

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 同时测定中药中 153 种农药残留

LCMSMS-216

摘要： 相本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用同时测定中药中 153 种农药残留的方法。该方法在 26 min 内完成 153 种农药的分离，在 1.0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好；在党参基质下，校准曲线相关系数均大于 0.995，加标回收率符合药典规定。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合中药中农药的高灵敏度快速检测，可以应对 2015 版《中国药典》对中药材中农药残留量的测定要求。

关键词： 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪 中药农药残留

中国药典 2010 版采用气相色谱法分析中药材及制剂中 24 种农药残留，与国际标准监控的农药品种有较大差距。中药基质复杂，色谱法容易出现假阳性。面对大量的受管控农药和越来越低的允许残留量，开发高灵敏度和高通量分析方法显得更为迫切。因此，2015 版药典在 2010 版药典的基础上不仅增加了检测农药的种类，还将质谱法引入药典标准，利用 GC-MS/MS 方法检测

中药中 74 种农药残留，利用 LC-MS/MS 方法检测中药中 153 种农药残留。

本文使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱 LCMS-8050 联用，建立了中药中 153 种农药的液相色谱 - 串联质谱的同时分析方法，供相关人员参考。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：LC-30AD \times 2 输液泵，DGU-20A₅ 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.80 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析仪器：LC-30A 系统

色谱柱：Shim-pack XR-ODSIII, 2.0 mm I.D.

\times 150 mm L., 2.2 μm

流动相：A-10 mM 甲酸铵 +0.1% 甲酸水溶液；

B- 甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：1 μL

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 30%，时间程序见表 1。

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
1	Pumps	Pump B Conc	30
4.00	Pumps	Pump B Conc.	70
14.00	Pumps	Pump B Conc.	100
18.00	Pumps	Pump B Conc.	100
18.01	Pumps	Pump B Conc.	30
26.00	Controller	Stop	

质谱条件

分析仪器: LCMS-8050

离子源: ESI, 正负离子同时扫描

离子源接口电压: +4.5 kV; -3.5 kV

雾化气: 氮气 2.0 L/min

干燥气: 氮气 10 L/min

加热气: 空气 10 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 200°C

加热模块温度: 400°C

接口温度: 300°C

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

驻留时间: 1.0-8.0 ms

延迟时间: 1 ms

MRM 参数: 见表 2

1.3 样品制备

样品前处理方法: 参照 2015 版药典通则 2341, 使用岛津技迹 QuEChERS 产品进行样品前处理。具体为: 精密称定 3g 均质样品, 置 50mL 聚苯乙烯具塞离心管中, 加入 1% 冰乙酸溶液 15mL, 涡旋使药粉充分浸润, 放置 30 分钟, 精密加入乙腈 15 mL, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈震荡 (500 次 /min)5 分钟, 加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末 (4:1)7.5 g (货号: 5010-050020), 立即摇散, 再置振荡器上剧烈震荡 (500 次 /min)3 分钟, 于冰浴中冷却 10 分钟, 离心 (4000 转 /min)5 分钟, 取上清液 9 mL, 置已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管 [无水硫酸镁 900 mg, N-丙基乙二胺 (PSA)300mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg, 石墨化炭黑 90 mg, 硅胶 300 mg, 货号: 5010-015050] 中, 涡旋使充分混匀, 再置振荡器上剧烈震荡 (500 次 /min)5 分钟使净化完全, 离心 (4000 转 /min)5 分钟, 精密吸取上清液 1mL, 用微孔滤膜 (0.22 μ m) 滤过, 取续滤液, 即得。

标准溶液配制: 使用空白基质配制浓度为 1.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10.0 μ g/L、25.0 μ g/L、50.0 μ g/L 和 100.0 μ g/L 的不同浓度的标准样品。

表2 MRM参数

No.	Name	Ret. Time	CAS No.	Precursor ion m/z	Product ion 1 m/z	Product ion 2 m/z	Product ion 1			Product ion 2		
							Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias	Q1 Pre Bias	CE	Q3 Pre Bias
1	Methamidophos 甲胺磷	1.078	10265-92-6	142.05	94.00	125.05	-16	-15	-17	-16	-16	-23
2	Acephate 乙酰甲胺磷	1.149	30560-19-1	184.20	143.00	95.00	-20	-8	-15	-20	-23	-16
3	Omethoate 氧乐果	1.219	1113-02-6	214.10	183.00	155.00	-23	-10	-19	-23	-14	-28
4	Aldicarb-sulfoxide 涕灭威亚砷	1.285	1646-87-3	207.10	89.00	132.00	-14	-14	-15	-14	-8	-23
5	Aldicarb-sulfone 涕灭威砷	1.484	1646-88-4	240.10	86.00	223.00	-26	-21	-15	-26	-8	-23
6	Oxamyl 杀线威	1.528	23135-22-0	237.05	72.10	90.10	-17	-16	-29	-17	-8	-17
7	Methomyl 灭多威	2.129	16752-77-5	163.05	88.00	106.05	-18	-8	-16	-18	-10	-19
8	Thiamethoxam 噻虫嗪	2.449	153719-23-4	292.00	211.10	181.10	-30	-11	-22	-30	-23	-19
9	Methacrifos 虫螨畏	2.457	62610-77-9	241.00	126.85	108.90	-17	-14	-22	-17	-28	-19
10	Monocrotophos 久效磷	2.475	6923-22-4	224.10	127.05	193.00	-25	-15	-13	-25	-8	-20
11	Carbendazim 多菌灵	2.794	10605-21-7	192.05	160.05	132.05	-30	-17	-30	-30	-30	-24
12	Dicrotophos 百治磷	2.906	141-66-2	238.10	112.15	193.05	-18	-12	-21	-18	-10	-20
13	Imidacloprid 吡虫啉	3.224	105827-78-9	256.05	175.10	209.05	-29	-17	-18	-29	-14	-22
14	Thiabendazole 噻菌灵	3.472	148-79-8	202.00	175.05	131.10	-30	-24	-30	-30	-33	-24
15	Mevinphos 速灭磷	3.538	26718-65-0	225.00	127.05	193.05	-25	-17	-23	-25	-8	-20
16	Carbofuran-3-hydroxy 3-羟基克百威	3.564	16655-82-6	238.10	163.10	181.20	-27	-14	-17	-27	-10	-19
17	Acetamiprid 啉虫脒	3.615	135410-20-7	222.95	126.00	56.00	-15	-20	-23	-26	-16	-22
18	Fenthion-oxon-sulfoxide 氧倍硫磷亚砷	3.631	6552-13-2	278.95	263.95	104.00	-19	-18	-28	-14	-29	-19
19	Iprodione 异菌脉	3.633	36734-19-7	330.00	245.00	108.15	-23	-12	-29	-23	-11	-21
20	Dimethoate 乐果	3.684	60-51-5	230.00	198.95	125.00	-26	-9	-21	-26	-22	-22

21	Trichlorfon 敌百虫	3.692	52-68-6	256.90	108.95	220.85	-29	-17	-19	-29	-10	-23
22	Phorate-oxon-sulfone 氧甲拌磷砒	3.919	2588/6/9	277.00	111.00	127.00	-21	-22	-11	-21	-15	-22
23	Thiacloprid 噻虫啉	4.059	111538-49-9	253.00	126.05	99.00	-28	-20	-22	-28	-43	-17
24	Fensulfothion-oxon 氧丰索磷	4.252	6552-21-2	292.95	236.95	264.95	-20	-19	-25	-20	-14	-29
25	Triethylzole 三环唑	4.309	41814-78-2	190.00	163.00	136.00	-21	-21	-30	-21	-26	-24
26	Aldicarb 涕灭威	4.426	116-06-3	208.00	116.10	89.10	-22	-10	-24	-10	-21	-21
27	Oxadixyl 恶霜灵	4.493	77732-09-3	279.10	219.05	133.10	-30	-11	-23	-30	-21	-24
28	Methyl-paraoxon 甲基对氧磷	4.525	950-35-6	247.95	201.95	108.95	-10	-19	-21	-10	-31	-19
29	Phosphamidon 磷胺	4.613	13171-21-6	300.00	174.05	127.00	-15	-12	-17	-15	-29	-22
30	Metolcarb 速灭威	4.681	1129-41-5	166.05	109.05	94.00	-11	-11	-20	-11	-30	-16
31	Disulfoton 乙拌磷	4.859	298-04-4	275.00	89.15	61.05	-19	-7	-16	-19	-34	-24
32	Fenamiphos-sulfoxide 苯线磷亚砒	4.897	31972-43-7	319.80	233.00	292.05	-30	-23	-26	-30	-16	-21
33	Propoxur 残杀威	4.913	114-26-1	210.10	168.10	111.10	-23	-7	-18	-23	-13	-20
34	Malaoxon 马拉氧磷	4.934	1634-78-2	314.90	98.95	127.00	-15	-24	-19	-15	-13	-23
35	Carbofuran 克百威	4.961	1563-66-2	222.10	165.10	123.10	-25	-11	-17	-25	-21	-22
36	Fenamiphos-sulfone 苯线磷砒	4.992	31972-44-8	335.90	266.00	188.10	-16	-21	-29	-16	-28	-21
37	Metribuzin 噁草酮	5.016	21087-64-9	215.10	187.10	84.10	-25	-18	-18	-25	-21	-30
38	Hexazinone 环嗪酮	5.031	51235-04-2	253.15	171.10	85.10	-30	-15	-18	-30	-31	-15
39	Fenthion-sulfoxide 倍硫磷亚砒	5.043	3761-41-9	295.00	279.95	109.00	-11	-18	-10	-11	-31	-20
40	Fenthion-oxon-sulfone 氧倍硫磷砒	5.044	14086-35-2	295.05	217.10	233.10	-22	-20	-22	-22	-17	-24
41	Imazalil 烯菌灵	5.058	35554-44-0	297.00	159.00	201.00	-15	-24	-15	-15	-18	-21
42	Pirimicarb 抗蚜威	5.097	23103-98-2	239.15	72.05	182.15	-30	-25	-30	-30	-19	-30
43	Fenthion-sulfone 倍硫磷砒	5.161	3761-42-0	311.00	124.90	278.90	-12	-21	-24	-12	-17	-13

44	Carbaryl 甲萘威	5.162	63-25-2	202.05	145.05	127.10	-14	-10	-29	-14	-25	-21
45	Ethiofencarb 乙硫苯威	5.295	29973-13-5	226.10	107.05	164.05	-26	-15	-19	-26	-8	-30
46	RH5849 抑食肼	5.323	112225-87-3	295.10	121.10	77.25	13	18	22	13	32	30
47	Fosthiazate 噁唑磷	5.335	98886-44-3	284.10	228.00	104.05	-30	-10	-24	-30	-21	-19
48	Disulfoton-sulfoxide 乙拌磷亚砷	5.367	24977/6	291.00	185.00	212.95	-30	-15	-19	-30	-9	-23
49	Disulfoton-sulfone 乙拌磷砷	5.446	2497/6/5	306.80	96.90	124.95	-15	-30	-18	-15	-17	-23
50	Paraoxon 乙基对氧磷	5.447	311-45-5	276.00	219.80	94.05	-11	-14	-23	-11	-36	-17
51	Phorate Sulfone 甲拌磷砷	5.472	2588/4/7	292.90	171.05	142.90	-11	-12	-29	-11	-16	-28
52	Isoprocarb 异丙威	5.526	2631-40-5	194.10	95.00	137.10	-21	-14	-17	-22	-10	-14
53	Fensulfothion 丰索磷	5.576	115-90-2	309.00	281.00	253.00	-11	-15	-30	-11	-18	-26
54	Fensulfothion-oxon-sulfone 氧丰索磷砷	5.578	6132-17-8	309.05	253.00	281.05	-23	-15	-12	-23	-10	-30
55	Atrazine D5 (ethylamino D5) 氘代莠去津	5.587	163165-75-1	221.15	179.10	101.20	-18	-18	-18	-18	-24	-18
56	Atrazine 莠去津	5.629	1912-24-9	216.10	174.05	96.05	-30	-17	-18	-30	-25	-17
57	Metalaxyl 甲霜灵	5.647	70630-17-0	280.10	220.20	192.20	-30	-13	-24	-30	-18	-20
58	Fensulfothion-sulfone 丰索磷砷	5.673	14255-72-2	324.90	268.90	296.90	-23	-16	-29	-23	-12	-20
59	Pirimiphos-methyl-N-desethyl N-去乙基甲基噁啉磷	5.821	67018-59-1	278.00	246.00	125.00	-21	-18	-26	-21	-24	-24
60	Phorate-oxon 氧甲拌磷	5.869	2600-69-3	244.95	75.05	81.20	-17	-12	-30	-17	-55	-14
61	Chlorantraniliprole 氯虫苯甲酰胺	5.883	500008-45-7	484.00	452.90	285.85	-24	-19	-30	-24	-16	-30
62	Methidathion 杀扑磷	5.931	950-37-8	303.00	145.00	85.10	-21	-8	-15	-21	-22	-30
63	Fenthion-oxon 氧倍硫磷	5.975	6522/12/1	263.05	231.00	215.95	-20	-16	-16	-20	-24	-22
64	Azinphos-methyl 保棉磷	5.997	86-50-0	318.10	132.10	261.00	-15	-14	-23	-15	-7	-28

65	Azoxystrobin 啞菌酯	6.045	131860-33-8	404.10	372.05	329.00	-30	-14	-26	-30	-31	-23
66	Phosemet 亚胺硫磷	6.057	732-11-6	317.95	160.05	77.00	-12	-18	-30	-12	-54	-29
67	Ametryn 莠灭净	6.1	834-12-8	228.10	186.10	68.05	-30	-18	-19	-30	-39	-27
68	Demeton 内吸磷	6.111	8065-48-3	258.90	88.95	60.95	-13	-13	-16	-13	-35	-25
69	Methiocarb 甲硫威	6.44	2032-65-7	226.00	121.10	169.05	-16	-20	-23	-16	-9	-17
70	Propanil 敌稗	6.461	709-98-8	218.00	162.00	127.00	-24	-15	-17	-24	-26	-23
71	Dimethenamid 二甲吩草胺	6.49	87674-68-8	276.10	244.10	168.10	-14	-14	-25	-14	-24	-17
72	Boscalid 啞酰菌胺	6.51	188425-85-6	343.00	307.10	271.10	-12	-18	-30	-12	-30	-26
73	Flutolanil 氟担菌宁	6.544	66332-96-5	324.10	262.10	242.00	-16	-18	-27	-16	-26	-25
74	Promecarb 猛杀威	6.583	2631-37-0	208.20	109.10	151.10	-22	-15	-19	-22	-8	-16
75	Paclobutrazol 多效唑	6.622	76738-62-0	294.10	70.05	125.05	-15	-21	-28	-15	-40	-22
76	Methoxyfenozide 甲氧虫酰肼	6.631	161050-58-4	369.20	149.10	313.10	-18	-16	-16	-18	-8	-22
77	Malathion 马拉硫磷	6.633	121-75-5	331.00	127.05	99.00	-17	-12	-13	-17	-23	-18
78	Isoprothiolane 稻瘟灵	6.672	50512-35-1	291.10	231.10	189.10	-14	-11	-25	-14	-21	-20
79	Mepronil 灭锈胺	6.725	55814-41-0	270.15	119.05	228.05	-30	-25	-30	-30	-18	-30
80	Myclobutanil 腈菌唑	6.786	88671-89-0	289.10	70.05	125.05	-30	-21	-28	-30	-30	-22
81	Propetamphos 胺丙畏	6.827	31218-83-4	282.10	138.00	156.05	-22	-19	-28	-22	-12	-29
82	Bifenazate 联苯肼酯	6.901	149877-41-8	301.15	198.05	170.10	-30	-10	-21	-30	-19	-18
83	Triazophos 三唑磷	6.907	24017-47-8	314.05	162.15	119.15	-23	-19	-17	-23	-35	-21
84	Isazofos 氟唑磷	6.912	42509-80-8	313.95	120.00	162.00	-12	-25	-22	-12	-16	-17
85	Molinate 禾草敌	7.091	2212-67-1	188.10	126.10	98.10	-21	-13	-13	-20	-20	-18
86	Azinphos-ethyl 益棉磷	7.221	2642-71-9	346.05	136.95	97.00	-13	-23	-25	-13	-33	-17
87	Mecarbam 灭蚜威	7.232	2595-54-2	329.90	96.95	199.00	-16	-40	-18	-16	-16	-22
88	Fenarimol 氟苯啞啉醇	7.241	60168-88-9	331.00	268.10	259.10	-16	-22	-28	-17	-26	-26
89	Ethoprophos 灭线磷	7.309	13194-48-4	243.10	131.00	97.00	-26	-20	-23	-27	-32	-17
90	Fenchlorphos-oxon 氧皮蝇磷	7.309	3983-45-7	304.80	109.00	272.85	-22	-22	-19	-22	-21	-29

91	Napropamide 敌草胺	7.32	15299-99-7	272.20	129.15	171.10	-30	-16	-23	-30	-17	-18
92	Cyhalofop-butyl 氟草酯	7.354	122008-85-9	375.15	256.05	120.00	-14	-18	-29	-14	-32	-30
93	Alachlor 甲草胺	7.44	15972-60-8	270.10	238.05	162.15	-30	-10	-26	-30	-19	-30
94	Fenbuconazole 腈苯唑	7.459	114369-43-6	336.90	125.05	70.00	-26	-27	-25	-26	-20	-28
95	Metolachlor 异丙甲草胺	7.52	51218-45-2	284.10	252.10	176.20	-30	-14	-27	-30	-25	-19
96	Fenamiphos 苯线磷	7.557	22224-92-6	304.10	217.10	202.00	-15	-22	-23	-15	-36	-21
97	Flusilazole 氟硅唑	7.587	85509-19-9	316.10	247.10	165.10	-30	-18	-27	-30	-29	-30
98	Tebufenozide 虫酰肼	7.589	112410-23-8	353.20	133.10	297.10	-18	-20	-24	-18	-8	-15
99	Diflufenzuron 除虫脲	7.652	35367-38-5	309.10	289.05	156.15	21	8	18	21	10	27
100	Phenthoate 稻丰散	7.833	29573/7	321.00	246.95	107.10	-12	-11	-25	-12	-25	-17
101	Isofenphos-methyl 甲基异柳磷	7.919	99675-03-3	354.00	252.85	312.00	-14	-18	-26	-14	-16	-22
102	Sulfotep 治螟磷	7.963	3689-24-5	323.00	115.00	171.10	-16	-31	-20	-16	-15	-18
103	Quinalphos 喹硫磷	7.965	13593-03-8	299.00	163.05	147.05	-15	-20	-30	-15	-21	-27
104	Tolyfluanid 甲苯氟磺胺	8.008	731-27-1	364.00	237.90	137.00	-28	-14	-25	-28	-30	-23
105	Edifenphos 敌瘟磷	8.044	17109-49-8	311.00	282.95	111.05	-24	-13	-30	-24	-21	-21
106	Cyprodinil 啉菌环胺	8.087	121552-61-2	226.10	93.10	108.10	-30	-34	-16	-30	-27	-19
107	Tebuconazole 戊唑醇	8.135	107534-96-3	308.10	70.10	125.00	-22	-22	-27	-22	-38	-23
108	Benalaxyl 苯霜灵	8.182	71626-11-4	326.20	148.20	294.10	-16	-21	-15	-16	-11	-20
109	Etrimefos 乙唑硫磷	8.196	38260-54-7	293.00	265.00	125.00	-15	-16	-28	-15	-24	-23
110	Fenthion 倍硫磷	8.261	55-38-9	279.20	169.05	247.05	-30	-17	-18	-30	-12	-18
111	Chlorfenvinphos 毒虫畏	8.262	470-90-6	358.90	155.10	99.00	-18	-12	-30	-18	-33	-18
112	Coumaphos 蝇毒磷	8.291	56-72-4	363.00	227.00	307.10	-18	-26	-23	-18	-18	-21
113	Diazinon 二嗪磷	8.332	333-41-5	305.00	169.10	153.10	-30	-19	-18	-30	-20	-16
114	Propiconazole 丙环唑	8.34	60207-90-1	342.05	159.10	205.10	-17	-30	-29	-17	-18	-21
115	Fonofos 地虫硫磷	8.412	994-22-9	247.10	109.00	137.10	-27	-19	-19	-26	-10	-14
116	Pyraclostrobin 百克敏	8.488	175013-18-0	388.10	194.05	163.05	-19	-13	-21	-19	-24	-30

117	Phoxim 辛硫磷	8.497	14816-18-3	299.00	77.00	129.05	-11	-33	-29	-11	-15	-24
118	Hexaconazole 己唑醇	8.529	79983-71-4	314.10	70.20	159.15	-15	-21	-28	-15	-29	-30
119	Prochloraz 咪鲜胺	8.567	67747-09-5	376.00	308.00	266.00	-19	-11	-21	-19	-17	-29
120	Bitertanol 联苯三唑醇	8.618	55179-31-2	338.20	269.15	99.10	-17	-9	-29	-17	-15	-18
121	Isofenphos 异硫磷	8.639	25311-71-1	368.00	266.95	326.15	-14	-19	-27	-14	-18	-22
122	Phosalone 伏杀硫磷	8.687	2310-17-0	367.85	181.95	110.95	-28	-12	-19	-28	-38	-20
123	Pirimiphos methyl 甲基嘧啶磷	8.763	29232-93-7	306.05	108.10	95.00	-30	-31	-19	-30	-29	-17
124	Phorate 甲拌磷	8.812	298-02-2	260.95	75.10	142.90	-18	-14	-30	-18	-20	-25
125	Tolclofos methyl 甲基立枯磷	8.833	57018-04-9	300.95	268.85	124.90	-22	-16	-29	-22	-18	-23
126	Diniconazole 烯唑醇	8.947	76714-88-0	326.10	70.00	159.00	-16	-25	-28	-16	-30	-30
127	Cadusafos 硫线磷	9.029	95465-99-9	271.10	159.00	97.00	-30	-14	-29	-30	-37	-18
128	Difenoconazole 苯醚甲环唑	9.033	119446-68-3	406.10	251.00	337.05	-30	-25	-27	-30	-17	-24
129	Indoxacarb 茚虫威	9.095	144171-61-9	528.10	249.10	292.95	-26	-17	-27	-26	-15	-21
130	Haloxypop-methyl 氟吡甲禾灵	9.135	69806-40-2	376.05	316.00	288.05	-15	-17	-22	-15	-26	-30
131	Trifloxystrobin 肟菌酯	9.185	141517-21-7	409.10	186.05	145.00	-20	-18	-20	-20	-44	-26
132	EPN 苯硫磷	9.206	2104-64-5	324.00	156.85	295.95	-12	-23	-29	-12	-13	-20
133	Pretilachlor 丙草胺	9.436	51218-49-6	312.20	252.15	176.15	-15	-16	-28	-15	-28	-18
134	Profenofos 丙溴磷	9.804	41153-08-7	372.90	302.80	345.00	-18	-19	-30	-18	-12	-24
135	Fluazifop-p-butyl 精吡氟禾草灵	9.9	79241-46-6	384.20	282.20	328.10	-19	-21	-30	-19	-17	-23
136	Furathiocarb 呋线威	9.935	65907-30-4	383.20	195.05	252.10	-27	-19	-21	-27	-13	-27
137	Tetramethrin 胺菊酯	10.006	7696-12-0	332.05	164.10	135.10	-23	-24	-30	-23	-19	-24
138	Buprofezin 噁嗪酮	10.167	69327-76-0	306.10	201.10	116.10	-30	-11	-22	-30	-16	-12
139	Pirimiphos-ethyl 噁啶磷	10.283	23505-41-1	334.10	198.05	182.10	-25	-22	-21	-25	-22	-19
140	Allethrin 丙烯菊酯	10.322	584-79-2	303.10	135.10	93.15	-15	-10	-26	-15	-15	-19
141	Butachlor 丁草胺	10.352	23184-66-9	312.15	238.05	162.10	-12	-13	-25	-12	-22	-17

142	Clethodim / 烯草酮	10.355	99129-21-2	362.00	345.00	302.95	-14	-11	-24	-14	-18	-21
143	Oxadiazon 恶草酮	10.366	19666-30-9	345.00	302.95	219.85	-13	-13	-21	-13	-20	-23
144	Piperonyl butoxide 增效醚	10.42	1951/3/6	356.30	177.10	119.00	-24	-13	-19	-24	-37	-22
145	Ethion 乙硫磷	10.465	563-12-2	385.00	199.00	142.95	-19	-10	-22	-19	-26	-25
146	Chinomethionat 灭蝇猛	10.475	2439/1/2	235.00	207.05	163.05	-19	-16	-21	-19	-28	-16
147	Dichlofenthion 除线磷	10.651	97-17-6	314.90	258.85	286.95	-12	-16	-26	-12	-11	-30
148	Pyriproxyfen 蚊蝇醚	10.663	95737-68-1	322.10	96.05	185.05	-30	-14	-10	-30	-22	-20
149	Propargite 克螨特	11.176	2312-35-8	368.10	231.10	175.05	-14	-11	-11	-14	-15	-17
150	Fenpyroximate-E 唑螨酯	11.547	111812-58-9	422.20	366.10	138.10	-30	-15	-26	-30	-33	-26
151	Pyridaben 哒螨灵	12.177	96489-71-3	365.10	309.05	147.10	-18	-12	-22	-18	-25	-27
152	Tau-Fluvalinate 氟胺氰菊酯	12.462	102851-06-9	503.05	181.05	208.00	-40	-30	-18	-40	-13	-22
153	Prothiophos 丙硫磷	12.549	34643-46-4	344.90	240.85	268.90	-13	-18	-24	-13	-13	-18
154	Etofenprox 醚菊酯	13.395	80844-07-1	394.00	177.10	106.95	-19	-17	-20	-19	-40	-19

■ 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

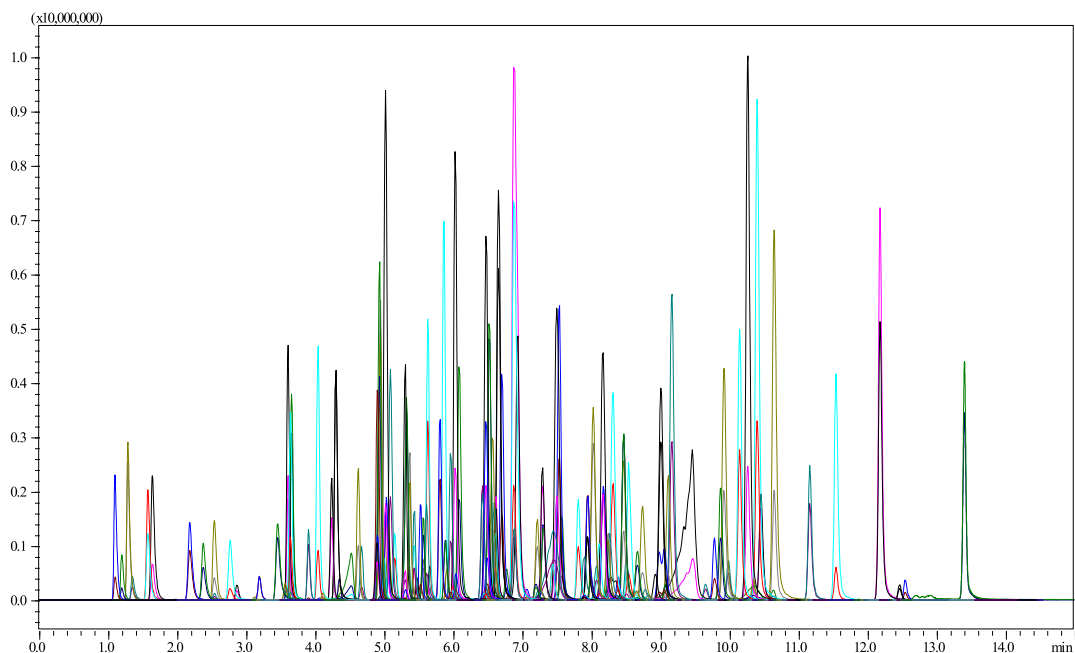


图1 153种农药标准样品色谱图(10.0 µg/L)

2.2 线性关系

将配制的 1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、25 µg/L、50.0 µg/L 和 100.0 µg/L 不同浓度的标准溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，根据 2015 药典通则 2341 要求，液相色谱 - 串联质谱法推荐氘代莠去津作为内标，利用内标法制作校准曲线，线性良好，线性方程、相关系数和线性范围见表 3。根据 2015 版药典通则 2341 规定，定性离子与定量离子比例大于 50%，允许 20% 偏差；比例在 20%~50% 之间，允许 25% 偏差；比例在 10%~20% 之间，允许偏差 30%；比例小于 10%，允许偏差 50%。

表3 153种农药校准曲线参数

编号	名称	校准曲线	相关系数R	线性范围 (µg/L)	检出限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	啶虫脒	$Y = (0.0679004)X + (0.0127557)$	0.9970	1~100	0.134	0.407
2	甲草胺	$Y = (0.174217)X + (-7.47954e-005)$	0.9994	1~100	0.131	0.395
3	涕灭威	$Y = (0.0100575)X + (-0.00106663)$	0.9997	1~100	0.012	0.137
4	涕灭威砒	$Y = (0.143199)X + (-0.00256000)$	0.9999	1~100	0.157	0.476
5	涕灭威亚砒	$Y = (0.0313657)X + (0.00126130)$	0.9997	1~100	1.009	3.056
6	莠灭净	$Y = (0.646106)X + (-0.00878823)$	0.9991	1~100	0.048	0.164
7	莠去津	$Y = (0.148471)X + (0.0205149)$	0.9974	1~100	0.260	0.786
8	保棉磷	$Y = (0.0187926)X + (-0.000188554)$	0.9996	1~100	0.057	0.174
9	啶菌酯	$Y = (0.259840)X + (0.0182186)$	0.9994	1~100	0.022	0.067
10	苯霜灵	$Y = (0.416598)X + (-0.0249808)$	0.9997	1~100	0.034	0.103
11	双苯三唑醇	$Y = (0.0146417)X + (0.00200368)$	0.9983	1~100	0.211	0.639

12	噻嗪酮	$Y = (0.600181)X + (-0.0670103)$	0.9991	1~100	0.003	0.011
13	丁草胺	$Y = (0.0420779)X + (0.00547025)$	0.9984	1~100	0.634	1.922
14	硫线磷	$Y = (0.273106)X + (-0.0149594)$	0.9997	1~100	0.176	0.533
15	甲萘威	$Y = (0.0451994)X + (0.00481830)$	0.9983	1~100	0.131	0.396
16	多菌灵	$Y = (0.112825)X + (-0.0110739)$	0.9992	1~100	0.549	1.664
17	克百威	$Y = (0.281352)X + (0.0162733)$	0.9999	1~100	0.020	0.062
18	3-羟基克百威	$Y = (0.0123421)X + (-0.00188980)$	0.9978	5~100	1.628	4.933
19	烯草酮	$Y = (0.00869714)X + (0.000946376)$	0.9981	1~100	0.643	1.948
20	啉菌环胺	$Y = (0.123060)X + (0.000351960)$	0.9995	1~100	0.047	0.143
21	二嗪磷	$Y = (0.436469)X + (-0.0272806)$	0.9995	1~100	0.027	0.082
22	乐果	$Y = (0.223227)X + (0.0122200)$	0.9996	1~100	0.024	0.072
23	烯唑醇	$Y = (0.0476900)X + (0.000728380)$	0.9993	1~100	0.108	0.328
24	乙硫苯威	$Y = (0.0281491)X + (-0.000653522)$	0.9997	1~100	0.102	0.310
25	乙硫磷	$Y = (0.158494)X + (0.00572534)$	0.9993	1~100	0.031	0.093
26	灭线磷	$Y = (0.135071)X + (-0.00197992)$	0.9999	1~100	0.188	0.571
27	苯线磷	$Y = (0.414083)X + (0.0327520)$	0.9988	1~100	0.016	0.048
28	氯苯嘧啶醇	$Y = (0.0210441)X + (-0.000226348)$	0.9998	1~100	0.098	0.296
29	啞螨酯	$Y = (0.0595333)X + (0.00324314)$	0.9997	1~100	0.115	0.348
30	精吡氟禾草灵	$Y = (0.107455)X + (0.0229620)$	0.9960	1~100	0.063	0.190
31	氟硅唑	$Y = (0.149946)X + (0.0146987)$	0.9991	1~100	0.049	0.149
32	地虫硫磷	$Y = (0.0305992)X + (0.000618269)$	0.9983	1~100	0.898	2.721
33	噻唑林	$Y = (0.225182)X + (0.0302093)$	0.9960	1~100	0.025	0.075
34	呋线威	$Y = (0.163154)X + (0.00523464)$	0.9996	1~100	0.106	0.322
35	己唑醇	$Y = (0.0722635)X + (0.00490409)$	0.9998	1~100	0.091	0.274
36	环嗪酮	$Y = (0.191319)X + (0.0136702)$	0.9999	1~100	0.164	0.496
37	吡虫啉	$Y = (0.0355620)X + (0.00110342)$	0.9998	1~100	0.351	1.065
38	茚虫威	$Y = (0.0363854)X + (-0.000611517)$	0.9996	1~100	0.049	0.148
39	氯唑磷	$Y = (0.341817)X + (-0.0347732)$	0.9995	1~100	0.063	0.190
40	异丙威	$Y = (0.0699442)X + (0.0149811)$	0.9961	1~100	0.211	0.640
41	稻瘟灵	$Y = (0.643125)X + (-0.0402845)$	0.9994	1~100	0.074	0.223
42	马拉硫磷	$Y = (0.114473)X + (0.0111289)$	0.9998	1~100	0.095	0.288
43	甲霜灵	$Y = (0.414612)X + (0.0497991)$	0.9990	1~100	0.012	0.037
44	甲胺磷	$Y = (0.0721851)X + (-0.0155581)$	0.9981	1~100	0.253	0.768
45	甲硫威	$Y = (0.0760145)X + (0.00639295)$	0.9987	1~100	0.173	0.525
46	灭多威	$Y = (0.160847)X + (-0.000225134)$	0.9998	1~100	0.017	0.051
47	甲氧虫酰肼	$Y = (0.252156)X + (0.0346893)$	0.9991	1~100	0.063	0.192
48	异丙甲草胺	$Y = (0.559584)X + (-0.0126966)$	0.9999	1~100	0.244	0.738
49	速灭威	$Y = (0.0405787)X + (-0.00293402)$	0.9985	1~100	0.458	1.387
50	速灭磷	$Y = (0.0235674)X + (-0.00143368)$	0.9996	1~100	0.193	0.583
51	禾草敌	$Y = (0.0207527)X + (-0.000155577)$	0.9997	1~100	0.134	0.406
52	久效磷	$Y = (0.0117132)X + (-0.000108769)$	0.9999	1~100	1.065	3.227
53	腈菌唑	$Y = (0.0612074)X + (-0.000774900)$	0.9984	1~100	0.085	0.256
54	敌草胺	$Y = (0.0968194)X + (-0.00592948)$	0.9997	1~100	0.092	0.277
55	氧乐果	$Y = (0.259207)X + (-0.0280312)$	0.9996	1~100	0.026	0.078

56	多效唑	$Y = (0.188292)X + (0.0254095)$	0.9985	1~100	0.132	0.400
57	甲拌磷	$Y = (0.00622370)X + (0.000291809)$	0.9968	1~100	0.118	0.357
58	伏杀硫磷	$Y = (0.0429866)X + (0.00284272)$	0.9993	1~100	0.226	0.685
59	亚胺硫磷	$Y = (0.0596050)X + (0.0119231)$	0.9973	1~100	0.345	1.045
60	辛硫磷	$Y = (0.134299)X + (0.00154029)$	0.9998	1~100	0.131	0.396
61	增效醚	$Y = (0.272966)X + (-0.00940637)$	0.9996	1~100	0.110	0.334
62	抗蚜威	$Y = (0.445185)X + (0.0325621)$	0.9998	1~100	0.081	0.245
63	甲基嘧啶磷	$Y = (0.249717)X + (0.0123167)$	0.9998	1~100	0.082	0.249
64	丙草胺	$Y = (0.367395)X + (0.0403101)$	0.9991	1~100	0.087	0.264
65	咪酰胺	$Y = (0.285646)X + (0.0192725)$	0.9995	1~100	0.322	0.976
66	丙溴磷	$Y = (0.0617464)X + (0.00787898)$	0.9963	1~100	0.014	0.043
67	猛杀威	$Y = (0.150899)X + (-0.0163908)$	0.9995	1~100	0.118	0.357
68	敌稗	$Y = (0.000473194)X + (0.000742660)$	0.9946	1~100	0.363	1.099
69	克螨特	$Y = (0.183293)X + (-0.000679649)$	0.9999	1~100	0.047	0.144
70	丙环唑	$Y = (0.0992164)X + (0.00199890)$	0.9999	1~100	0.244	0.739
71	残杀威	$Y = (0.0727071)X + (-0.00295723)$	0.9999	1~100	0.343	1.040
71	百克敏	$Y = (0.416871)X + (0.0278281)$	0.9993	1~100	0.014	0.044
72	哒螨灵	$Y = (0.491447)X + (-0.0125294)$	0.9999	1~100	0.014	0.042
73	蝇蚊醚	$Y = (0.220796)X + (0.00402485)$	0.9998	1~100	0.006	0.017
74	啶硫磷	$Y = (0.126419)X + (0.00568782)$	0.9996	1~100	0.212	0.641
75	治螟磷	$Y = (0.100634)X + (-0.00210184)$	0.9999	1~100	0.055	0.168
76	虫酰肼	$Y = (0.235818)X + (0.00318916)$	0.9997	1~100	0.130	0.394
77	胺菊酯	$Y = (0.0365107)X + (-0.00237922)$	0.9996	5~100	0.855	2.592
78	噻菌灵	$Y = (0.201465)X + (-0.00924026)$	0.9998	1~100	0.123	0.372
79	噻虫啉	$Y = (0.301267)X + (-0.0325827)$	0.9987	1~100	0.058	0.177
80	噻虫嗪	$Y = (0.139296)X + (-0.00110179)$	0.9999	1~100	0.065	0.197
81	甲基立枯磷	$Y = (0.205612)X + (-0.0103057)$	0.9972	1~100	0.123	0.406
82	三唑磷	$Y = (0.186154)X + (-0.00413341)$	0.9997	1~100	0.217	0.656
83	三环唑	$Y = (0.297727)X + (-0.0175319)$	0.9996	1~100	0.015	0.046
84	敌百虫	$Y = (0.0180263)X + (0.000450533)$	0.9999	1~100	0.882	2.672
85	肟菌酯	$Y = (0.379101)X + (0.0277193)$	0.9992	1~100	0.005	0.014
86	丙烯菊酯	$Y = (0.00523051)X + (0.000703371)$	0.9965	1~100	0.271	0.822
87	氯虫苯甲酰胺	$Y = (0.100050)X + (0.00714136)$	0.9994	1~100	0.039	0.120
88	苯醚甲环唑	$Y = (0.195185)X + (-0.00160425)$	0.9999	1~100	0.011	0.033
89	乙拌磷	$Y = (0.000828794)X + (9.82471e-005)$	0.9957	1~100	0.541	1.639
90	敌瘟磷	$Y = (0.259293)X + (0.0141546)$	0.9997	1~100	0.082	0.248
91	异菌脲	$Y = (0.000215834)X + (3.55888e-005)$	0.9988	1~100	0.528	1.600
92	甲基异硫磷	$Y = (0.00560601)X + (-0.000925303)$	0.9983	1~100	0.112	0.370
93	杀扑磷	$Y = (0.0355540)X + (0.00168336)$	0.9989	1~100	0.348	1.054
94	恶草酮	$Y = (0.0123830)X + (-0.000418965)$	0.9988	1~100	0.184	0.557
95	恶霜灵	$Y = (0.106161)X + (0.0138633)$	0.9988	1~100	0.241	0.730
96	杀线威	$Y = (0.307705)X + (-0.0146425)$	0.9998	1~100	0.041	0.124
97	稻丰散	$Y = (0.106753)X + (-0.0107757)$	0.9995	1~100	0.166	0.502
98	戊唑醇	$Y = (0.116571)X + (0.00103421)$	0.9997	1~100	0.127	0.385

99	啉酰菌胺	$Y = (0.0287633)X + (-0.00523882)$	0.9977	1~100	0.175	0.529
100	磷胺	$Y = (0.188475)X + (0.0112479)$	0.9999	1~100	0.025	0.076
101	倍硫磷	$Y = (0.102064)X + (-0.00129452)$	0.9994	1~100	0.194	0.587
102	倍硫磷亚砷	$Y = (0.0137101)X + (-0.000428351)$	0.9974	1~100	0.199	0.602
103	甲拌磷砷	$Y = (0.0214082)X + (0.00347584)$	0.9982	1~100	0.408	1.235
104	乙拌磷亚砷	$Y = (0.183099)X + (-0.00959145)$	0.9999	1~100	0.159	0.482
105	倍硫磷亚砷	$Y = (0.122604)X + (0.0166694)$	0.9996	1~100	0.014	0.041
106	毒虫畏	$Y = (0.0714577)X + (0.00128765)$	0.9999	1~100	0.381	1.154
107	蝇毒磷	$Y = (0.0772045)X + (0.00531360)$	0.9999	1~100	0.306	0.928
108	二甲吩草胺	$Y = (0.173592)X + (-0.00245226)$	0.9997	1~100	0.032	0.097
109	乙嘧硫磷	$Y = (0.276164)X + (-0.000296713)$	0.9999	1~100	0.073	0.222
110	丰索磷	$Y = (0.103562)X + (-0.000749347)$	0.9996	1~100	0.433	1.312
111	氟担菌宁	$Y = (0.418602)X + (-0.00811777)$	0.9994	1~100	0.026	0.077
112	烯菌灵	$Y = (0.0782563)X + (0.00312956)$	0.9997	1~100	0.581	1.760
113	噻草酮	$Y = (0.0133508)X + (-0.00267044)$	0.9972	1~100	0.189	0.574
114	乙拌磷砷	$Y = (0.109615)X + (0.0143517)$	0.9984	1~100	0.230	0.697
115	苯硫磷	$Y = (0.00885461)X + (-0.000210866)$	0.9999	1~100	0.087	0.264
116	苯线磷砷	$Y = (0.0557742)X + (0.00738141)$	0.9994	1~100	0.062	0.189
117	苯线磷亚砷	$Y = (0.0864736)X + (-0.00315630)$	0.9996	1~100	0.019	0.057
118	腈苯唑	$Y = (0.0669468)X + (0.00214920)$	0.9980	1~100	0.338	1.024
119	灭蚜威	$Y = (0.147075)X + (0.000682638)$	0.9999	1~100	0.386	1.169
120	丙硫磷	$Y = (0.000604304)X + (-0.000257090)$	0.9993	5~100	0.810	2.453
121	内吸磷	$Y = (0.00987903)X + (-0.000230861)$	0.9974	1~100	0.301	0.993
122	醚菊酯	$Y = (0.288725)X + (0.00135698)$	0.9999	1~100	0.041	0.125
123	马拉氧磷	$Y = (0.424516)X + (0.0225183)$	0.9994	1~100	0.028	0.085
124	虫螨畏	$Y = (0.160897)X + (-0.00725924)$	0.9999	1~100	0.222	0.672
125	灭锈胺	$Y = (0.469130)X + (0.00340145)$	0.9994	1~100	0.104	0.316
126	异硫磷	$Y = (0.00437586)X + (0.000204425)$	0.9941	1~100	0.125	0.413
127	胺丙畏	$Y = (0.0411331)X + (-0.000631561)$	0.9997	1~100	0.050	0.151
128	氧倍硫磷砷	$Y = (0.00947915)X + (0.000118079)$	0.9998	1~100	0.232	0.702
129	氧倍硫磷亚砷	$Y = (0.0632340)X + (-0.00491155)$	0.9997	1~100	0.057	0.172
130	联苯肼酯	$Y = (0.0883382)X + (0.0190753)$	0.9984	1~100	0.035	0.107
131	益棉磷	$Y = (0.0201141)X + (0.00498612)$	0.9983	1~100	0.305	0.925
132	甲基对氧磷	$Y = (0.177804)X + (0.000820175)$	0.9998	1~100	0.341	1.033
133	氟吡甲禾灵	$Y = (0.120549)X + (-0.00536629)$	0.9992	1~100	0.022	0.066
134	啉啉磷	$Y = (0.276643)X + (-0.00825388)$	0.9997	1~100	0.019	0.057
135	百治磷	$Y = (0.0119953)X + (0.00111009)$	0.9998	5~100	0.583	1.766
136	丰索磷砷	$Y = (0.0194553)X + (0.00374338)$	0.9966	1~100	0.074	0.223
137	氧倍硫磷	$Y = (0.100800)X + (0.0919599)$	0.9983	1~100	0.183	0.554
138	氧甲拌磷砷	$Y = (0.0779733)X + (0.0151096)$	0.9996	1~100	0.057	0.174
139	氧甲拌磷	$Y = (0.00195598)X + (-0.00110336)$	0.9975	1~100	1.335	4.046
140	灭螨猛	$Y = (0.00674649)X + (0.00208224)$	0.9953	1~100	0.204	0.617
141	氧皮蝇磷	$Y = (0.0101015)X + (-0.000200813)$	0.9961	1~100	0.388	1.175
142	N-去乙基甲基啉啉磷	$Y = (0.184085)X + (0.00794753)$	0.9996	1~100	0.007	0.022

143	除线磷	$Y = (0.0867808)X + (-0.000692979)$	0.9997	1~100	0.070	0.211
144	氟胺氰菊酯	$Y = (0.00242709)X + (0.000389118)$	0.9988	1~100	0.314	0.951
145	乙酰甲胺磷	$Y = (0.0354691)X + (-0.00325646)$	0.9996	1~100	0.037	0.113
146	氰氟草酯	$Y = (0.000705155)X + (1.29001e-005)$	0.9952	1~100	0.035	0.107
147	乙基对氧磷	$Y = (0.353681)X + (-0.0105232)$	0.9977	1~100	0.017	0.053
148	氧丰索磷	$Y = (0.0836830)X + (-0.000766702)$	0.9995	1~100	0.012	0.035
149	除虫脲	$Y = (0.000638172)X + (3.60061e-005)$	0.9988	10~100	0.559	1.695
151	抑食肼	$Y = (0.00643249)X + (-0.000561193)$	0.9996	1~100	0.232	0.702
152	甲苯氟磺胺	$Y = (0.0206163)X + (0.00513151)$	0.9958	1~100	0.501	1.517
153	氧丰索磷砷	$Y = (0.0390179)X + (0.00162145)$	0.9998	1~100	0.051	0.154

2.3 基质提取液加标精密度实验

对空白党参样品按照 1.3 中处理方法加标至 10.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度, 平行处理 6 份, 考察保留时间和浓度的重复性结果如表 4 所示。

表4 153种农药保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

编号	名称	RSD%		
		R.T	浓度	回收率%
1	啉虫脲	0.228	3.318	85.9
2	甲草胺	0.188	3.906	85.9
3	涕灭威	0.175	6.850	79.2
4	涕灭威砷	0.385	2.291	80.7
5	涕灭威亚砷	0.424	3.991	75.5
6	莠灭净	0.088	2.798	80.4
7	莠去津	0.101	3.808	85.5
8	保棉磷	0.085	2.887	85.4
9	啞菌酯	0.074	2.044	85.2
10	苯霜灵	0.081	4.598	81.5
11	双苯三唑醇	0.095	5.061	113.3
12	噻嗪酮	0.076	4.071	72.0
13	丁草胺	0.363	2.921	81.2
14	硫线磷	0.072	2.870	76.2
15	甲萘威	0.102	3.656	89.7
16	多菌灵	0.352	3.466	76.4
17	克百威	0.120	4.462	87.0
18	3-羟基克百威	0.189	1.607	80.7
19	烯草酮	0.146	7.012	91.5
20	啞菌环胺	0.069	2.708	79.0
21	二嗪磷	0.074	3.959	81.9
22	乐果	0.224	3.917	79.6
23	烯唑醇	0.078	5.124	82.0
24	乙硫苯威	0.115	5.148	78.8

25	乙硫磷	0.097	2.807	84.8
26	灭线磷	0.072	3.238	80.8
27	苯线磷	0.073	5.101	88.1
28	氯苯嘧啶醇	0.047	6.426	81.6
29	唑螨酯	0.081	2.925	79.4
30	精吡氟禾草灵	0.085	2.779	87.7
31	氟硅唑	0.070	3.872	94.0
32	地虫硫磷	0.115	5.152	87.1
33	噻唑磷	0.095	2.817	84.1
34	呋线威	0.085	3.147	83.0
35	己唑醇	0.078	3.011	82.2
36	环嗪酮	0.123	3.050	77.2
37	吡虫啉	0.286	4.856	88.2
38	茚虫威	0.093	3.177	88.9
39	氯唑磷	0.071	2.962	79.6
40	异丙威	0.095	3.579	85.8
41	稻瘟灵	0.084	5.714	83.7
42	马拉硫磷	0.082	7.102	94.4
43	甲霜灵	0.095	5.843	86.7
44	甲胺磷	0.314	2.496	55.1
45	甲硫威	0.081	2.288	84.0
46	灭多威	0.471	2.525	81.4
47	甲氧虫酰肼	0.079	3.282	95.4
48	异丙甲草胺	0.076	3.351	82.5
49	速灭威	0.151	3.383	83.9
50	速灭磷	0.248	5.118	70.0
51	禾草敌	0.119	6.318	78.2
52	久效磷	0.218	4.051	83.5
53	腈菌唑	0.072	3.685	84.9
54	敌草胺	0.086	5.186	82.9
55	氧乐果	0.333	1.798	68.0
56	多效唑	0.058	3.682	93.2
57	甲拌磷	0.104	3.334	84.6
58	伏杀硫磷	0.063	3.065	81.8
59	亚胺硫磷	0.103	4.943	103.5
60	辛硫磷	0.079	3.073	83.6
61	增效醚	0.080	3.186	79.2
62	抗蚜威	0.125	2.380	84.7
63	甲基嘧啶磷	0.075	3.323	86.2
64	丙草胺	0.103	1.973	76.7
65	咪酰胺	0.084	2.695	88.4
66	丙溴磷	0.076	3.071	81.4
67	猛杀威	0.089	2.987	82.9
68	敌稗	0.089	5.118	79.4

69	克螨特	0.088	3.052	80.8
70	丙环唑	0.074	1.959	84.8
71	残杀威	0.132	2.272	79.3
71	百克敏	0.079	4.650	82.9
72	哒螨灵	0.088	3.396	75.6
73	蝇蚊醚	0.090	1.800	81.5
74	喹硫磷	0.069	3.272	82.5
75	治螟磷	0.078	3.721	86.5
76	虫酰肼	0.067	5.157	92.1
77	胺菊酯	0.076	5.117	77.8
78	噻菌灵	0.252	2.769	75.4
79	噻虫啉	0.171	2.963	68.1
80	噻虫嗪	0.464	4.116	81.1
81	甲基立枯磷	0.210	4.421	80.5
82	三唑磷	0.073	2.594	82.8
83	三环唑	0.163	2.043	75.4
84	敌百虫	0.247	3.450	82.0
85	胍菌酯	0.089	3.118	85.9
86	丙烯菊酯	0.172	3.325	80.1
87	氯虫苯甲酰胺	0.076	3.983	86.4
88	苯醚甲环唑	0.514	1.983	81.4
89	乙拌磷	0.194	3.920	78.5
90	敌瘟磷	0.066	4.985	83.2
91	异菌脲	0.102	4.345	76.3
92	甲基异硫磷	0.147	2.579	79.7
93	杀扑磷	0.086	4.996	86.1
94	恶草酮	0.157	4.166	88.8
95	恶霜灵	0.094	3.872	79.6
96	杀线威	0.371	3.228	79.7
97	稻丰散	0.088	2.664	84.4
98	戊唑醇	0.069	2.809	84.5
99	啶酰菌胺	0.077	5.288	78.0
100	磷胺	0.144	5.099	84.4
101	倍硫磷	0.105	5.115	113.5
102	倍硫磷砒	0.065	4.301	82.8
103	甲拌磷砒	0.123	3.866	92.6
104	乙拌磷亚砒	0.094	4.697	86.5
105	倍硫磷亚砒	0.089	3.433	86.8
106	毒虫畏	0.073	5.689	84.1
107	蝇毒磷	0.084	2.475	88.0
108	二甲吩草胺	0.101	2.459	83.3
109	乙嘧硫磷	0.077	2.069	80.1
110	丰索磷	0.101	2.766	87.3
111	氟担菌宁	0.081	5.935	82.9

112	烯菌灵	0.092	3.490	80.2
113	噻草酮	0.150	5.602	83.9
114	乙拌磷砒	0.087	4.001	89.8
115	苯硫磷	0.112	4.627	89.3
116	苯线磷砒	0.121	3.056	90.0
117	苯线磷亚砒	0.105	4.997	77.5
118	腈苯唑	0.078	3.153	88.0
119	灭蚜威	0.081	5.169	80.8
120	丙硫磷	0.152	2.309	82.9
121	内吸磷	0.098	4.907	87.1
122	醚菊酯	0.084	1.932	69.6
123	马拉氧磷	0.115	4.484	84.3
124	虫螨畏	0.435	2.709	77.9
125	灭锈胺	0.078	2.193	82.4
126	异硫磷	0.094	4.482	86.9
127	胺丙畏	0.080	5.145	85.0
128	氧倍硫磷砒	0.095	5.211	83.1
129	氧倍硫磷亚砒	0.231	3.986	72.9
130	联苯肼酯	0.088	4.731	97.2
131	益棉磷	0.055	4.968	91.7
132	甲基对氧磷	0.098	3.921	82.7
133	氟吡甲禾灵	0.083	2.851	89.2
134	啉啉磷	0.085	3.512	77.0
135	百治磷	0.370	2.475	73.5
136	丰索磷砒	0.112	3.088	89.3
137	氧倍硫磷	0.085	3.644	70.1
138	氧甲拌磷砒	0.190	3.219	86.4
139	氧甲拌磷	0.231	5.864	78.2
140	灭螨猛	0.128	6.308	80.4
141	氧皮蝇磷	0.055	5.103	81.2
142	N-去乙基甲基啉啉磷	0.089	2.837	79.7
143	除线磷	0.224	3.660	75.9
144	氟胺氟菊酯	0.102	3.233	75.0
145	乙酰甲胺磷	0.674	2.360	65.6
146	氟氟草酯	0.075	3.298	105.4
147	乙基对氧磷	0.075	4.392	96.7
148	氧丰索磷	0.165	2.404	78.8
149	除虫脲	0.155	4.362	105.9
151	抑食肼	0.109	2.980	72.9
152	甲苯氟磺胺	0.090	3.812	95.9
153	氧丰索磷砒	0.082	2.778	88.6

2.4 金银花样品中 153 种农残残留检测

金银花样品中检测到多菌灵、杀扑磷和氧甲拌磷 3 种农药残留，具体残留量见表 5。

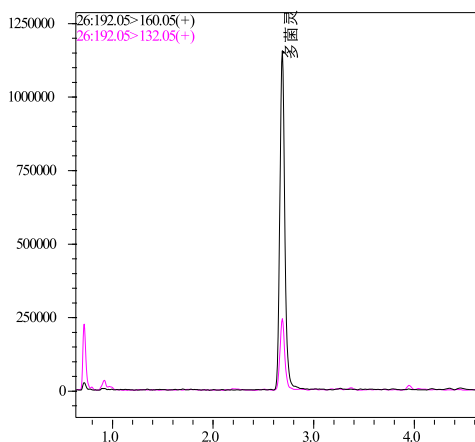


图2 金银花样品中多菌灵MRM谱图

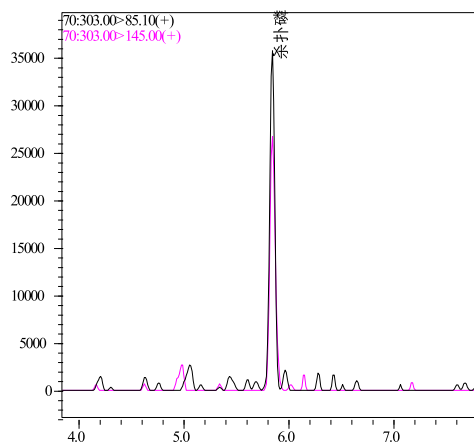


图3 金银花样品中杀扑磷MRM谱图

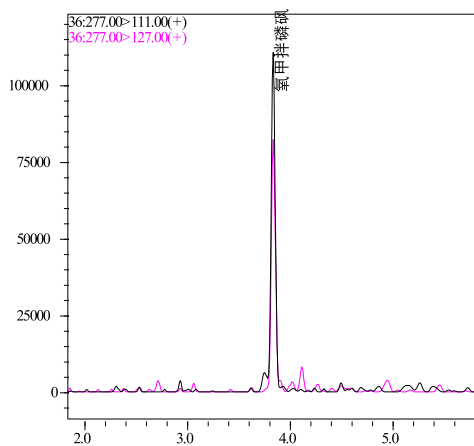


图4 金银花样品中氧甲拌磷MRM谱图

表5 金银花样品中农药残留量

农药	浓度(μg/kg)
多菌灵	48.35
杀扑磷	4.78
氧甲拌磷	6.12

结论

采用岛津公司 LCMS-8050 三重四极杆液质联用仪分析 2015 版《中国药典》通则 2341 中规定的 153 种农药组分，方法操作简单。基质提取液加标样品的校准曲线相关系数均大于 0.995，加标回收率符合药典规定（加样回收率应在 70%~120% 之间。在重现性可获得的情况下，部分农药回收率可放宽至 50%~130%），并利用该方法定量了金银花中 153 种农药残留，检测出 3 种农药残留。该方法分析速度快、重复性好、灵敏度高，适合中药中常用农药的高灵敏度检测，可以应对 2015 版《中国药典》中对中药材中农药残留量的测定要求。