
4	氮气吹干仪	PGC-01D

3.6.3 样品前处理方法

3.6.3.1 样品提取

准确称取 3.0 g 经粉碎的麦冬于 50 mL 离心管中, 加入 1%冰乙酸溶液 15 mL, 涡旋 30s 使药粉充分浸润, 静置 30 min。精密加入 15 mL 乙腈, 2500 rpm 涡旋 5 min, 加入依利特 QUECHERS 提取盐包, 立即打散, 2500 rpm 涡旋 3 min, 5000 r/min 离心 5 min, 上层乙腈层待净化。

3.6.3.2 样品净化

取 9 mL 待净化液加入至 15 mL 依利特 QuEChERS 净化管, 涡旋 5 min, 5000 r/min 离心 5 min, 准确吸取 5 mL 上清液于另一干净 15 mL 离心管中, 40 °C 水浴氮吹至近干;用 1 mL 乙腈重新溶解, 过 0.22 μm 尼龙滤膜供液质测试。

3.6.3.3 标准曲线配制

购买的标准溶液浓度范围 20 μg/mL-100 μg/mL, 使用前用乙腈稀释 10 倍, -20 °C 保存, 作为混标溶液。

表 3-11 混合标准品浓度表

序号	组分	浓度
1	3-羟基呋喃丹	100 μg/mL
2	胺苯磺隆	100 μg/mL
3	苯线磷砷	40 μg/mL
4	苯线磷亚砷	40 μg/mL
5	地虫硫磷	40 μg/mL
6	甲胺磷	100 μg/mL
7	甲拌磷	40 μg/mL
8	甲拌磷砷	40 μg/mL
9	甲拌磷亚砷	40 μg/mL
10	甲磺隆	100 μg/mL
11	甲基异柳磷	40 μg/mL
12	久效磷	60 μg/mL
13	克百威	100 μg/mL

14	克线磷	40 µg/mL
15	磷胺	100 µg/mL
16	硫环磷	60 µg/mL
17	硫线磷	40 µg/mL
18	氯磺隆	100 µg/mL
19	氯唑磷	20 µg/mL
20	灭线磷	40 µg/mL
21	内吸磷	40 µg/mL
22	杀虫脒	40 µg/mL
23	水胺硫磷	100 µg/mL
24	特丁磷亚砷	40 µg/mL
25	特丁硫磷砷	40 µg/mL
26	涕灭威	100 µg/mL
27	涕灭威砷	100 µg/mL
28	涕灭威亚砷	100 µg/mL
29	蝇毒磷	100 µg/mL
30	治螟磷	40 µg/mL

称取对应的麦冬空白样品 3.0 g 按照上述步骤至氮吹近干，然后分别精密量取 0, 5, 10, 20, 40, 50µL 的混标溶液，用乙腈分别定容至 1 mL，配制成基质混合标准工作溶液。标准曲线浓度范围与母液组分初始浓度有关，如下表 3-12。

表 3-12 不同组分的标曲浓度范围

母液中组分浓度	对应标曲浓度范围
20 µg/mL	0, 10, 20, 40, 80, 100 ng/mL
40 µg/mL	0, 20, 40, 80, 160, 200 ng/mL
60 µg/mL	0, 30, 60, 120, 240, 300 ng/mL
80 µg/mL	0, 40, 80, 160, 320, 400 ng/mL
100 µg/mL	0, 50, 100, 200, 400, 500 ng/mL

3.6.3.4 加标样品配制

在准确称取 3.0 g 经粉碎的麦冬空白样于 50 mL 离心管中之后，加入不同体积（30 µL、51 µL、150 µL）的混标溶液。之后的处理过程同 3.1.1 和 3.1.2。

3.6.4 实验结果

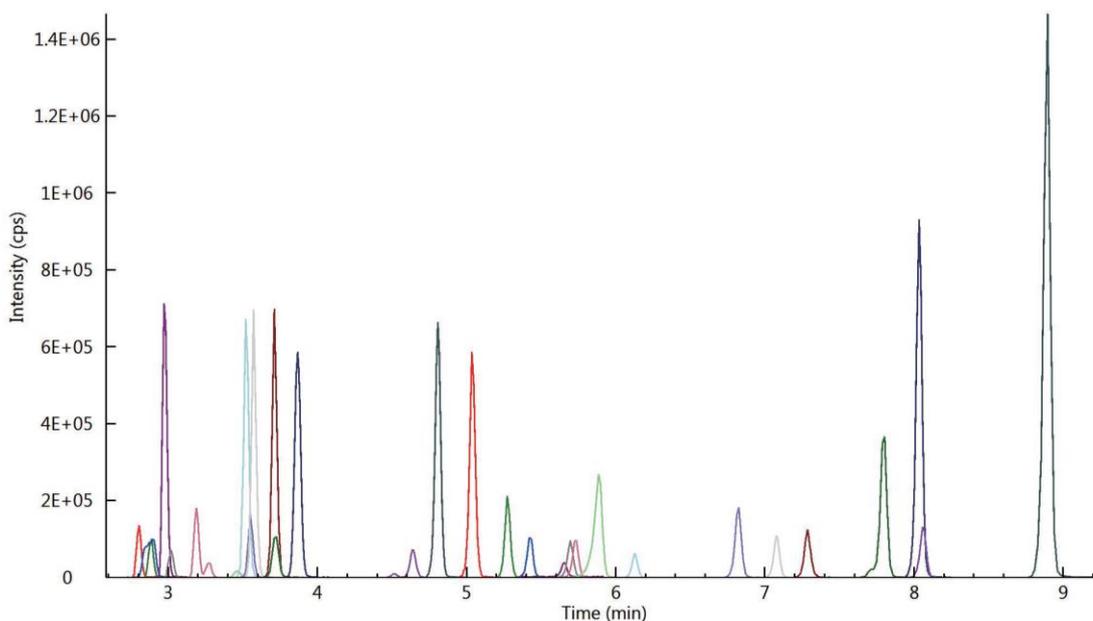


图 1 典型 TIC 色谱图

3.6.5 标准曲线

按照 3.6.3.3 所述的标准曲线配制条件，绘制基质加标标准曲线。根据质谱仪获得的各组分定量离子色谱峰情况，调整并统一同一种组分的定量离子色谱峰积分起落点，绘制各组分的标准曲线，线性相关系数 R² 介于 0.992-0.99995 之间。

3.6.6 加标回收率

三个加标水平下的回收率测试结果(n=3)

组分	加标浓度 1(ng/g)	回收率 (%)	RSD(%)	加标浓度 2(ng/g)	回收率 (%)	RSD(%)	加标浓度 3(ng/g)	回收率 (%)	RSD(%)
甲胺磷	100	80.27	5.04	170	70.76	7.04	500	70.38	3.43
涕灭威亚砷	100	84.32	8.87	170	103.95	5.95	500	74.66	4.14
涕灭威砷	100	76.26	7.21	170	84.90	3.38	500	85.35	0.49
杀虫脒	40	77.31	8.97	68	72.98	3.35	200	78.74	4.36
久效磷	60	71.47	7.38	102	79.63	9.91	300	84.24	4.05
3-羟基克百威	100	74.30	4.83	170	71.18	3.96	500	82.92	6.87
硫环磷	60	98.77	1.59	102	93.56	4.28	300	77.38	3.11
涕灭威	100	93.22	2.45	170	87.89	6.50	500	79.43	4.58
磷胺	100	98.60	1.68	170	93.74	4.13	500	88.76	6.85
克百威	100	99.41	0.69	170	95.51	3.10	500	88.98	6.81
苯线磷亚砷	40	96.04	2.59	68	89.92	4.09	200	91.43	7.93
甲磺隆	100	80.20	5.19	170	77.03	4.84	500	77.70	3.35
苯线磷砷	40	92.48	1.65	68	92.45	1.20	200	86.82	1.95
氯磺隆	100	75.00	5.21	170	79.19	3.06	500	71.65	6.23

胺苯磷隆	100	77.79	4.31	170	75.52	4.07	500	78.54	7.52
甲拌磷亚砷	40	102.05	1.76	68	97.09	2.97	200	75.89	4.70
甲拌磷砷	40	96.89	3.21	68	93.39	2.41	200	82.25	9.53
水胺硫磷	100	82.48	7.64	170	101.29	5.72	500	98.49	7.47
内吸磷	40	86.93	1.95	68	82.02	2.30	200	80.21	5.06
特丁硫磷亚砷	40	101.45	0.64	68	96.82	3.03	200	83.54	5.50
特丁硫磷砷	40	100.18	1.74	68	97.17	4.08	200	82.61	7.56
氯唑磷	20	95.74	1.47	34	92.12	3.38	100	92.44	7.63
灭线磷	40	101.37	0.72	68	96.40	2.93	200	87.48	8.02
苯线磷	40	83.76	1.16	68	79.17	0.58	200	76.36	1.05
甲拌磷	40	72.79	7.13	68	75.70	4.75	200	72.08	3.77
甲基异柳磷	40	90.39	3.53	68	78.29	9.51	200	104.04	6.03
治螟磷	40	87.33	2.18	68	81.62	2.62	200	83.23	2.01
地虫硫磷	40	85.22	3.05	68	84.81	3.19	200	86.03	4.89
蝇毒磷	100	57.65	2.38	170	75.88	3.43	500	58.56	3.07
硫线磷	40	80.16	2.14	68	80.43	2.87	200	90.81	2.66

4、结论：

实验采用 HPLC-MS/MS 分别对中药及中药饮片中 30 种农药残留进行分析测定，依据 2020 版《中国药典·2341 农药残留量测定法》新增第五法中快速处理法（QuEChERS 法）进行前处理，整体回收率在 60-120%之间，RSD 小于 20%。因此使用依利特新推出的 QuEChERS 提取盐包及 QuEChERS 净化管做中药及中药饮片中的农药残留前处理，回收率高，重复性好，是中药及中药饮片中农残检测的不二之选。

订货信息

	存货编码	存货名称	规格型号
色谱柱	31113233	Supersil Coreshell C18	2.6μm, 2.1×100mm
QUECHERS 法 SPE 小柱	21010266	QUECHERS 提取	50 支/包\适用于 2020 药典中草药多种农残
	21010267	QUECHERS 提取 (50mL)	50 支/盒\适用于蔬菜水果及食用菌
	21010268	QUECHERS 提取 (50mL)	50 支/盒\适用于谷物油料及坚果
	21010269	QUECHERS 提取 (50mL)	50 支/盒\适用于茶叶及香辛料
	21010270	QUECHERS 净化(15mL)	50 支/盒\适用于 2020 药典中草药多种农残
	21010271	QUECHERS 净化(15mL)	50 支/盒\适用于蔬菜水果及食用菌（不含色素样品）

	21010272	QUECHERS 净化(15mL)	50 支/盒\适用于蔬菜水果及食用菌 (含色素样品)
	21010273	QUECHERS 净化(15mL)	50 支/盒\适用于谷物油料及坚果
	21010274	QUECHERS 净化(15mL)	50 支/盒\适用于茶叶及香辛料
固相萃取法 SPE 小柱	21010266	QUECHERS 净化管(15mL)	50 支/盒\适用于 2020 药典中草药多种农残
	21010147	HLB 柱 (200mg/6ml)	30 支/盒\适用于 2020 药典中草药多种农残
	21010241	GCB/NH ₂ 柱 (500mg/500mg/6ml)	30 支/盒\适用于 2020 药典中草药多种农残