

# 中药广藿香的 33 种农残测定分析

## 背景

广藿香为唇形科植物广藿香的干燥地上部分，含有大量色素类和挥发油类成分，这些成分极易造成 GC-MS/MS 柱前端污染、目标物漂移等问题；同样也会造成 LC-MS/MS 上目标物干扰，导致目标物响应变低等问题，其中地虫硫磷和甲拌磷被干扰较为明显。今天，我们来看看广藿香项目的前处理效果吧。



广藿香

## 适用范围

本方法参考中国药典 2020 版 2341 第五法中的固相萃取法二和固相萃取法三，适用于含色素、挥发油类成分的中药材的农残检测。

## 实验步骤

### 1 对照品溶液的制备

#### 1.1 混合对照品配制

精密量取禁用农药混合 1 mL，置 20 mL 量瓶中，加乙腈稀释至刻度，摇匀，备用；

#### 1.2 气相色谱-串联质谱法分析用内标溶液的制备

取磷酸三苯酯对照品适量，精密称定，加乙腈溶解并制成每 1 mL 含 1.0 mg 的溶液，即得。精密量取适量，加乙腈制成每 1 mL 含 0.1  $\mu\text{g}$  的溶液。

#### 1.3 空白基质溶液的制备

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。

#### 1.4 基质混合对照溶液的制备

分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL(6 份)，置氮吹仪上，40  $^{\circ}\text{C}$  水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品溶液 10  $\mu\text{L}$ 、20  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、150  $\mu\text{L}$ 、200  $\mu\text{L}$ ，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。

### 2 供试品溶液的制备

#### 2.1 提取（直接提取法）

精密称取 5 g 样品（3 号筛），加氯化钠 1 g，加入 50 mL 乙腈，匀浆处理 2 min，离心

后分取上清液，残渣再加 50 mL 乙腈，匀浆处理 1 min，离心后，合并两次提取上清液，减压浓缩至 3~5 mL 左右，加乙腈定容至 10 mL，摇匀，待净化。

### 3 净化

GC/MS/MS 样品净化：

SPE 柱：SelectCore GCB/NH<sub>2</sub>-A 固相萃取柱 500mg/500mg/6mL

净化：取 SelectCore GCB/NH<sub>2</sub>-A 固相萃取柱用乙腈：甲苯（3：1）10 mL 活化，量取上述广藿香提取液 2 mL，置已活化的 SelectCore GCB/NH<sub>2</sub>-A 固相萃取柱中，用乙腈：甲苯（3：1）20 mL 洗脱，收集全部样品液与洗脱液，40 °C 水浴减压回收至 2 mL，即得。

GC/MS/MS 测定：

基质加标配制：精密量取上述减压回收后的样品溶液 1 mL，氮吹至 0.6 mL 加入混合对照溶液，乙腈定容至 1 mL，再加入 0.3 mL 磷酸三苯酯溶液，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

样品溶液配制：精密量取上述减压回收后的样品溶液 1 mL 加入 0.3 mL 磷酸三苯酯溶液，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

LC/MS/MS 样品净化：

SPE 柱：SelectCore HLB 固相萃取柱 500mg/6mL

净化：量取上述广藿香提取液 4 mL，过 SelectCore HLB 固相萃取柱，收集全部净化液，混匀，即得。

LC/MS/MS 测定：

基质加标配制：精密量取过固相萃取柱后的溶液 1 mL 氮吹至 0.6 mL 加入混合对照品液，乙腈定容至 1 mL，再加入 0.3 mL 水，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

样品溶液配制：精密量取过固相萃取柱后的溶液 1 mL 加入 0.3 mL 水，混匀，过 0.22 μm 尼龙针式过滤器，上机分析。

### 4 气相色谱-串联质谱法（岛津 GC-MS -TQ8040 NX）

#### 色谱条件

色谱柱：NanoChrom BP-50+MS 气相柱 0.25μm, 30m×0.25mm;

进样口温度：250 °C;

升温程序：初始温度为 60 °C，保持 1min；以 10 °C/min 升温至 160 °C；再以 2 °C/min 升温至 230 °C，最后以 15 °C/min 升温至 300 °C，保持 6 min；

载气：高纯氦气（纯度>99.999%）；

进样方式：不分流进样；

恒压模式：146 kPa；

进样量：1 μL。

#### 质谱条件

电离方式：电子轰击电离源（EI）；  
电离能量：70 eV；  
接口温度：250 °C；  
离子源温度：250 °C；  
监测方式：多反应检测模式（MRM）；  
溶剂延迟：10.0 min。

## 5 高效液相色谱-串联质谱法（岛津 LC-MS 8045）

### 色谱条件

色谱柱：ChromCore C18-MS Pesticides 中药农残专用柱 2.6 μm, 2.1 ×100 mm

流动相：

A：0.1%甲酸水溶液（含有 5 mmol/L 甲酸铵）

B：乙腈-0.1%甲酸水溶液（含有 5 mmol/L 甲酸铵）=95:5

流速：0.3 mL/min

柱温：40 °C

进样量：2 μL

梯度：

时间（min）	流速（ mL/min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	0.3	70	30
1	0.3	70	30
12	0.3	0	100
14	0.3	0	100
14.1	0.3	70	30
16	0.3	70	30

### 质谱条件

离子源：电喷雾离子源（Electrospray ionization, ESI）正离子扫描

监测方式：多反应监测（Multiple Reaction Monitoring, MRM）

离子源接口电压：4.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

加热气：干燥空气 10.0 L/min

DL 温度：250 °C

加热模块温度：400 °C

接口温度：300 °C

干燥气：N<sub>2</sub> 10 L/min

## 6 注意事项

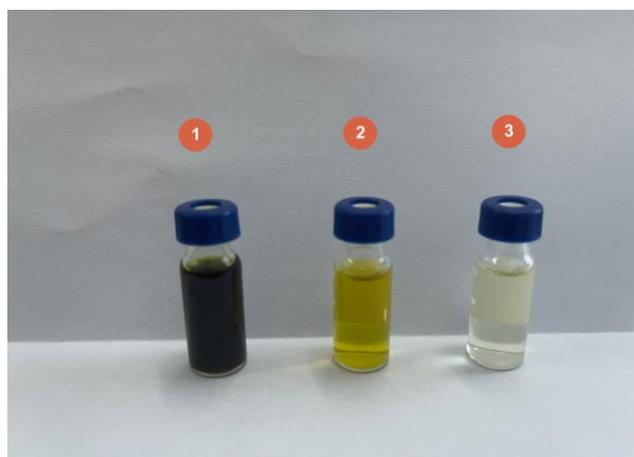
GC-MS/MS: 久效磷参考 LC-MS/MS 分析结果; 内吸磷参考 LC-MS/MS 分析结果; 杀虫脒参考 LC-MS/MS 分析结果 ;

LC-MS/MS: 如遇甲拌磷砒和地虫硫磷响应过低可采用 GC-MS/MS 来分析此化合物(检测条件见下表), 由于使用 33 种农残混标定位甲拌磷砒在 GC-MS/MS 上出峰时间时使用以下 4 组离子对在甲拌磷砒相邻时间段内有多个化合物均有响应, 为避免定位不准确务必使用甲拌磷砒单标对照品来定位; 水胺硫磷参考 GC-MS/MS 分析结果; 如遇个别目标物回收率低于 60%可将上柱净化量增加到 5 mL。

目标物	监测离子对	电压 (CE)
地虫硫磷 (GC-MS/MS)	245.9>109.0	15
	136.9>109.0	5
	108.9>80.9	5
	245.9>137.0	5
甲拌磷砒 (GC-MS/MS)	153.00>97.0	10
	124.9>96.9	5
	199.00>143.00	10
	199.00>96.90	15

备注: 离子对条件参照 2341 第四法中的离子对信息

## 7 实验结果

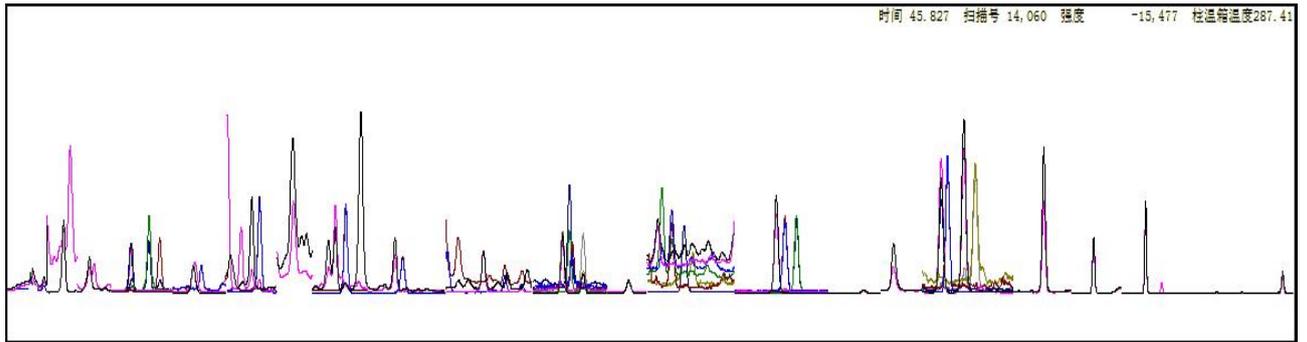


1: 为广藿香提取液原液

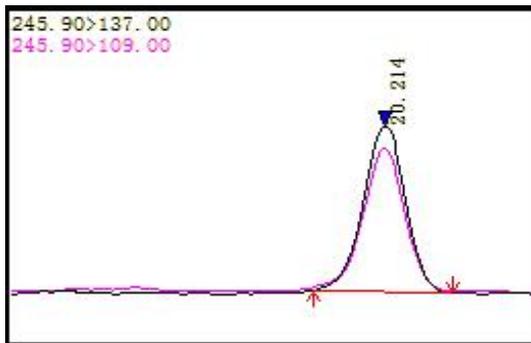
2: 为 SelectCore HLB 500mg/6mL 净化后的广藿香提取液

3: 为 SelectCore GCB/NH<sub>2</sub>-A 500mg/500mg/6mL 净化后的广藿香提取液

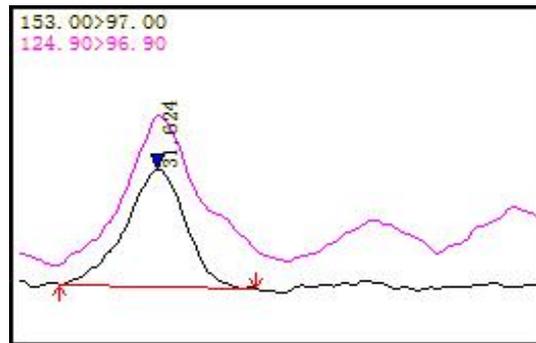
广藿香基质加标 GC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



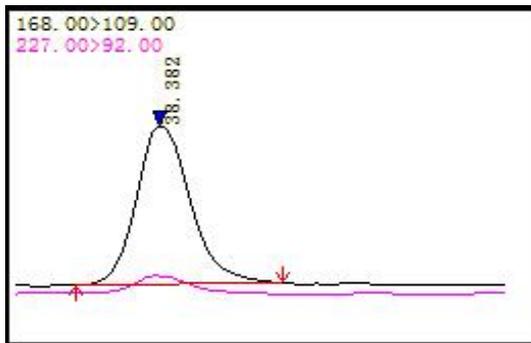
固相萃取法三处理广藿香基质 LOQ 浓度点加标谱图 (GC-MS/MS 方法)



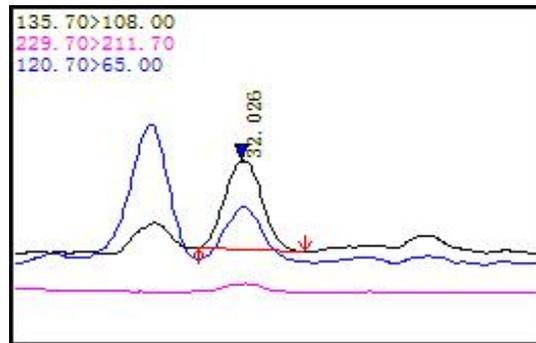
地虫硫磷



甲拌磷砒

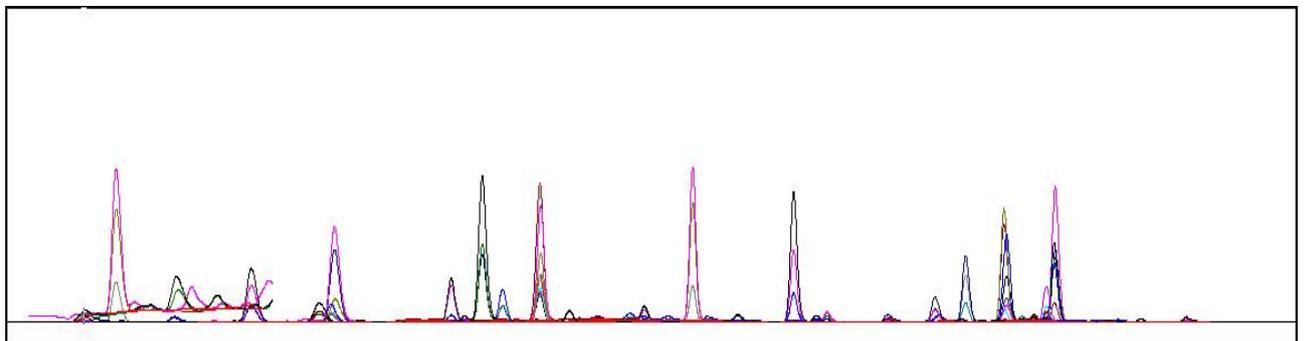


甲基硫环磷

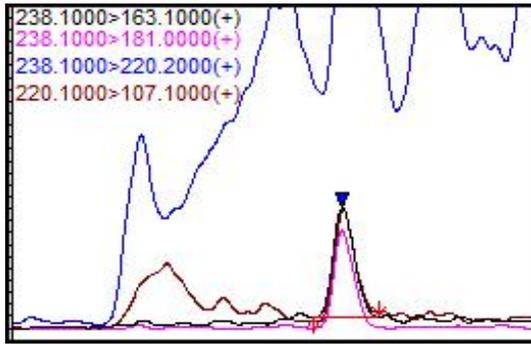


水胺硫磷

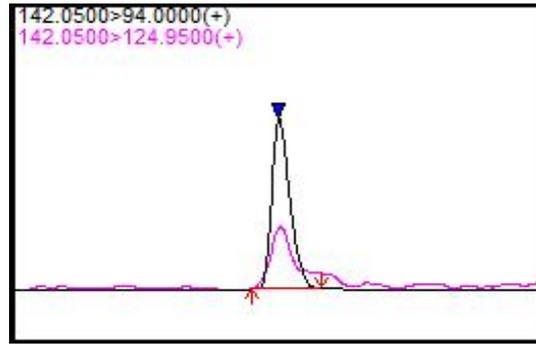
广藿香基质加标 LC-MS/MS 部分化合物分析结果谱图



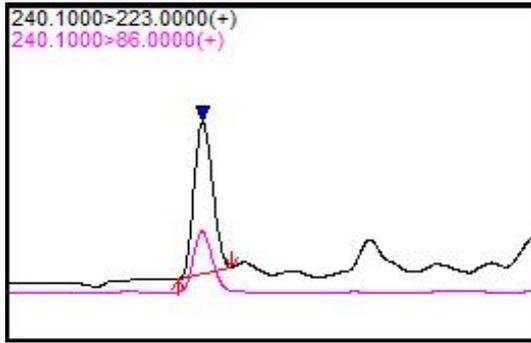
固相萃取法二处理广藿香基质 LOQ 浓度点加标谱图 (LC-MS/MS 方法)



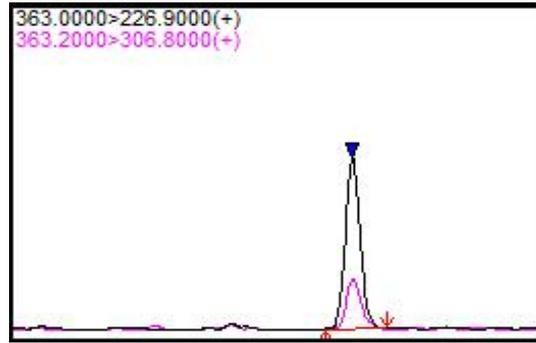
3-羟基克百威



甲胺磷



涕灭威砒



蝇毒磷

表 1 广藿香中 33 种农药残留的测定添加回收结果 (%)

农残成分	回收率	农残成分	回收率	农残成分	回收率
甲胺磷	72.5%	苯线磷亚砒	75.1%	3-羟基克百威	68.5%
甲基对硫磷	69.0%	地虫硫磷	77.3%	涕灭威	73.3%
对硫磷	79.5%	硫线磷	72.9%	涕灭威砒	76.5%
久效磷	78.8%	蝇毒磷	77.7%	涕灭威亚砒	72.2%
磷胺	70.2%	治螟磷	70.1%	灭线磷	68.8%
$\alpha$ -六六六	73.0%	特丁硫磷	81.8%	氯唑磷	62.4%
$\beta$ -六六六	72.2%	特丁硫磷砒	73.5%	水胺硫磷	77.3%
$\gamma$ -六六六	70.5%	特丁硫磷亚砒	72.5%	$\alpha$ -硫丹	68.0%
$\delta$ -六六六	70.0%	甲基硫环磷	69.6%	$\beta$ -硫丹	67.6%
2,4'-滴滴涕	73.6%	甲磺隆	72.4%	硫丹硫酸酯	67.9%
4,4'-滴滴涕	72.5%	氯磺隆	65.4%	氟虫腈	79.6%
4,4'-滴滴涕	73.0%	胺苯磺隆	61.5%	氟虫腈砒	74.7%
4,4'-滴滴伊	73.4%	甲拌磷	72.7%	氟虫腈亚砒	75.3%
杀虫脒	72.9%	甲拌磷砒	89.8%	氟甲腈	72.5%
除草醚	77.4%	甲拌磷亚砒	74.2%	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	91.9%
艾氏剂	73.8%	甲基异柳磷	81.7%	<i>p,p'</i> -三氯杀螨醇	106.4%
狄氏剂	76.5%	内吸磷	64.6%	硫环磷	73.9%
苯线磷	71.9%	克百威	73.8%		
苯线磷砒	76.1%				

## 8 实验讨论

通过以上实验数据可以看出，广藿香使用 SelectCore GCB/NH<sub>2</sub>-A 固相萃取柱处理对其色素类和挥发油类成分吸附良好，有效地减轻了样品中色素成分对 GC-MS/MS 柱前端的污染，基质加标中各目标物保留时间稳定；使用 SelectCore HLB 500mg/6mL 固相萃取柱处理的广藿香 LC-MS/MS 基质加标液中化合物出峰良好，有效地减轻了由于样品中挥发油导致的目标物响应低的问题；搭配上述解决办法有效地解决了广藿香农残检测中存在的问题，提高了实验效率，为广藿香的农药残留实验数据的稳定性和可靠性提供了良好的帮助。