

陈皮中 33 种禁用农残的检测方案 (Copure® HLB)

陈皮是芸香科植物橘的干燥成熟果皮，含丰富的挥发油、橙皮甙、柑橘素等功能性物质，具有良好的理气健脾，燥湿化痰，降逆止呕，增进食欲等功效，常见的健胃消食片等药物里就含有陈皮这一味中药，除去制药外，陈皮还可以泡水喝，可以煮粥、煲汤，适用面非常广。

本应用参考《2020 中国药典》固相萃取二法，采用 HLB 对陈皮中 33 种禁用农药进行了方法开发。通过该 HLB 的净化处理，可大量去除陈皮中的色素、挥发油等杂质成分，获得满意的实验结果。

一、样品提取

准确称取粉碎均匀的陈皮样品 5.00 g，加氯化钠 1.0 g，立即摇散，加入乙腈 50 mL，2500 r/min 涡旋 10 min，6000 r/min 离心 5 min，分取上清液，残渣重复提取一次，合并两次上清液，40℃减压浓缩至约 5 mL，取出冷却后用乙腈稀释至 10 mL，待净化。

二、样品净化 (Copure® HLB, 200mg/6mL)

量取上述待净化液 3 mL，过柱，弃去前面两滴，收集剩余过柱液，从中分取 1 mL 加入 0.3 mL 0.1 µg/mL 磷酸三苯酯 (内标)，混匀后，过 PTFE-HL 膜上 GC/MS-MS；另分取 1 mL 加入 0.3 mL 水，混匀后，过 PTFE-HL 膜上 LC/MS-MS。

三、基质标准曲线溶液的制备

取空白基质样品，同供试品溶液的制备方法处理制成空白基质溶液，分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL (6 份)，置氮吹仪上，40℃水浴浓缩至 0.5 mL 以下，加入适量标准溶液，并加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，制成浓度分别为 10 µg/L、20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、150 µg/L、200 µg/L 标准曲线。其中，用于 GC-MS/MS 分析的标曲，在定容到 1 mL 后，分别向每个浓度点加入 0.3 mL 0.1 µg/mL 磷酸三苯酯内标溶液；用于 LC-MS/MS 分析的标曲，在定容到 1 mL 后，分别向每个浓度点加入 0.3 mL 水，漩涡混匀后，过 PTFE 膜上机。

四、仪器条件

1) 气质部分

仪器：Agilent 8890-7000D 气质联用仪

色谱柱：HP-5MS UI (30 m×250 µm×0.25 µm)

进样模式：恒流模式，1 mL/min，不分流进样

进样口温度：250℃

载气：高纯 He

升温程序：见表 1

进样量：1 µL

溶剂延迟：6 min

电离方式：电子轰击源 (EI)

电离能量：70 eV

离子源温度：250℃

接口温度：250℃

监测方式：多反应监测 (MRM)

监测离子对信息：参考《2020 中国药典》

表 1 气质升温程序

	速率 (°C/min)	值 (°C)	保持时间 (min)
初始值	/	60	0
梯度 1	30	120	0.5
梯度 2	15	200	2
梯度 3	5	270	8

2) 液质部分

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

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

流动相：A: 0.1% 甲酸水

B: 甲醇

流速：0.3 mL/min

柱温：30℃

进样量：5 µL

洗脱程序：见表 2

离子源：HESI

电喷雾电压：3500 V

鞘气压力：30 arb

辅气压力：2 arb

离子传输管：380℃

辅气温度：350℃

监测离子对信息：参考《2020 中国药典》

表 2 液质洗脱程序

时间 /min	A/%	B/%
0.00	98	2
0.25	98	2
2.00	95	5
8.00	70	30
16.50	30	70
17.50	30	70
19.00	2	98
21.00	2	98
21.50	98	2
22.00	98	2

五、实验结果

表 3 33 种禁用农残加标回收实验结果

目标物	20.0 µg/kg		40.0 µg/kg		80.0 µg/kg	
	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3	回收率 (%)	RSD (%) n=3
甲胺磷	101	7.42	90.3	7.16	85.9	4.41
甲基对硫磷	77.3	4.66	96.8	3.66	105	3.52
对硫磷	72.3	5.67	91.7	3.73	92.5	3.36
久效磷	72.8	7.30	77.4	5.85	90.4	2.50
磷胺	84.8	3.71	84.5	2.42	86.9	1.88
α-六六六	91.6	1.75	90.9	0.75	94.5	1.94
β-六六六	101	2.02	100	1.37	96.3	2.62
γ-六六六	92.3	3.27	91.4	2.35	96.5	2.06
δ-六六六	92.7	3.01	94.6	3.34	100	1.95
4,4'-滴滴涕	75.7	3.92	78.3	3.23	69.6	3.95
2,4'-滴滴涕	79.6	5.66	72.4	4.58	74.7	4.04
4,4'-滴滴伊	89.5	4.46	70.6	4.34	71.5	2.91
4,4'-滴滴滴	83.8	3.85	81.3	3.63	82.8	3.16
杀虫脒	93.4	3.22	91.2	4.31	97.8	2.56
除草醚	71.2	7.64	73.4	4.69	81.0	3.89
艾氏剂	89.2	4.39	84.8	2.85	82.9	3.02
狄氏剂	99.8	3.86	90.1	3.32	93.2	2.17

苯线磷	80.6	4.97	92.6	3.48	96.7	2.66
苯线磷砒	86.6	2.16	95.1	1.98	98.0	1.03
苯线磷亚砒	87.5	8.61	90.2	7.10	92.6	5.65
地虫硫磷	94.7	3.66	88.1	5.29	80.6	1.69
硫线磷	90.2	4.02	85.4	1.91	84.3	2.77
蝇毒磷	87.7	4.84	101	4.46	110	2.35
治螟磷	92.7	3.42	97.2	2.32	102	2.19
特丁硫磷	86.8	3.44	91.3	3.16	97.1	2.72
特丁硫磷砒	97.2	6.23	85.6	7.85	89.7	1.62
特丁硫磷亚砒	93.4	4.34	92.6	2.44	86.1	3.37
氯磺隆	-	-	80.8	4.89	95.4	2.82
胺苯磺隆	-	-	82.8	3.76	87.5	6.08
甲磺隆	-	-	88.3	3.49	99.1	3.31
甲拌磷	89.5	5.22	88.9	3.44	95.8	2.67
甲拌磷砒	97.0	3.11	89.5	1.85	90.3	2.94
甲拌磷亚砒	98.7	3.18	91.8	1.99	92.5	2.73
甲基异柳磷	89.7	3.98	101	1.97	103	2.26
内吸磷-O	95.3	3.88	96.7	3.82	97.7	4.25
内吸磷-S	89.6	4.61	92.7	2.31	100	2.59

克百威	91.1	2.46	94.3	3.30	94.9	4.79
3- 羟基克百威	-	-	75.2	4.82	90.5	6.08
涕灭威	-	-	-	-	90.3	5.47
涕灭威砒	96.7	6.01	90.6	8.41	89.8	1.24
涕灭威亚砒	-	-	86.4	2.66	78.6	3.32
灭线磷	91.6	3.37	96.8	2.03	101	1.69
氯唑磷	99.1	6.46	89.6	1.46	90.7	1.43
水胺硫磷	73.8	6.82	91.4	2.56	100	3.65
α- 硫丹	97.8	3.34	87.2	2.38	81.8	2.57
β- 硫丹	92.6	3.26	95.4	1.39	96.5	2.13
硫丹硫酸酯	93.6	2.06	102	1.66	107	3.31
氟虫腴	102	2.55	106	1.71	108	1.98
氟甲腴	90.4	2.92	101	2.06	104	3.10
氟虫腴砒	83.7	3.86	102	3.03	101	3.28
氟虫腴亚砒	90.0	4.66	94.5	3.84	99.8	2.02
O,P' - 三氯杀螨醇	91.2	7.20	79.8	4.25	78.6	3.38
P,P' - 三氯杀螨醇	79.6	6.36	75.6	3.39	71.5	3.75
硫环磷	81.4	2.46	91.9	3.86	93.1	4.00
甲基硫环磷	82.7	6.34	91.7	4.38	103	3.52

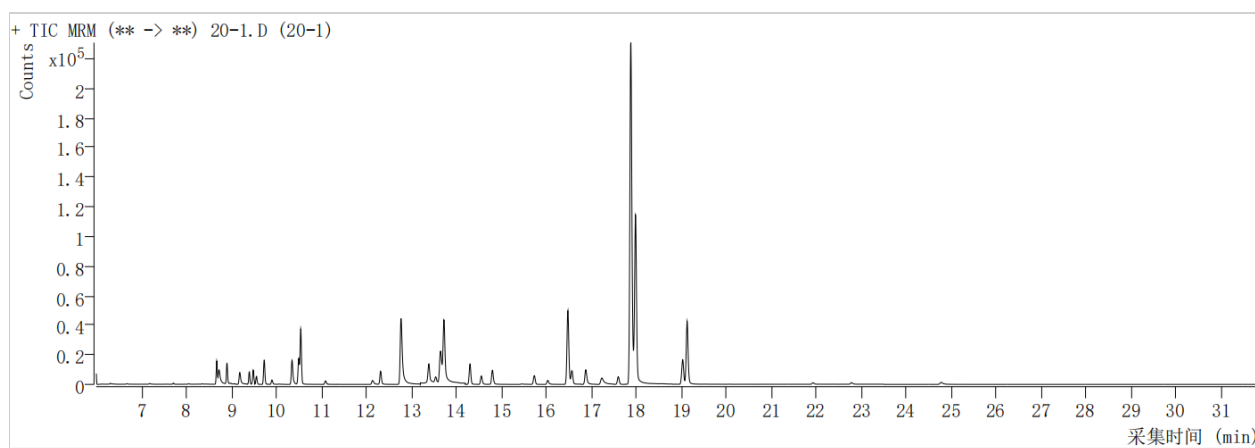


图1 添加水平为 40.0 µg/kg 气质总离子流图

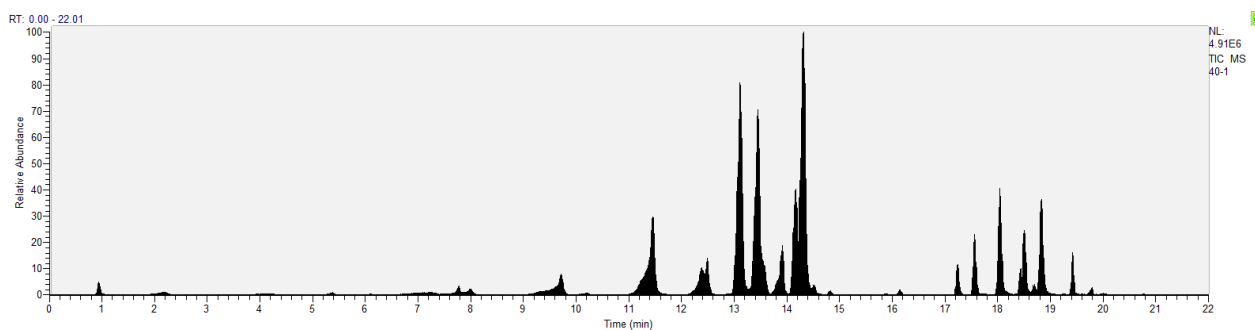


图2 添加水平为 40.0 µg/kg 液质总离子流图

订购信息

货号	描述	包装
COHLB6200-M	Copure®HLB 固相萃取柱, 200mg/6mL	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
SF130-22-PTFE-HL	PTFE 针式过滤器, 直径 13 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