

# GC-MS/MS 法测定中药材决明子中 35 个农药残留物

## GCMSMS-211

**摘要：** 本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 NX 建立了中药材决明子中 35 个农药残留物的检测方法。在 2~40  $\mu\text{g}/\text{L}$ （以对硫磷计）的浓度范围，各化合物线性关系良好，相关系数均大于 0.9983。对空白决明子进行 10~25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标，35 个农药残留物的回收率在 57%~114% 之间。本方法操作简单、灵敏度高，完全满足《中国药典》2020 年版规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留物的准确测定。

**关键词：** 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 决明子 禁用农药残留物

《中国药典》2020 年版已于 2020 年 12 月 30 日正式实施。为了有效控制外源性污染物对中药安全性造成的影响，国家药典委员会对《0212 药材与饮片检定通则》进行修订。0212 通则最显著的变化是首次收载 33 种禁用农药残留检测项目，规定了禁用农药不得检出（低于定量限），并给出具体的检测方法，形成整体检验标准，对中药安全性控制提出了更高的要求。

33 种禁用农药在中药材中以母体或代谢物形式存在，因此需要同时检测的母体和代谢物共 55 个。通则《2341 农药残留量测定法》中增加了第五法“药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法”，该法中

GC-MS/MS 法测定的农药残留物共有 35 个。

决明子为豆科植物决明或小决明的干燥成熟种子，味甘、苦、咸，性微寒，具有清热明目、润肠通便的功能，用于目赤涩痛，羞明多泪，头痛眩晕，目暗不明等。

本文采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，选用《2341 农药残留量测定法》第五法的 4.1 直接提取法结合 4.3 固相萃取法方式一作为前处理方法，建立了中药材决明子中 35 个农药残留物测定的 MRM 方法。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足《中国药典》2020 年版规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留量的准确测定。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-17Sil MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (1min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_160 $^{\circ}\text{C}$  \_2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_230 $^{\circ}\text{C}$  \_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (6 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样时间：1 min

载气控制方式：恒压力，146 KPa

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

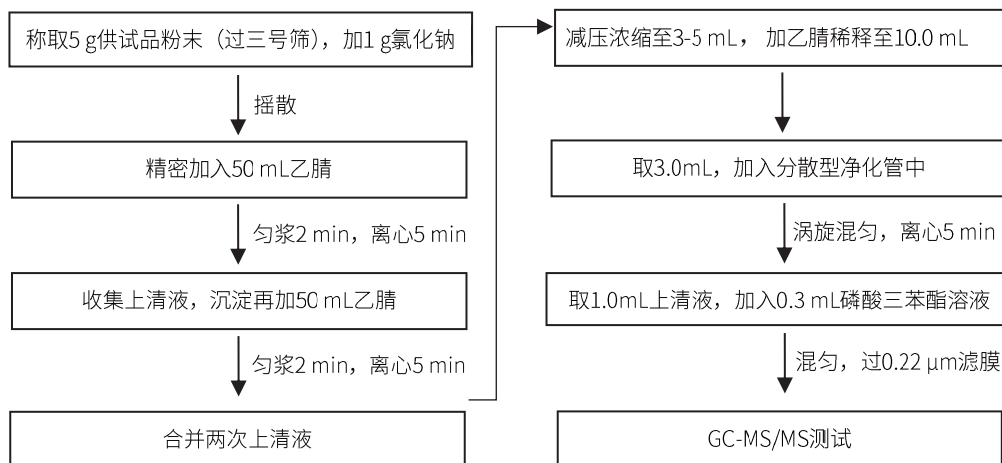
离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

采集模式：MRM，参数见表 1

## ■ 样品前处理



## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品图谱

决明子基质中 35 个农药残留物和磷酸三苯酯混标溶液 MRM 总离子流图如图 1 所示，各化合物信息见表 1。使用决明子空白基质配制浓度为 2~5  $\mu\text{g/L}$  的农药残留物标准溶液（决明子中禁用农药残留物含量为 0.002~0.005  $\text{mg/kg}$ ），此浓度约为《0212 药材和饮片检定通则》规定限值的 1/10，农药组分的 MRM 质量色谱图如图 2 所示。

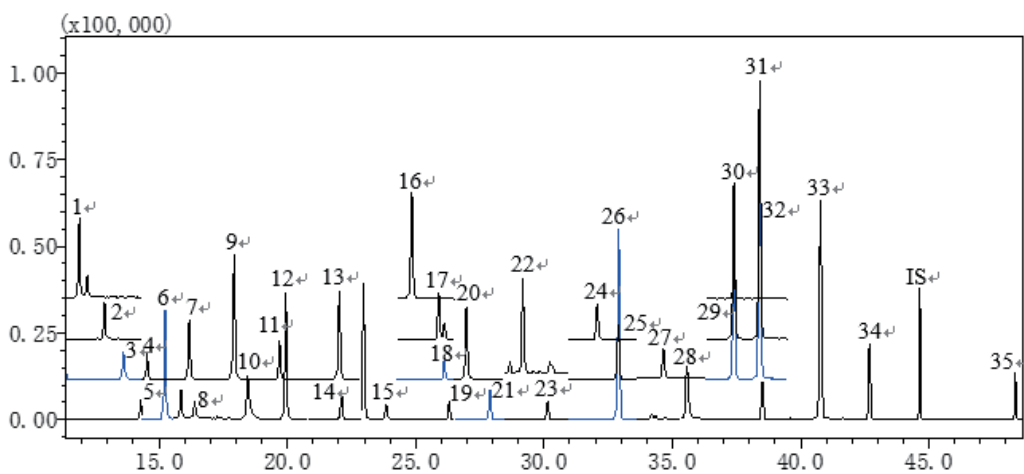


图 1 35 个农药残留物和磷酸三苯酯混标溶液 MRM 总离子流图 (10~25  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 35 个农药残留物和内标磷酸三苯酯的保留时间及 MRM 条件设置

| No. | 化合物名称  | 英文名称                       | 保留时间 (min) | CAS 号      | 特征离子对       | 碰撞电压 (CE) |
|-----|--------|----------------------------|------------|------------|-------------|-----------|
| 1   | 内吸磷 -O | demeton(O)                 | 11.897     | 8065-48-3  | 88.0>60.0   | 4         |
|     |        |                            |            |            | 88.0>59.0   | 20        |
| 2   | 灭线磷    | Ethoprophos                | 12.878     | 13194-48-4 | 199.7>157.8 | 5         |
|     |        |                            |            |            | 157.8>96.7  | 20        |
| 3   | 杀虫脒    | chlordimeform<br>free base | 13.614     | 6164-98-3  | 152.0>117.0 | 15        |
|     |        |                            |            |            | 196.0>181.0 | 5         |

| No. | 化合物名称         | 英文名称                     | 保留时间 (min) | CAS 号       | 特征离子对       | 碰撞电压 (CE) |
|-----|---------------|--------------------------|------------|-------------|-------------|-----------|
| 4   | 治螟磷           | Sulfotep                 | 14.290     | 3689-24-5   | 322.0>174.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 322.0>294.0 | 10        |
| 5   | 甲拌磷           | Phorate                  | 14.538     | 298-02-2    | 260.0>75.0  | 5         |
|     |               |                          |            |             | 230.8>175.0 | 10        |
| 6   | $\alpha$ -六六六 | alpha-BHC                | 15.243     | 319-84-6    | 181.0>145.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 218.7>182.9 | 5         |
| 7   | 特丁硫磷          | Terbufos                 | 16.185     | 13071-79-9  | 230.8>129.0 | 25        |
|     |               |                          |            |             | 230.8>203.0 | 5         |
| 8   | 内吸磷-S         | demeton(S)               | 16.388     | 8065-48-3   | 88.0>60.0   | 4         |
|     |               |                          |            |             | 88.0>59.0   | 20        |
| 9   | $\gamma$ -六六六 | gamma-BHC<br>(Lindane)   | 17.932     | 58-89-9     | 181.0>145.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 218.7>182.9 | 5         |
| 10  | 久效磷           | Monocrotophos            | 18.446     | 6923-22-4   | 127.0>109.0 | 12        |
|     |               |                          |            |             | 127.0>95.0  | 16        |
| 11  | 氟甲腈           | fipronil-de-<br>sulfinyl | 19.700     | 205650-65-3 | 388.0>333.0 | 20        |
|     |               |                          |            |             | 388.0>281.0 | 35        |
| 12  | $\beta$ -六六六  | beta-BHC                 | 19.943     | 319-85-7    | 181.0>145.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 218.7>182.9 | 5         |
| 13  | $\delta$ -六六六 | delta-BHC                | 22.032     | 319-86-8    | 181.0>145.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 218.7>182.9 | 5         |
| 14  | 艾氏剂           | Aldrin                   | 22.118     | 309-00-2    | 262.7>192.7 | 30        |
|     |               |                          |            |             | 255.0>220.0 | 20        |
| 15  | 甲基对硫磷         | Parathion-meth-<br>yl    | 23.857     | 298-00-0    | 263.1>109.0 | 13        |
|     |               |                          |            |             | 263.1>136.0 | 5         |
| 16  | o,p'-三氯杀螨醇    | o,p'-Dicofol             | 24.849     | 10606-46-9  | 250.0>139.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 250.0>215.0 | 5         |
| 17  | 氟虫腈亚砷         | fipronil-sulfide         | 25.897     | 120067-83-6 | 420.0>351.0 | 12        |
|     |               |                          |            |             | 420.0>255   | 20        |
| 18  | 氟虫腈           | Fipronil                 | 26.118     | 120068-37-3 | 367.0>213.0 | 35        |
|     |               |                          |            |             | 351.0>255.0 | 20        |
| 19  | 对硫磷           | Parathion                | 26.299     | 56-38-2     | 291.0>109.0 | 25        |
|     |               |                          |            |             | 291.0>81.0  | 30        |
| 20  | p,p'-三氯杀螨醇    | p,p'-Dicofol             | 26.978     | 115-32-2    | 250.0>139.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 250.0>215.0 | 5         |
| 21  | 甲基异柳磷         | Isofen-<br>phos-methyl   | 27.904     | 99675-03-3  | 241.0>199.0 | 5         |
|     |               |                          |            |             | 241.0>120.8 | 20        |
| 22  | 水胺硫磷          | Isocarbophos             | 29.174     | 24353-61-5  | 135.7>108.0 | 15        |
|     |               |                          |            |             | 229.7>211.7 | 10        |

| No. | 化合物名称         | 英文名称                | 保留时间 (min) | CAS 号       | 特征离子对                      | 碰撞电压 (CE) |
|-----|---------------|---------------------|------------|-------------|----------------------------|-----------|
| 23  | $\alpha$ -硫丹  | alpha-Endosulfan    | 30.148     | 959-98-8    | 240.8>205.6<br>194.8>159.0 | 15<br>10  |
| 24  | 氟虫腈砜          | fipronil-sulfone    | 32.073     | 120068-36-2 | 383.0>255.0<br>383.0>213.0 | 20<br>32  |
| 25  | 狄氏剂           | Dieldrin            | 32.897     | 60-57-1     | 276.8>240.7<br>263.0>193.0 | 10<br>35  |
| 26  | 4,4'-滴滴伊      | p,p'-DDE            | 32.913     | 72-55-9     | 246.0>176.0<br>316.0>246.0 | 30<br>25  |
| 27  | 苯线磷           | Fenamiphos          | 34.648     | 22224-92-6  | 303.1>122.0<br>303.1>154.0 | 20<br>30  |
| 28  | 甲基硫环磷         | phosfolan-methyl    | 35.558     | 5120-23-0   | 227.0>92.0<br>227.0>60.0   | 10<br>30  |
| 29  | 除草醚           | Nitrofen            | 37.404     | 1836-75-5   | 201.8>138.7<br>282.8>201.8 | 28<br>15  |
| 30  | 2,4'-滴滴涕      | o,p'-DDT            | 37.403     | 789-02-6    | 235.0>165.0<br>237.0>165.0 | 25<br>25  |
| 31  | 4,4'-滴滴涕      | p,p'-DDD            | 38.407     | 72-54-8     | 235.0>165.0<br>237.0>165.0 | 25<br>25  |
| 32  | $\beta$ -硫丹   | beta-Endosulfan     | 38.503     | 33213-65-9  | 194.8>159.0<br>194.8>124.7 | 10<br>30  |
| 33  | 4,4'-滴滴涕      | p,p'-DDT            | 40.773     | 50-29-3     | 235.0>165.0<br>237.0>165.0 | 25<br>25  |
| 34  | 硫丹硫酸酯         | Endosulfan sulfate  | 42.682     | 1031-07-8   | 271.8>236.7<br>273.8>238.9 | 15<br>15  |
| 35  | 磷酸三苯酯<br>(内标) | Triphenyl phosphate | 44.639     | 115-86-6    | 326.0>233.0<br>326.0>215.0 | 10<br>25  |
| 36  | 蝇毒磷           | Coumaphos           | 48.356     | 56-72-4     | 361.8>109.0<br>361.8>225.8 | 16<br>14  |

Q 181.00&gt;145.00 (+)

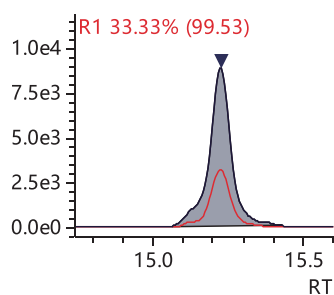
8.92e3

Q 322.00&gt;174.00 (+)

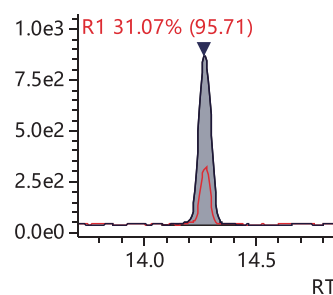
8.67e2

Q 260.00&gt;75.00 (+)

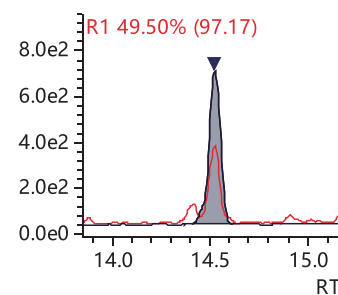
7.09e2



治螟磷



甲拌磷


 $\alpha$ -六六六

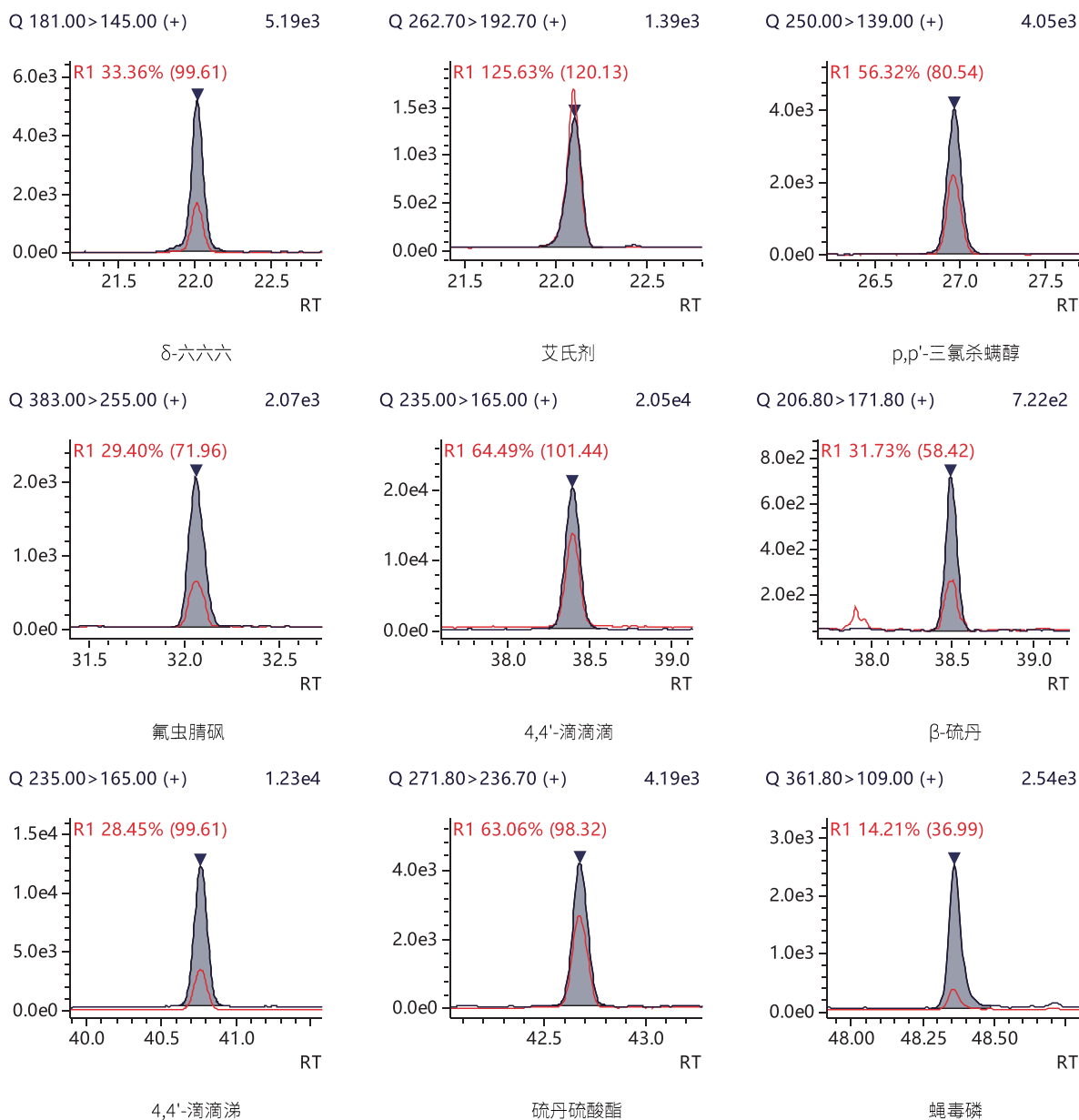


图2 决明子空白基质加标部分农药组分质量色谱图 (农药组分浓度 2~5 μg/L)

### 3.2 标准曲线

使用决明子空白基质配制农药混合标准溶液，浓度范围为 2~40 μg/L (以对硫磷计)，每 1 mL 标准溶液加入 0.3 mL 浓度为 0.1 μg/mL 磷酸三苯酯作为内标，取 1 μL 进样。以目标农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。各农药残留物内标曲线如图 3 所示，各组分标准曲线线性相关系数见表 2。

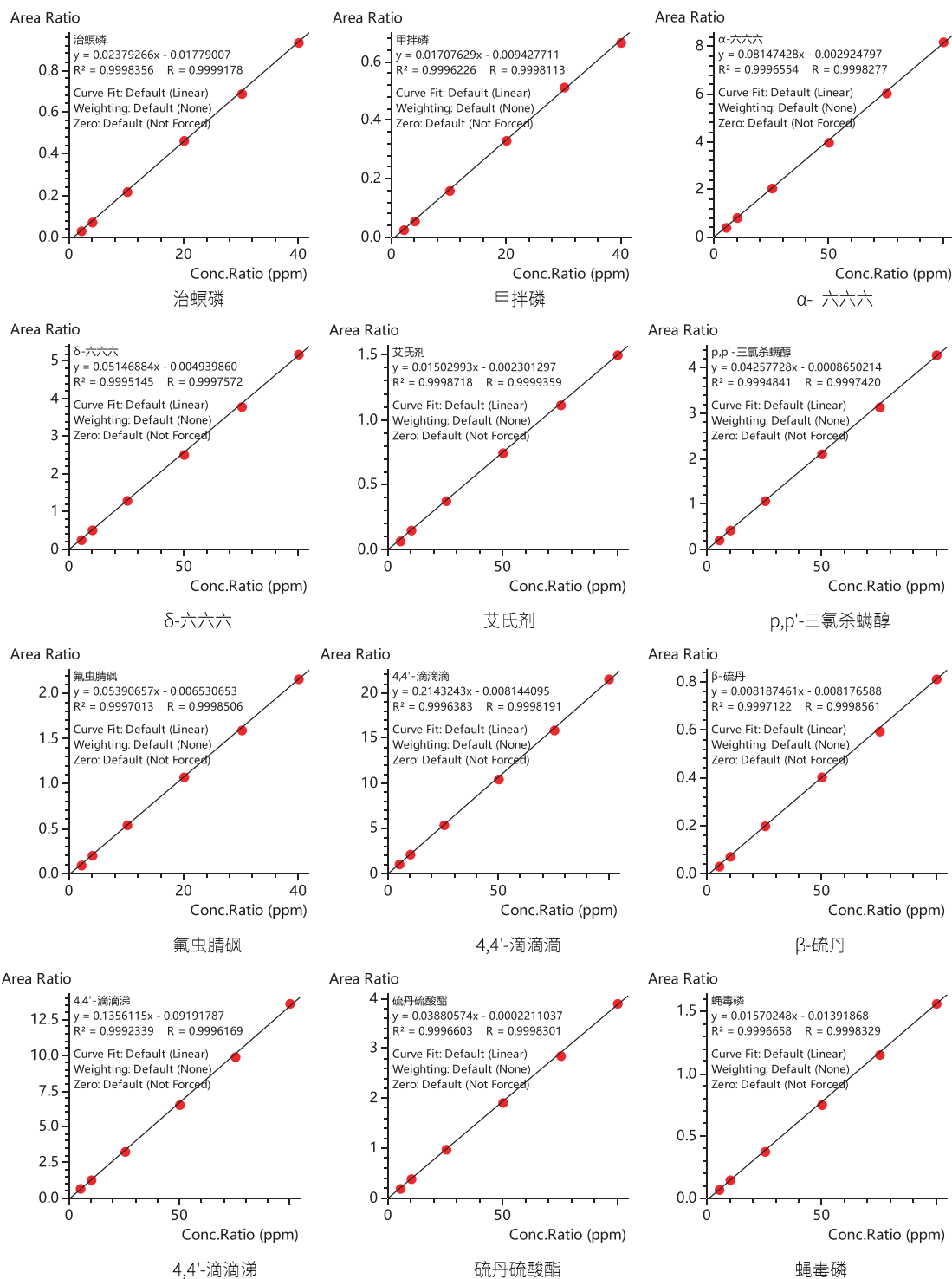


图3 决明子基质中部分农药组分标准曲线

### 3.3 检出限及重复性

根据决明子基质混合标准溶液 (2~5 μg/L) 数据, 以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算各组分检出限。决明子基质混合标准溶液 (2~5 μg/L) 重复测定 6 次, 考察仪器重复性。各组分检出限及重复性见表 2。

表 2 35 个农药残留物线性相关系数、检出限及重复性数据

| No. | 化合物名称               | 相关系数 ( $R^2$ ) | 检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | RSD(%) |
|-----|---------------------|----------------|---------------------------------|--------|
| 1   | 内吸磷 -O              | 0.9996         | 0.487                           | 2.75   |
| 2   | 灭线磷                 | 0.9994         | 0.014                           | 3.35   |
| 3   | 杀虫脒                 | 0.9998         | 0.004                           | 2.44   |
| 4   | 治螟磷                 | 0.9998         | 0.015                           | 3.94   |
| 5   | 甲拌磷                 | 0.9996         | 0.018                           | 2.93   |
| 6   | $\alpha$ - 六六六      | 0.9997         | 0.005                           | 1.44   |
| 7   | 特丁硫磷                | 0.9991         | 0.012                           | 1.79   |
| 8   | 内吸磷 -S              | 0.9999         | 0.304                           | 3.94   |
| 9   | $\gamma$ - 六六六      | 0.9998         | 0.004                           | 2.25   |
| 10  | 久效磷                 | 0.9992         | 0.153                           | 2.34   |
| 11  | 氟甲腈                 | 0.9997         | 0.007                           | 3.32   |
| 12  | $\beta$ - 六六六       | 0.9995         | 0.004                           | 1.29   |
| 13  | $\delta$ - 六六六      | 0.9995         | 0.006                           | 1.49   |
| 14  | 艾氏剂                 | 0.9999         | 0.022                           | 0.89   |
| 15  | 甲基对硫磷               | 0.9999         | 0.235                           | 2.15   |
| 16  | <i>o,p'</i> - 三氯杀螨醇 | 0.9998         | 0.005                           | 1.51   |
| 17  | 氟虫腈亚砷               | 0.9996         | 0.012                           | 1.61   |
| 18  | 氟虫腈                 | 0.9996         | 0.017                           | 2.58   |
| 19  | 对硫磷                 | 0.9983         | 0.111                           | 4.23   |
| 20  | <i>p,p'</i> - 三氯杀螨醇 | 0.9994         | 0.007                           | 2.36   |
| 21  | 甲基异柳磷               | 0.9995         | 0.011                           | 2.88   |
| 22  | 水胺硫磷                | 0.9992         | 0.233                           | 3.40   |
| 23  | $\alpha$ - 硫丹       | 0.9998         | 0.045                           | 2.80   |
| 24  | 氟虫腈砷                | 0.9997         | 0.006                           | 2.47   |
| 25  | 狄氏剂                 | 0.9997         | 0.054                           | 3.45   |
| 26  | 4,4'- 滴滴伊           | 0.9997         | 0.003                           | 1.89   |
| 27  | 苯线磷                 | 0.9998         | 0.383                           | 3.85   |
| 28  | 甲基硫环磷               | 0.9994         | 0.078                           | 2.95   |
| 29  | 除草醚                 | 0.9996         | 0.025                           | 1.56   |
| 30  | 2,4'- 滴滴涕           | 0.9994         | 0.033                           | 1.17   |
| 31  | 4,4'- 滴滴滴           | 0.9996         | 0.021                           | 1.79   |
| 32  | $\beta$ - 硫丹        | 0.9997         | 0.066                           | 4.41   |
| 33  | 4,4'- 滴滴涕           | 0.9992         | 0.025                           | 1.09   |
| 34  | 硫丹硫酸酯               | 0.9997         | 0.040                           | 1.89   |
| 35  | 蝇毒磷                 | 0.9997         | 0.036                           | 3.21   |

### 3.4 样品加标回收率

平行取决明子空白样品 3 份，添加 35 个农药残留物混合标准品，各组分浓度为 10~25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。按照上述前处理步骤处理，取 1  $\mu\text{L}$  进样，考察方法的回收率。样品加标回收结果见表 3。

表 3 样品加标回收结果

| No. | 化合物名称         | 加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 平均回收率 (%) | No. | 化合物名称        | 加标浓度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 平均回收率 (%) |
|-----|---------------|----------------------------------|-----------|-----|--------------|----------------------------------|-----------|
| 1   | 内吸磷-O         | 10                               | 89.62     | 19  | 对硫磷          | 10                               | 91.42     |
| 2   | 灭线磷           | 10                               | 88.46     | 20  | p,p'-三氯杀螨醇   | 25                               | 86.50     |
| 3   | 杀虫脒           | 10                               | 57.65     | 21  | 甲基异柳磷        | 10                               | 102.9     |
| 4   | 治螟磷           | 10                               | 85.27     | 22  | 水胺硫磷         | 25                               | 114.8     |
| 5   | 甲拌磷           | 10                               | 85.95     | 23  | $\alpha$ -硫丹 | 25                               | 89.05     |
| 6   | $\alpha$ -六六六 | 25                               | 88.80     | 24  | 氟虫腈砒         | 10                               | 89.10     |
| 7   | 特丁硫磷          | 10                               | 99.44     | 25  | 狄氏剂          | 25                               | 91.69     |
| 8   | 内吸磷-S         | 10                               | 90.00     | 26  | 4,4'-滴滴伊     | 25                               | 85.55     |
| 9   | $\gamma$ -六六六 | 25                               | 88.52     | 27  | 苯线磷          | 10                               | 94.09     |
| 10  | 久效磷           | 15                               | 103.4     | 28  | 甲基硫环磷        | 15                               | 109.4     |
| 11  | 氟甲腈           | 10                               | 88.93     | 29  | 除草醚          | 25                               | 111.3     |
| 12  | $\beta$ -六六六  | 25                               | 87.04     | 30  | 2,4'-滴滴涕     | 25                               | 91.20     |
| 13  | $\delta$ -六六六 | 25                               | 83.20     | 31  | 4,4'-滴滴滴     | 25                               | 97.58     |
| 14  | 艾氏剂           | 25                               | 84.25     | 32  | $\beta$ -硫丹  | 25                               | 91.66     |
| 15  | 甲基对硫磷         | 10                               | 94.14     | 33  | 4,4'-滴滴涕     | 25                               | 93.73     |
| 16  | o,p'-三氯杀螨醇    | 25                               | 87.86     | 34  | 硫丹硫酸酯        | 25                               | 97.68     |
| 17  | 氟虫腈亚砒         | 10                               | 95.16     | 35  | 蝇毒磷          | 25                               | 105.8     |
| 18  | 氟虫腈           | 10                               | 113.5     |     |              |                                  |           |

### 3.5 样品测定

取市售中药材决明子，按照上述前处理步骤处理，并测定。测定的部分结果如下所示。

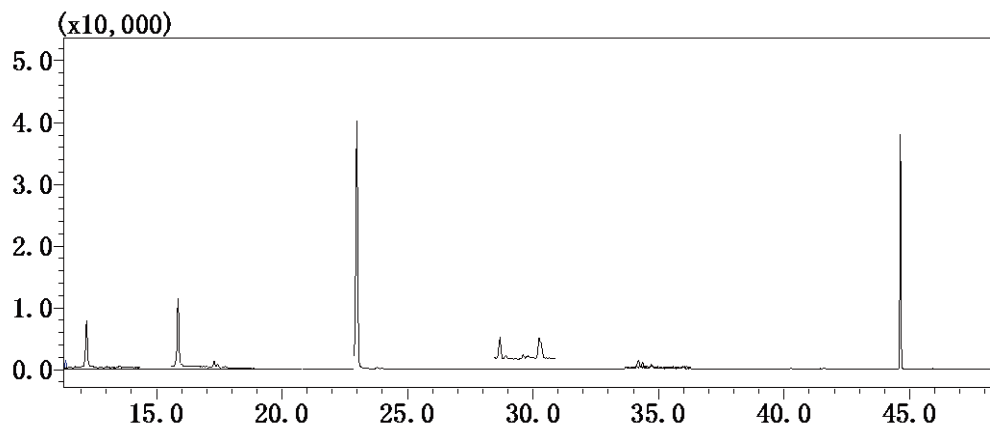


图 4 决明子样品色谱图

表 4 决明子样品测定结果

| No. | 化合物名称      | 样品浓度 (μg/kg) | No. | 化合物名称      | 样品浓度 (μg/kg) |
|-----|------------|--------------|-----|------------|--------------|
| 1   | 内吸磷-O      | N.D.         | 19  | 对硫磷        | N.D.         |
| 2   | 灭线磷        | N.D.         | 20  | p,p'-三氯杀螨醇 | N.D.         |
| 3   | 杀虫脒        | N.D.         | 21  | 甲基异柳磷      | N.D.         |
| 4   | 治螟磷        | N.D.         | 22  | 水胺硫磷       | N.D.         |
| 5   | 甲拌磷        | N.D.         | 23  | α-硫丹       | N.D.         |
| 6   | α-六六六      | N.D.         | 24  | 氟虫腈砒       | N.D.         |
| 7   | 特丁硫磷       | N.D.         | 25  | 狄氏剂        | N.D.         |
| 8   | 内吸磷-S      | N.D.         | 26  | 4,4'-滴滴伊   | N.D.         |
| 9   | γ-六六六      | N.D.         | 27  | 苯线磷        | N.D.         |
| 10  | 久效磷        | N.D.         | 28  | 甲基硫环磷      | N.D.         |
| 11  | 氟甲腈        | N.D.         | 29  | 除草醚        | N.D.         |
| 12  | β-六六六      | N.D.         | 30  | 2,4'-滴滴涕   | N.D.         |
| 13  | δ-六六六      | N.D.         | 31  | 4,4'-滴滴涕   | N.D.         |
| 14  | 艾氏剂        | N.D.         | 32  | β-硫丹       | N.D.         |
| 15  | 甲基对硫磷      | N.D.         | 33  | 4,4'-滴滴涕   | N.D.         |
| 16  | o,p'-三氯杀螨醇 | N.D.         | 34  | 硫丹硫酸酯      | N.D.         |
| 17  | 氟虫腈亚砒      | N.D.         | 35  | 蝇毒磷        | N.D.         |
| 18  | 氟虫腈        | N.D.         |     |            |              |

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪测定决明子中 35 个农药残留物。决明子样品采用 2341 第五法 4.1 直接提取法结合 4.3 固相萃取法方式一进行净化，净化效果明显。在 2~40 μg/L（以对硫磷计）浓度范围内，35 个农药残留物线性良好，线性相关系数大于 0.9983；浓度为 2~5 μg/L 的 35 个农药残留物的混合标准溶液（基质标液）重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 4.41%，精密度良好。空白决明子样品在 10~25 μg/kg 加标浓度下，35 个农药残留物回收率分布在 57%~114% 之间。该方法完全满足 2020 年版《中国药典》对禁用农药限量值的要求。

岛津应用云

