

中药农残

TCM农残技术 方法指南



目 录

一、 中药农残检测方法介绍及技术要点.....	3
1.1 药材及饮片中农药残留检测标准背景介绍	3
1.2 针对第五法检测方法介绍及技术要点.....	4
1.2.1 样品前处理	4
1.2.2 气相色谱-串联质谱法（GCMSMS法）	7
1.2.3 高效液相色谱-串联质谱法（LCMSMS法）	7
二、 中药农残操作细节详解.....	9
2.1 样品前处理注意事项	9
2.3 结果判断.....	9
三、 中药农残检测耗材全列表.....	10
四、 全新一代三重四极杆质谱TSQ Fortis同时分析检测药材及饮片中30种农药残留....	11
五、 气相色谱三重四极杆质谱联用仪用于中药材中33种禁用农药测定	18
六、 气相色谱三重四极杆质谱联用仪用于中药材中88种多农残测定	26

中药农残检测

方法介绍及技术要点

药材及饮片中农药残留检测标准背景介绍

中药材及饮片是中医药的重要组成部分，也是中医药产业的源头和物质基础。加强中药材及饮片的管理，保证质量和安全，对于维护公众健康、促进中药产业的健康发展、推动中医药事业的繁荣壮大具有非常深远的意义。但近年来，随着中医药产业化和市场化的不断扩大和升级，中药材农药残留污染问题日益引起人们的重视。为了追求经济效益的最大化，中药材在种植和保存过程中对农药的不当使用、滥用等现象屡见不鲜。这给患者的生命健康带来潜在的隐患，不利于中药行业长期稳定的发展。

为应对中药农残出现的问题，国家药典委员会在2020版《中国药典》四部通则中修订了“0212药材和饮片检定通则”以及“2341农药残留测定法”。其中“0212药材和饮片检定通则”中明确规定禁用农药种类及限量标准，并在“2341农药残留测定法”中增加了第五法（以下简称“第五法”），给出了药材及饮片中禁用农药的具体检测方法。2341 第五法药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法要求以LC-MS/MS和GC-MS/MS 为主要检测手段，检测的农药33种，并规定所有禁用农药都不得检出（测定含量低于定量限要求 0.01-0.1mg/Kg），涉及到 LC-MS/MS方法检测包含母体及氧类似物（砒、亚砒等）等化合物共计30种，GC-MS/MS方法检测包含母体、同分异构体及氧类似物（砒、亚砒等）等化合物共计35种，其中有11种化合物可以用两种方法同时进行检测。除此之外，药典委员会2341第四法中多农残检测种类也进行了大幅度的修订，其中LC-MS/MS 法更新至526种农药（包括3种内标化合物），GC-MS/MS法更新至91种，并且都规定了检出限。面对如此多样的农残参数和复杂的中药基质，具有高灵敏度、高选择性以及实现高通量筛查和定量的LC-MS/MS和GC-MS/MS，已成为中药农残分析的不二之选。

赛默飞作为全球具有影响力的质谱仪器生产厂商，可提供从前处理到最终报告出具的完整全流程交钥匙流程。

表1. 禁用农药化合物信息汇总

序号	农药名称	英文名称	定量限 (mg/kg)	推荐方法
1	甲胺磷	Methamidophos	0.05	LCMSMS
2	甲基对硫磷	Parathion-methyl	0.02	GCMSMS
3	对硫磷	Parathion	0.02	GCMSMS
4	久效磷	Monocrotophos	0.03	GCMSMS/LCMSMS
5	磷胺	phosphamidon	0.05	LCMSMS
6	六六六	Hexachlorocyclohexane	0.1	GCMSMS
7	滴滴涕	Dichlorodiphenyltrichloroethane	0.1	GCMSMS
8	杀虫脒	chlordimeform	0.02	GCMSMS/LCMSMS
9	除草醚	Nitrofen	0.05	GCMSMS
10	艾氏剂	Aldrin	0.05	GCMSMS
11	狄氏剂	Dieldrin	0.02	GCMSMS
12	苯线磷	fenamiphos	0.02	GCMSMS/LCMSMS
13	地虫硫磷	FONOFOS	0.02	LCMSMS
14	硫线磷	cadusafos	0.02	LCMSMS
15	蝇毒磷	Coumaphos	0.05	GCMSMS/LCMSMS
16	治螟磷	Sulfotep	0.02	GCMSMS/LCMSMS
17	特丁硫磷	Terbufos	0.02	GCMSMS/LCMSMS
18	氯磺隆	chlorsulfuron	0.05	LCMSMS
19	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	0.05	LCMSMS
20	甲磺隆	metsulfuron-methyl	0.05	LCMSMS

21	甲拌磷	Phorate	0.05	GCMSMS/LCMSMS
22	甲基异柳磷	isofenphos-methyl	0.05	GCMSMS/LCMSMS
23	内吸磷	Demeton-S	0.05	GCMSMS/LCMSMS
24	克百威	Carbofuran	0.05	LCMSMS
25	涕灭威	Aldicarb	0.1	LCMSMS
26	灭线磷	Ethoprophos	0.02	GCMSMS/LCMSMS
27	氟唑磷	isazofos	0.01	LCMSMS
28	水胺硫磷	Isocarbophos	0.05	GCMSMS/LCMSMS
29	硫丹	endosulfan	0.05	GCMSMS
30	氟虫腴	Fipronil	0.02	GCMSMS
31	三氯杀螨醇	Dicofol	0.2	GCMSMS
32	硫环磷	phosfolan	0.03	LCMSMS
33	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	0.03	GCMSMS

针对第五法检测方法介绍及技术要点

样品前处理

第五法中，前处理方法包括：直接提取法，快速样品处理法（QuEChERS法）和固相萃取法（共三种方式）。

样品前处理方法	适用的品种
直接提取法	适用于基质组成简单，基质效应可接受的大多数品种，例如西洋参、人参等
快速样品处理法（QuEChERS）法	适用于大多数基质，不建议用于香料等基质，例如金银花等
直接提取+固相分散萃取	适用于简单基质，有一定基质效应的品种，例如菊花等
直接提取+HLB柱固相萃取	适用于简单基质，含有挥发油等干扰的品种，例如甘草等
直接提取+石墨化碳氨基复合固相萃取小柱	适用于复杂基质，含挥发油、色素较多的品种，例如大黄、地黄等

赛默飞中药农残已做品种（部分展示，持续更新中）											
直接提取法	人参	西洋参	太子参	三七	何首乌	葛根	党参	丹参	苦参	太子参	远志
	柴胡	前胡	当归	熟地	肉苁蓉	麦冬	牛膝	续断	山药	黄芩	黄连
	大黄	七叶一枝花	麦冬	半夏	乌头	玄参	芦根	干姜	板蓝根		
快速样品处理法 QuEChERS法	泽泻	木香	沉香	牡丹皮	白鲜皮	地肤子	浙贝母	莱菔子	川楝子	车前子	木瓜
	酸枣仁	五味子	白芷	艾叶	香橼	藿香	天麻	薄荷	桂枝	麻黄	荆芥
	防风	羌活	青蒿	防己	牛蒡子	白果	杏仁	桃仁	大枣		
固相萃取法三	金银花	红花	白芍	蒲公英	槐花	菊花	桑叶	苍术	白头翁	厚朴	茵陈
	紫苏	淡竹叶	龙胆草	夏枯草	红藤	鱼腥草	银杏叶	玉米须	半边莲	虎杖	
固相萃取法一	益母草	杜仲	白花蛇舌草	卷柏	首乌藤	石斛	皂荚刺	陈皮	枳实	细辛	栀子
	茯苓	猪苓	灵芝	薏苡仁	枸杞	茺莩					

操作步骤如下：

直接提取法

取供试品粉末(过三号筛)5g,精密称定,加氯化钠1g,立即摇散,再加入乙腈50mL,匀浆处理2分钟(转速不低于每分钟12000转),离心(每分钟4000转),分取上清液,沉淀再加乙腈50mL,匀浆处理1分钟,离心,合并两次提取的上清液,减压浓缩至约3~5mL,放冷,用乙腈稀释至10.0mL,摇匀,即得。

快速样品处理法(QuEChERS法)

取供试品粉末(过三号筛)3g,精密称定,置50mL聚苯乙烯具塞离心管中,加入1%冰醋酸溶液15mL,涡旋使药粉充分浸润,放置30分钟,精密加入乙腈15mL,涡旋使混匀,置振荡器上剧烈振荡(500次/分)5分钟,加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末(4:1)7.5g(PN#60105-335-B),立即摇散,再置振荡器上剧烈振荡(500次/分)3分钟,于冰浴中冷却10分钟,离心(每分钟4000转)5分钟,取上清液9mL,置预先装有净化材料的分散固相萃取净化管(无水硫酸镁900mg,N-丙基乙二胺300mg,十八烷基硅烷键合硅胶300mg,硅胶300mg,石墨化碳黑90mg,PN#60105-509-B)中,涡旋使充分混匀,置振荡器上剧烈振荡(500次/分)5分钟使净化完全,离心(每分钟4000转)5分钟,精密吸取上清液5mL,置氮吹仪上于40℃水浴浓缩至约0.4mL,加乙腈稀释至1.0mL,涡旋混匀,滤过,取续滤液,即得。

固相萃取法

固相萃取净化方式包括以下三种：

方式一：量取直接提取法制备的供试品溶液3~5mL,置于装有分散型净化材料的净化管(无水硫酸镁1200mg,N-丙基乙二胺300mg,十八烷基硅烷键合硅胶100mg,PN#60105-510-B)中,涡旋使充分混匀,再置振荡器上剧烈振荡(500次/分)5分钟使净化完全,离心,取上清液,即得。

方式二：量取直接提取法制备的供试品溶液3~5mL,通过亲水亲油平衡材料(Retain PEP SPE,PN# 60107-212)固相萃取柱(200mg,6mL)净化,收集全部净化液,混匀,即得。

方式三：量取直接提取法制备的供试品溶液2mL,加在装有石墨化碳黑氨基复合固相萃取小柱(500mg/500mg,6mL,PN# 60108-509-B)[临用前用乙腈-甲苯混合溶液(3:1)10mL预洗],用乙腈-甲苯混合溶液(3:1)20mL洗脱,收集洗脱液,减压浓缩至近干,用乙腈转移并稀释至2.0mL,混匀,即得。

快速样品处理法（QuEChERS法）操作流程图中：



固相萃取法（方式二）操作流程图中：



需要更直观的操作指导？请登录以下网址查看操作视频：



A. 中药农残前处理-QuEChERS



B. 中药农残前处理- SPE-HyperSep Retain PEP



C. 中药农残前处理-SPE-GCB/NH₂

气相色谱-串联质谱法（GCMSMS法）

气相条件

色谱柱：用（50%苯基）-甲基聚硅氧烷为固定液的弹性石英毛细管柱（柱长为30m，柱内径为0.25mm，膜厚度为0.25 μ m，推荐TG-17SILMS，PN# 26072-1420）。

进样口：不分流进样，不分流时间为1.5min；进样口温度为250 $^{\circ}$ C；载气为高纯氦气（He）；恒压模式：柱前压力为146kPa。（推荐衬管：453A1925-UI）

柱温箱：60 $^{\circ}$ C保持1min，以30 $^{\circ}$ C/min升至120 $^{\circ}$ C，再以10 $^{\circ}$ C/min升至160 $^{\circ}$ C，再以2 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C，最后以15 $^{\circ}$ C/min升温至300 $^{\circ}$ C，保持6min。

传输线：280 $^{\circ}$ C。

质谱条件

采用三重四极杆串联质谱仪（Thermo Scientific™ TSQ 9000）检测；离子源温度为300 $^{\circ}$ C，采用Time-SRM方法，具体检测离子对参数请参考应用《气相色谱三重四极杆质谱联用仪用于中药材中33种禁用农药测定》。

分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各1mL，精密加入内标溶液0.3mL，混匀，滤过，取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各1 μ L，注入气相色谱串联质谱仪，按内标标准曲线法计算，即得。

高效液相色谱-串联质谱法（LCMSMS法）

液相条件

以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂（柱长 10cm，内径为2.1mm，粒径为2.6 μ m，推荐Accucore AQ，PN# 17326-102130）；柱温40 $^{\circ}$ C；进样量10 μ L；流动相A：0.1%甲酸，5mM甲酸铵水溶液，B：0.1%甲酸，5mM甲酸铵乙腈；梯度洗脱程序见表2。

表2. LCMSMS法梯度洗脱程序

Time (min)	Flow (mL/min)	A (%)	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

以三重四极杆串联质谱仪 (Thermo Scientific™ TSQ Fortis) 检测；离子源为电喷雾 (ESI) 离子源，正模式扫描。喷雾电压：4000 V；鞘气压力：35 Arb；辅助气压力：10 Arb；雾化气温度：350℃；离子传输管温度：350℃。Q1分辨率：0.7；Q3分辨率：1.2；CID碰撞能：1.5 mTorr。

各化合物SRM参数请参考应用《全新一代三重四极杆质谱TSQ Fortis同时分析检测药材及饮片中30种农药残留》。

分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各1mL，精密加入水0.3mL，混匀，滤过，取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各1-5 μL，注入液相色谱-串联质谱仪，按外标标准曲线法计算，即得。

中药农残

操作细节详解

样品前处理注意事项

1. 前处理操作注意要点：

可参考1.2.1项下，结合基质特点，仪器响应，具体考察并确认一种合适的方法。

直接提取法：注意旋蒸速度不要过快，温度不要超过40℃

QuEChERS法：注意萃取过程中需要冰浴，防止盐包吸水放热引起农药损失；

氮吹速度温和，温度控制在40℃以下

固相萃取法：请注意上样流速和洗脱流速1d/s

2. 空白基质的获取：

空白基质（阴性结果样品）需要用实际样品检测获得，在日常检测工作时，需要做好空白基质保留工作。

3. 回收率

加样回收率应在70%~120%之间。在满足重复性要求的情况下，部分农药回收率可放宽至60%~130%。

结果判断

在进行样品测定时，如果检出色谱峰的保留时间与对照品一致，并且在扣除背景后的质谱图中，所选择的2个监测离子对均出现，所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致（相对比例> 50 %，允许 ± 20%偏差；相对比例> 20%~50%，允许 ± 25%偏差；相对比例> 10%~20%，允许 ± 30%偏差；相对比例< 10 % ,允许 ± 50%偏差），则可判断样品中存在该农药。如果不能确证，选用其他监测离子对重新进样确证或选用其他检测方式的分析仪器来确证，如选用高分辨率质谱等确证手段。

中药农残 检测耗材全列表

“2341” 中药农残测定 第五法耗材清单

样品前处理			
采用方法	产品描述	货号	适用品种
1. 直接提取法			适用于基质组成简单，基质效应可接受的大多数品种
2. 快速样品处理法 (QuEChERS 法)	6g MgSO ₄ , 1.5g NaOAC, 50/box	60105-335-B	建议用于复杂基质 (颜色深样品: 黄, 浅棕色, 棕色)
	300 mg PSA / 300 mg C18 / 90 mg Carb / 900 mg MgSO ₄ / 300 mg Silica, 15mL, 50/box	60105-509-B	
3. 固相萃取法 方式一	1200 mg MgSO ₄ , 300mg PSA, 100mg C18, 15ml 50/box	60105-510-B	
3. 固相萃取法 方式二	HyperSep Retain PEP, 200mg, 6ml 固相萃取小柱 30/ 包	60107-212	建议用于简单基质 (颜色浅样品: 浅黄, 白)
3. 固相萃取法 方式三	GCB/NH ₂ 固相萃取小柱, 500mg/500mg/6mL, 30/ 包	60108-509-B	建议用于复杂基质 (颜色深样品: 深棕、黑)
色谱柱选择			
仪器方法	色谱柱	货号	检测项目
1. GCMSMS 法	TG-17SiIMS, 30m x0.25mm x 0.25um	26072-1420	31 种禁用农药内标 (磷酸三苯酯)
2. LCMSMS 法	Accucore aQ, 100x2.1mm, 2.6um	17326-102130	30 种禁用农药
其它通用耗材			
	产品描述	货号	
固相萃取仪	16 孔固相萃取装置, 1/ 包	60104-232	
	固相萃取装置泵 (欧洲), 1/ 包	60104-241	
	16 位固相萃取装置的旋塞阀 16/ 包	60104-242	
氮吹仪	REACTI-THERM 三加热模块	TS-18824	
	REACTI-VAP 氮吹组件 III 27 口, , 1 个	TS-18826	
	REACTI-BLOCK T-1 9 孔, 17x45mm, 1 个	TS-18817	
	REACTI-THERM 温度计 0-200C	TS-18915	
通用耗材	Titan3, 17MM 过滤器, 绿色, 0.2um, PTFE (亲水性), 200/ 包	42213-npl	
	50mL 陶瓷均质子, 100/ 包	60105-370-B	
	9mm SureStop 螺口样品瓶 - 惰性玻璃	2-SVW GK	

附录一 应用资料——气相色谱三重四极杆质谱联用仪用于中药材中33种禁用农药测定 (第五法: GCMSMS法)

附录二 应用资料——全新一代三重四极杆质谱TSQ Fortis同时分析检测药材及饮片中30种农药残留 (第五法: LCMSMS法)

附录三 应用资料——气相色谱三重四极杆质谱联用仪用于中药材中88种多农残测定 (第四法: GCMSMS法)

全新一代三重四极杆质谱TSQ Fortis 同时分析检测药材及饮片中30种农药残留

高鹏、陈冰、王立杰 赛默飞世尔科技（中国）有限公司色谱质谱部

关键词

TSQ Fortis、药材及饮品、农残

摘要

本文建立了针对药材及饮片中30种农药的超高效液相色谱串联三重四极杆质谱分析方法。色谱条件：分析柱为Thermo Scientific Ac-cuore aQ (100×2.1 mm, 2.6μm)，流动相为乙腈-水（均含0.1%甲酸，5mM甲酸铵），流速0.3mL/min，柱温40℃。采用ESI源，扫描方式为选择反应检测（SRM）。结果表明：TSQ Fortis测定30种农药检出限均能满足《中国药典》中“0212药材和饮片检定通则”中定量限的要求。在2ng/mL浓度水平下连续进样8针，30种农药RSD均小于6.2%。采用该方法对基质样品进行分析，灵敏度和重现性结果良好。

引言

随着我国医药的不断发展，药材及饮片使用量不断增多，使其成为我国用药的重要组成部分。随着其使用量的不断增多，使用过程中的安全隐患也不断增加。除去本身的药性安全，还有其生产环境和加工制作过程中引入的安全问题，如农药残留问题等。许多国家和地区针对农药在植物性食物和中药材中的农药残留量都制定了严格的限量标准，我国国家药典委员会颁布的《中国药典》中“0212药材和饮片检定通则”也明确制定了严格的限量标准。

LC-MS/MS是分析农药残留的重要方法，有很高的灵敏度和选择性。本文建立了超高效液相色谱串联三重四极杆质谱TSQ Fortis分析药材及饮片中30种农残的方法，方法符合国家法规标准要求，取得了良好的灵敏度、重现性和线性范围。基质样品分析结果满意，可用于药材及饮片中痕量农残的准确定量分析。

实验部分

仪器与试剂

Thermo Scientific™ Vanquish 超高效液相色谱仪；Thermo Scientific™ TSQ Fortis三重四极杆质谱；乙腈（色谱纯，美国Thermo Fisher公司）、甲醇（色谱纯，美国Thermo Fisher公司）；实验用水为Milli-Q去离子水；甲酸（色谱纯，SIGMA）；甲酸铵（色谱纯，SIGMA）。30种农药化合物单个标准品（化合物列表见表1）。

表1. 化合物列表

序号	化合物名称	英文名称	分子式	CAS号	分子量
1	甲胺磷	Methamidophos	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	10265-92-6	141.13
2	苯线磷	Fenamiphos	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	22224-92-6	303.36
3	苯线磷砒	Fenamiphos-sulfone	C ₁₃ H ₂₂ NO ₅ PS	31972-44-8	335.36
4	苯线磷亚砒	Fenamiphos-sulfoxide	C ₁₃ H ₂₂ NO ₄ PS	31972-43-7	319.36
5	地虫硫磷	Fonofos	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ PS ₂	944-22-9	246.33
6	治螟磷	Sulfotep	C ₈ H ₂₀ O ₆ P ₂ S	3689-24-5	333.32
7	克百威	Carbofuran	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	1563-66-2	221.25
8	3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	16655-82-6	237.25
9	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	97780-06-8	410.41
10	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	74223-64-6	381.37
11	氯磺隆	Chlorsulfuron	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S	64902-72-3	357.77
12	硫线磷	Cadusafos	C ₁₀ H ₂₈ O ₂ PS ₂	95465-99-9	270.4
13	氯唑磷	Isazafos	C ₉ H ₁₇ ClN ₃ O ₃ PS	42509-80-8	313.7
14	甲拌磷	Phorate	C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃	298-02-2	260.38
15	甲拌磷亚砒	Phorate-sulfoxide	C ₇ H ₁₇ O ₃ PS ₃	2588-03-6	276.37
16	甲拌磷砒	Phorate-sulfone	C ₇ H ₁₇ O ₄ PS ₃	2588-04-7	292.38
17	蝇毒磷	Coumaphos	C ₁₄ H ₁₆ ClO ₅ PS	56-72-4	362.77
18	硫环磷	Phosfolan	C ₇ H ₁₄ NO ₃ PS ₂	947-02-4	255.29
19	磷胺	Phosphamidon	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₅ P	13171-21-6	299.69
20	涕灭威	Aldicarb	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	116-06-3	190.26
21	涕灭威砒	Aldicarb-sulfone	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	1646-88-4	222.26
22	涕灭威亚砒	Aldicarb-sulfoxide	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	1646-87-3	206.26
23	久效磷	Monocrotophos	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	2157-98-4	223.16
24	内吸磷	Demeton	C ₈ H ₁₉ O ₃ PS ₂	8065-48-3	258.33
25	灭线磷	Ethoprophos	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₂	13194-48-4	242.33
26	特丁硫磷砒	Terbufos-sulfone	C ₉ H ₂₁ O ₄ PS ₃	56070-16-7	320.43
27	特丁硫磷亚砒	Terbufos-sulfoxide	C ₉ H ₂₁ O ₄ PS ₂	56165-57-2	288.36
28	水胺硫磷	Isocarbophos	C ₁₁ H ₁₆ NO ₄ PS	24353-61-5	289.29
29	杀虫脒	Chlordimeform	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂	6164-98-3	196.68
30	甲基异柳磷	Isufenphos-methyl	C ₁₄ H ₂₂ NO ₄ PS	99675-03-3	331.37

色谱条件

色谱柱: Thermo Scientific Accucore aQ (100 × 2.1 mm, 2.6 μm); 柱温40 °C; 进样量10 μm; 流动相A: 0.1%甲酸, 5 mM甲酸铵水溶液, B: 0.1%甲酸, 5mM甲酸铵乙腈; 梯度洗脱程序见表2。

表2. 梯度洗脱程序

Time (min)	Flow (mL.min ⁻¹)	A (%)	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

采集模式: 正模式扫描; 喷雾电压: 4000 V; 鞘气压力: 35 Arb; 辅助气压力: 10 Arb; 雾化气温度: 350 °C; 离子传输管温度: 350 °C。Q1分辨率: 0.7; Q3分辨率: 1.2; CID碰撞能: 1.5 mTorr。

表3. 30化合物SRM参数

序号	化合物	时间	母离子	子离子	碰撞能	Tube Lens
1	甲胺磷	0.73	141.9	94*/109.9/125	14/16/14	79
2	苯线磷	6.6	304.1	201.9*/217/234	35/23/17	102
3	苯线磷砒	3.5	336.1	266*/188/308	19/27/14	95
4	苯线磷亚砒	2.2	320.1	233*/171/292	23/22/15	97
5	地虫硫磷	9.0	247.0	219*/109/137	11/18/10	97
6	治螟磷	8.6	323.0	171*/115/143	15/29/20	98
7	克百威	3.6	222.1	165*/123	12/22	87
8	3-羟基克百威	1.0	238.1	193*/112	9/12	84
9	胺苯磷隆	6.6	411.1	196*/168	16/28	86
10	甲磷隆	5.4	382.1	199*/167/135	20/16/33	86
11	氯磷隆	6.0	358.0	141*/167/111	21/20/40	95
12	硫线磷	8.4	271.0	131*/159/215	22/13/9	77
13	氯唑磷	9.3	314.0	162*/286	18/13	104
14	甲拌磷	8.6	260.9	75*/47/199	11/33/7	58
15	甲拌磷亚砒	6.0	277.1	125*/97/143	24/34/23	80
16	甲拌磷砒	7.3	293.0	237*/125/265	19/25/15	86
17	蝇毒磷	8.1	363.0	160*/132/346	11/19/5	67
18	硫环磷	2.0	256.1	122*/61/140	46/26/27	80
19	磷胺	2.2	300.0	174*/100/227	13/20/13	80
20	涕灭威	2.3	208.1	89*/42/49	19/31/34	87
21	涕灭威砒	0.9	223.1	148*/86/166	10/15/9	87
22	涕灭威亚砒	0.8	224.1	207*/89/132	5/17/10	43
23	久效磷	0.8	224.1	193*/127	10/16	84
24	内吸磷	5.3	259.0	89*/61	8/32	59
25	灭线磷	6.6	243.0	131*/97/215	20/30/11	80
26	特丁硫磷砒	8.2	321.1	115*/97/143	28/39/22	97
27	特丁硫磷亚砒	7.0	305.1	187*/97	10/39	97
28	水胺硫磷	8.1	307.1	171*/153	19/15	92
29	杀虫脒	1.0	197.2	117*/152	31/23	79
30	甲基异柳磷	8.4	332.0	231*/273	13/5	49

*为定量离子

结果与讨论

质谱条件的优化

采用“T”三通对三十种农药的质谱参数进行优化。Tune软件可以自动监控多种化合物的信号强度和喷雾稳定性，对鞘气、辅助气、喷雾电压以及碰撞能量进行同时优化，可以得到保证所有化合物喷雾温度和信号最优的质谱条件。

仪器灵敏度、线性和精密度

将高浓度标准品逐级稀释，配制系列标准曲线：0.1 ng/mL、0.2 ng/mL、0.5 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL。在Fortis上使用上述条件进行分析，考察仪器灵敏度、重现性和线性范围。

结果表明所有化合物的LOQ在0.1~5 ng/mL之间，具有良好的灵敏度，检出限与国标限值相比较，所有化合物定量限均低于《中国药典》中“0212药材和饮片检定通则”规定的定量限；2 ng/mL连续进8针，峰面积重现性均小于等于6.19%。所有化合物在0.1 ng/mL~100 ng/mL浓度范围内呈现良好的线性关系。图1为1 ng/mL浓度下典型化合物的提取离子流图。

表4. 30种农残LOD、LOQ、线性、重现性测试结果

序号	化合物	LOQ/ (ng/mL)	标准定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	线性范围	相关系数R	RSD% (n=8)
1	甲胺磷	0.2	50	$Y=2.345e3X+2.484e3$	0.1-100	0.9957	4.65
2	苯线磷	0.2	总量20	$Y=8.768e3X+3.217e2$	0.1-100	0.9975	3.89
3	苯线磷砒	0.2		$Y=7.511e3X+1.525e3$	0.1-100	0.9979	5.43
4	苯线磷亚砒	0.2		$Y=8.765e3X+4.659e3$	0.1-100	0.9975	2.43
5	地虫硫磷	0.2	20	$Y=1.841e3X+5.084e2$	0.2-100	0.9978	6.08
6	治螟磷	0.5	20	$Y=1.023e2X+3.463e3$	0.5-100	0.9963	3.09
7	克百威	0.1	总量50	$Y=1.812e4X-2.386e3$	0.1-100	0.9988	1.50
8	3-羟基克百威	0.1		$Y=1.828e3X-5.753e4$	0.1-100	0.9963	4.72
9	胺苯磺隆	2	50	$Y=2.429e3X-3.134e3$	0.5-100	0.9999	4.33
10	甲磺隆	2	50	$Y=1.126e3X+3.123e2$	0.5-100	0.9998	5.12
11	氯磺隆	2	50	$Y=2.613e3X-2.748e3$	0.1-100	0.9960	2.98
12	硫线磷	0.2	20	$Y=1.926e4X-2.527e4$	0.1-100	0.9988	3.77
13	氯唑磷	0.1	10	$Y=3.296e3X-4.087e4$	0.1-100	0.9996	1.72
14	甲拌磷	5	总量20	$Y=2.335e3X-3.502e3$	0.1-100	0.9954	4.55
15	甲拌磷亚砒	5		$Y=3.217e2X-4.109e2$	0.5-100	0.9988	5.22
16	甲拌磷砒	0.1		$Y=2.357e4X-6.363e3$	0.2-100	0.9978	3.06
17	蝇毒磷	0.5	50	$Y=1.083e3X+3.847e3$	0.5-100	0.9995	4.19
18	硫环磷	2	30	$Y=1.967e3X-2.398e3$	0.5-100	0.9997	2.98
19	磷胺	0.2	50	$Y=1.072e4X+2.148e3$	0.1-100	0.9970	3.26
20	涕灭威	1	总量100	$Y=1.567e3X-1.459e3$	0.2-100	0.9972	5.01
21	涕灭威砒	0.2		$Y=3.067e3X-3.019e3$	0.2-100	0.9972	6.02
22	涕灭威亚砒	0.5		$Y=1.059e3X+5.431e3$	1.0-100	0.9951	6.19
23	久效磷	0.2	30	$Y=1.27e4X-1.253e3$	0.1-100	0.9978	5.23
24	内吸磷	0.2	20	$Y=1.224e4X-6.779e2$	0.1-100	0.9998	1.56
25	灭线磷	0.2	20	$Y=8.558e3X-1.581e3$	0.1-100	0.9992	2.66
26	特丁硫磷砒	1	总量20	$Y=2.108e3X+2.239e2$	0.5-100	0.9999	3.12
27	特丁硫磷亚砒	5		$Y=3.212e3X-3.045e3$	0.5-100	0.9996	5.12
28	水胺硫磷	0.5	50	$Y=4.244e3X+7.074e2$	0.2-100	0.9981	4.57
29	杀虫脒	2	20	$Y=1.347e3X-1.824e3$	0.5-100	0.9999	3.77
30	甲基异柳磷	0.1	20	$Y=2.012e4X+7.169e3$	0.1-100	0.9972	4.92

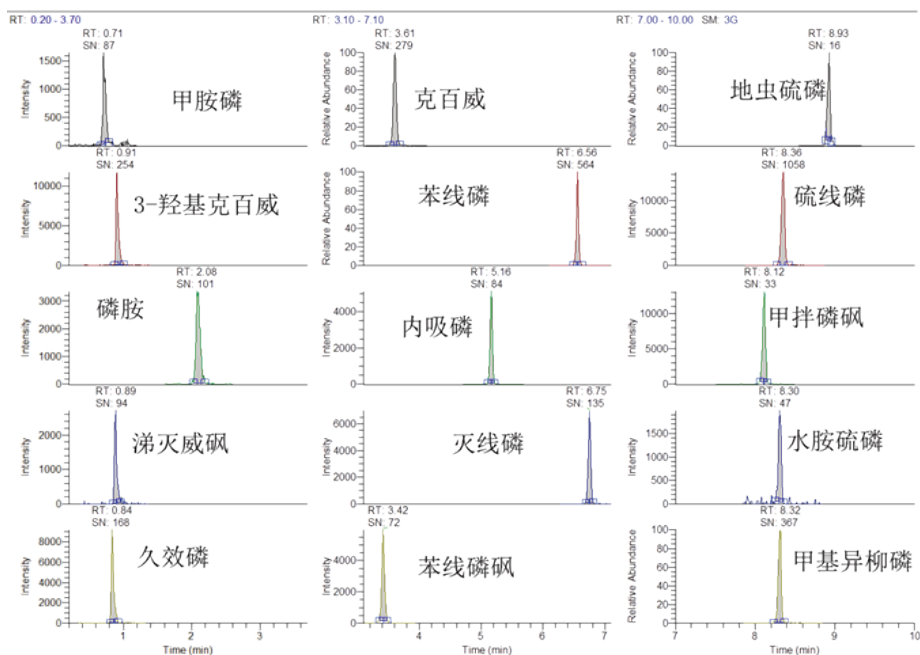


图1. 1 ng/mL浓度下部分化合物的提取离子流图

基质加标分析

空白基质溶液制备：参照《中国药典》中“2341 农药残留测定法”的制备方法。空白基质加标：氮吹吹干，甲醇：水（v/v=1/1）复溶，然后加标，2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL，2 ng/mL浓度下典型化合物的提取离子图见图2。

上机测试，结果表明30种化合物的基质加标2、5、10 ng/mL分别连续进样8针，峰面积重现性RSD均小于等于7.4%，具体见表5，图3和图4是基质加标2 ng/mL浓度下连续进样8针提取离子图（以甲胺磷和灭线磷为例）。

各离子通道不存在溶剂效应和干扰，可准确定量定性。

表5. 基质加标30种农残重现性（n=8）测试结果

序号	化合物	基质2ppb RSD/%	基质5ppb RSD/%	基质10ppb RSD/%	序号	化合物	基质2ppb RSD/%	基质5ppb RSD/%	基质10ppb RSD/%
1	甲胺磷	3.96	4.48	4.11	16	甲拌磷砒	6.27	3.46	3.40
2	苯线磷	3.64	2.75	2.70	17	蝇毒磷	4.4	4.74	4.66
3	苯线磷砒	4.1	4.40	3.32	18	硫环磷	3.19	3.37	3.31
4	苯线磷亚砒	5.64	6.14	4.03	19	磷胺	3.47	3.69	3.62
5	地虫硫磷	6.29	6.88	4.76	20	涕灭威	5.22	5.67	5.57
6	治螟磷	3.3	3.50	3.43	21	涕灭威砒	6.23	6.81	6.69
7	克百威	1.71	1.70	1.67	22	涕灭威亚砒	7.4	7.00	6.88
8	3-羟基克百威	6.93	5.34	5.24	23	久效磷	5.44	4.92	3.81
9	胺苯磺隆	4.54	4.90	3.81	24	内吸磷	1.77	2.76	2.33
10	甲磺隆	5.33	4.79	4.69	25	灭线磷	2.44	1.71	1.81
11	氯磺隆	4.19	3.37	3.31	26	特丁硫磷砒	3.33	2.19	3.47
12	硫线磷	3.98	4.27	4.19	27	特丁硫磷亚砒	6.33	3.59	5.69
13	氯唑磷	4.93	3.95	1.91	28	水胺硫磷	4.78	3.20	5.08
14	甲拌磷	4.76	5.15	4.06	29	杀虫脒	3.98	2.64	4.19
15	甲拌磷亚砒	5.43	5.91	4.80	30	甲基异柳磷	5.13	3.45	4.47

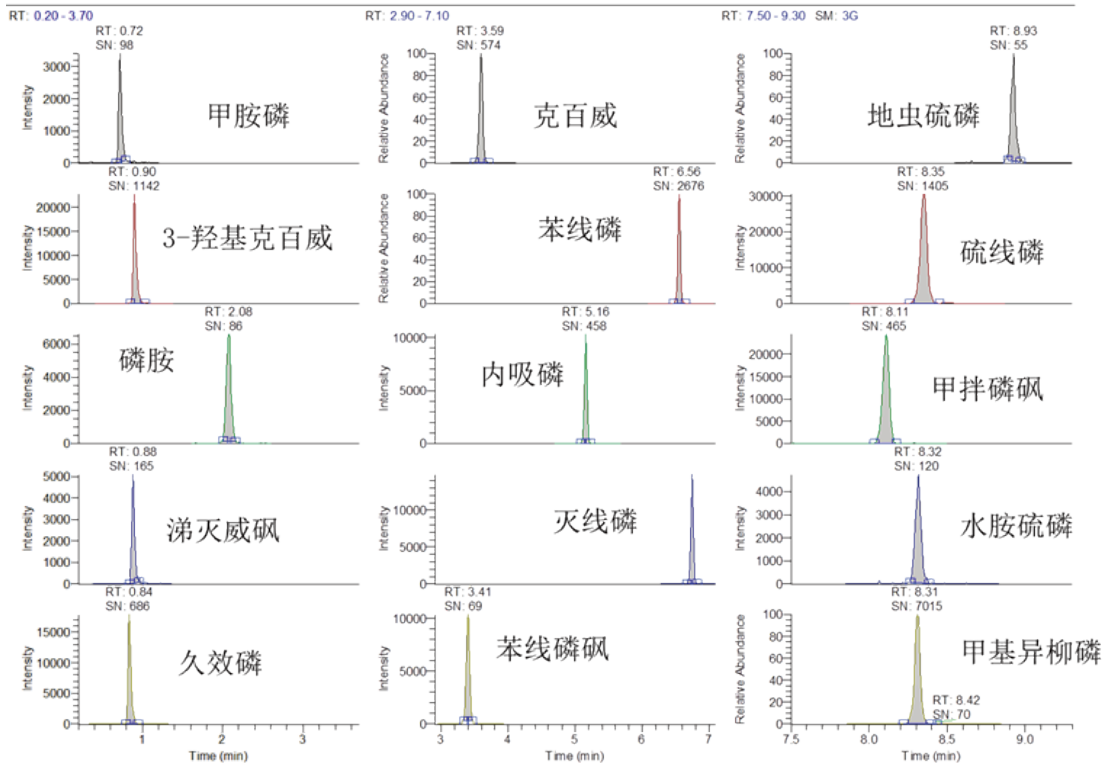
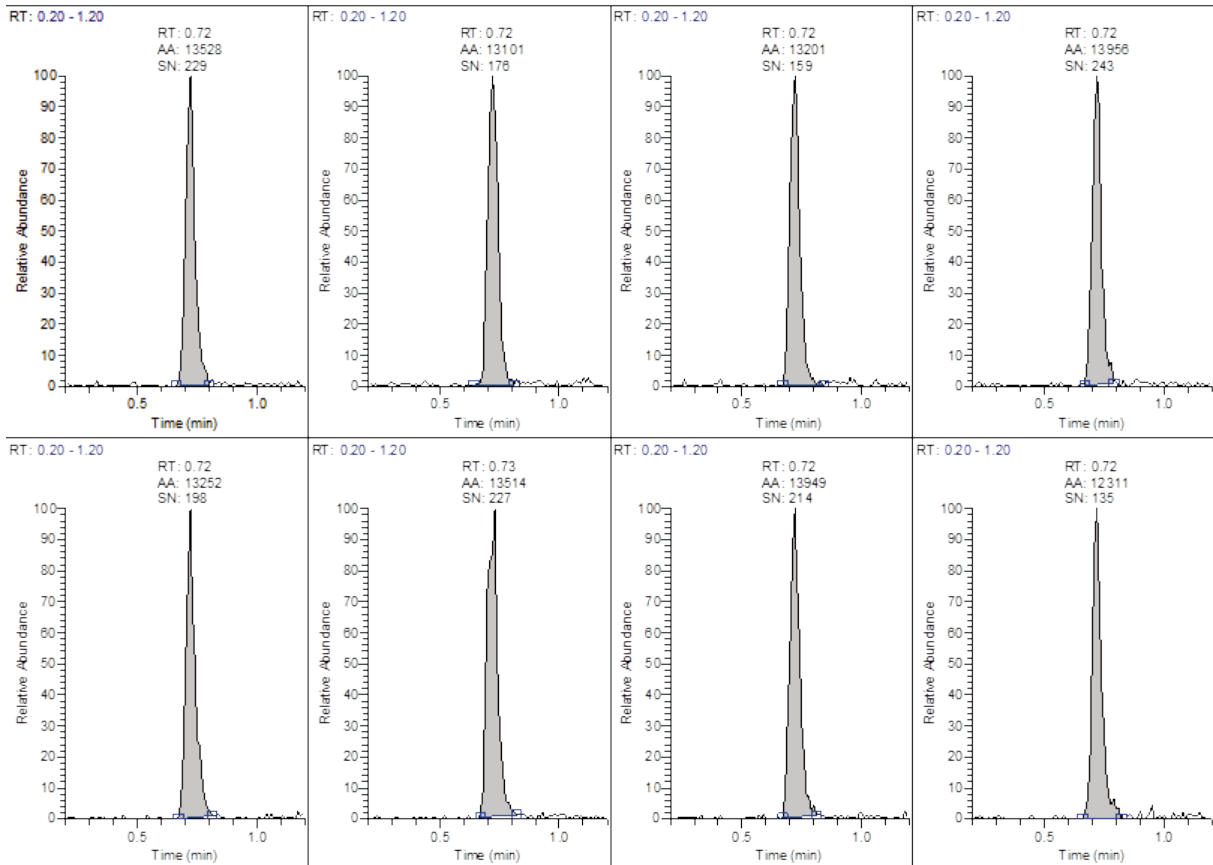


图2. 基质加标2 ng/mL浓度下部分化合物的提取离子流图



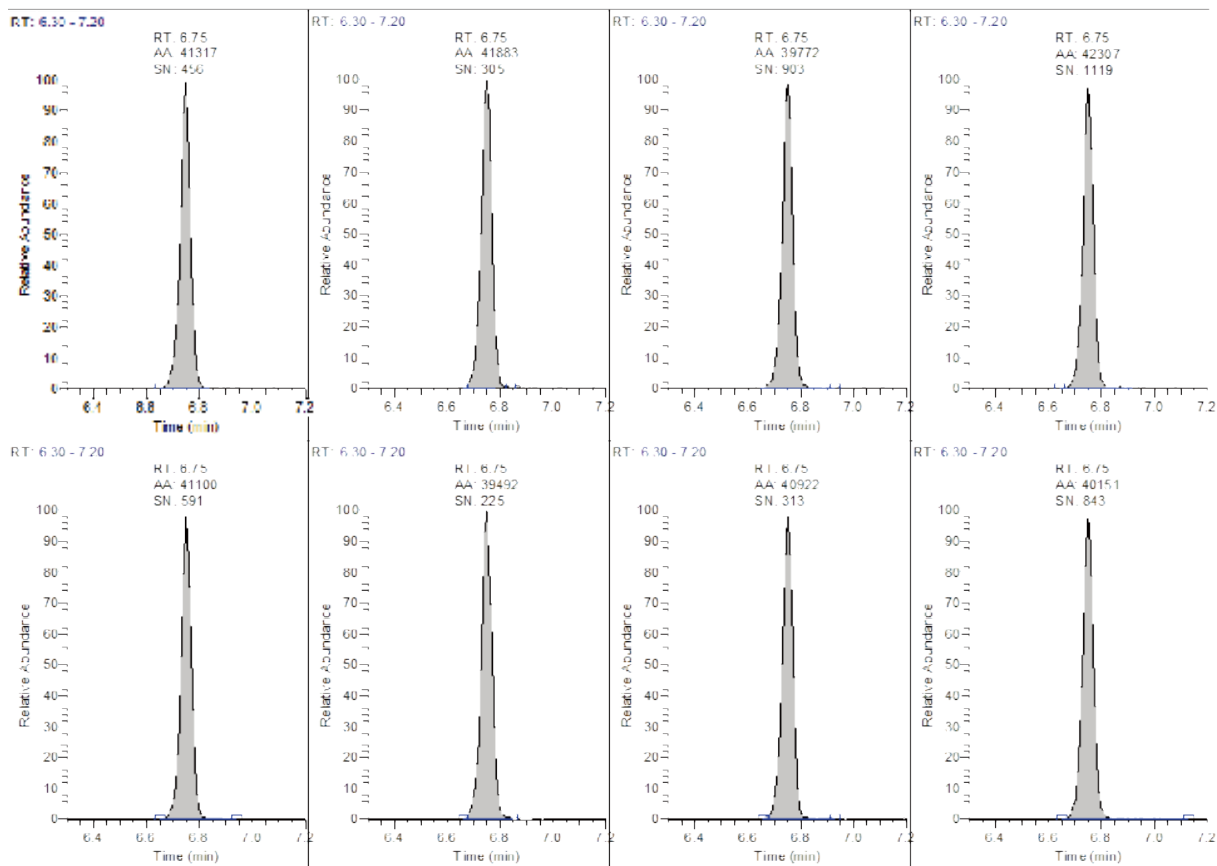


图4. 灭线磷基质加标重现性 (2 ng/mL、n=8、RSD=2.44%)

结论

本文建立了TSQ Frotis分析药材和饮片30中农残的方法，所有化合物定量限在0.1~5 ng/mL之间，《中国药典》中“0212药材和饮片检定通则”规定各化合物的定量限在10~100 ng/mL之间，灵敏度均能满足要求。采用该方法对基质样品进行分析，也均取得了优异的灵敏度和重现性结果，各离子通道不存在溶剂效应和干扰，可准确定量定性。

气相色谱三重四极杆质谱联用仪 用于中药材中33种禁用农药测定

邓武剑 彭倩 赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

药材及饮片，多农残测定，QuEChERS，Retain PEP，TG-17MS，TSQ 9000

摘要

为了应对《中国药典》2020版的实施，根据《中国药典》2020版2341通则第五法的要求，本文建立了一种运用三重四极杆气质联用仪（GC-MS/MS）检测中药材中33种禁用农药的分析方法。样品经过QuEChERS方法前处理，或Retain PEP小柱通过式净化，采用TG-17MS色谱柱，GC-MS/MS测定，用内标法定量计算。农药组分在5.0~200.0 g/L浓度范围内线性关系良好，线性相关系数均大于0.995。按照IUPAC（国际理论（化学）与应用化学联合会）方法规定计算各组分检出限，各组分定量限在0.008~0.806 g/kg之间。对加标浓度为10.0 g/kg的样品连续进样8针，RSD（%）在1.81%~9.66%之间。加标浓度为10.0 g/kg的样品，各化合物的回收率在符合药典的要求。结果表明，赛默飞世尔科技TSQ 9000完全可以应对2020版《中国药典》关于GC-MS/MS检测药材、饮片及制剂中农药残留量的检测要求。

引言

随着对药材农药残留的报道日益增多，人们对农药残留危害的认识也越来越深入，药典对其制定检测方法也越来越全面，越来越科学。以下是中国药典对农药残留检测法的

变革：《中国药典》2000年版首次规定了9种有机氯农药残留的检测方法。2005年版，除甘草、黄芪等药材外，对其余药材均未提出限量要求。我国最近的第2010版《中国药典》中不仅规定了9种有机氯农药残留的检测方法，而且规定了12种有机磷类的检测方法，还规定了3种拟除虫菊酯农药残留量的检测方法，然而在限量标准方面仅规定了甘草和黄芪两种药物的六六六、滴滴涕、五氯硝基苯的限量标准，其它中药材尚未涉及。2015版《中国药典》首次规定了用GC-MS/MS和LC-MS/MS等技术用于药材中多农残检测。2020版《中国药典》再次扩大了农药残留检测范围。历版《中国药典》对药材农药残留量部分主要变化如表1所示：

表1. 历版《中国药典》对药材农药残留量部分主要变化

出版年份	限定与变化
2000	提出了9种有机氯农药残留的检测方法
2005	没变化
2010	9种有机氯农药残留的检测方法12种有机磷农药残留的检测方法3种拟除虫菊酯的检测方法
2015	第四法农药多残留量测定法-质谱法（其中GC-MS/MS 76种，LC-MS/MS 153种）
2020	第四法农药多残留量测定法-质谱法（其中GC-MS/MS 91种，LC-MS/MS 526种）新增第五法 33种农药禁用清单

本文根据2341通则第五法，测定了中药材中33种禁用农药。

实验部分

仪器和试剂

Thermo Scientific™ AI 1310自动进样器；Thermo Scientific™ Tra-ce1310气相色谱仪；Thermo Scientific TSQ 9000三重四极杆质谱仪；乙腈（色谱纯，美国Thermo Fisher公司）、实验用水为Milli-Q 去离子水。

仪器方法

气相方法：

色谱柱：TG-17SIL MS，30 m x 0.25 mm x 0.25 μm（PN：26072-1420）

进样口：不分流进样，不分流时间：1.5min；进样口温度：250℃；载气：高纯氮气（99.999%），恒压模式：柱前压力146Kpa；

柱温箱：60℃保持1min，以10℃/min升至160℃，再以2℃/min升至230℃，最后以15℃/min升温至300℃，保持6min

传输线：280℃

质谱方法：离子源温度为300℃，采用Time-SRM方法，具体检测离子对参数如表2所示：

序号	中文名	英文名	保留时 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)
1	灭线磷	Ethoprop (Ethoprophos)	16.7	157.9	96.9	16
				157.9	113.9	6
				200	158	6
2	杀虫脒	Chlordimeform	17.4	117.1	89.8	18
				181.1	140	16
				196	181.1	8
3	治螟磷	Sulfotep	18.07	202	145.9	10
				265.9	145.9	15
				322	202	10
4	内吸磷	Demeton-S	18.13	114	81	14
				142.5	114.9	6
				170	114	8
5	甲拌磷	Phorate	18.29	75	47	8
				121	65	8
				260	75	8
6	α-六六六	BHC, Alpha	18.95	182.8	146.7	12
				218.8	146.6	20
				218.8	183	8
7	特丁硫磷	Terbufos	19.94	230.9	128.9	22
				230.9	174.9	12
				230.9	203	8
8	γ-六六六	BHC, gamma	21.7	180.9	109	26
				180.9	145	14
				218.7	183	8
9	久效磷	Monocrotophos	22.38	96.9	82	10
				127	95	16
				127	109	10
10	氟甲腈	Fipronil-desulfnyl	23.39	333.05	231.03	15
				333.05	281.04	10
				388.01	333.05	15

11	β -六六六	BHC, Beta	23.7	180.9	145	14
				218.7	146.6	18
				218.7	183	8
12	δ -六六六	BHC, delta	25.7	182.8	146.7	14
				218.8	146.5	20
				218.8	182.9	8
13	艾氏剂	Aldrin	25.79	255	220	10
				262.7	191	30
				262.7	192.9	32
14	甲基对硫磷	Parathion-methyl	27.57	124.9	47	12
				124.9	79	6
				263	109	12
15	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfde	29.6	351	255	15
				420.1	255.1	30
				420.1	351.1	10
16	氟虫腈亚砷	Fipronil	29.81	366.9	212.9	28
				366.9	244.9	20
				368.8	214.9	30
17	对硫磷	Parathion (ethyl)	30.01	109	81	10
				124.9	97	6
				291	109	12
18	三氯杀螨醇	Dicofol	30.66	111	74.9	12
				139	111	12
				250.9	139	12
19	甲基异柳磷	Isufenphos-methyl	31.64	199	65	34
				199	121	10
				241.1	121.1	20
20	水胺硫磷	Isocarbophos	32.9	121.1	65	14
				136	69	30
				136	108	12
21	α -硫丹	Endosulfan peak 1	33.85	194.7	125	22
				194.7	159.4	8
				240.6	205.9	14
22	狄氏剂	Dieldrin	36.58	262.8	190.9	30
				262.8	192.9	30
				262.8	227.8	16
23	p,p'-滴滴伊	DDE p, p	36.6	246	176.1	28
				317.8	246	20
				317.8	248	18
24	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	37.03	335	255	10
				383	241	10
				383	255	15
25	苯线磷	Fenamiphos	38.48	154	139	10
				216.9	202	12
				303.1	195.2	8
26	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	39.44	168	109	15
				227	92	10
				227	167.8	10
27	o,p-滴滴涕	DDT o,p	41.1	235	165.1	22
				235	199.5	10
				236.8	165	22
28	除草醚	Nitrofen	41.13	202	139	24
				283	202	10
				283	253	10
29	p,p'-滴滴滴	DDD p,p	42.12	235	165.1	20
				235	199	14
				236.8	165	20

30	β -硫丹	Endosulfan peak 2	42.24	158.9	123	12
				194.7	159	8
				240.6	205.8	12
31	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	44.47	235	165.1	22
				235	199.5	10
				236.8	165	22
32	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	46.48	238.7	203.9	12
				271.7	234.9	12
				271.7	236.8	12
33	磷酸三苯酯	Triphenylphosphate (TPP)	48.58	215	168.1	16
				326.1	168.6	28
				326.1	233	10
34	蝇毒磷	Coumaphos	52.42	209.9	119	22
				209.9	182	10
				226	163	18

注：化合物33为内标物，其余均为目标化合物

样品前处理

快速样品处理法（QuEChERS）法

取金银花供试品粉末（过三号筛）3g，精密称定，置50mL聚苯乙烯具塞离心管中，加入1%冰醋酸溶液15mL，涡旋使药粉充分浸润，放置30分钟，精密加入乙腈15ml，涡旋使混匀，置振荡器上剧烈振荡（每分钟500次）5分钟，加入6g MgSO₄，1.5g NaOAC（PN：60105-335-B），立即摇散，再置振荡器上剧烈振荡（每分钟500次）3分钟，于冰浴中冷却10分钟，离心（每分钟4000转）5分钟，取上清液9mL，置含有300mg PSA/300mg C18/90mg Carb/900mg MgSO₄/300mg Silica 的15 mL离心管中（PN：60105-509-B），涡旋使充分混匀，置振荡器上剧烈振荡（每分钟500次）5分钟使净化完全，离心（每分钟4000转）5分钟，精密吸取上清液5ml，置氮吹仪上于40℃水浴浓缩至约0.4mL，加乙腈稀释至1.0mL，涡旋混匀，滤过，取续滤液，即得。

Retain PEP 固相萃取法

取金银花供试品粉末（过三号筛）5g，精密称定，加NaCl 1g，立即摇散，再加入乙腈50ml，匀浆处理2分钟（转速不低于每分钟12000转），离心（每分钟4000转），分取上清液，沉淀再加乙腈50mL，匀浆处理1分钟，离心，合并两次提取的上清液，减压浓缩至约3~5mL，放冷，用乙腈稀释至10.0mL，摇匀，得待净化液。

量取待净化溶液3~5mL，通过亲水亲油平衡材料固相萃取柱HyperSep Retain PEP, 200mg, 6mL（PN：60107-212）净化，收集全部净化液，混匀，即得。

样品基质溶液

按照2.3的程序处理空白金银花样品，得到样品的基质溶液

标准溶液的配制

混合标准中间液：移取适量的高浓度标准储备液，用乙腈稀释。中间标准储备液的浓度为10.0 mg/mL。中间标准储备液在-20℃冰箱中冷冻保存。

内标溶液的配制：称取适量的高浓度内标物，用乙腈稀释。中间标准储备液的浓度为10.0 mg/mL。

工作标准溶液：取适量的混合标准中间液于进样小瓶中，用氮气吹干，以样品基质液（2.4）定容至1.0 mL，加入10.0 μL 内标溶液（2.5.2），依次配制成目标化合物浓度为 5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/L}$ 工作标准溶液。

空白样品加标分析

加标样品测试：取空白样品，添加适量标准溶液，加入10.0 μL 内标溶液（2.5.2），经过前处理（2.3）后，所得溶液，待上机分析。

实验结果分析

色谱分离结果

在2.2的仪器条件下，基于变色龙软件，运行100.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液TIC图（见图1），10.0 $\mu\text{g/L}$ 标液的部分化合物色谱峰见图2，部分化合物的标准曲线见图3。

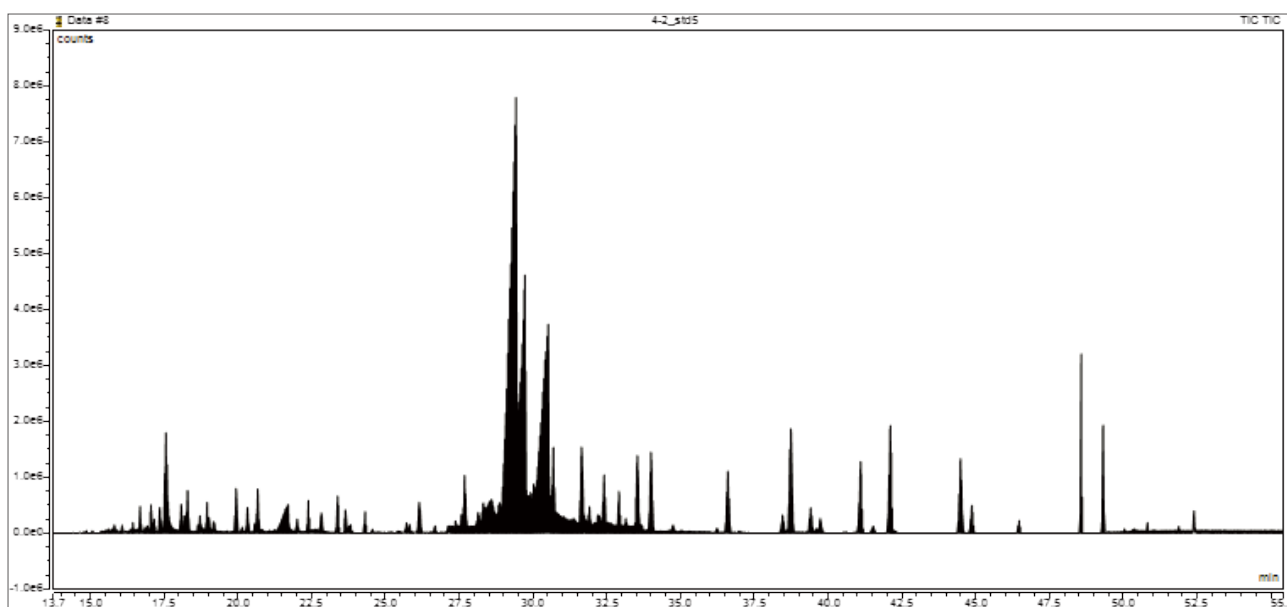


图1. 标准溶液总离子流色谱图（100.0 $\mu\text{g/L}$ ）

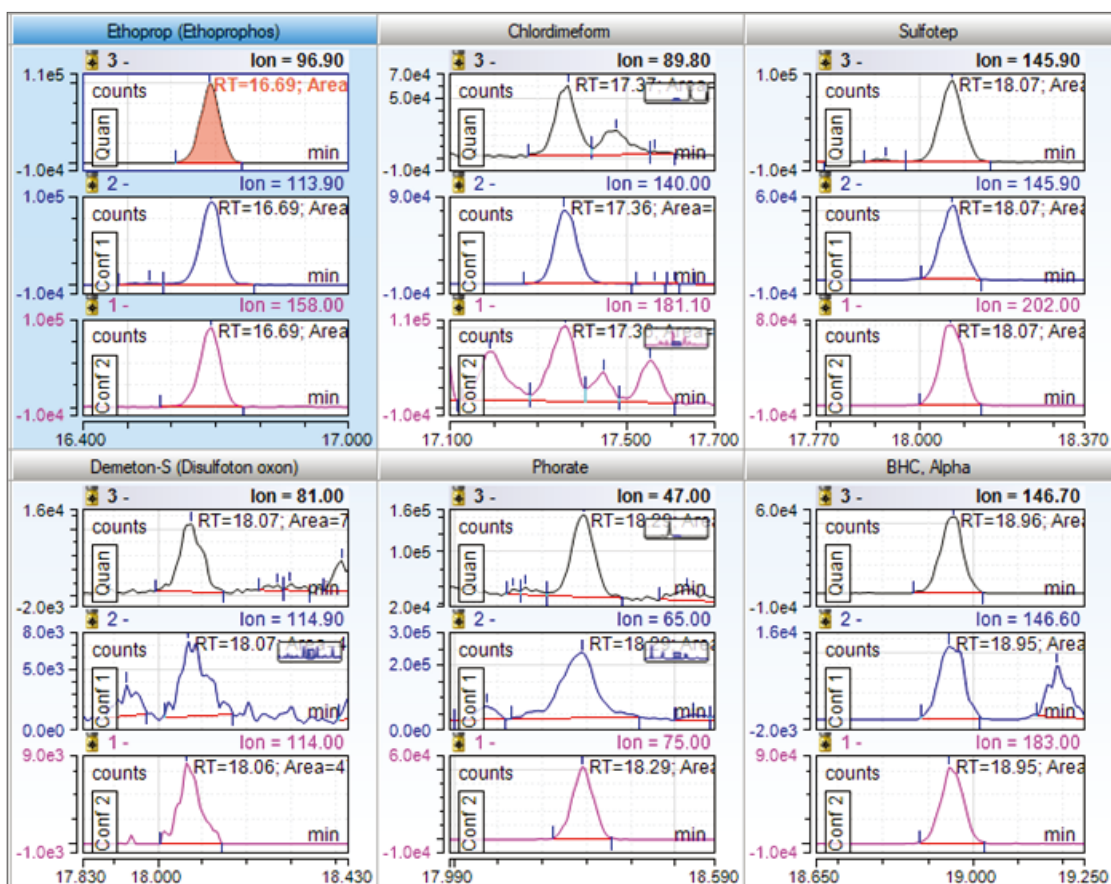


图2. 10.0 µg/L标液部分农残的定量离子流图

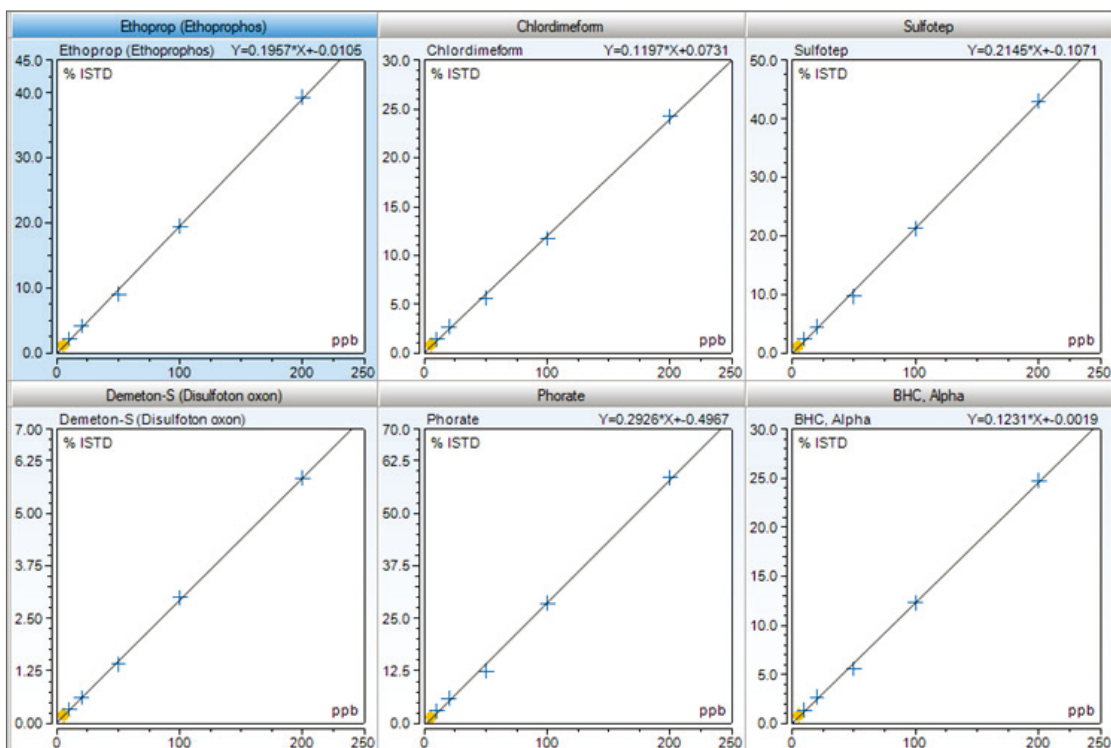


图3. 部分化合物的标准曲线

标准曲线线性、检出限及精密度

采用上述仪器方法（2.2）进样分析，考察各组分的线性。实验结果表明33种农药组分在5.0~200.0µg/L线性关系良好，线性相关系数均大于0.995，对加标浓度为10.0µg/kg的样品连续进样8针，RSD（%）在1.81%~9.66%之间，重复性良好；加标浓度为10.0µg/kg的样品进行回收率计算，按2.3.1的前处理方法，各化合物的回收率在73.6%~113.6%之间，按2.3.2的前处理方法，各化合物的回收率在71.26%~108.01%之间。计算各组分定量限（信噪比为10），定量限范围在0.008~0.459µg/kg之间，根据本应用方法的前处理，其检出限都满足最新药典对于农残分析定量限的要求（详见表3）。

序号	中文名	英文名	线性方程	线性相关系数 (R ²)	药典定量限 (µg/kg)	定量限 (µg/kg)	RSD% (n=8)	回收率% (QuE-ChERS)	回收率% (Retain PEP SPE)
1	艾氏剂	Aldrin	Y=0.0958*X+-0.1359	0.9995	50	0.306	4.07	87.0	88.9
2	α-六六六	BHC, Alpha	Y=0.1231*X+-0.0019	0.9994	共计100	0.306	4.07	87.0	88.9
3	β-六六六	BHC, Beta	Y=0.2023*X+0.0139	0.9994		0.079	7.61	88.3	71.3
4	δ-六六六	BHC, delta	Y=0.0477*X+0.0693	0.9998		0.093	7.06	91.9	82.2
5	γ-六六六	BHC, gamma	Y=0.0824*X+-0.0652	0.9995		0.068	7.07	92.5	88.9
6	杀虫脒	Chlordimeform	Y=0.1197*X+0.0731	0.9995		20	0.059	1.81	73.6
7	蝇毒磷	Coumaphos	Y=0.0449*X+0.0236	0.9997	50	0.199	2.06	87.8	94.6
8	p,p'-滴滴滴	DDD p,p	Y=1.2811*X+-2.1008	0.9996	共计100	0.035	5.43	91.2	77.6
9	p,p'-滴滴伊	DDE p,p	Y=0.7143*X+-1.2249	0.9995		0.052	5.62	90.4	78.8
10	o,p-滴滴涕	DDT o,p	Y=0.8718*X+-3.1464	0.9991		0.075	3.86	85.5	86.2
11	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	Y=0.9254*X+-4.1455	0.9988		0.055	2.77	88.8	88.1
12	内吸磷	Demeton-S	Y=0.0291*X+0.0294	0.9998		20	0.577	9.66	84.0
13	三氯杀螨醇	Dicofol	Y=0.2431*X+0.0660	0.9994	20	0.155	4.02	92.9	85.5
14	狄氏剂	Dieldrin	Y=0.0320*X+-0.1128	0.9985	50	0.241	3.29	83.9	85.6
15	α-硫丹	Endosulfan peak 1	Y=0.0216*X+0.0665	0.9997	共计50	0.177	7.52	97.0	80.0
16	β-硫丹	Endosulfan peak 2	Y=0.0257*X+0.0864	0.9998		0.13	6.69	104.6	86.8
17	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	Y=0.0308*X+0.0607	0.9990		0.021	4.58	92.5	88.9
18	灭线磷	Ethoprop (Ethoprophos)	Y=0.1957*X+-0.0105	0.9996	20	0.159	5.55	96.5	87.9
19	苯线磷	Fenamiphos	Y=0.1951*X+-0.4156	0.9996	20	0.395	4.09	86.6	76.8
20	氟虫腈	Fipronil	Y=0.2255*X+9.4962	0.9987	共计20	0.008	5.58	96.1	92.1
21	氟甲腈	Fipronil-desulfnyl	Y=0.1345*X+0.9382	0.9994		0.011	9.32	113.6	108.0
22	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfde	Y=0.0068*X+1.0930	0.9976		0.016	8.12	108.8	79.6
23	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	Y=0.0266*X+-0.1177	0.9995		0.008	7.93	77.2	78.7
24	水胺硫磷	Isocarbophos	Y=0.1811*X+9.1788	0.9981	50	0.008	7.93	77.2	78.7
25	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	Y=0.1857*X+0.0871	0.9994	20	0.11	5.51	94.5	85.5
26	久效磷	Monocrotophos	Y=0.2421*X+0.8848	0.9995	30	0.459	6.47	73.9	81.9
27	除草醚	Nitrofen	Y=0.1571*X+-0.4711	0.9993	50	0.124	3.56	89.6	93.9
28	对硫磷	Parathion (ethyl)	Y=0.1555*X+-0.4216	0.9991	20	0.085	7.18	91.1	80.2
29	甲基对硫磷	Parathion-methyl	Y=0.0797*X+-0.0527	0.9996	20	0.129	5.04	80.0	87.2
30	甲拌磷	Phorate	Y=0.2926*X+-0.4967	0.9992	20	0.054	7.67	88.5	85.6
31	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	Y=0.3039*X+0.0761	0.9998	30	0.13	2.27	82.9	93.0
32	治螟磷	Sulfotep	Y=0.2145*X+-0.1071	0.9995	20	0.161	9.43	90.2	91.1
33	特丁硫磷	Sulfotep	Y=0.3699*X+-0.9043	0.9994	20	0.071	7.29	87.0	92.1
34	磷酸三苯酯	Triphenylphosphate (TPP)	Y=0.0000*X+0.0000	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

注.第34项磷酸三苯酯为内标物

样品前处理分析讨论

参考第五法，本文在金银花空白样品中加入农药混标，添加浓度为10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （《0212 药材和饮片检定通则》规定的定量限），按照五种前处理方式对金银花中33种禁用农药进行了测定，其中2.3.1 QuEChERS法及2.3.2 Retain PEP SPE法金银花中农药的加标平均回收率比较符合药典回收率要求（70–120%），详细结果见表3，

通过综合比较药典5种前处理方案，从样品净化程度以及回收率结果来看，QuEChERS法及Retain PEP SPE法更适用于金银花中33种禁用农药的检测。对于其他样品基质，药典也规定：根据供试品基质特点和方法确认结果，选择一种最适宜的供试品溶液制备方法。

结论

本文参考《中国药典》第五法前处理方法，用内标法定量，建立了气相色谱三重四极杆质谱法（GC-MS/MS）测定金银花中的33种禁用农残。该方法在5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内，线性相关系数均大于0.995，检出限范围在0.008–0.459 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。通过空白基质加标测试，QuEChERS法和Retain PEP SPE法两种前处理方法取得了优异的稳定性和良好的加标回收率。可满足医药生产商对于中药材及饮片中农药管控的定量要求，也能满足监管单位对药材进行风险监测的要求。

气相色谱三重四极杆质谱联用仪 用于中药材中88种多农残测定

邓武剑 彭倩 赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

中药材, 多农残测定, QuEChERS, TG-5SiIMS, TSQ 9000

摘要

为了应对《中国药典》2020版的实施, 根据2341通则第四法的要求, 本文建立了一种运用三重四极杆气质联用仪(GC-MS/MS)检测中药材中88种农药残留量的分析方法。样品经过QuEChERS方法前处理, 采用TG-5SiIMS色谱柱, GC-MS/MS测定, 用内标法定量计算。农药组分在5.0~200.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好, 线性相关系数均大于0.99。按照IUPAC(国际理论(化学)与应用化学联合会)方法规定计算各组分检出限, 各组分检出限在0.02~2.15 $\mu\text{g/kg}$ 之间。对加标浓度为10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的样品连续进样8针, RSD(%)在0.37%~6.87%之间。加标浓度为100.0 $\mu\text{g/kg}$ 的样品, 各化合物的回收率在69.6%~118.8%之间。结果表明, 赛默飞世尔科技TSQ 9000完全可以应对2020版《中国药典》关于GC-MS/MS检测药材、饮片及制剂中农药残留量的检测要求。

引言

随着对药材农药残留的报道日益增多, 人们对农药残留危害的认识也越来越深入, 药典对其制定检测方法也越来越全面, 越来越科学。以下是中国药典对农药残留检测法的变革: 《中国药典》2000年版首次规定了9种有机氯农药残留的检测方法。2005年版, 除甘草、黄芪等药材外, 对其余药材均未提出限量要求。我国最近的第2010版《中国药典》中不仅规定了9种有机氯农药残留的检测方法, 而且规定了12种有机磷类的检测方法, 还规定了3种拟除虫菊酯农药残留量的检测方法, 然而在限量标准方面仅规定了甘草和黄芪两种药物的六六六、滴滴涕、五氯硝基苯的限

量标准, 其它中药材尚未涉及。2015版《中国药典》首次规定了用GC-MS/MS和LC-MS/MS等技术用于药材中多农残检测。2020版《中国药典》再次扩大了农药残留检测范围。历版《中国药典》对药材农药残留量部分主要变化如表1所示:

表1: 历版《中国药典》对药材农药残留量部分主要变化

出版年份	限定与变化
2000	提出了9种有机氯农药残留的检测方法
2005	没变化
2010	9种有机氯农药残留的检测方法12种有机磷农药残留的检测方法3种拟除虫菊酯的检测方法
2015	第四法农药多残留量测定法-质谱法(其中GC-MS/MS 76种, LC-MS/MS 153种)
2020	第四法农药多残留量测定法-质谱法(其中GC-MS/MS 91种, LC-MS/MS 526种)新增第五法 33种禁用农药清单的检测方法

本文根据2341通则第四法, 建立了中药材中88种农药残留量的测定方法。

实验部分

仪器和试剂

Thermo Scientific™ AI 1310 自动进样器; Thermo Scientific™ Trace 1310气相色谱仪; Thermo Scientific™ TSQ 9000 三重四极杆质谱仪; 乙腈(色谱纯, 美国Thermo Fisher公司)、实验用水为Milli-Q去离子水。

仪器方法

气相方法:

色谱柱: TG-5Sil MS, 30m*0.25mm, 0.25 μ m (PN: 26096-1420) 进样口: 不分流进样, 不分流时间: 1.5 min; 进样口温度: 240 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氦气, 恒压 (146Kpa);

程序升温: 初始温度70 $^{\circ}$ C, 保持2分钟, 先以每分钟25 $^{\circ}$ C升温至150 $^{\circ}$ C, 再以每分钟3 $^{\circ}$ C升温至200 $^{\circ}$ C, 最后以每分钟8 $^{\circ}$ C升温至280 $^{\circ}$ C, 保持10分钟。

传输线: 280 $^{\circ}$ C

质谱方法: 离子源温度为300 $^{\circ}$ C, 采用T-SRM扫面方式, 具体检测离子对参数如表2所示:

表2. 化合物SRM参数

序号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 (eV)
1	敌敌畏	Dichlorvos	5.93	109	79	6
				185	93	12
				186.9	93	12
2	特丁硫磷亚砷	Terbufos sulfoxide	6.91	186	97	20
				186	109	15
				186	124.9	10
3	四氯硝基苯	Tecnazene	10.25	214.8	143.6	20
				214.8	143.6	20
				214.8	179.9	15
4	灭线磷	Diphenylamine	10.88	168.1	139	38
				168.1	167.1	14
				169.2	167.1	22
5	二苯胺	Chlordimeform	11.46	117.1	89.8	18
				181.1	140	16
				196	181.1	8
6	氟乐灵	Trifuralin	11.68	306.1	159.7	20
				306.1	206	10
				306.1	264.1	8
7	甲拌磷	Phorate	12.2	75	47	8
				121	65	8
				260	75	8
8	α -六六六	BHC, Alpha	12.35	182.8	146.7	12
				218.8	146.6	20
				218.8	183	8
9	六氯苯	Hexachlorobenzene	12.52	248.8	213.9	14
				283.8	213.8	28
				283.8	248.8	18
10	五氯甲氧基苯	Pentachloroanisole	12.76	266.8	238.9	12
				279.9	236.9	22
				279.9	264.9	10

11	78氯硝胺	Dicloran	12.87	175.9	148	10
				205.9	147.9	20
				205.9	176	10
12	氘代莠去津	Atrazine D5	13.39	205.1	105	14
				205.1	127.1	10
				220	58.1	12
13	γ -六六六	BHC, gamma	13.4	180.9	109	26
				180.9	145	14
				218.7	183	8
14	β -六六六	BHC, Beta	13.41	180.9	145	14
				218.7	146.6	18
				218.7	183	8
15	五氯硝基苯	Quintozene	13.58	213.8	141.9	28
				213.8	178.9	14
				294.8	236.9	14
16	特丁硫磷	Terbufos	14.05	230.9	128.9	22
				230.9	174.9	12
				230.9	203	8
17	地虫硫磷	Fonofos	14.18	137	109	6
				246	109	14
				246	137	6
18	百菌清	Chlorothalonil	14.52	228.8	168	8
				265.8	133	36
				265.8	170	24
19	氘代二嗪磷	Diazinon-d10	14.57	183.8	168.9	20
				118.9	76	18
				161	119	8
20	氯唑磷	Isazophos	14.9	161	146	6
				182.8	146.7	14
				218.8	146.5	20
21	δ -六六六	BHC, delta	15.02	218.8	182.9	8
				218.8	127	14
				177	137	16
22	七氟菊酯	Tefuthrin	15.26	197	141.1	10
				264.8	193.6	18
				264.8	202.8	20
23	五氯苯胺	Pentachloroaniline	15.8	264.8	229.3	12
				264.8	256	15
				270.9	81	10
24	氧皮蝇磷	Fenclorfos oxon	15.91	109	111	6
				138.9	111	10
				183	47	12
25	氧甲拌磷砒	Phorate oxon sulfone	16.62	125	79	8
				125	93	20
				285.9	124	18
26	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	16.63	186.8	145	14
				198	172	14
				212	172	14
27	乙烯菌核利	Vinclozolin	16.88	186.8	124	18
				198	145	14
				212	172	14

28	甲基对硫磷	Parathion-methyl	16.91	124.9	47	12
				124.9	79	6
				263	109	12
29	氟甲腈	Fipronil-desulfnyl	17.1	333.05	231.03	15
				333.05	281.04	10
				388.01	333.05	15
30	七氯	Heptachlor	17.25	99.8	39	26
				99.8	65	12
				271.8	236.9	12
31	皮蝇磷	Fenclorfos	17.51	124.9	47	12
				124.9	79	6
				169	110.4	6
32	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	17.85	129.9	60	38
				129.9	95	20
				131.9	97	20
33	杀螟硫磷	Fenitrothion	18.28	125	79	6
				277	109	16
				277	260	6
34	甲基五氯苯硫磷	Methyl-pentachlorophenyl sulfide	18.33	262.7	192.9	28
				295.7	245.9	30
				295.7	262.9	12
35	苯氟磺胺	Dichlofuanid	18.57	123	51	32
				123	77	18
				223.9	123	10
36	苯氟磺胺	Dichlofuanid	18.57	96.9	65	16
				125	97	6
				153	97	10
37	艾氏剂	Aldrin	19.1	262.7	191	30
				262.7	192.9	32
				330	298.9	10
38	甲拌磷砒	Phorate sulfone	19.12	125	97	6
				153	96.9	10
				199	143	10
39	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	19.2	196.7	107	36
				196.7	168.9	12
				313.9	257.9	12
40	氘代倍硫磷	Fenthion-d6	19.26	284	115	20
				284	169	15
				222.7	166.9	20
41	氯酞酸二甲酯	Chlorthal-dimethyl (Dacthal)	19.43	300.7	222.9	22
				300.7	272.9	12
				109	81	10
42	对硫磷	Parathion (ethyl)	19.58	124.9	97	6
				291	109	12
				208	111	20
43	三唑酮	Triadimefon	19.79	208	126.7	12
				208	180.8	8
				208	180.8	8

44	水胺硫磷	Isocarbophos	19.82	121.1	65	14
				136	69	30
				136	108	12
45	三氯杀螨醇	Dicofol	19.85	111	74.9	12
				139	111	12
				250.9	139	12
46	仲丁灵	Butralin	20.28	266.1	174.3	22
				266.1	190.1	10
				266.1	190.1	10
47	溴硫磷	Bromophos-methyl (Bromophos)	20.29	125	79	8
				328.9	313.8	14
				330.8	315.8	14
48	二甲戊灵	Pendimethalin	21.00	252.1	162	8
				252.1	162	8
				252.1	162	8
49	49氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfde	21.03	351	255	15
				420.1	255.1	30
				420.1	351.1	10
50	特丁硫磷砷	Terbufos sulfone	21.23	125	97	6
				153	97	10
				199	143	10
51	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	21.23	352.8	262.9	15
				354.8	264.9	15
52	氧化氯丹	Chlordane oxy	21.25	115	50.9	22
				184.9	84.9	26
				184.9	121	12
53	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	21.46	352.8	262.9	15
				354.8	264.9	15
54	氟虫腈	Fipronil	21.57	366.9	212.9	28
				366.9	244.9	20
				368.8	214.9	30
55	嘧草丹	Dimepiperate	21.99	119	65	26
				119	91.1	10
				145	112.1	8
56	腐霉利	Procymidone	22.09	95.9	53	16
				95.9	67.1	8
				283	96.1	8
57	三唑醇	Triadimenol	22.15	112	57.6	8
				128	65	18
				168.2	70	10
58	反式氯丹	Chlordane gamma-trans	22.54	271.7	236.8	12
				372.7	263.7	20
				374.7	265.9	22
59	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	22.7	96.9	65	16
				96.9	78.9	12
				302.7	284.8	14

60	o,p'-滴滴伊	DDE o,p	22.84	246	176.1	28
				317.8	246	20
				317.8	248	18
61	α -硫丹	Endosulfan peak 1	23.17	194.7	125	22
				194.7	159.4	8
				240.6	205.9	14
62	顺式氯丹	Chlordane alpha-cis	23.21	372.8	265.8	20
				374.7	265.8	22
				376.6	268	20
63	氟节胺	Flumetralin	23.37	143	57	34
				143	107	18
				143	108.1	18
64	p,p'-滴滴伊	DDE p, p	24.39	246	176.1	28
				317.8	246	20
				317.8	248	18
65	狄氏剂	Dieldrin	24.41	262.8	190.9	30
				262.8	192.9	30
				262.8	227.8	16
66	氟虫腈	Fipronil-sulfone	24.57	335	255	10
				383	241	10
				383	255	15
67	o,p'-滴滴滴	DDD, o, p	24.63	235	165.1	22
				235	199	14
				236.8	165	20
68	溴虫腈	Chlorfenapyr	25.23	136.9	102	12
				248.9	112	24
				248.9	137.1	18
69	异狄氏剂	Endrin	25.24	245	173	22
				262.8	192.9	30
				280.8	245.3	8
70	异狄氏剂	Endrin	25.24	202	139	24
				283	202	10
				283	253	10
71	β -硫丹	Endosulfan peak 2	25.67	158.9	123	12
				194.7	159	8
				240.6	205.8	12
72	p,p'-滴滴滴	DDD p,p	26.04	235	165.1	20
				235	199	14
				236.8	165	20
73	o,p'-滴滴涕	DDT o,p	26.12	235	165.1	20
				235	199.5	14
				236.8	165	22
74	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	27.1	238.7	203.9	12
				271.7	234.9	12
				271.7	236.8	12

75	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	27.38	235	165.1	20
				235	199.5	14
				236.8	165	20
76	溴螨酯	Bromopropylate	29.01	184.9	75.5	30
				184.9	156.9	12
				340.8	185	14
77	联苯菊酯	Bifenthrin	29.07	165.1	163.6	24
				181	165.9	10
				181	179	12
78	苯醚菊酯	Phenothrin	29.11	123.1	41.1	24
				123.1	79.1	14
				123.1	81.1	8
79	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	29.18	227.1	141.1	32
				227.1	169.1	22
				227.1	212.1	12
80	甲氰菊酯	Fenpropathrin	29.31	97.1	55.1	6
				181	126.8	28
				181	151.9	22
81	灭蚁灵	Mirex	30.49	236.8	142.9	26
				272	236.8	14
				273.8	238.8	14
82	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	30.32, 30.60	180.9	152	22
				197.1	141.1	10
				207.9	180.9	8
83	氟丙菊酯	Acrinathrin	30.6	181	152	22
				208.1	180.9	8
				289	93.1	8
84	氯菊酯	Permethrin	31.72, 31.91	163	91.1	12
				183.1	153	12
				183.1	168	12
85	氟氯氰菊酯	Cyfuthrin	32.54, 32.70	163	91.1	12
				163	127	6
				206	151.1	18
86	氯氰菊酯	Cypermethrin	33.04, 33.2	163	91.1	12
				163	127.1	6
				180.9	152.1	22
87	喹禾灵	Quizalofop-ethyl	33.31	163	99.9	20
				163	136	10
				372.1	299	10
88	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	33.33, 33.68	157	107.1	12
				199.1	107.1	22
				199.1	157.1	8
89	氟戊菊酯	Fenvalerate	34.66, 35.10	125	89	18
				167	89	32
				167	125	10

90	苯醚甲环唑	Difenoconazole	35.60, 35.75	265	139	36
				265	202.1	16
				323	265	14
91	溴氰菊酯	Deltamethrin	35.88, 36.35	181	152.1	22
				252.8	92.9	16
				252.8	172	8

注：1. 化合物12, 19, 40为内标物，其他88项为目标化合物；

2. 定量计算时，推荐以氘代倍硫磷为内标进行计算。

样品前处理

取金银花供试品粉末（过三号筛）3g，精密称定，置50mL聚苯乙烯具塞离心管中，加入1%冰醋酸溶液15mL，涡旋使药粉充分浸润，放置30分钟，精密加入乙腈15mL与内标溶液100 μ L，涡旋使混匀，置振荡器上剧烈振荡（每分钟500次）5分钟，加入6g MgSO₄, 1.5g NaOAC（PN: 60105-335-B），立即摇散，再置振荡器上剧烈振荡（每分钟500次）3分钟，于冰浴中冷却10分钟，离心（每分钟4000转）5分钟，取上清液9mL，置含有300mg PSA / 300 mg C18 / 90 mg Carb / 900mg MgSO₄ / 300 mg Silica 的15mL离心管中（PN: 60105- 509-B），涡旋使充分混匀，置振荡器上剧烈振荡（每分钟500次）5分钟使净化完全，离心（每分钟4000转）5分钟，精密吸取上清液5mL，置氮吹仪上于40℃水浴浓缩至约0.4mL，加乙腈稀释至1.0mL，涡旋混匀，用Titan3 17mm*0.2 μ m,亲水PTFE过滤器（PN: 42213- NPL）过滤，取滤液，即得。

样品基质溶液

按照2.3的程序处理药材样品，得到空白样品的基质溶液

标准溶液的配制

混合标准中间液：移取适量的高浓度标准储备液，用乙腈稀释。中间标准储备液的浓度为10.0mg/mL。中间标准储备液在-20℃冰箱中冷冻保存。

内标溶液的配制：移取适量的高浓度内标物，用乙腈稀释。中间内标储备液的浓度为10.0mg/mL，置于-20℃冰箱中保存。

工作标准溶液：取适量的混合标准中间液于进样小瓶中，用氮气吹干，以样品基质液（2.4）定容至1.0mL，加入10.0 μ L内标溶液（2.5.2），依次配制成目标化合物浓度为5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 μ g/L工作标准溶液，工作标准溶液现用现配。

空白样品加标分析

加标样品测试：取空白样品，添加适量标准溶液，经过前处理（2.3）后，所得溶液，加入10.0 μ L内标溶液（2.5.2），待上机分析。

实验结果分析

色谱分离结果

在2.2的仪器条件下，基于变色龙软件，运行100.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液TIC图（见图1）。标准曲线10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度的部分化合物色谱峰见图2，部分化合物的标准曲线见图3。

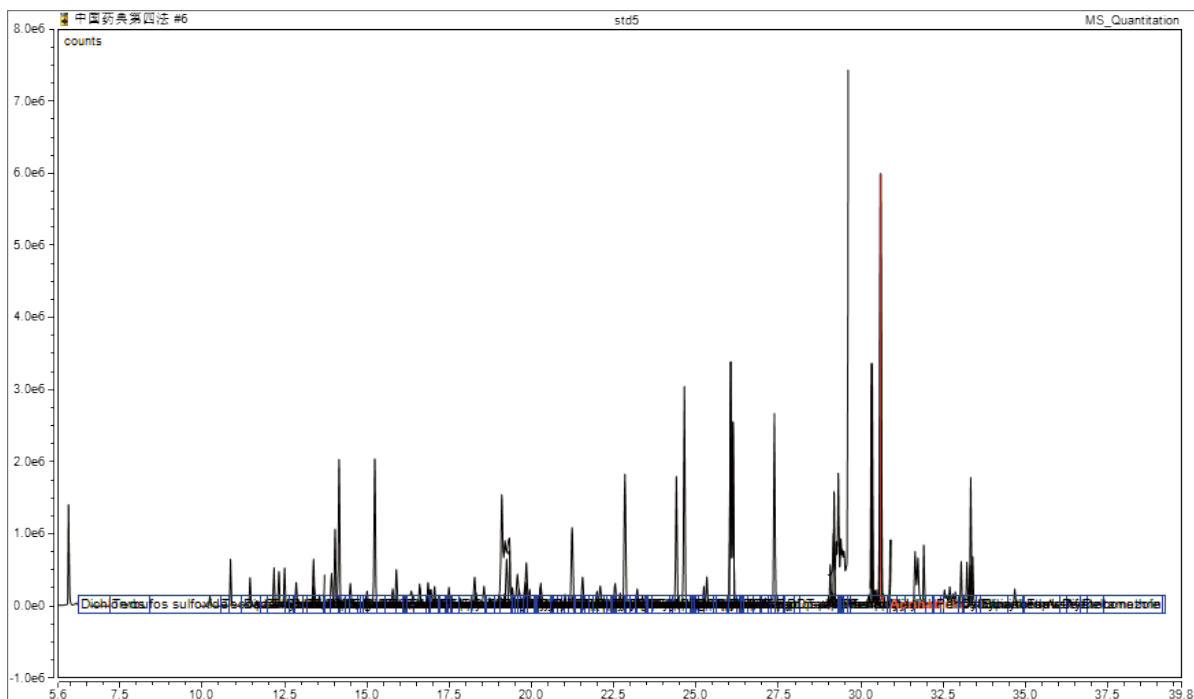


图1. 标准溶液总离子流色谱图（100.0 $\mu\text{g/L}$ ）

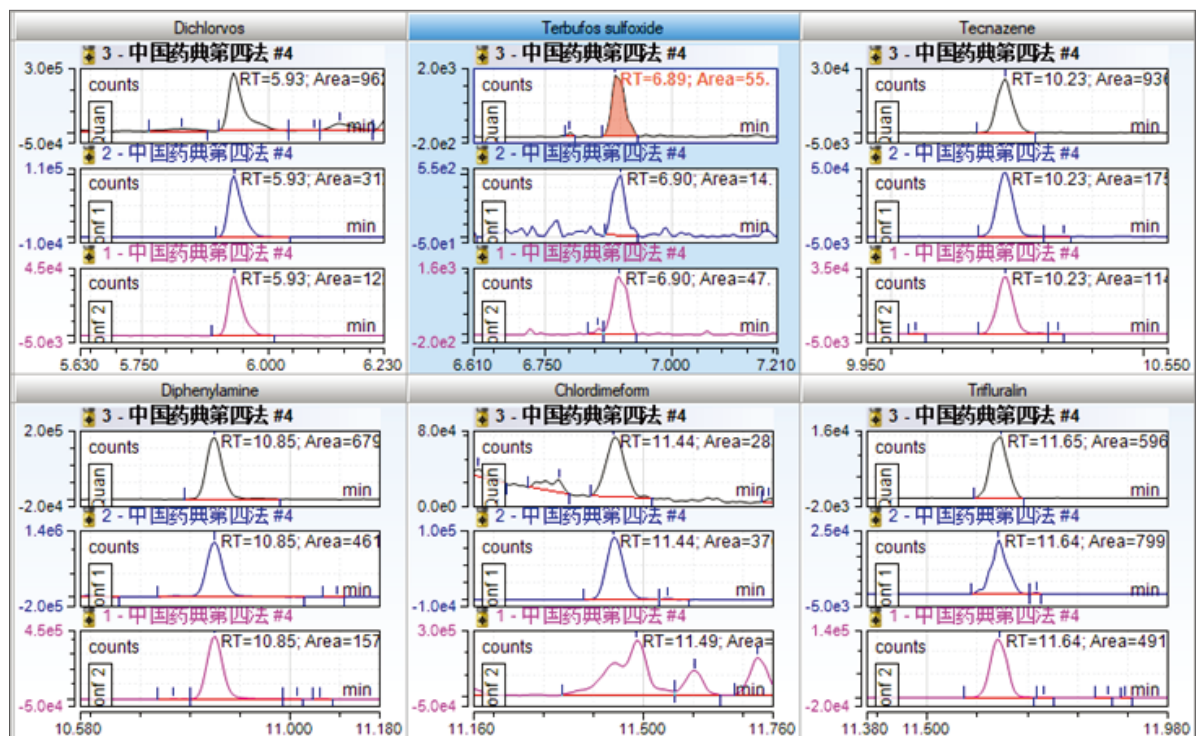


图2. 10.0 $\mu\text{g/L}$ 部分化合物的色谱图

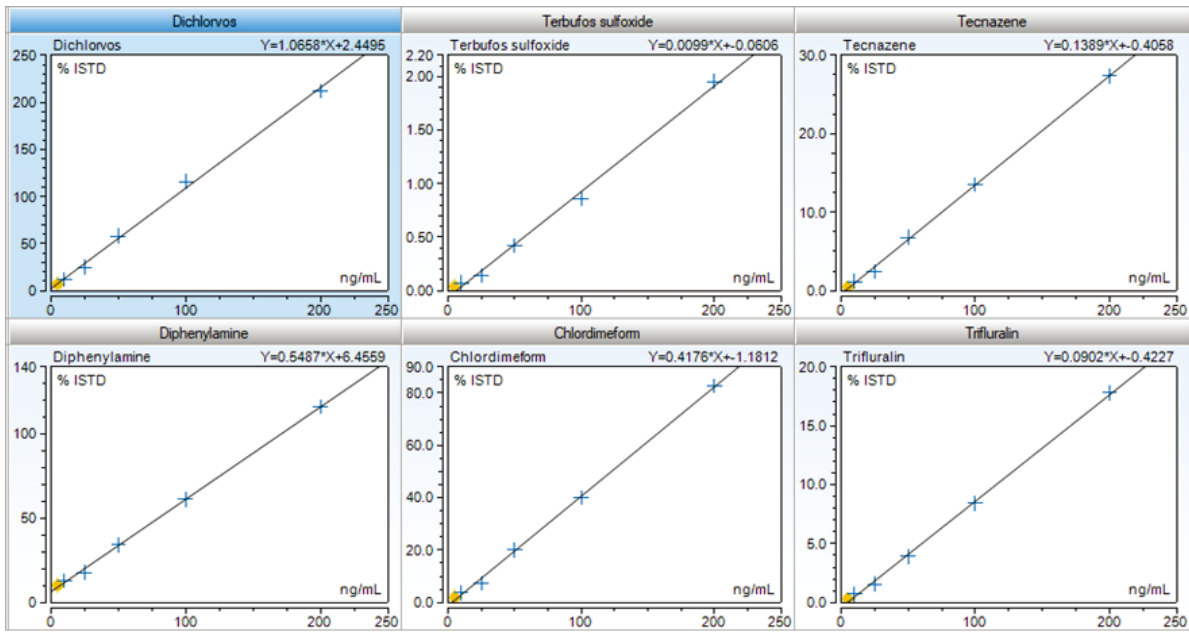


图3. 部分化合物标准曲线图

标准曲线线性、检出限及精密度

采用上述仪器方法（2.2）进样分析，考察各组分的线性。实验结果表明88种农药组分在5.0~200.0 $\mu\text{g/L}$ 线性关系良好，线性相关系数均大于0.99，对加标浓度为100.0 $\mu\text{g/kg}$ 的样品连续进样8针，RSD（%）在0.37%~6.87%之间，重复性良好，加标浓度为10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的样品进行回收率计算，各化合物的回收率在69.6%~118.8%之间。按照IUPAC方法规定计算各组分检出限，检出限范围在0.02~2.15 $\mu\text{g/kg}$ 之间，根据本应用方法的前处理，其检出限都满足最新药典对于农残分析检出限的要求（见表3）。

表3. 药材中88种化合物的线性方程、检出限及回收率等

序号	中文名	英文名	线性方程	相关系数	标准检出限	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD(%) n=8	回收率 (%) 10 $\mu\text{g/kg}$
1	氟丙菊酯	Acrinathrin	$Y=1.2473*X+380.5399$	0.9953	5.00	0.73	1.97	101.1
2	艾氏剂	Aldrin	$Y=0.1941*X+-0.5783$	0.9994	10.00	0.21	4.91	80.5
3	α -六六六	BHC, Alpha	$Y=0.5478*X+-1.1101$	0.9995	5.00	0.12	2.46	104.5
4	β -六六六	BHC, Beta	$Y=0.8024*X+-2.0651$	0.9996	5.00	0.31	4.01	103.9
5	δ -六六六	BHC, delta	$Y=0.2599*X+-0.4943$	0.9996	5.00	0.6	2.94	83.6
6	γ -六六六	BHC, gamma	$Y=0.3356*X+-0.6635$	0.9998	5.00	0.09	1.06	106.3
7	联苯菊酯	Bifenthrin	$Y=0.2427*X+28.3593$	0.9958	5.00	0.07	4.31	117.0
8	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	$Y=0.2495*X+1.7023$	0.9985	5.00	1.28	2.25	95.0
9	溴硫磷	Bromophos-methyl (Bromophos)	$Y=0.4442*X+-1.0688$	0.9992	5.00	0.16	1.08	88.1
10	溴螨酯	Bromopropylate	$Y=0.1213*X+-0.1547$	0.9987	5.00	0.22	4.15	99.7
11	仲丁灵	Butralin	$Y=0.4259*X+-1.7675$	0.9993	50.00	0.62	3.01	111.1
12	顺式氯丹	Chlordane -cis	$Y=0.3293*X+-0.4942$	0.9995	5.00	0.43	3.59	87.8
13	反式氯丹	Chlordane -trans	$Y=0.4675*X+-0.9244$	0.9994	5.00	0.28	3.82	89.1
14	氧化氯丹	Chlordane-oxy	$Y=0.1979*X+-0.3488$	0.9996	5.00	0.61	1.59	97.9
15	杀虫脒	Chlordimeform	$Y=0.4176*X+-1.1812$	0.9995	25.00	0.36	3.41	99.5

16	溴虫腈	Chlorfenapyr	$Y=0.1136*X+19.4263$	0.9957	10.00	1.02	4.22	92.1
17	百菌清	Chlorothalonil	$Y=0.4142*X+-0.9199$	0.9992	25.00	1.22	3.08	79.4
18	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	$Y=0.2131*X+3.1579$	0.9993	5.00	0.61	3.98	89.5
19	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	$Y=0.3940*X+-1.1850$	0.9996	5.00	0.58	3.94	104.3
20	氯酞酸二甲酯	Chlorthal-dimethyl	$Y=0.3645*X+-0.7531$	0.9994	5.00	0.66	0.37	81.8
21	氟氯氰菊酯	Cyfuthrin	$Y=-0.0186*X+30.7480$	0.9994	25.00	0.62	3.91	105.9
22	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin I & II	$Y=0.0004*X+20.1260$	0.9948	5.00	0.96	3.36	83.9
23	氯氟菊酯	Cypermethrin	$Y=0.1678*X+34.8423$	1.0000	25.00	1.02	3.83	93.1
24	o,p'-滴滴涕	DDD o,p	$Y=3.5152*X+-3.3973$	0.9992	5.00	1.52	4.76	99.7
25	p,p'-滴滴涕	DDD p,p	$Y=3.6299*X+-8.6696$	0.9996	5.00	0.88	1.38	100.8
26	o,p'-滴滴伊	DDE o,p	$Y=2.6260*X+-5.6370$	0.9996	5.00	0.52	0.82	84.9
27	p,p'-滴滴伊	DDE p, p	$Y=2.2131*X+-3.8582$	0.9996	5.00	0.47	1.58	87.8
28	o,p'-滴滴涕	DDT o,p	$Y=2.8533*X+-12.0607$	0.9994	5.00	1.18	1.82	81.8
29	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	$Y=2.8506*X+-11.4180$	0.9994	5.00	1.46	2.41	80.3
30	溴氰菊酯	Deltamethrin	$Y=0.1063*X+0.0267$	0.9969	25.00	0.82	1.69	77.8
31	苯氟磺胺	Dichlofuanid	$Y=0.3857*X+-0.8563$	0.9994	10.00	0.21	1.44	75.9
32	敌敌畏	Dichlorvos	$Y=1.0658*X+2.4495$	0.9987	5.00	0.28	1.27	111.9
33	氯硝胺	Dicloran	$Y=0.4120*X+-1.1658$	0.9995	5.00	0.54	2.25	109.6
34	三氯杀螨醇	Dicofol	$Y=1.0388*X+-0.6104$	0.9989	10.00	1.02	2.52	92.3
35	狄氏剂	Dieldrin	$Y=0.1200*X+-0.2494$	0.9994	10.00	0.56	1.81	90.8
36	苯醚甲环唑	Difenoconazole	$Y=0.0726*X+4.3442$	0.9984	5.00	0.58	3.22	91.5
37	嘧草丹	Dimepiperate	$Y=0.2896*X+-0.5647$	0.9975	10.00	1.48	3.58	104.1
38	二苯胺	Diphenylamine	$Y=0.5487*X+6.4559$	0.9995	5.00	0.45	4.27	85.3
39	硫丹-1	Endosulfan peak 1	$Y=0.0757*X+0.1572$	0.9995	10.00	0.82	3.42	108.4
40	硫丹-2	Endosulfan peak 2	$Y=0.0857*X+0.3248$	0.9998	10.00	0.32	2.69	106.3
41	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	$Y=0.1077*X+0.2226$	0.9983	10.00	0.48	2.81	105.1
42	异狄氏剂	Endrin	$Y=0.1003*X+-0.2064$	0.9994	10.00	0.72	2.15	108.2
43	皮蝇磷	Fenclorfos	$Y=0.3526*X+-0.9763$	0.9995	5.00	1.02	1.74	117.2
44	氧皮蝇磷	Fenclorfos oxon	$Y=0.6534*X+-1.9070$	0.9995	10.00	1.91	6.87	85.5
45	杀螟硫磷	Fenitrothion	$Y=0.6152*X+-1.0213$	0.9995	10.00	0.45	4.42	110.3
46	甲氰菊酯	Fenpropathrin	$Y=1.1735*X+55.2143$	0.9966	5.00	1.22	1.86	101.5
47	氰戊菊酯	Fenvalerate	$Y=0.1766*X+8.6758$	0.9969	25.00	0.61	1.88	99.2
48	氟虫腈	Fipronil	$Y=0.4456*X+16.7455$	0.9982	5.00	0.07	4.07	92.2
49	氟甲腈	Fipronil-desulfnyl	$Y=0.3321*X+2.8034$	0.9995	5.00	1.52	4.78	93.5
50	氟虫腈硫醚	Fipronil-sulfde	$Y=0.0244*X+0.9859$	0.9993	5.00	0.26	5.15	90.2
51	氟虫腈磺	Fipronil-sulfone	$Y=-0.0010*X+0.9372$	0.9964	10.00	0.32	3.28	89.0
52	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	$Y=1.6826*X+-0.9015$	0.9965	25.00	0.75	2.78	85.9
53	氟节胺	Flumetralin	$Y=0.1929*X+-1.2846$	0.9985	5.00	0.75	4.51	95.8
54	地虫硫磷	Fonofos	$Y=2.4048*X+-1.2781$	0.9992	5.00	0.58	3.22	103.6
55	七氯	Heptachlor	$Y=0.1234*X+-0.2613$	0.9996	5.00	1.18	2.08	93.6
56	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	$Y=0.0000*X+0.0047$	0.9976	5.00	0.28	1.16	95.5
57	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	$Y=0.0000*X+0.0087$	0.9966	5.00	0.26	2.65	90.4
58	六氯苯	Hexachlorobenzene	$Y=0.6251*X+-1.8712$	0.9996	5.00	0.6	0.46	69.6
59	氯唑磷	Isazophos	$Y=0.1692*X+-2.1900$	0.9958	5.00	1.25	3.77	118.6
60	水胺硫磷	Isocarbophos	$Y=0.4319*X+1.1897$	0.9988	10.00	0.56	3.16	102.8
61	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	$Y=1.5199*X+-5.1306$	0.9994	5.00	0.81	3.97	92.5
62	甲基五氯苯硫磷	Methyl-pentachloro-phenyl sulfide	$Y=0.2865*X+-0.5124$	0.9992	5.00	1.42	4.56	70.1
63	灭蚁灵	Mirex	$Y=0.2242*X+-0.3601$	0.9994	5.00	0.41	3.52	93.1

64	除草醚	Nitrofen	$Y=0.4991*X+-1.7875$	0.9993	10.00	0.52	4.27	101.1
65	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	$Y=0.1626*X+-0.7827$	0.9995	5.00	0.43	3.95	109.7
66	对硫磷	Parathion (ethyl)	$Y=0.4912*X+13.2790$	0.9978	10.00	0.02	0.69	113.8
67	甲基对硫磷	Parathion-methyl	$Y=0.5446*X+-1.4805$	0.9995	10.00	0.52	2.88	104.6
68	二甲戊灵	Pendimethalin	$Y=0.2429*X+-0.9069$	0.9994	10.00	0.42	3.75	109.3
69	五氯苯胺	Pentachloroaniline	$Y=0.3363*X+-0.4428$	0.9996	5.00	0.96	1.41	82.7
70	五氯甲氧基苯	Pentachloroanisole	$Y=0.0012*X+0.0372$	0.9929	5.00	0.14	4.12	88.8
71	氯菊酯	Permethrin	$Y=0.6440*X+0.1748$	0.9988	5.00	0.37	4.11	96.7
72	苯醚菊酯	Phenothrin	$Y=0.1326*X+12.4269$	0.9965	5.00	0.48	2.15	92.3
73	甲拌磷	Phorate	$Y=0.5701*X+-1.8661$	0.9996	5.00	0.31	3.08	111.1
74	氧甲拌磷砒	Phorate oxon sulfone	$Y=-0.0051*X+1.8197$	0.9962	10.00	0.91	5.78	78.1
75	甲拌磷砒	Phorate sulfone	$Y=1.2878*X+121.4576$	0.9924	10.00	1.56	4.31	106.3
76	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	$Y=0.1810*X+-0.4499$	0.9997	10.00	1.88	6.01	101.4
77	腐霉利	Procymidone	$Y=0.4012*X+0.5458$	0.9995	10.00	2.15	3.76	100.1
78	五氯硝基苯	Quintozene	$Y=0.1961*X+-0.5515$	0.9995	5.00	0.45	2.06	93.8
79	喹禾灵	Quizalofop-ethyl	$Y=0.2948*X+0.9031$	0.9951	10.00	1.18	4.79	83.9
80	四氯硝基苯	Tecnazene (TCNB)	$Y=0.1389*X+-0.4058$	0.9995	5.00	0.15	1.85	98.8
81	七氟菊酯	Tefuthrin	$Y=2.6690*X+-9.0207$	0.9993	5.00	0.36	4.91	102.9
82	特丁硫磷	Terbufos	$Y=1.3007*X+-4.9015$	0.9994	5.00	0.08	3.75	100.0
83	特丁硫磷砒	Terbufos sulfone	$Y=1.6408*X+-1.4042$	0.9996	10.00	2.01	6.48	104.9
84	特丁硫磷亚砒	Terbufos sulfoxide	$Y=0.0099*X+-0.0606$	0.9979	100.00	0.52	6.68	112.6
85	三唑酮	Triadimefon	$Y=0.4018*X+-0.3848$	0.9993	10.00	0.36	1.91	102.6
86	三唑醇	Triadimenol	$Y=0.0891*X+0.0302$	0.9992	10.00	0.24	4.68	118.8
87	氟乐灵	Trifuralin	$Y=0.0902*X+-0.4227$	0.9994	5.00	0.61	0.65	101.3
88	乙烯菌核利	Vinclozolin	$Y=0.4506*X+-1.1187$	0.9996	5.00	1.02	2.62	105.0

结论

本文参考《中国药典》前处理方法，用内标法定量，建立了气相色谱三重四极杆质谱法（GC-MS/MS）测定药材中的多种农残。该方法在5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，线性相关系数均大于0.99，检出限范围在0.02~2.15 $\mu\text{g/kg}$ 之间。通过空白基质加标测试，取得了优异的稳定性和良好的加标回收率。基于变色龙强大的合规性及流程化的操作方便性，可满足医药生产商对于农药管控的定量要求，也能满足监管单位对药材进行风险监测的要求。

赛默飞世尔科技

上海

上海市浦东新区新金桥路27号3,6,7号楼
邮编 201206
电话 021-68654588

成都

成都市临江西路1号川投大厦1406室
邮编 610041
电话 028-65545388*5300

南京

南京市中央路201号金茂广场南楼1103室
邮编 210000
电话 021-68654588*2901

北京

北京市东城区北三环东路36号环球贸易
中心C座7层/8层
邮编 100013
电话 010-87946888

沈阳

沈阳市沈河区惠工街10号卓越大厦3109室
邮编 110013
电话 024-31096388*3901

西安

西安市高新区科技路38号林凯国际大厦
1006-08单元
邮编 710075
电话 029-84500588*3801

广州

广州国际生物岛寰宇三路36、38号合景
星辉广场北塔204-206单元
邮编 510000
电话 020-82401600

武汉

武汉市高新四路22号58众创光谷产业园A座1楼2-5楼
邮编 430075
电话 027-59744988*5401

欲了解更多信息，请扫描二维码关注我们的微信公众账号与官方网站。

赛默飞世尔科技在全国有共14个商业办公室。本资料中的信息，说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。



赛默飞
官方微信



赛默飞
官方网站

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC