

2341 农药残留量测定法

第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法

1. 气相色谱-串联质谱法

色谱条件 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）。进样口温度250 $^{\circ}$ C，不分流进样。载气为高纯氦气（He）。进样口为恒压模式，柱前压力为146kPa。程序升温：初始温度60 $^{\circ}$ C，保持1分钟，以每分钟10 $^{\circ}$ C的速率升温至160 $^{\circ}$ C，再以每分钟2 $^{\circ}$ C的速率升温至230 $^{\circ}$ C，最后以每分钟15 $^{\circ}$ C的速率升温至300 $^{\circ}$ C，保持6分钟。

质谱条件 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电子轰击源（EI），离子源温度250 $^{\circ}$ C。碰撞气为氮气或氩气。质谱传输接口温度250 $^{\circ}$ C。质谱监测模式为多反应监测（MRM），各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压（CE）见附表1。为提高检测灵敏度，可根据保留时间分段监测各农药。

2. 高效液相色谱-串联质谱法

色谱条件 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）；以0.1%甲酸溶液（含5mmol/L 甲酸铵）为流动相A，以乙腈-0.1%甲酸溶液（含5mmol/L甲酸铵）（95:5）为流动相B，按下表进行梯度洗脱；流速为每分钟0.3ml，柱温为40 $^{\circ}$ C。

时间（分钟）	流动相A（%）	流动相B（%）
0~1	70	30
1~12	70→0	30→100
12~14	0	100

质谱条件 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电喷雾（ESI）离子源，正离子扫描模式。监测模式为多反应监测（MRM），各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压（CE）见附表2。为提高检测灵敏度，可根据保留时间分段监测各农药。

3. 对照溶液的制备

3.1 混合对照品溶液的制备 精密量取禁用农药混合对照品溶液（已标示各相关农药品种的浓度）1ml，置20ml量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀，即得。

3.2 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 1ml 含 1.0mg 的溶液，即得。精密量取适量，加乙腈制成每 1ml 含 0.1 μg 的溶液。

3.3 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。

3.4 基质混合对照溶液的制备 分别精密量取空白基质溶液 1.0ml (6 份)，置氮吹仪上，40℃水浴浓缩至约 0.6ml，分别加入混合对照品溶液 10μl、20μl、50μl、100μl、150μl、200μl，加乙腈稀释至 1 ml，涡旋混匀，即得。

4. 供试品溶液的制备

4.1 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。

4.2 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（每分钟 500 次）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，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]中，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。

4.3 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]中，涡旋使充分混匀，再置振荡器上剧烈震荡（每分钟 500 次）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（HLB SPE）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，加在装有石墨化碳氨基复合固相萃取小柱（500mg，6ml）[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。

5. 测定法

气相色谱-串联质谱法 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 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 μ l，注入液相色谱串联质谱仪，按外标标准曲线法计算，即得。

【附注】

(1) 同第四法“附注”（2）

(2) 同第四法“附注”（3）

(3) 同第四法“附注”（4）

(4) 同第四法“附注”（6）

(5) 同第四法“附注”（7）

(6) 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。

表 1 各农药及相关化学品、内标化合物保留时间、监测离子对及碰撞电压 (CE) 参考值 (GCMSMS 部分)

编号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE (V)
1	灭线磷	Ethoprophos	12.4	199.7	157.8	5.0
				199.7	114.0	5.0
				157.8	96.7	20.0
				157.8	113.8	15.0
2	杀虫脒	Chlordimeform	13.0	152.0	117.0	15.0
				196.0	181.0	5.0
3	甲拌磷	Phorate	13.9	260.0	75.0	5.0
				230.8	175.0	10.0
				230.8	128.6	25.0
4	六六六	α -BHC	14.6	181.0	145.0	15.0
		γ -BHC	17.1	218.7	182.9	5.0
		β -BHC	18.9	218.9	147.0	10.0
		δ -BHC	21.0	218.9	111.0	10.0
5	氟虫腈	Fipronil	25.1	367.0	213.0	35
				367.0	255.0	25
				367.0	332.0	15
				351.0	255.0	20
6	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	18.9	388.0	333.0	20
				388.0	281.0	35
7	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfoxide	24.9	420.0	351.0	12
				420.0	255.0	20
8	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	30.9	383.0	255.0	20
				383.0	213.0	32
				452.0	383.0	8
9	艾氏剂	Aldrin	21.2	262.7	192.7	30
				255.0	220.0	20
				262.7	202.7	20
10	狄氏剂	Dieldrin	31.6	276.8	240.7	10
				276.8	169.7	35
				276.8	172.0	35
				263.0	193.0	35
11	α -硫丹	α -Endosulfan	28.9	240.8	205.6	15
				240.8	170.0	25
				194.8	159.0	10
12	β -硫丹	β -Endosulfan	37.1	194.8	159.0	10
				194.8	124.7	30
				206.8	171.8	15
13	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	41.3	271.8	236.7	15
				273.8	238.9	15
				271.8	141.0	40
				271.8	117.0	40
14	4,4'-滴滴伊	p,p'-DDE	31.7	246.0	176.0	30

				246.0	220.0	15
				246.0	210.0	28
				316.0	246.0	25
				235.0	165.0	25
15	2,4'-滴滴涕	o,p'-DDT	36.1	237.0	165.0	25
				235.0	199.0	15
				246.0	176.0	15
				235.0	165.0	25
16	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDD	37.0	237.0	165.0	25
				235.0	199.0	18
				235.0	165.0	25
17	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDT	39.4	237.0	165.0	25
				235.0	199.0	18
				88.0	60.0	4
18	内吸磷	Demeton	15.7	88.0	59.0	20
				88.0	45.0	25
				127.0	109.0	12
19	久效磷	Monocrotophos	17.6	127.0	95.0	16
				127.0	79.0	20
				230.8	129.0	25
20	特丁硫磷	Terbufos	15.5	230.8	203.0	5
				230.8	175.0	13
				263.1	109.0	13
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	22.8	263.1	79.0	35
				263.1	136.0	5
				291.0	109.0	25
22	对硫磷	Parathion	25.2	291.0	81.0	30
				139.0	109.0	10
				250.0	139.0	15
23	三氯杀螨醇	Dicofol	25.8	250.0	215.0	5
				139.0	111.0	15
				241.0	199.0	5
24	甲基异硫磷	Isofenphos-methyl	26.8	241.0	166.7	10
				241.0	120.8	20
				135.7	108.0	15
25	水胺硫磷	Isocarbophos	28.0	120.7	65.0	20
				229.7	211.7	10
				121.0	93.0	15
				227.0	92.0	10
26	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	34.4	227.0	60.0	30
				227.0	167.8	10
				168.0	109.0	15
				201.8	138.7	28
27	除草醚	Nitrofen	36.1	282.8	201.8	15
				282.8	253.0	10
				361.8	109.0	16
28	蝇毒磷	Coumaphos	47.9	361.8	225.8	14

				361.8	81.0	32
29	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	44.0	326.0	233.0	10
				326.0	215.0	25
				326.0	169.0	30
30	苯线磷	Fenamiphos	33.4	303.1	195.0	25
				303.1	154.0	30
				303.1	122.0	20
31	治螟磷	Sulfotep	13.7	322.0	202.0	20
				322.0	294.0	10
				322.0	174.0	15

备注：每个监测指标至少选择不少于2对监测离子对。

表 2 各农药及相关化学品保留时间、监测离子对及碰撞电压 (CE) 参考值 (LCMSMS 部分)

编号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE (V)
1	甲胺磷	Methamidophos	0.8	142.1	94.1	17
				142.1	125.1	16
2	苯线磷	Fenamiphos	8.8	304.0	217.2	31
				304.0	234.3	28
				304.0	202.0	20
3	苯线磷砒	Fenamiphos-sulfone	5.5	336.0	266.2	27
				336.0	188.3	37
4	苯线磷亚砒	Fenamiphos-sulfoxide	3.2	320.0	233.2	31
				320.0	171.3	31
				320.0	292.1	15
5	地虫硫磷	Fonofos	11.0	247.0	109.1	26
				247.0	137.1	17
6	治螟磷	Sulfotep	11.2	323.0	97.1	51
				323.0	171.2	22
				323.0	115.0	30
7	克百威	Carbofuran	5.3	222.0	123.2	27
				222.0	165.2	14
8	3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	1.6	238.1	163.2	21
				238.1	220.2	13
				238.1	181.1	18
9	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	6.7	411.1	196.3	23
				411.1	168.3	41
10	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	5.4	382.0	167.3	22
				382.0	199.2	29
11	氯磺隆	Chlorsulfuron	6.0	358.0	141.3	28
				358.0	167.3	28
12	硫线磷	Cadusafos	10.6	271.1	131.1	29
				271.1	159.2	21
				271.1	97.1	40
13	氯唑磷	Isazafos	10.3	314.0	162.3	25
				314.0	120.2	41
14	甲拌磷	Phorate	11.2	260.9	75.1	17
				260.9	47.0	53
15	甲拌磷亚砒	Phorate-sulfoxide	6.3	277.0	171.1	16
				277.0	97.1	44
				277.0	143.0	25
				277.0	199.0	15
				293.0	247.1	12
16	甲拌磷砒	Phorate-sulfone	8.1	293.0	115.1	33
				293.0	171.0	28

17	蝇毒磷	Coumaphos	11.1	363.0	227.2	37
				363.0	307.1	28
18	硫环磷	Phosfolan	2.3	256.0	140.1	30
				256.0	168.1	24
19	磷胺	Phosphamidon	3.1	300.0	174.1	25
				300.0	127.1	25
20	涕灭威	Aldicarb	2.9	213.2	89.2	24
				213.2	116.2	17
				208.1	89.2	24
				208.1	116.2	17
21	涕灭威砒	Aldicarb-sulfone	1.1	223.1	86.2	18
				223.1	76.1	15
				240.0	223.0	10
				240.0	86.0	20
22	涕灭威亚砒	Aldicarb-sulfoxide	0.8	207.1	89.2	17
				207.1	132.4	10
23	久效磷	Monocrotophos	1.0	224.1	193.1	15
				224.1	127.1	17
24	内吸磷	Demeton	7.5	259.1	89.2	18
				259.1	61.1	46
25	灭线磷	Ethoprophos	9.0	243.2	97.0	25
				243.2	131.1	30
26	特丁硫磷砒	Terbufos-sulfone	9.2	321.1	171.2	16
				321.1	97.0	55
27	特丁硫磷亚砒	Terbufos-sulfoxide	8.0	305.1	187.2	17
				305.1	97.0	56
28	水胺硫磷	Isocarbophos	8.1	312.0	270.2	23
				312.0	236.2	22
29	杀虫脒	Chlordimeform	1.3	197.2	46.2	41
				197.2	117.2	40
				197.2	152.1	26
30	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	10.8	332.2	273.1	13
				332.2	231.2	16

备注：每个监测指标至少选择不少于2对监测离子对。

起草单位及复核单位：

广州市药品检验所

中国食品药品检定研究院

河北省药品检验研究院

四川省食品药品检验检测院

上海市食品药品检验所

重庆市食品药品检验检测研究院

农村农业部农药检定所

浙江省食品药品检验研究院

甘肃省药品检验研究院

中国医学科学院药用植物研究所