

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5.0~200.0µg/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0.02-2.15µg/kg之间。对加标浓度为10.0µg/kg的样品连续进样8针, RSD(%)在0.37%-6.87%之间。加标浓度为100.0µg/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。

1.前言

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。

2.实验部分

2.1仪器和试剂

Thermo Scientific™ AI 1310自动进样器; Thermo Scientific™ Trace1310-TSQ9000三重四极杆质谱仪; 乙腈(色谱纯, 美国Thermo Fisher公司)、实验用水为Milli-Q去离子水。

2.2仪器方法

气相方法:

色谱柱: TG-5Sil MS, 30m*0.25mm, 0.25µm (PN: 26096-1420)

进样口: 不分流进样, 不分流时间: 1.5min; 进样口温度: 240°C; 载气: 高纯氮气, 恒压(146Kpa);

程序升温: 初始温度70°C, 保持2分钟, 先以每分钟25°C升温至150°C, 再以每分钟3°C升温至200°C, 最后以每分钟8°C升温至

280℃，保持10分钟。

传输线：280℃

质谱方法：离子源温度为300℃，采用Time-SRM方式扫描，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	178.7	10
				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	Trifluralin	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	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
				220	58.1	12
				180.9	109	26
13	γ-六六六	BHC, gamma	13.4	180.9	145	14
				218.7	183	8
				180.9	145	14
14	β-六六六	BHC, Beta	13.41	218.7	146.6	18
				218.7	183	8
				213.8	141.9	28
15	五氯硝基苯	Quintozene	13.58	213.8	178.9	14
				294.8	236.9	14
				230.9	128.9	22
16	特丁硫磷	Terbufos	14.05	230.9	174.9	12
				230.9	203	8
				137	109	6
17	地虫硫磷	Fonofos	14.18	246	109	14
				246	137	6
				228.8	168	8
18	百菌清	Chlorothalonil	14.52	265.8	133	36
				265.8	170	24
				183.8	168.9	20
19	氘代二嗪磷	Diazinon-d10	14.57	118.9	76	18
				161	119	8
				161	146	6
20	氯唑磷	Isazophos	14.99	182.8	146.7	14
				218.8	146.5	20
				218.8	182.9	8

22	七氟菊酯	Tefluthrin	15.26	177	127	14
				177	137	16
				197	141.1	10
				264.8	193.6	18
23	五氯苯胺	Pentachloroaniline	15.8	264.8	202.8	20
				264.8	229.3	12
24	氧皮蝇磷	Fenchlorfos oxon	15.91	270.9	256	15
25	氧甲拌磷砒	Phorate oxon sulfone	16.62	109	81	10
				138.9	111	6
				183	111	10
26	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	16.63	125	47	12
				125	79	8
				285.9	93	20
				186.8	124	18
27	乙烯菌核利	Vinclozolin	16.88	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
				333.05	231.03	15
29	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	17.1	333.05	281.04	10
				388.01	333.05	15
				99.8	39	26
30	七氯	Heptachlor	17.25	99.8	65	12
				271.8	236.9	12
				124.9	47	12
31	皮蝇磷	Fenchlorfos	17.51	124.9	79	6
				169	110.4	6
				129.9	60	38
32	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	17.85	129.9	95	20
				131.9	97	20
				125	79	6
33	杀螟硫磷	Fenitrothion	18.28	277	109	16
				277	260	6
				262.7	192.9	28
				295.7	245.9	30
34	甲基五氯苯硫磷	Methyl-pentachlorophenyl sulfide	18.33	295.7	262.9	12
				123	51	32
35	苯氟磺胺	Dichlofluanid	18.57	123	77	18
				223.9	123	10
				96.9	65	16
36	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	18.74	125	97	6
				153	97	10
				262.7	191	30
37	艾氏剂	Aldrin	19.1	262.7	192.9	32
				330	298.9	10
				125	97	6
38	甲拌磷砒	Phorate sulfone	19.12	153	96.9	10
				199	143	10
				196.7	107	36
				196.7	168.9	12
39	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	19.2	313.9	257.9	12
				284	115	20
40	氘代倍硫磷	Fenthion-d6	19.26	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
				121.1	65	14
44	水胺硫磷	Isocarbophos	19.82	136	69	30
				136	108	12
				111	74.9	12
45	三氯杀螨醇	Dicofol	19.85	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	219.9	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	161	14
				252.1	162	8
				252.1	191.3	8
49	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfide	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
				115	50.9	22
52	氧化氯丹	Chlordane oxy	21.25	184.9	84.9	26
				184.9	121	12
				352.8	262.9	15
53	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	21.46	354.8	264.9	15
				366.9	212.9	28
				366.9	244.9	20
54	氟虫腈	Fipronil	21.57	368.8	214.9	30
				119	65	26
				119	91.1	10
55	哌草丹	Dimepiperate	21.99	145	112.1	8
				95.9	53	16
				95.9	67.1	8
56	腐霉利	Procymidone	22.09	283	96.1	8
				112	57.6	8
				128	65	18
57	三唑醇	Triadimenol	22.15	168.2	70	10
				271.7	236.8	12
				372.7	263.7	20
58	反式氯丹	Chlordane gamma-trans	22.54	374.7	265.9	22
				96.9	65	16
				96.9	78.9	12
59	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	22.7	302.7	284.8	14
				246	176.1	28
				317.8	246	20
60	o,p'-滴滴伊	DDE o,p	22.84	317.8	248	18
				194.7	125	22
				194.7	159.4	8
61	α -硫丹	Endosulfan peak 1	23.17	240.6	205.9	14
				372.8	265.8	20
				374.7	265.8	22
62	顺式氯丹	Chlordane alpha-cis	23.21	376.6	268	20
				143	57	34
				143	107	18
63	氟节胺	Flumetralin	23.37	143	108.1	18
				246	176.1	28
				317.8	246	20
64	p,p'-滴滴伊	DDE p, p	24.39	317.8	248	18
				262.8	190.9	30
				262.8	192.9	30
65	狄氏剂	Dieldrin	24.41	262.8	227.8	16
				335	255	10
				383	241	10
66	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	24.57	383	255	15
				235	165.1	22
				235	199	14
67	o,p'-滴滴滴	DDD, o, p	24.63	236.8	165	20
				136.9	102	12
				248.9	112	24
68	溴虫腈	Chlorfenapyr	25.23	248.9	137.1	18
				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	除草醚	Nitrofen	25.32	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'-滴滴涕	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	Cyfluthrin	32.54, 32.70	163	91.1	12
				163	127	6
				206	151.1	18
86	氯氰菊酯	Cypermethrin	33.04, 33.22	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	氰戊菊酯	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，推荐以氰代倍硫磷为内标进行计算。

2.3 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 $^{\circ}$ C水浴浓缩至约0.4ml，加乙腈稀释至1.0ml，涡旋混匀，用Titan3 17mm*0.2um,亲水PTFE过滤器（PN：42213-NPL）过滤，取滤液，即得。

2.4 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

2.5 标准溶液的配制

2.5.1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 $^{\circ}$ C冰箱中冷冻保存。

2.5.2 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 $^{\circ}$ C冰箱中保存。

2.5.3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。

2.6 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。

3. 实验结果分析

3.1 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 μ g/L的混合标准溶液TIC图（见图1）。标准曲线10.0 μ 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。

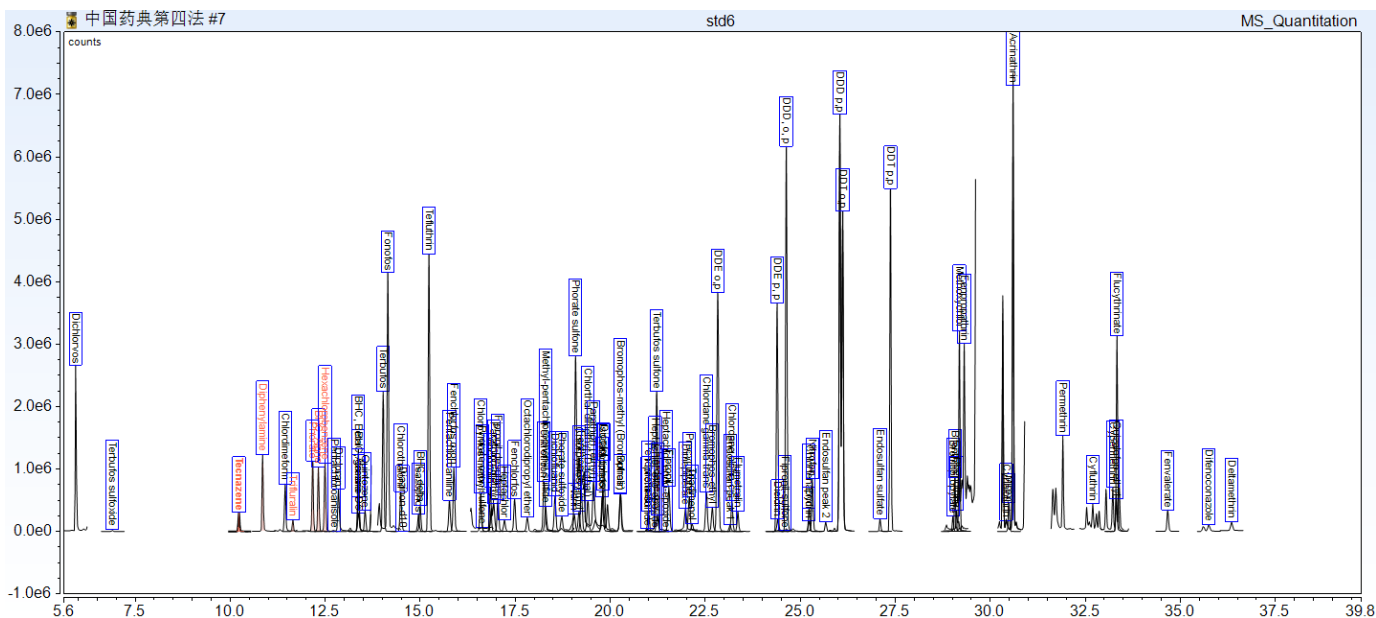


图1: 标准溶液定量色谱图 (100.0 μ g/L)

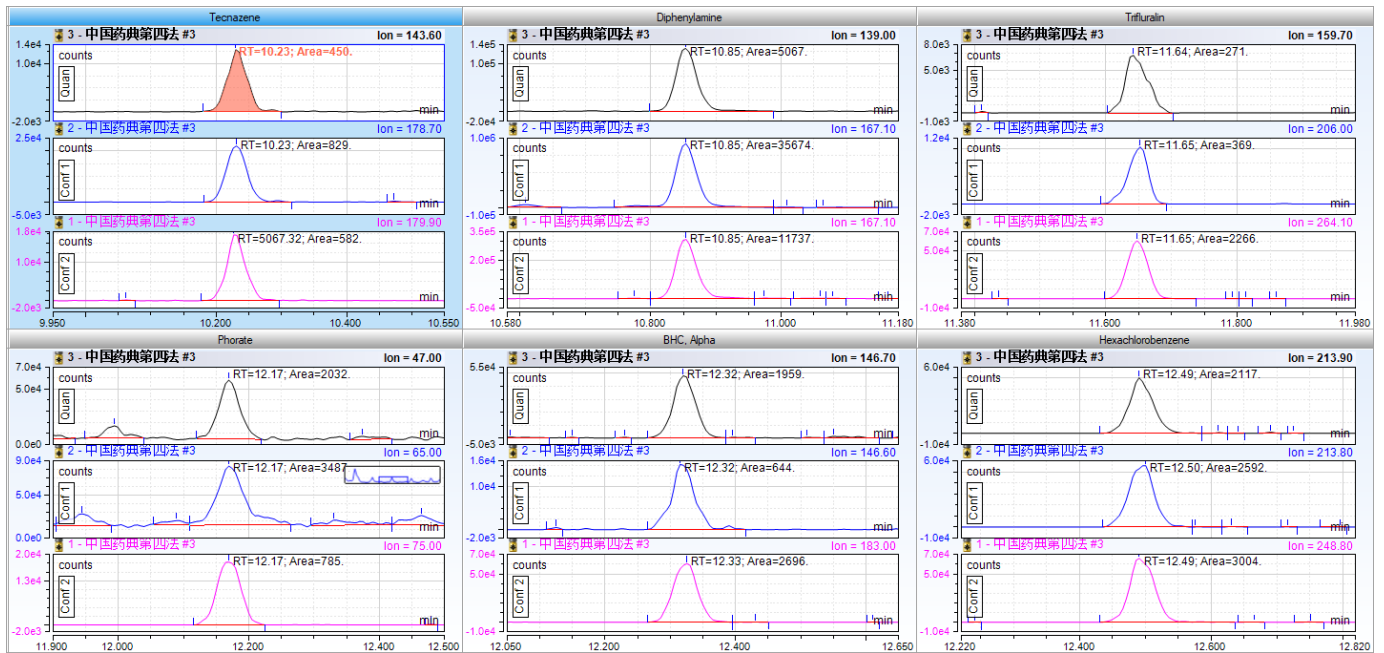


图2: 10.0µg/L部分化合物的色谱图

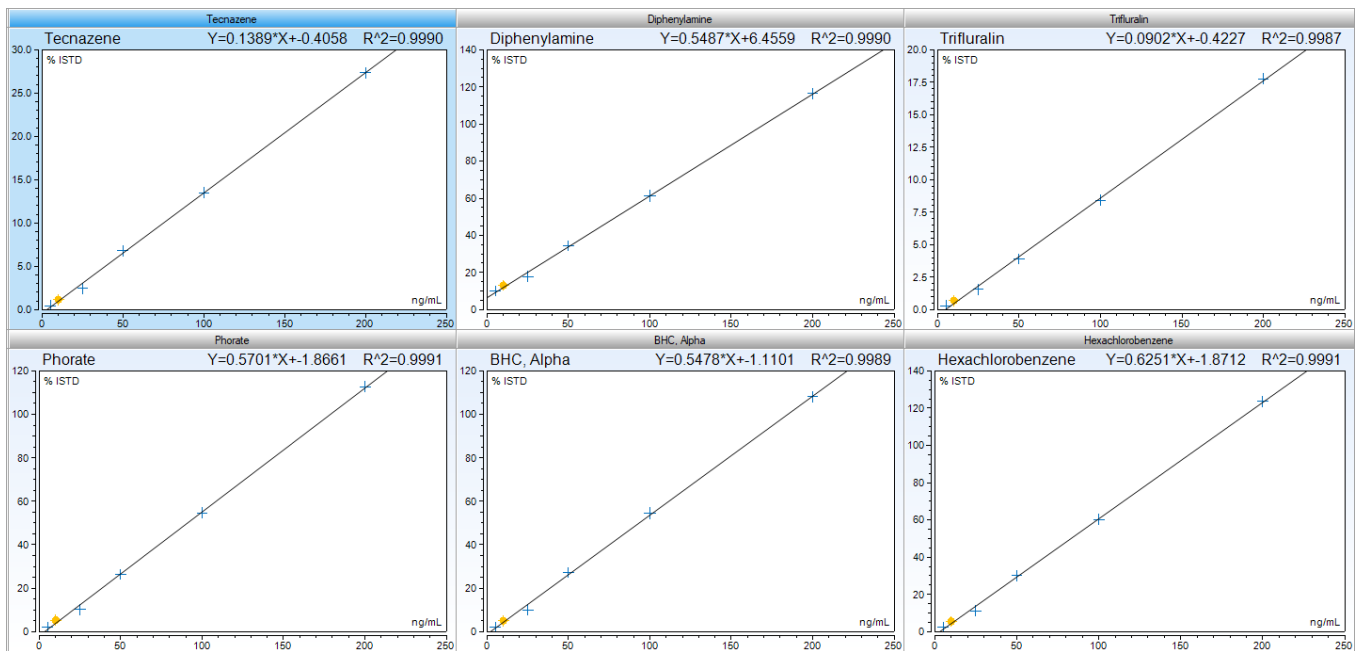


图3. 部分化合物标准曲线图

3.2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 ($\mu\text{g/kg}$)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD(%) n=8	回收率(%) 10 $\mu\text{g/kg}$
1	氟丙菊酯	Acrinathrin	$Y=1.2473X+380.5399$	0.9953	5.00	0.73	1.97	101.1
2	艾氏剂	Aldrin	$Y=0.1941X+0.5783$	0.9994	10.00	0.21	4.91	80.5
3	α -六六六	BHC, Alpha	$Y=0.5478X+1.1101$	0.9995	5.00	0.12	2.46	104.5
4	β -六六六	BHC, Beta	$Y=0.8024X+2.0651$	0.9996	5.00	0.31	4.01	103.9
5	δ -六六六	BHC, delta	$Y=0.2599X+0.4943$	0.9996	5.00	0.6	2.94	83.6
6	γ -六六六	BHC, gamma	$Y=0.3356X+0.6635$	0.9998	5.00	0.09	1.06	106.3
7	联苯菊酯	Bifenthrin	$Y=0.2427X+28.3593$	0.9958	5.00	0.07	4.31	117.0
8	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	$Y=0.2495X+1.7023$	0.9985	5.00	1.28	2.25	95.0
9	溴硫磷	Bromophos-methyl (Bromophos)	$Y=0.4442X+1.0688$	0.9992	5.00	0.16	1.08	88.1
10	溴螨酯	Bromopropylate	$Y=0.1213X+0.1547$	0.9987	5.00	0.22	4.15	99.7
11	仲丁灵	Butralin	$Y=0.4259X+1.7675$	0.9993	50.00	0.62	3.01	111.1
12	顺式氯丹	Chlordane -cis	$Y=0.3293X+0.4942$	0.9995	5.00	0.43	3.59	87.8
13	反式氯丹	Chlordane -trans	$Y=0.4675X+0.9244$	0.9994	5.00	0.28	3.82	89.1
14	氧化氯丹	Chlordane-oxy	$Y=0.1979X+0.3488$	0.9996	5.00	0.61	1.59	97.9
15	杀虫脒	Chlordimeform	$Y=0.4176X+1.1812$	0.9995	25.00	0.36	3.41	99.5
16	溴虫腈	Chlorfenapyr	$Y=0.1136X+19.4263$	0.9957	10.00	1.02	4.22	92.1
17	百菌清	Chlorothalonil	$Y=0.4142X+0.9199$	0.9992	25.00	1.22	3.08	79.4
18	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	$Y=0.2131X+3.1579$	0.9993	5.00	0.61	3.98	89.5
19	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	$Y=0.3940X+1.1850$	0.9996	5.00	0.58	3.94	104.3
20	氯酞酸二甲酯	Chlorthal-dimethyl	$Y=0.3645X+0.7531$	0.9994	5.00	0.66	0.37	81.8
21	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	$Y=-0.0186X+30.7480$	0.9994	25.00	0.62	3.91	105.9
22	氟氯氰菊酯	Cyhalothrin I & II	$Y=0.0004X+20.1260$	0.9948	5.00	0.96	3.36	83.9
23	氟氰菊酯	Cypermethrin	$Y=0.1678X+34.8423$	1.0000	25.00	1.02	3.83	93.1
24	o,p'-滴滴滴	DDD o,p	$Y=3.5152X+3.3973$	0.9992	5.00	1.52	4.76	99.7
25	p,p'-滴滴滴	DDD p,p	$Y=3.6299X+8.6696$	0.9996	5.00	0.88	1.38	100.8
26	o,p'-滴滴伊	DDE o,p	$Y=2.6260X+5.6370$	0.9996	5.00	0.52	0.82	84.9
27	p,p'-滴滴伊	DDE p,p	$Y=2.2131X+3.8582$	0.9996	5.00	0.47	1.58	87.8
28	o,p'-滴滴涕	DDT o,p	$Y=2.8533X+12.0607$	0.9994	5.00	1.18	1.82	81.8
29	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	$Y=2.8506X+11.4180$	0.9994	5.00	1.46	2.41	80.3
30	溴氰菊酯	Deltamethrin	$Y=0.1063X+0.0267$	0.9969	25.00	0.82	1.69	77.8
31	苯氟磺胺	Dichlofluanid	$Y=0.3857X+0.8563$	0.9994	10.00	0.21	1.44	75.9
32	敌敌畏	Dichlorvos	$Y=1.0658X+2.4495$	0.9987	5.00	0.28	1.27	111.9
33	氯硝胺	Dicloran	$Y=0.4120X+1.1658$	0.9995	5.00	0.54	2.25	109.6
34	三氯杀螨醇	Dicofol	$Y=1.0388X+0.6104$	0.9989	10.00	1.02	2.52	92.3
35	狄氏剂	Dieldrin	$Y=0.1200X+0.2494$	0.9994	10.00	0.56	1.81	90.8
36	苯醚甲环唑	Difenoconazole	$Y=0.0726X+4.3442$	0.9984	5.00	0.58	3.22	91.5
37	嘧草丹	Dimepiperate	$Y=0.2896X+0.5647$	0.9975	10.00	1.48	3.58	104.1
38	二苯胺	Diphenylamine	$Y=0.5487X+6.4559$	0.9995	5.00	0.45	4.27	85.3
39	硫丹-1	Endosulfan peak 1	$Y=0.0757X+0.1572$	0.9995	10.00	0.82	3.42	108.4
40	硫丹-2	Endosulfan peak 2	$Y=0.0857X+0.3248$	0.9998	10.00	0.32	2.69	106.3
41	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	$Y=0.1077X+0.2226$	0.9983	10.00	0.48	2.81	105.1
42	异狄氏剂	Endrin	$Y=0.1003X+0.2064$	0.9994	10.00	0.72	2.15	108.2
43	皮蝇磷	Fenchlorfos	$Y=0.3526X+0.9763$	0.9995	5.00	1.02	1.74	117.2
44	氧皮蝇磷	Fenchlorfos oxon	$Y=0.6534X+1.9070$	0.9995	10.00	1.91	6.87	85.5
45	杀螟硫磷	Fenitrothion	$Y=0.6152X+1.0213$	0.9995	10.00	0.45	4.42	110.3
46	甲氰菊酯	Fenpropathrin	$Y=1.1735X+55.2143$	0.9966	5.00	1.22	1.86	101.5
47	氟戊菊酯	Fenvalerate	$Y=0.1766X+8.6758$	0.9969	25.00	0.61	1.88	99.2
48	氟虫腈	Fipronil	$Y=0.4456X+16.7455$	0.9982	5.00	0.07	4.07	92.2
49	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	$Y=0.3321X+2.8034$	0.9995	5.00	1.52	4.78	93.5
50	氟虫腈硫醚	Fipronil-sulfide	$Y=0.0244X+0.9859$	0.9993	5.00	0.26	5.15	90.2
51	氟虫腈砜	Fipronil-sulfone	$Y=-0.0010X+0.9372$	0.9964	10.00	0.32	3.28	89.0
52	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	$Y=1.6826X+0.9015$	0.9965	25.00	0.75	2.78	85.9
53	氟节胺	Flumetralin	$Y=0.1929X+1.2846$	0.9985	5.00	0.75	4.51	95.8
54	地虫硫磷	Fonofos	$Y=2.4048X+1.2781$	0.9992	5.00	0.58	3.22	103.6
55	七氯	Heptachlor	$Y=0.1234X+0.2613$	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	Tefluthrin	$Y=2.6690*X+-9.0207$	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	Trifluralin	$Y=0.0902*X+-0.4227$	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

4.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
官方微信

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

Thermo Fisher
SCIENTIFIC