

气相色谱三重四极杆质谱联用仪用于药材及饮片多农残测定

邓武剑, 彭倩, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司色谱质谱部

关键词

药材及饮片, 多农残测定, 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通则第四法的要求, 本文建立了一种三重四极杆气质联用仪(GC-MS/MS)检测药材、饮片及制剂中农药残留量的分析方法。样品经过QuEChERs方法前处理, GC-MS/MS测定, 用内标法定量计算。农药组分在5.0~200.0 µg/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 µg/kg之间。对加标浓度为10.0 µg/kg的样品连续进样6针, RSD(%)在0.37%-6.87%之间。加标浓度为100.0 µg/kg的样品, 各化合物的回收率在71%~116%之间。结果表明, 应用赛默飞世尔科技TSQ 9000完全可以应对2020版《中国药典》关于GC-MS/MS检测药材、饮片及制剂中部分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种农药禁用清单

本方法的化合物包含2341通则里第四法的GCMSMS91种化合物及第五法的33种禁用清单中适合GCMS做的化合物, 共计99种化合物。

2.实验部分

2.1仪器和试剂

Thermo Scientific™ AI I310自动进样器; Thermo Scientific™ Trace1310气相色谱仪; Thermo Scientific™ TSQ 9000三重四极杆质谱仪; 乙腈(色谱纯, 美国ThermoFisher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, 0.25um

柱温箱: 60 °C保持1 min, 以40 °C/min升至170 °C, 再以10 °C/min升至300 °C, 保持4 min。

进样口: 不分流进样, 不分流时间: 1.5min; 进样口温度: 270 °C;
载气: 恒流, 1.2mL/min;

传输线: 280 °C

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

表2: 99种化合物SRM参数

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	母离子	子离子	CE(eV)
1	敌敌畏	Dichlorvos	4.56	109	79	6
				185	93	12
				186.9	93	12
2	特丁硫磷亚砷	Terbufos sulfoxide	5.11	186	97	20
				186	109	15
				186	124.9	10
3	四氯硝基苯	Tecnazene (TCNB)	6.71	214.8	143.6	20
				214.8	178.7	10
				214.8	179.9	15
4	灭线磷	Ethoprop (Ethoprophos)	6.90	157.9	96.9	16
				157.9	113.9	6
				200	158	6
5	二苯胺	Diphenylamine	6.93	167.1	139.4	26
				167.1	140.1	18
				167.1	166.1	16
6	氟乐灵	Trifluralin	7.06	306.1	159.7	20
				306.1	206	10
				306.1	264.1	8
7	久效磷	Monocrotophos	7.11	96.9	82	10
				127	95	16
				127	109	10
8	杀虫脒	Chlordimeform	7.14	117.1	89.8	18
				181.1	140	16
				196	181.1	8
9	内吸磷	Demeton-S (Disulfoton oxon)	7.16	114	81	14
				142.5	114.9	6
				170	114	8
10	治螟磷	Sulfotep	7.18	202	145.9	10
				265.9	145.9	15
				322	202	10
11	甲拌磷	Phorate	7.39	75	47	8
				121	65	8
				260	75	8
12	α-六六六	BHC, Alpha	7.56	182.8	146.7	12
				218.8	146.6	20
				218.8	183	8
13	六氯苯	Hexachlorobenzene	7.66	248.8	213.9	14
				283.8	213.8	28
				283.8	248.8	18
14	五氯甲氧基苯	Pentachloroanisole	7.68	266.8	238.9	12
				279.9	236.9	22
				279.9	264.9	10

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	母离子	子离子	CE(eV)
15	氯硝胺	Dicloran	7.73	175.9	148	10
				205.9	147.9	20
				205.9	176	10
16	氘代莠去津	Atrazine-d5	7.77	205.1	105	14
				205.1	127.1	10
				220	58.1	12
17	β-六六六	BHC, Beta	7.92	180.9	145	14
				218.7	146.6	18
				218.7	183	8
18	特丁硫磷	Terbufos	8.05	230.9	128.9	22
				230.9	174.9	12
				230.9	203	8
19	五氯硝基苯	Quintozene	8.06	213.8	141.9	28
				213.8	178.9	14
				294.8	236.9	14
20	γ-六六六	BHC, gamma	8.07	180.9	109	26
				180.9	145	14
				218.7	183	8
21	地虫硫磷	Fonofos	8.16	137	109	6
				246	109	14
				246	137	6
22	七氟菊酯	Tefluthrin	8.30	177	127	14
				177	137	16
				197	141.1	10
23	氯唑磷	Isazophos	8.31	118.9	76	18
				161	119	8
				161	146	6
24	百菌清	Chlorothalonil	8.36	228.8	168	8
				265.8	133	36
				265.8	170	24
25	δ-六六六	BHC, delta	8.48	182.8	146.7	14
				218.8	146.5	20
				218.8	182.9	8
26	氧甲拌磷砜	Phorate oxon sulfone	8.68	109	81	10
				138.9	111	6
				183	111	10
27	氧皮蝇磷	Fenchlorfos oxon	8.69	270.9	256	15
				264.8	193.6	18
				264.8	202.8	20
28	五氯苯胺	Pentachloroaniline	8.83	264.8	229.3	12
				264.8	231.03	15
				333.05	281.04	10
29	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	8.90	333.05	333.05	15
				388.01	333.05	15
				125	47	12
30	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	8.95	125	79	6
				285.9	93	20
				124.9	47	12
31	甲基对硫磷	Parathion-methyl	9.05	124.9	79	6
				124.9	47	12
				263	109	12

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	母离子	子离子	CE(eV)
32	皮蝇磷	Fenchlorfos	9.21	124.9	47	12
				124.9	79	6
				169	110.4	6
33	七氯	Heptachlor	9.28	99.8	39	26
				99.8	65	12
				271.8	236.9	12
34	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	9.39	129.9	60	38
				129.9	95	20
				131.9	97	20
35	杀螟硫磷	Fenitrothion	9.48	125	79	8
				277	109	16
				277	260	6
36	苯氟磺胺	Dichlofluanid	9.59	123	51	32
				123	77	18
				223.9	123	10
37	甲基五氯苯硫磷	Methyl-pentachlorophenyl sulfide	9.63	262.7	192.9	28
				295.7	245.9	30
				295.7	262.9	12
38	甲拌磷亚砷	Phorate sulfoxide	9.66	96.9	65	16
				125	97	6
				153	97	10
39	甲拌磷砷	Phorate sulfone	9.73	125	97	5
				153	96.9	10
				199	143	10
40	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	9.76	196.7	107	36
				196.7	168.9	12
				313.9	257.9	12
41	氘代倍硫磷	Fenthion-d6	9.77	284	169	15
				284	115	20
				109	81	10
42	对硫磷	Parathion (ethyl)	9.83	124.9	97	6
				291	109	12
				222.7	166.9	20
43	氯酞酸二甲酯	Chlorthal-dimethyl	9.86	300.7	222.9	22
				300.7	272.9	12
				330	298.9	10
44	艾氏剂	Aldrin	9.89	262.7	191	30
				262.7	192.9	32
				208	111	20
45	三唑酮	Triadimefon	9.91	208	126.7	12
				208	180.8	8
				121.1	65	14
46	水胺硫磷	Isocarbophos	9.95	136	69	30
				136	108	12
				266.1	174.3	22
47	仲丁灵	Butralin	10.01	266.1	190.1	10
				266.1	219.9	10
				111	74.9	12
48	三氯杀螨醇	Dicofol	10.07	139	111	12
				250.9	139	12

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	母离子	子离子	CE(eV)
49	溴硫磷	Bromophos-methyl (Bromophos)	10.14	125	79	6
				328.9	313.8	14
				330.8	315.8	14
50	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	10.18	199	65	34
				199	121	10
				241.1	121.1	20
51	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	10.17	354.8	264.9	15
				352.8	262.9	15
				252.1	161	14
52	二甲戊灵	Pendimethalin	10.28	252.1	162	8
				252.1	191.3	8
				354.8	264.9	15
53	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	10.31	352.8	262.9	15
				366.9	212.9	28
				366.9	244.9	20
54	氟虫腈	Fipronil	10.36	368.8	214.9	30
				351	255	15
				420.1	255.1	30
55	氟虫腈硫醚	Fipronil-sulfide	10.38	420.1	351.1	10
				125	97	6
				153	97	10
56	特丁硫磷砜	Terbufos sulfone	10.40	199	143	10
				168	129	12
				227	92	8
57	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	10.54	227	168	6
				115	50.9	22
				184.9	84.9	26
58	氧化氯丹	Chlordane-oxy	10.56	184.9	121	12
				95.9	53	16
				95.9	67.1	8
59	腐霉利	Procymidone	10.67	283	96.1	8
				186.8	124	18
				198	145	14
60	乙烯菌核利	Vinclozolin	10.68	212	172	14
				119	65	26
				119	91.1	10
61	啶草丹	Dimepiperate	10.69	145	112.1	8
				112	57.6	8
				128	65	18
62	三唑醇	Triadimenol	10.70	168.2	70	10
				96.9	65	16
				96.9	78.9	12
63	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	10.85	302.7	284.8	14
				246	176.1	28
				317.8	246	20
64	o,p'-滴滴伊	DDE o,p	10.97	317.8	248	18
				372.8	265.8	20
				374.7	265.8	20
65	顺式氯丹	Chlordane -cis	10.97	376.6	268	20

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	母离子	子离子	CE(eV)
66	氟节胺	Flumetralin	10.98	143	57	34
				143	107	18
				143	108.1	18
67	苯线磷	Fenamiphos	11.20	154	139	10
				216.9	202	12
				303.1	195.2	8
68	反式氯丹	Chlordane -trans	11.21	271.7	236.8	12
				372.7	263.7	20
				374.7	265.9	22
69	硫丹-1	Endosulfan peak 1	11.22	194.7	125	22
				194.7	159.4	8
				240.6	205.9	14
70	氟虫腈	Fipronil-sulfone	11.45	335	255	10
				383	241	10
				383	255	15
71	p,p'-滴滴伊	DDE p, p	11.54	246	176.1	28
				317.8	246	20
				317.8	248	18
72	o,p'-滴滴滴	DDD o,p	11.67	235	165.1	20
				235	199	14
				236.8	165	20
73	狄氏剂	Dieldrin	11.69	262.8	190.9	30
				262.8	192.9	30
				262.8	227.8	16
74	溴虫腈	Chlorfenapyr	11.78	136.9	102	12
				248.9	112	24
				248.9	137.1	18
75	除草醚	Nitrofen	11.98	202	139	24
				283	202	10
				283	253	10
76	异狄氏剂	Endrin	12.07	245	173	22
				262.8	192.9	30
				280.8	245.3	8
77	硫丹-2	Endosulfan peak 2	12.25	158.9	123	12
				194.7	159	8
				240.6	205.8	12
78	p,p'-滴滴滴	DDD p,p	12.29	235	165.1	20
				235	199	14
				236.8	165	20
79	o,p'-滴滴涕	DDT o,p	12.34	235	165.1	22
				235	199.5	10
				236.8	165	22
80	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	12.96	238.7	203.9	12
				271.7	234.9	12
				271.7	236.8	12
81	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	12.97	235	165.1	22
				235	199.5	10
				236.8	165	22
82	联苯菊酯	Bifenthrin	13.75	165.1	163.6	24
				181	165.9	10
				181	179	12

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	母离子	子离子	CE(eV)
83	苯醚菊酯	Phenothrin	13.83,13.97	123.1	41.1	24
				123.1	79.1	14
				123.1	81.1	8
84	溴螨酯	Bromopropylate	13.9	184.9	75.5	30
				184.9	156.9	12
				340.8	185	14
85	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	13.93	227.1	141.1	32
				227.1	169.1	22
				227.1	212.1	12
86	甲氰菊酯	Fenpropathrin	13.95	97.1	55.1	6
				181	126.8	28
				181	151.9	22
87	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin I & II	14.70,14.88	180.9	152	22
				197.1	141.1	10
				207.9	180.9	8
88	氟丙菊酯	Acrinathrin	14.85	181	152	22
				208.1	180.9	8
				289	93.1	8
89	灭蚁灵	Mirex	14.96	236.8	142.9	26
				272	236.8	14
				273.8	238.8	14
90	氘代二嗪磷	Diazinon-d10	15.66	183.8	168.9	20
				163	91.1	12
				183.1	153	12
91	氯菊酯	Permethrin	15.7,15.82	183.1	153	12
				183.1	168	12
				209.9	119	22
92	蝇毒磷	Coumaphos	15.69	209.9	182	10
				226	163	18
				163	91.1	12
93	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	16.25,16.32	163	127	6
			16.39,16.43	206	151.1	18
			16.55,15.65	163	91.1	12
94	氯氰菊酯	Cypermethrin	16.55,15.65	163	127.1	6
			16.71,16.75	180.9	152.1	20
			157	107.1	12	
95	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	16.70, 16.90	199.1	107.1	22
				199.1	157.1	8
				163	99.9	20
96	啉禾灵	Quizalofop-ethyl	16.63	163	136	10
				372.1	299	10
				125	89	18
97	氟戊菊酯	Fenvalerate	17.51,17.75	167	89	32
				167	125	10
				265	139	36
98	苯醚甲环唑	Difenoconazole	18.04,18.16	265	202.1	16
				323	265	14
				181	152.1	22
99	溴氰菊酯	Deltamethrin	18.17,18.42	252.8	92.9	16
				252.8	172	8

注：1.化合物 16、41和90为内标，其余96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。

2.3 样品前处理

参照《中国药典》中“2341定量测定方法”的样品前处理方法。

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 标准溶液的配置

2.5.1 混合标准中间液：移取适量的标准储备液，用乙腈稀释。中间标液的浓度为10.0 mg/mL 中间标液在-20 °C冰箱中冷冻保存，中间液的有效期为6个月。

2.5.2 内标溶液的配置：称取适量的高浓度内标物，用乙腈溶解。配制浓度为10.0 mg/L的内标溶液，内标溶液的有效期为6个月。

2.5.3 工作标准溶液：取适量的混合标准中间液（2.5.1）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 μL 内标溶液（2.5.2），依次配制为目标化合物浓度为5.0、10.0、25.0、50.0、100.0、200.0 μg/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 μL 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

每个化合物SRM质谱条件（母离子-子离子-碰撞能量）从CDB中导出（见表1），在该条件下，进样分析，得到100.0 ug/L混合标准溶液的TIC图（见图1）。标准曲线最低点5.0 μg/L浓度的部分化合物定量色谱峰见图2。

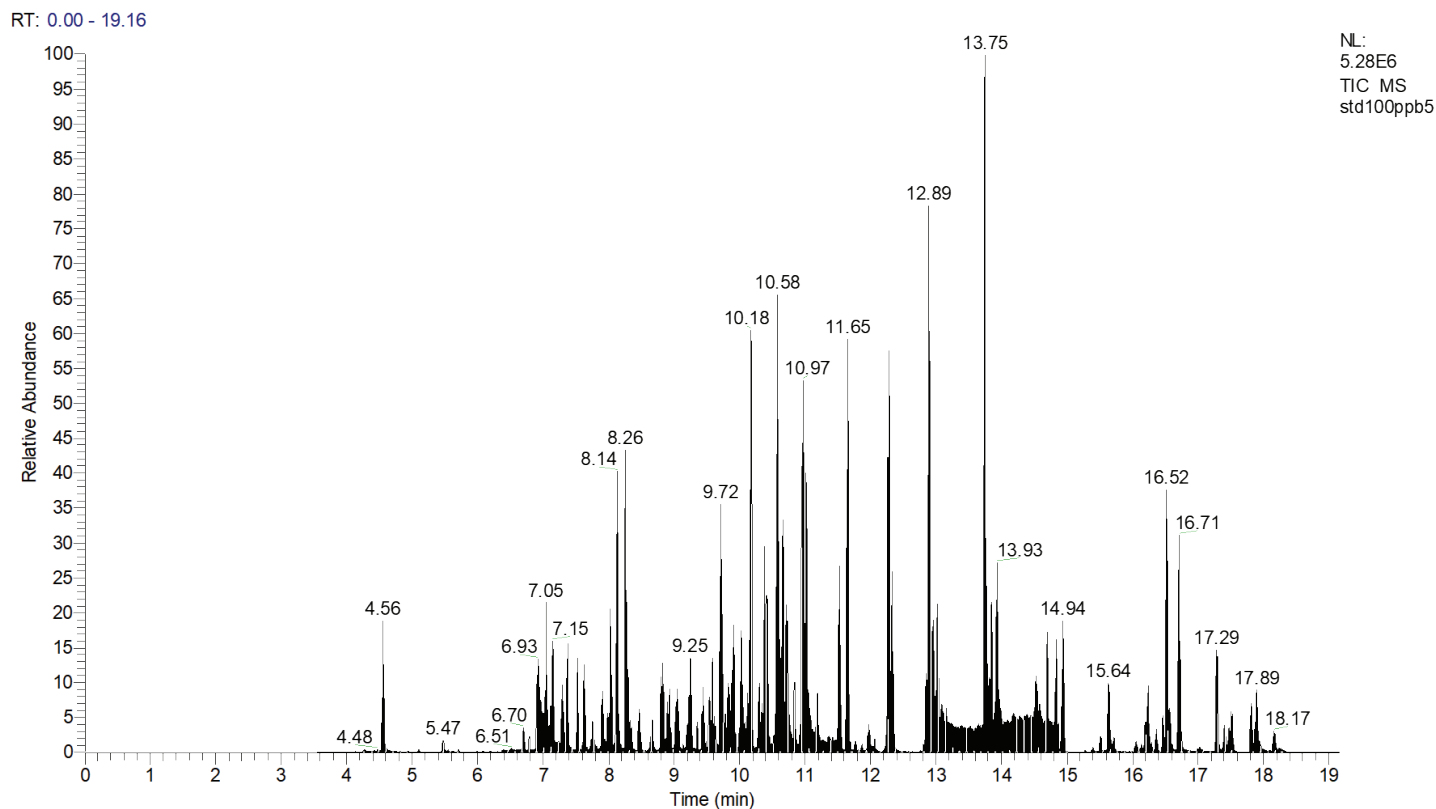


图1: 标准溶液总离子流色谱图 (100.0 μg/L)

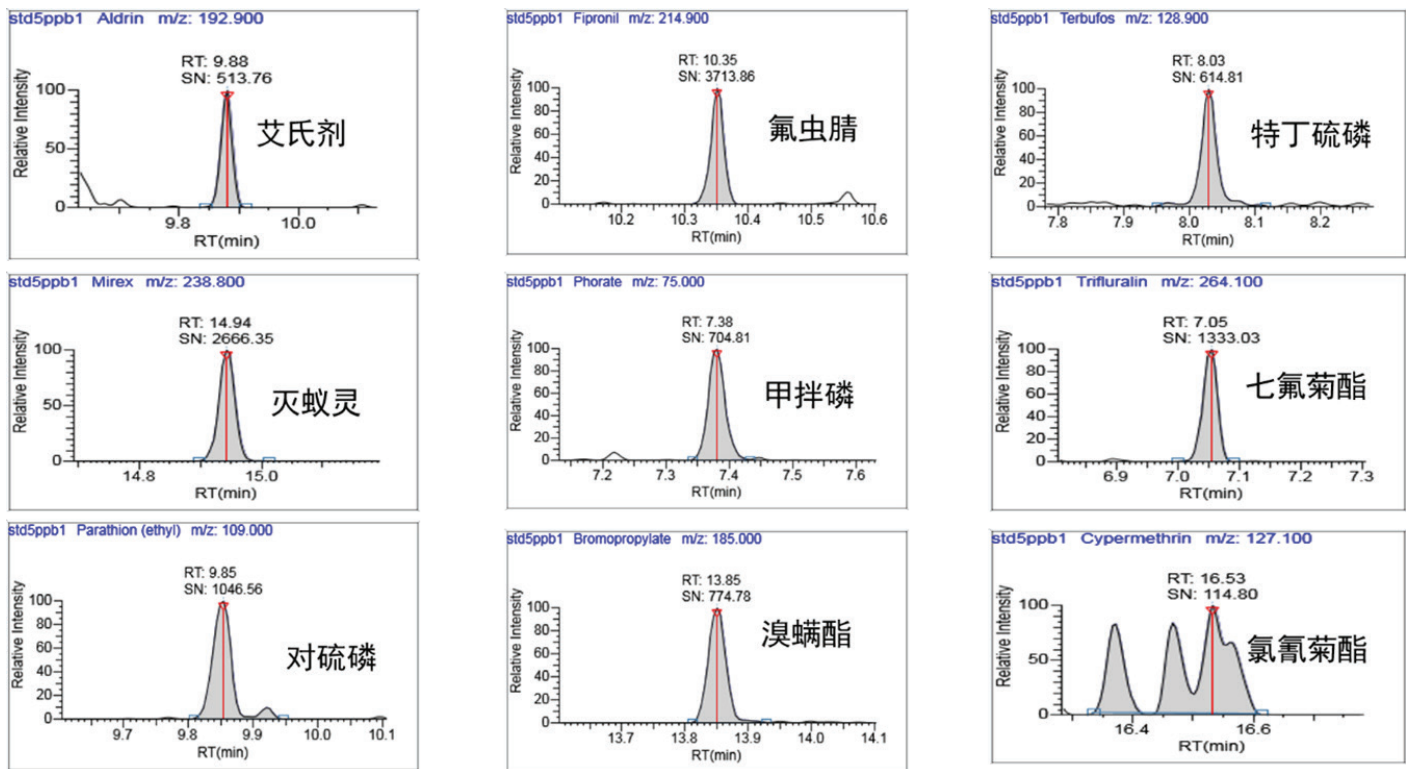


图2: 5.0 µg/L标液部分农残的定量离子流图

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,以气代倍硫磷为内标,用内标法定量考察各组分的线性。实验结果表明96种农药组分在5.0~200.0 µg/L线性关系良好,线性相关系数均大于0.99,对加标浓度为10.0 µg/kg的样品连续进样6针,RSD(%)在0.37%~6.87%之间,重复性良好,加标浓度为100.0µg/kg的样品进行回收率计算,各化合物的回收率在71%~116%之间。按照IUPAC方法规定计算各组检出限,检出限范围在0.02-2.15 µg/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96种目标农药的线性方程、检出限及回收率等

序号	中文名	英文名	线性范围 (µg/L)	线性方程	相关系数 (R ²)	标准检出限 (mg/kg)	检出限 (µg/kg)	RSD(%) (n=6)	100 µg/kg 回收率 (%)
1	敌敌畏	Dichlorvos	5~200	Y=7.091e-3X+6.716e-3	0.9955	0.005	0.28	1.27	83
2	特丁硫磷亚砷	Terbufos sulfoxide	5~200	Y=8.315e-3X+7.215e-3	0.9963	0.100	0.52	6.68	85
3	四氯硝基苯	Tecnazene (TCNB)	5~200	Y=1.251e-3X+6.306e-2	0.9952	0.005	0.15	1.85	93
4	灭线磷	Ethoprop (Ethoprophos)	5~200	Y=3.156e-3X+5.979e-3	0.9995	0.020	0.32	2.12	89
5	二苯胺	Diphenylamine	5~200	Y=1.683e-3X-2.532e-3	0.9986	0.005	0.45	4.27	102
6	氟乐灵	Trifluralin	5~200	Y=9.74e-2X+1.969e-3	0.9954	0.005	0.61	0.65	80
7	久效磷	Monocrotophos	5~200	Y=3.698e-3X-5.473e-3	0.9963	0.030	1.58	6.61	102
8	杀虫脒	Chlordimeform	5~200	Y=5.698e-3X-6.473e-3	0.9988	0.025	0.36	3.41	74
9	内吸磷	Demeton-S (Disulfoton oxon)	5~200	Y=9.775e-2X-2.365e-3	0.9990	0.050	1.39	5.01	86
10	治螟磷	Sulfotep	5~200	Y=5.156e-3X+4.979e-3	0.9985	0.020	0.62	3.58	82
11	甲拌磷	Phorate	5~200	Y=8.582e-3X+3.289e-3	0.9998	0.005	0.31	3.08	90
12	α-六六六	BHC, Alpha	5~200	Y=7.51e-3X-2.535e-3	0.9976	0.005	0.12	2.46	108
13	六氯苯	Hexachlorobenzene	5~200	Y=9.797e-3X+1.787e-4	0.9982	0.005	0.6	0.46	78
14	五氯甲氧基苯	Pentachloroanisole	5~200	Y=1.361e-4X-5.994e-4	0.9981	0.005	0.14	4.12	104
15	氯硝胺	Dicloran	5~200	Y=3.187e-3X+5.58e-3	0.9990	0.005	0.54	2.25	116
16	β-六六六	BHC, Beta	5~200	Y=1.304e-4X+1.367e-4	0.9998	0.005	0.31	4.01	98
17	特丁硫磷	Terbufos	5~200	Y=3.801e-4X+9.538e-3	0.9960	0.005	0.08	3.75	101

序号	中文名	英文名	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	标准检出限 (mg/kg)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD(% ($n=6$))	100 $\mu\text{g/kg}$ 回收率 (%)
18	五氯硝基苯	Quintozene	5~200	$Y=2.224e-3X+3.148e-3$	0.9995	0.005	0.45	2.06	109
19	γ -六六六	BHC, gamma	5~200	$Y=5.493e-3X-1.551e-3$	0.9977	0.005	0.09	1.06	92
20	地虫硫磷	Fonofos	5~200	$Y=7.319e-3X-6.542e-3$	0.9985	0.005	0.58	3.22	102
21	七氟菊酯	Tefluthrin	5~200	$Y=3.627e-4X+4.424e-4$	0.9963	0.005	0.36	4.91	74
22	氯唑磷	Isazophos	5~200	$Y=6.351e-3X-7.984e-3$	0.9965	0.005	1.25	3.77	75
23	百菌清	Chlorothalonil	5~200	$Y=1.361e-4X-5.994e-4$	0.9953	0.025	1.22	3.08	94
24	δ -六六六	BHC, delta	5~200	$Y=2.444e-3X-4.532e-3$	0.9977	0.005	0.6	2.94	110
25	氧甲拌磷砒	Phorate oxon sulfone	5~200	$Y=2.572e-3X+1.281e-3$	0.9951	0.010	0.91	5.78	87
26	氧皮蝇磷	Fenclorfos oxon	5~200	$Y=1.572e-3X-5.281e-2$	0.9988	0.010	1.91	6.87	71
27	五氯苯胺	Pentachloroaniline	5~200	$Y=3.121e-3X+9.83e-3$	0.9964	0.005	0.96	1.41	85
28	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	5~200	$Y=2.671e-3X-2.082e-3$	0.9985	0.005	1.52	4.78	95
29	甲基毒死蜱	Chlorpyrifos-methyl	5~200	$Y=4.679e-3X-8.117e-3$	0.9963	0.005	0.58	3.94	90
30	甲基对硫磷	Parathion-methyl	5~200	$Y=3.71e-3X-6.599e-3$	0.9996	0.010	0.52	2.88	96
31	皮蝇磷	Fenclorfos	5~200	$Y=3.545e-3X+1.035e-4$	0.9986	0.005	1.02	1.74	110
32	七氯	Heptachlor	5~200	$Y=2.125e-3X-9.388e-3$	0.9953	0.005	1.18	2.08	99
33	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	5~200	$Y=2.586e-4X-3.614e-4$	0.9958	0.005	0.43	3.95	82
34	杀螟硫磷	Fenitrothion	5~200	$Y=3.776e-3X-5.799e-3$	0.9991	0.010	0.45	4.42	76
35	苯氟磺胺	Dichlofluanid	5~200	$Y=3.76e-3X+1.91e-3$	0.9966	0.010	0.21	1.44	101
36	甲基五氯苯硫磷	Methyl-pentachlorophenyl sulfide	5~200	$Y=1.361e-4X-5.994e-4$	0.9965	0.005	1.42	4.56	95
37	甲拌磷亚砒	Phorate sulfoxide	5~200	$Y=3.461e-3X+2.355e-3$	0.9975	0.010	1.88	6.01	114
38	甲拌磷砒	Phorate sulfone	5~200	$Y=5.305e-3X+1.632e-3$	0.9979	0.010	1.56	4.31	96
39	毒死蜱	Chlorpyrifos-ethyl	5~200	$Y=2.647e-3X+5387e-3$	0.9981	0.005	0.61	3.98	85
40	对硫磷	Parathion (ethyl)	5~200	$Y=1.215e-4X+2.156e-2$	0.9996	0.010	0.02	0.69	89
41	氯酞酸二甲酯	Chlorthal-dimethyl	5~200	$Y=3.153e-3X+7.979e-3$	0.9968	0.005	0.66	0.37	108
42	艾氏剂	Aldrin	5~200	$Y=2.731e-3X+1.456e-3$	0.9988	0.010	0.21	4.91	116
43	三唑酮	Triadimefon	5~200	$Y=5.534e-3X+6.714e-3$	0.9993	0.010	0.36	1.91	105
44	水胺硫磷	Isocarbophos	5~200	$Y=2.356e-3X+1.383e-3$	0.9990	0.010	0.56	3.16	71
45	仲丁灵	Butralin	5~200	$Y=2.66e-3X-4.438e-3$	0.9990	0.050	0.62	3.01	113
46	三氯杀螨醇	Dicofol	5~200	$Y=7.487e-3X+2.138e-4$	0.9988	0.010	1.02	2.52	88
47	溴硫磷	Bromophos-methyl (Bromophos)	5~200	$Y=4.018e-3X-2.248e-3$	0.9975	0.005	0.16	1.08	111
48	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	5~200	$Y=7.063e-3X-6.573e-3$	0.9982	0.050	0.12	1.02	76
49	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	5~200	$Y=4.652e-3X-3.673e-3$	0.9969	0.005	0.26	2.65	72
50	二甲戊灵	Pendimethalin	5~200	$Y=2.849e-3X-4.971e-3$	0.9967	0.010	0.42	3.75	80
51	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	5~200	$Y=3.368e-3X-3.136e-3$	0.9986	0.005	0.28	1.16	73
52	氟虫腈	Fipronil	5~200	$Y=4.649e-3X-8.489e-2$	0.9973	0.005	0.07	4.07	81
53	氟虫腈硫醚	Fipronil-sulfide	5~200	$Y=7.652e-2X-9.301e-2$	0.9985	0.005	0.26	5.15	84
54	特丁硫磷砒	Terbufos sulfone	5~200	$Y=8.671e-2X-8.508e-2$	0.9954	0.010	2.01	6.48	105
55	甲基硫环磷	phosfolan-methyl	5~200	$Y=5.328e-3X-2.081e-2$	0.9995	0.030	0.88	3.86	116
56	氧化氯丹	Chlordane-oxy	5~200	$Y=2.652e-3X+5.994e-3$	0.9954	0.005	0.61	1.59	101
57	腐霉利	Procymidone	5~200	$Y=7.713e-3X=5.609e-4$	0.9982	0.010	2.15	3.76	79
58	乙烯菌核利	Vinclozolin	5~200	$Y=4.424e-2X-1.555e-3$	0.9984	0.005	1.02	2.62	82
59	啶草丹	Dimepiperate	5~200	$Y=5.594e-3X+2.734e-4$	0.9975	0.010	1.48	3.58	109
60	三唑醇	Triadimenol	5~200	$Y=9.763e-2X+7.111e-2$	0.9977	0.010	0.24	4.68	88
61	乙基溴硫磷	Bromophos-ethyl	5~200	$Y=1.361e-4X-5.994e-4$	0.9981	0.005	1.28	2.25	97
62	o,p'-滴滴伊	DDE o,p	5~200	$Y=2.361e-4X+5.994e-4$	0.9982	0.005	0.52	0.82	96
63	顺式氯丹	Chlordane -cis	5~200	$Y=7.385e-2X-1.014e-3$	0.9992	0.005	0.43	3.59	93
64	氟节胺	Flumetralin	5~200	$Y=1.787e-3X+4.259e-3$	0.9970	0.005	0.75	4.51	75

序号	中文名	英文名	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	标准检出限 (mg/kg)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	RSD(% (n=6)	100 $\mu\text{g/kg}$ 回收率 (%)
65	苯线磷	Fenamiphos	5~200	$Y=1.798e-3X+3.365e-3$	0.9956	0.020	0.18	3.22	103
66	反式氯丹	Chlordane -trans	5~200	$Y=1.929e-3X-1.881e-3$	0.9989	0.005	0.28	3.82	73
67	硫丹-1	Endosulfan peak 1	5~200	$Y=3.261e-2X+8.445e-2$	0.9998	0.010	0.82	3.42	77
68	氟虫腴	Fipronil-sulfone	5~200	$Y=2.102e-3X-8.321e-3$	0.9959	0.010	0.32	3.28	106
69	p,p'-滴滴伊	DDE p, p	5~200	$Y=2.867e-4X+4.025e-4$	0.9984	0.005	0.47	1.58	105
70	o,p'-滴滴滴	DDD o,p	5~200	$Y=3.623e-4X-1.61e-5$	0.9981	0.005	1.52	4.76	95
71	狄氏剂	Dieldrin	5~200	$Y=1.159e-3X+1.997e-3$	0.9987	0.010	0.56	1.81	115
72	溴虫腴	Chlorfenapyr	5~200	$Y=9.684e-2X+9.121e-3$	0.9964	0.010	1.02	4.22	80
73	除草醚	Nitrofen	5~200	$Y=3.636e-4X-5.994e-4$	0.9992	0.010	0.52	4.27	108
74	异狄氏剂	Endrin	5~200	$Y=8.199e-2X-1.842e-3$	0.9957	0.010	0.72	2.15	83
75	硫丹-2	Endosulfan peak 2	5~200	$Y=1.002e-3X+1.198e-3$	0.9997	0.010	0.32	2.69	101
76	p,p'-滴滴滴	DDD p,p	5~200	$Y=4.247e-4X+1.213e-5$	0.9972	0.005	0.88	1.38	96
77	o,p'-滴滴涕	DDT o,p	5~200	$Y=3.623e-4X-1.61e-5$	0.9966	0.005	1.18	1.82	86
78	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	5~200	$Y=2.361e-3X+3.994e-3$	0.9965	0.010	0.48	2.81	91
79	p,p'-滴滴涕	DDT p,p	5~200	$Y=2.403e-4X-1.207e-5$	0.9958	0.005	1.46	2.41	108
80	联苯菊酯	Bifenthrin	5~200	$Y=2.568e-3X-4.309e-2$	0.9992	0.005	0.07	4.31	84
81	苯醚菊酯	Phenothrin	5~200	$Y=5.019e-3X+7.745e-3$	0.9970	0.005	0.48	2.15	101
82	溴螨酯	Bromopropylate	5~200	$Y=7.567e-2X+5.064e-2$	0.9980	0.005	0.22	4.15	107
83	甲氧滴滴涕	Methoxychlor	5~200	$Y=1.125e-4X-2.95e-4$	0.9959	0.005	0.81	3.97	93
84	甲氰菊酯	Fenpropathrin	5~200	$Y=1.765e-4X+6.596e-4$	0.9962	0.005	1.22	1.86	106
85	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin I & II	5~200	$Y=8.808e-2X+2.793e-3$	0.9983	0.005	0.96	3.36	116
86	氟丙菊酯	Acrinathrin	5~200	$Y=6.561e-3X-1.562e-4$	0.9954	0.005	0.73	1.97	90
87	灭蚁灵	Mirex	5~200	$Y=3.361e-4X-4.128e-4$	0.9976	0.005	0.41	3.52	105
88	氯菊酯	Permethrin	5~200	$Y=7.858e-3X+9.276e-3$	0.9985	0.005	0.37	4.11	106
89	蝇毒磷	Coumaphos	5~200	$Y=8.213e-2-1.652e-3$	0.9979	0.050	1.86	6.22	93
90	氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	5~200	$Y=5.773e-3X-1.271e-4$	0.9973	0.025	0.62	3.91	76
91	氯氰菊酯	Cypermethrin	5~200	$Y=4.254e-3X-5.352e-3$	0.9990	0.025	1.02	3.83	85
92	氟氰戊菊酯	Flucythrinate	5~200	$Y=7.809e-3X-1.916e-4$	0.9985	0.025	0.75	2.78	88
93	啶禾灵	Quizalofop-ethyl	5~200	$Y=2.012e-3X-7.978e-3$	0.9993	0.010	1.18	4.79	112
94	氰戊菊酯	Fenvalerate	5~200	$Y=2.157e-3X-4.221e-3$	0.9981	0.025	0.61	1.88	109
95	苯醚甲环唑	Difenoconazole	5~200	$Y=4.689e-3+8.712e-3$	0.9970	0.005	0.58	3.22	109
96	溴氰菊酯	Deltamethrin	5~200	$Y=1.678e-3X-4.144e-3$	0.9975	0.025	0.82	1.69	98

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。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

ThermoFisher
SCIENTIFIC