

Copure® HLB Lim 多兽残分析专用净化柱 - 针对 2022 年国抽细则新增方法 GB 31658.17 中 36 种兽残测定的快速简便应用方案

Copure® HLB Lim 柱，是采用特殊吸附剂装填而成的一款新型固相萃取柱。与传统 SPE 柱相比，它能更加快速有效地去除样品中脂肪、磷脂、色素等多种干扰物，减少基质效应；同时其极大地简化了前处理流程，省去活化、平衡步骤，样品经提取后直接过柱，节省大量时间及试剂，使前处理变得更加的简便高效。

本方案采用 Copure® HLB Lim 净化，液相色谱 - 串联质谱分析，建立了对动物食品（猪肉、猪肝）及水产（虾）中四环素类、磺胺类和喹诺酮类共 36 种药物残留量的测定方法，通过低、中、高三水平加标实验验证，36 种目标物的回收率和精密度均能满足标准要求。

一、样品提取

准确称取粉碎均匀的样品 1 g 于干净离心管中，加入 5 mL 0.2 % 甲酸乙腈 : 水 = 80:20 (V:V) 溶液，涡旋混匀后超声提取 20 min，8000 r/min 离心 5 min，待净化。

二、样品净化 (Copure® HLB Lim, 200mg/3mL)

取 2.5 mL 上述上清液至 Copure® HLB Lim 柱，收集全部流出液，流出液氮吹近干后用 0.1 % 甲酸水 : 甲醇 = 9:1 溶液定容至 1 mL，过滤膜上机测试。

三、基质标准曲线溶液的制备

选同类型空白样品，按上述前处理方法进行操作，收集过柱流出液，加入适量的标液后与样品一同氮吹复溶，配制上机浓度分别为 2 µg/L、10 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、200 µg/L、500 µg/L 的标准曲线。

四、仪器条件

色谱条件

仪器：UPLC-MS/MS (Thermo Fisher TSQ Endura)

色谱柱：Commasil® 兽残专用柱 (2.1 mm×100 mm, 3 µm)

流动相：A：水 (0.1 % 甲酸)

B：含 0.1 % 甲酸的甲醇 - 乙腈溶液 (甲醇 : 乙腈 = 2:8)

洗脱方式：梯度洗脱，见表 1

流速：0.3 mL/min

柱温：35°C

进样量：10 µL

表 1 梯度洗脱程序

时间 /min	A/%	B/%
0	98	2
3.0	90	10
8.0	65	35
10.0	20	80
11.0	5	95
12.0	98	2

质谱条件

离子源：HESI

电喷雾电压：3500 V

鞘气压力：40 arb

辅气压力：2 arb

离子传输管：380 °C

辅气温度：350 °C

表 2 组分名称、保留时间及特征离子一览表 (* 为定量离子)

序号	名称	保留时间 /min	母离子	子离子
1	乙酰磺胺	3.18	215.0	108.0、155.9*
2	磺胺吡啶	4.67	250.1	155.8*、183.9
3	磺胺嘧啶	3.79	251.1	92.1、155.9*
4	磺胺甲恶唑	7.67	254.0	108.1、155.9*
5	磺胺噻唑	4.62	256.0	155.9*、92.1
6	氟甲唑	8.59	262.0	201.9、244.1*
7	噻唑酸	10.07	262.0	215.9、244.1*
8	磺胺甲基嘧啶	5.03	265.1	155.8*、171.8
9	磺胺二甲异恶唑	8.12	268.0	113.0、155.8*
10	磺胺甲噻二唑	6.26	271.0	92.1、155.9*
11	苯磺胺	8.59	277.0	107.9、155.9*
12	磺胺二甲异嘧啶	3.22	279.1	124.0*、185.8
13	磺胺二甲嘧啶	5.91	279.1	155.8、185.8*
14	磺胺甲氧哒嗪	6.21	281.0	155.8*、126.0
15	磺胺对甲氧嘧啶	6.36	281.0	155.9*、214.9
16	磺胺间甲氧嘧啶	7.10	281.0	155.9*、214.9
17	磺胺氯哒嗪	7.19	285.0	92.1、155.9*
18	磺胺邻二甲氧嘧啶	7.61	311.1	155.8*、244.9
19	磺胺间二甲氧嘧啶	9.05	311.1	155.8*、244.8
20	磺胺苯吡唑	9.10	315.0	157.9*、159.9
21	诺氟沙星	5.34	320.1	233.0、276.0*
22	依诺沙星	5.15	321.1	234.0、303.0*
23	环丙沙星	5.49	332.0	230.9、288.0*
24	培氟沙星	5.40	334.2	290.1*、316.1
25	洛美沙星	5.67	352.0	265.0*、308.0
26	达氟沙星	5.76	358.2	314.1、340.0*
27	恩诺沙星	5.85	360.2	245.0、316.0*
28	氧氟沙星	5.31	362.1	261.1、318.1*
29	马波沙星	4.96	363.1	320.0*、342.0
30	沙拉沙星	6.28	386.2	299.1、342.1*
31	二氟沙星	6.30	400.2	299.0、356.1*
32	酞磺胺噻唑	8.11	404.0	148.9、255.8
33	强力霉素	7.45	445.2	321.0、428.0*
34	四环素	5.55	445.2	410.0*、427.0
35	土霉素	5.33	461.2	426.0*、443.0
36	金霉素	6.92	479.1	444.0*、462.0

五、实验结果

表 3 36 种兽残加标回收实验结果

目标物	猪肉						虾肉						猪肝					
	10.0 µg/kg		50.0 µg/kg		100.0 µg/kg		10.0 µg/kg		50.0 µg/kg		100.0 µg/kg		10.0 µg/kg		50.0 µg/kg		100.0 µg/kg	
	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3
乙酰磺胺	102	2.62	80.6	3.46	84.5	1.19	87.3	2.02	84.9	5.67	83.8	4.15	101	3.82	102	4.35	106	4.92
磺胺吡啶	82.2	4.48	74.8	7.76	79.2	4.42	90.6	4.06	89.8	3.26	89.7	4.02	84.2	5.35	81.3	6.29	83.4	4.37
磺胺嘧啶	86.9	4.83	78.4	6.89	80.8	5.08	87.1	3.87	86.9	5.28	80.7	4.31	103	6.83	104	6.89	101	5.56
磺胺甲恶唑	89.3	3.25	79.8	2.57	83.6	2.03	101	2.25	89.7	3.34	89.4	2.11	97.5	4.86	86.4	3.88	83.6	3.23
磺胺噻唑	80.5	3.46	78.7	2.59	84.6	4.33	87.9	4.59	92.3	5.82	85.5	3.98	81.8	3.29	83.2	1.65	92.6	3.45
氟甲唑	84.8	7.69	82.3	10.3	76.7	6.79	89.1	7.75	89.4	6.69	84.1	6.71	88.7	6.67	92.1	5.89	94.5	6.72
噻唑酸	70.4	11.5	74.8	12.1	78.6	7.94	89.2	6.98	87.7	7.52	88.2	5.97	85.7	5.62	85.0	3.58	79.8	3.16
磺胺甲基嘧啶	89.6	1.12	80.3	1.53	80.7	1.81	86.4	3.25	93.0	2.26	85.1	1.90	94.1	4.03	79.8	2.02	83.6	2.87
磺胺二甲异恶唑	110	6.67	82.8	3.38	89.5	3.86	105	2.65	93.0	3.51	93.1	1.31	87.7	3.96	79.2	4.92	83.9	3.13
磺胺甲噻二唑	85.3	3.32	79.7	4.41	80.4	4.65	82.5	6.01	85.7	2.92	90.7	2.27	103	5.06	84.8	2.84	91.8	2.39
苯磺磺胺	93.9	7.85	79.8	8.86	82.2	5.69	85.2	8.86	83.5	6.91	78.9	4.96	84.9	8.89	88.5	8.98	105	6.96
磺胺二甲异嘧啶	98.6	3.66	83.8	4.25	78.9	3.32	83.7	5.45	80.9	5.46	78.5	4.84	106	6.36	83.6	4.37	84.1	3.49
磺胺二甲嘧啶	79.7	2.86	81.5	2.27	74.8	2.28	93.5	4.33	91.6	2.33	82.5	5.01	80.5	2.91	82.7	1.95	79.6	3.94
磺胺甲氧吡嗪	76.5	6.03	78.6	5.59	83.3	3.39	94.3	4.53	90.4	4.64	85.7	5.64	85.8	4.53	83.6	2.66	88.9	3.07
磺胺对甲氧嘧啶	78.9	5.82	79.5	5.66	83.4	4.01	96.2	4.92	91.2	5.54	88.6	4.69	82.3	6.55	82.7	3.35	101	5.67
磺胺间甲氧嘧啶	95.6	5.51	76.4	3.52	78.4	3.38	86.0	3.66	90.3	3.77	83.8	5.29	96.8	3.62	104	7.51	93.6	6.64
磺胺氯吡嗪	70.8	6.35	66.9	7.58	74.2	4.56	94.5	4.57	85.9	3.59	101	4.36	92.2	4.52	87.6	4.13	101	5.91
磺胺邻二甲氧嘧啶	77.9	4.89	80.1	3.92	84.6	4.82	86.5	5.69	93.4	3.35	86.2	2.35	81.3	4.38	86.4	2.72	94.3	4.81
磺胺间二甲氧嘧啶	68.4	6.76	79.2	4.05	75.8	4.53	97.3	5.56	82.2	4.84	79.2	2.96	102	2.53	98.4	3.17	90.1	3.89
磺胺苯吡唑	66.8	8.22	69.8	6.97	71.5	4.75	77.1	7.71	76.7	6.82	76.4	6.15	101	7.25	87.4	5.92	81.5	5.75
诺氟沙星	74.4	4.85	80.9	4.52	78.5	2.83	91.1	1.92	89.6	0.97	86.7	1.34	68.7	5.89	66.3	6.36	68.2	4.78
依诺沙星	78.6	3.39	79.6	4.59	82.3	2.29	84.8	2.55	88.0	1.15	92.9	0.88	66.8	6.96	73.2	3.89	70.7	4.42
环丙沙星	75.4	5.62	81.7	3.95	81.3	4.07	94.1	3.16	90.7	3.02	91.7	2.06	69.7	6.92	77.4	7.14	74.5	4.37
培氟沙星	79.6	6.23	84.0	4.16	79.4	3.86	83.3	6.53	90.4	5.83	85.0	3.78	78.8	3.83	83.6	4.15	82.7	6.19
洛美沙星	76.5	5.54	81.6	5.81	78.9	3.16	91.6	4.52	93.2	2.24	89.1	2.58	78.3	5.44	75.5	6.54	73.2	5.32
达氟沙星	81.8	5.96	82.2	5.57	78.9	4.87	87.7	5.69	90.5	5.57	86.5	4.43	83.1	5.15	80.4	4.94	78.8	3.26
恩诺沙星	77.5	5.83	78.8	4.36	80.3	3.82	86.0	3.35	94.3	2.67	86.8	2.17	89.5	6.67	92.6	7.72	88.4	6.85
氧氟沙星	83.3	4.25	76.5	2.28	78.6	2.98	91.1	4.29	93.4	1.01	88.0	1.16	78.4	6.81	88.2	5.27	86.6	4.33
马波沙星	78.3	4.53	75.4	3.85	80.9	3.73	90.3	4.14	91.7	5.04	86.8	2.30	96.8	6.95	91.2	7.34	104	6.72
沙拉沙星	67.6	7.59	78.4	5.82	77.6	5.69	79.4	7.85	92.8	5.85	84.4	4.48	84.3	5.57	75.5	4.06	69.7	5.75
二氟沙星	76.5	6.08	79.9	5.64	82.4	4.56	83.2	5.17	93.3	6.06	84.2	5.45	101	7.14	85.6	3.31	79.9	2.96
酞磺胺噻唑	-	-	88.7	4.96	83.6	3.38	77.8	10.8	69.6	7.58	72.2	6.54	79.1	11.9	89.8	8.59	85.2	4.58
强力霉素	66.3	6.76	72.8	7.75	79.5	5.85	72.2	9.98	88.1	6.36	86.3	5.66	80.2	6.87	82.5	3.87	75.7	4.36
四环素	78.3	8.57	73.9	7.26	75.8	6.96	73.6	10.1	93.6	6.97	98.0	7.72	92.4	7.80	80.0	6.56	78.8	5.89
土霉素	65.4	9.29	63.8	8.02	72.6	7.64	63.6	8.86	76.6	5.94	76.9	6.19	91.8	6.94	70.5	7.19	65.3	7.32
金霉素	67.5	9.06	72.2	6.87	73.9	7.05	84.8	5.78	95.5	4.85	97.8	4.51	87.9	7.68	79.6	3.65	68.7	5.58

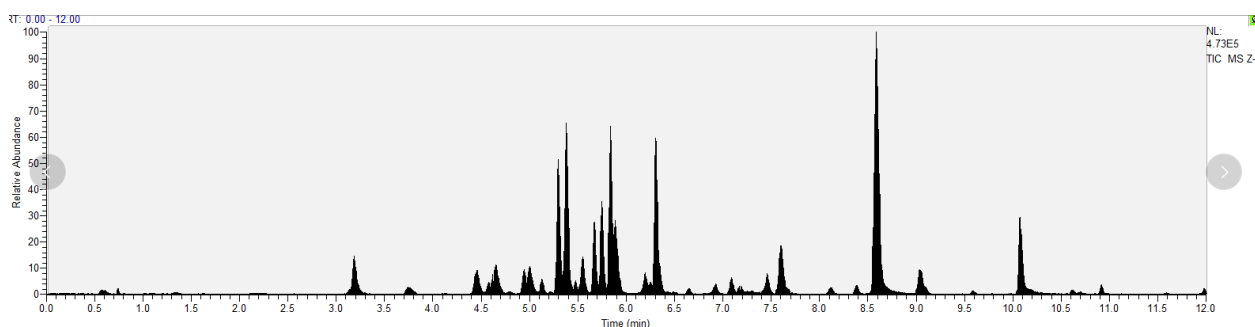


图1 添加水平为 10 µg/kg 时猪肉样品中 36 种兽残总离子流图

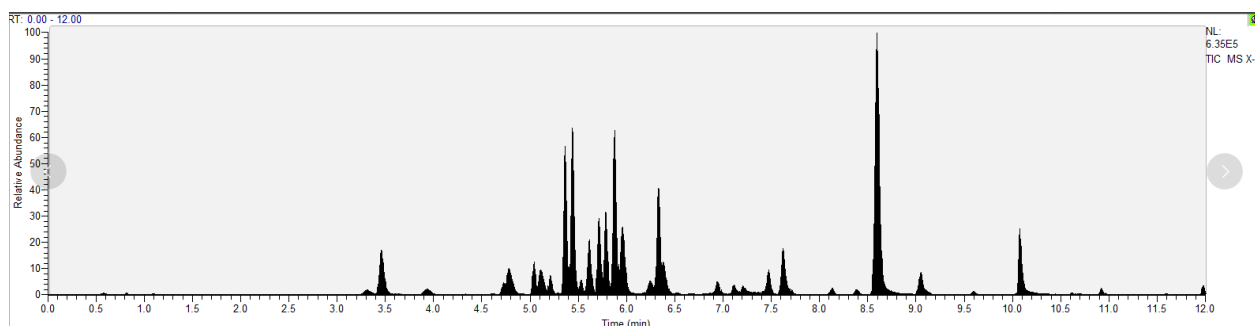


图2 添加水平为 10 µg/kg 时虾肉样品中 36 种兽残总离子流图

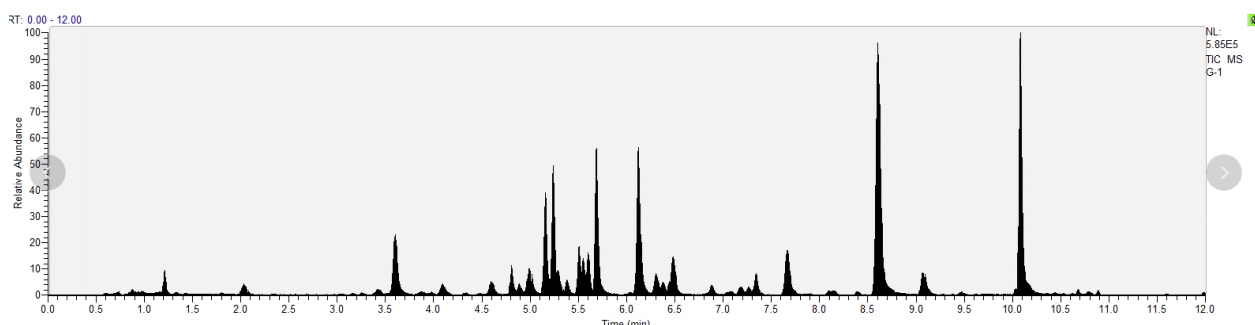


图3 添加水平为 10 µg/kg 时猪肝样品中 36 种兽残总离子流图

订购信息

货号	描述	包装
COHLB Lim-3200	Copure®HLB Lim 固相萃取柱, 200mg/3mL	50 支 / 盒
SDC-3000-D	biocomma® 多管涡旋混匀仪	1 台 / 箱
BN24	智能水浴氮吹仪	1 台 / 箱
SF250-22-NL	尼龙针式过滤器, 直径 25 mm, 孔径 0.22 µm, 有机系	100 个 / 盒
SC2-1	2 mL 蓝色聚丙烯盖, 白色 PTFE/ 红色硅胶垫, 9-425	100 个 / 盒
V2-AL	2 mL 螺纹棕色样品瓶, 带书写处 11.6*32 mm, 9-425	100 个 / 盒