

岛津药材及饮片(植物类) 中33种禁用农药 多残留测定作业指导书

岛津企业管理(中国)有限公司



序言


《中国药典》2020年版四部《0212 药材和饮片检定通则》中规定了33种禁用农药在药材和饮片中不得检出（不得过定量限）。《2341 农药残留量测定法》中《第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》规定了33种禁用农药的残留物使用GC-MS/MS法和LC-MS/MS法进行检测，具体信息如下表所示。

0212 通则定量限要求				2341 通则第五法分析方法	
农药编号	农药名称	残留物	通则定量限 (mg/kg)	GC-MS/MS	LC-MS/MS
1	甲胺磷	甲胺磷	0.05		*
2	甲基对硫磷	甲基对硫磷	0.02	*	
3	对硫磷	对硫磷	0.02	*	
4	久效磷	久效磷	0.03	*	*
5	磷胺	磷胺	0.05		*
6	六六六	α -六六六	0.1	*	
		β -六六六		*	
		γ -六六六		*	
		δ -六六六		*	
7	滴滴涕	4,4'-滴滴伊	0.1	*	
		4,4'-滴滴滴		*	
		2,4'-滴滴涕		*	
		4,4'-滴滴涕		*	
8	杀虫脒	杀虫脒	0.02	*	*
9	除草醚	除草醚	0.05	*	
10	艾氏剂	艾氏剂	0.05	*	
11	狄氏剂	狄氏剂	0.05	*	
12	苯线磷	苯线磷	0.02	*	*
		苯线磷砷			*
		苯线磷亚砷			*
13	地虫硫磷	地虫硫磷	0.02		*
14	硫线磷	硫线磷	0.02		*
15	蝇毒磷	蝇毒磷	0.05	*	*
16	治螟磷	治螟磷	0.02	*	*
17	特丁硫磷	特丁硫磷	0.02	*	
		特丁硫磷砷			*
		特丁硫磷亚砷			*
18	氯磺隆	氯磺隆	0.05		*

19	胺苯磷隆	胺苯磷隆	0.05		*
20	甲磷隆	甲磷隆	0.05		*
21	甲拌磷	甲拌磷	0.02	*	*
		甲拌磷砒			*
		甲拌磷亚砒			*
22	甲基异柳磷	甲基异柳磷	0.02	*	*
23	内吸磷	内吸磷 -O	0.02	*	*
		内吸磷 -S		*	
24	克百威	克百威	0.05		*
		3- 羟基克百威			*
25	涕灭威	涕灭威	0.1		*
		涕灭威砒			*
		涕灭威亚砒			*
26	灭线磷	灭线磷	0.02	*	*
27	氯唑磷	氯唑磷	0.01		*
28	水胺硫磷	水胺硫磷	0.05	*	*
29	硫丹	α - 硫丹	0.05	*	
		β - 硫丹		*	
		硫丹硫酸酯		*	
30	氟虫腈	氟虫腈	0.02	*	
		氟甲腈		*	
		氟虫腈砒		*	
		氟虫腈亚砒		*	
31	三氯杀螨醇	O,P' - 三氯杀螨醇	0.2	*	
		P,P' - 三氯杀螨醇		*	
32	硫环磷	硫环磷	0.03		*
33	甲基硫环磷	甲基硫环磷	0.03	*	

本作业指导书参考《中国药典》2020年版四部《2341 农药残留量测定法》第五法，对 4.2 快速样品处理法（QuEChERS 法）及 33 种禁用农药的 GC-MS/MS 检测、LC-MS/MS 检测进行详细说明。

岛津企业管理（中国）有限公司
分析中心



目录

1	33 种禁用农药多残留测定 GC-MS/MS 作业指导书	1
	表 1 GC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品溶液及内标溶液各组分浓度信息表（来源于 SGLC）	4
	表 2 GC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品中间溶液及内标工作溶液浓度	5
	表 3 GC-MS/MS 组禁用农药残留物及内标的定量离子对和参考离子对	6
2	33 种禁用农药多残留测定 LC-MS/MS 作业指导书	8
	表 4 LC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品溶液各组分浓度信息表（来源于 SGLC）	11
	表 5 LC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品中间溶液浓度	12
	表 6 LC-MS/MS 组禁用农药残留物的定量离子对和参考离子对	13

33 种禁用农药多残留测定 GC-MS/MS 作业指导书

摘要：本方法适用于快速样品处理法（QuEChERS 法）结合 GC-MS/MS 测定中药材和饮片（植物类）中 33 种禁用农药多残留物含量。

■ 方法原理

在粉碎后的样品中加入 1% 冰醋酸水溶液，经乙腈提取，离心后，用 QuEChERS 方法净化、浓缩后 GC-MS/MS 检测，定量方法为内标法。

■ 仪器设备及辅助设备要求

2.1 基本设备

岛津 GCMS-TQ8040 NX 或 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，EI 离子源

2.2 辅助设备

分析天平：Shimadzu AP135W；高速中药粉碎机；

离心机：BECKMAN COULTER Allegra™ 64R；

涡旋仪：Talboys；

氮吹仪：EYELA NE-1001；

移液器：10 mL，1 mL，200 μ L，20 μ L

2.3 试剂、耗材、对照品

乙腈：色谱级；

冰醋酸：色谱级；

离心管：50 mL；

离心管：10 mL 或 15 mL

提取盐试剂包：6 g 无水硫酸镁，1.5 g 无水乙酸钠，购自岛津（上海）实验器材有限公司

净化管 I：无水硫酸镁 900 mg，N- 丙基乙二胺 300 mg，十八烷基硅键合硅胶 300 mg，硅胶 300 mg，石墨化碳黑 90 mg，购自岛津（上海）实验器材有限公司。

微孔过滤膜：WondaDisc 疏水聚四氟乙烯针头滤器 0.22 μ m；

无针注射器：5 mL

GC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品及内标溶液：购自岛津（上海）实验器材有限公司。浓度等信息见表 1。

■ 操作步骤

3.1 标准工作曲线的制作

3.1.1 混合对照品中间溶液的制备（浓度见表 2）

根据通则 0212 中各禁用农药限量值，精密量取 GC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品溶液 100 μ L，置 10 mL 量瓶中，用乙腈稀释至刻度摇匀即得。于 -20 $^{\circ}$ C 冰箱中保存，使用时取出，放至室温。混合标准中间溶液有效期为 6 个月。

3.1.2 内标工作溶液的制备（0.1 μ g/mL）

取内标溶液（100 μ g/mL）10 μ L，加乙腈稀释至 10 mL，摇匀即得（每 1 mL 含内标磷酸三苯酯约 0.1 μ g），于 -20 $^{\circ}$ C 冰箱中保存，使用时取出，放至室温。内标工作溶液有效期为 6 个月。

3.1.3 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。

3.1.4 基质混合对照溶液的制备

分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL (6 份)，置氮吹仪上，40 °C 水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品中间溶液 10、20、50、100、150 和 200 μL ，加乙腈稀释至 1 mL，再精密加入 0.3 mL 内标溶液 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，涡旋混匀，用微孔有机滤膜 (0.22 μm) 滤过即得。基质混合标准溶液应现用现配。

3.1.5 标准曲线的绘制

基质混合对照溶液采用三重四极杆气相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量离子对峰面积和内标物定量离子对峰面积的比值为纵坐标，农药对照品溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标，绘制标准曲线。

3.2 仪器设备条件

色谱柱：SH-Rxi-17Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 °C

柱温程序：60 °C (1 min)_30 °C /min_120 °C _10 °C /min_160 °C _2 °C /min_230 °C _15 °C /min_300 °C (6 min)

载气：高纯氮气

载气控制方式：恒压，146 KPa

不分流进样：1 min；

接口温度：250 °C；离子源温度：250 °C

采集方式：MRM，定量离子对及参考离子对见表 3

定量方法：内标法

进样量：1 μL

3.3 供试品溶液的制备

- 1) 冰醋酸溶液配制：称取 1 g 冰醋酸 (色谱纯)，置于 100 mL 容量瓶中，使用去离子水定容至刻度。
- 2) 称样：取供试品，粉碎成粉末 (过三号筛)，取约 3 g，精密称定，置 50 mL 聚苯乙烯聚塞离心管。
- 3) 向离心管中加入 1% 冰醋酸溶液 15 mL，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 分钟，
- 4) 向离心管中精密加入乙腈 15 mL，涡旋使混匀，置震荡器上剧烈振荡 (500 次 / 分) 5 分钟。
- 5) 加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末 (4:1) 7.5 g，立即摇散，再置震荡器上剧烈振荡 (500 次 / 分)

3 分钟，于冰浴中冷却 10 分钟。

- 6) 使用离心机，离心 (4000 转 / 分) 5 分钟。

7) 取上清液 9 mL，置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) 300 mg，十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg，硅胶 300 mg，石墨化碳黑 90 mg] 中，涡旋使充分混匀，置震荡器上剧烈振荡 (500 次 / 分) 5 分钟使净化完全。

- 8) 使用离心机，离心 (4000 转 / 分) 5 分钟。

- 9) 精密吸取上清液 5 mL，置于 15 mL 离心管中置氮吹仪上，于 40 °C 水浴浓缩至约 0.4 mL。

10) 加乙腈定容至 1 mL，精密加入 0.3 mL 内标溶液 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 涡旋混匀，用微孔有机滤膜 (0.22 μm) 滤过，取滤液待测。

3.4 加标样品的制备

称取 3 g 空白基质样品于 50 mL 离心管中，加入 3.1.1 混合对照品中间溶液 150 μL ，GC-MS/MS 组农药残留物加标量为 30-75 ng (加标浓度为 10-25 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，涡旋混合均匀，以下同 3.3 供试品溶液的制备。加样回收率应在 70%~120% 之间。在满足重复性的情况下，部分农药回收率可放宽至 60%~130%。

3.5 测定

按照 3.2 的仪器分析条件进行分析，进样量为 1.0 μL ，若供试品溶液中的残留量超过本方法的标准曲线范围，则需要稀释供试品溶液后进样分析。

3.6 计算和报告

3.6.1 定性分析

进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的 2 对监测离子对均出现，而且所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致

(相对比例 >50%，允许 ±20% 偏差；相对比例 >20%~50%，允许 ±25% 偏差；相对比例 >10%~20%，允许 ±30% 偏差；相对比例 ≤ 10%，允许 ±50% 偏差)，则可判断样品中存在该禁用农药残留物。

3.6.2 定量分析

本方法采用内标法单离子对定量测定。以磷酸三苯酯为内标物。为减少基质对测定的影响，定量分析用对照溶液应采用基质混合对照溶液。

气相色谱 - 质谱测定结果可由计算机按照内标法自动计算，也可按照下式计算：

$$X = C_S \times \frac{A}{A_S} \times \frac{C_i}{C_{si}} \times \frac{A_{si}}{A_i} \times \frac{V}{m}$$

X — 供试品溶液中待测物残留量，mg/kg；

C_S — 基质混合对照溶液中被测物的浓度，μg/mL；

A — 供试品溶液中被测物的色谱峰面积；

A_S — 基质混合对照溶液中被测物的色谱峰面积；

C_i — 供试品溶液中内标物的浓度，μg/mL；

C_{si} — 基质混合对照溶液中内标物的浓度，μg/mL；

A_{si} — 基质混合对照溶液中内标物的色谱峰面积；

A_i — 供试品溶液中内标物的色谱峰面积；

V — 供试品最终定容体积，mL；

m — 供试品溶液所代表供试品的质量，g

表 1 GC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品溶液及内标溶液各组分浓度信息表 (来源于 SGLC)

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	标液浓度 (μg/mL)
1	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	20
2	杀虫脒	Chlordimeform	6164-98-3	20
3	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	20
4	甲拌磷	Phorate	298-02-2	20
5	α-六六六	alpha-BHC	319-84-6	50
6	特丁硫磷	Terbufos	13071-79-9	20
7	内吸磷 -O	Demeton-O	8065-48-3	20
8	内吸磷 -S	Demeton-S		20
9	γ-六六六	gamma-BHC	58-89-9	50
10	久效磷	Monocrotophos	6923-22-4	30
11	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	205650-65-3	20
12	β-六六六	beta-BHC	319-85-7	50
13	δ-六六六	delta-BHC	319-86-8	50
14	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	50
15	甲基对硫磷	Parathion-methyl	298-00-0	20
16	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfide	120067-83-6	20
17	氟虫腈	Fipronil	120068-37-3	20
18	对硫磷	Parathion	56-38-2	20
19	O,P'-三氯杀螨醇	O,P'-Dicofol	10606-46-9	50
20	P,P'-三氯杀螨醇	P,P'-Dicofol	115-32-2	50
21	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	20
22	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	50
23	α-硫丹	alpha-Endosulfan	959-98-8	50
24	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	120068-36-2	20
25	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	50
26	4,4'-DDE	4,4'-DDE	72-55-9	50
27	苯线磷	Fenamiphos	22224-92-6	20
28	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	5120-23-0	30
29	除草醚	Nitrofen	1836-75-5	50
30	2,4'-DDT	2,4'-DDT	789-02-6	50
31	4,4'-DDD	4,4'-DDD	72-54-8	50
32	β-硫丹	beta-Endosulfan	33213-65-9	50
33	4,4'-DDT	4,4'-DDT	50-29-3	50
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8	50
35	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	50
36	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	115-86-6	100

表 2 GC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品中间溶液及内标工作溶液浓度

序号	化合物名称	农药残留物	混合对照品中间浓度 (ng/mL)
1	灭线磷	灭线磷	200
2	杀虫脒	杀虫脒	200
3	治螟磷	治螟磷	200
4	甲拌磷	甲拌磷	200
5	六六六	α - 六六六	500
		β - 六六六	500
		γ - 六六六	500
		δ - 六六六	500
6	特丁硫磷	特丁硫磷	200
7	内吸磷 (O&S)	内吸磷 (O&S)	200
8	久效磷	久效磷	300
9	氟虫腈	氟虫腈	200
		氟甲腈	200
		氟虫腈砒	200
		氟虫腈亚砒	200
		4,4'- 滴滴涕	500
10	滴滴涕	2,4'- 滴滴涕	500
		4,4'- 滴滴伊	500
		4,4'- 滴滴滴	500
11	艾氏剂	艾氏剂	500
12	甲基对硫磷	甲基对硫磷	200
13	对硫磷	对硫磷	200
14	三氯杀螨醇	O,P'- 三氯杀螨醇	500
		P,P'- 三氯杀螨醇	500
15	甲基异柳磷	甲基异柳磷	200
16	水胺硫磷	水胺硫磷	500
		α - 硫丹	500
17	硫丹	β - 硫丹	500
		硫丹硫酸酯	500
18	狄氏剂	狄氏剂	500
19	苯线磷	苯线磷	200
20	甲基硫环磷	甲基硫环磷	300
21	除草醚	除草醚	500
22	蝇毒磷	蝇毒磷	500
23	磷酸三苯酯 (内标)	磷酸三苯酯	100

表 3 GC-MS/MS 组禁用农药残留物及内标的定量离子对和参考离子对

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	特征离子对	碰撞电压 (CE)
1	内吸磷 -O	Demeton-O	11.968	88.0>60.0	4
				88.0>59.0	20
2	灭线磷	Ethoprophos	12.951	157.8>96.7	20
				199.7>157.8	5
3	杀虫脒	Chlordimeform	13.665	152.0>117.0	15
				196.0>181.0	5
4	治螟磷	Sulfotep	14.379	322.0>174.0	15
				322.0>294.0	10
5	甲拌磷	Phorate	14.628	260.0>75.0	5
				230.8>175.0	10
6	α -六六六	alpha-BHC	15.323	181.0>145.0	15
				218.7>182.9	5
7	特丁硫磷	Terbufos	16.288	230.8>129.0	25
				230.8>175.0	13
8	内吸磷 -S	Demeton-S	16.478	88.0>60.0	4
				88.0>59.0	20
9	γ -六六六	gamma-BHC (Lindane)	18.023	181.0>145.0	15
				218.7>182.9	5
10	久效磷	Monocrotophos	18.518	127.0>109.0	12
				127.0>95.0	16
11	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	19.761	388.0>333.0	20
				388.0>281.0	35
12	β -六六六	beta-BHC	20.014	181.0>145.0	15
				218.7>182.9	5
13	δ -六六六	delta-BHC	22.117	181.0>145.0	15
				218.7>182.9	5
14	艾氏剂	Aldrin	22.242	262.7>192.7	30
				255.0>220.0	20
15	甲基对硫磷	Parathion-methyl	23.961	263.1>109.0	13
				263.1>136.0	5
16	o,p'-三氯杀螨醇	o,p'-Dicofol	24.963	250.0>139.0	15
				250.0>215.0	5
17	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfide	25.997	420.0>351.0	12
				420.0>255	20
18	氟虫腈	Fipronil	26.218	351.0>255.0	20
				367.0>213.0	35
19	对硫磷	Parathion	26.422	291.0>109.0	25
				291.0>81.0	30
20	p,p'-三氯杀螨醇	p,p'-Dicofol	27.096	250.0>139.0	15
				250.0>215.0	5

21	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	28.045	241.0>120.8	20
				241.0>199.0	5
22	水胺硫磷	Isocarbophos	29.308	135.7>108.0	15
				120.7>65.0	20
23	α- 硫丹	alpha-Endosulfan	30.285	240.8>205.6	15
				240.8>170.0	25
24	氟虫腈砒	Fipronil-sulfone	32.143	383.0>255.0	20
				383.0>213.0	32
25	狄氏剂	Dieldrin	33.045	263.0>193.0	35
				276.8>240.7	10
26	4,4'-DDE	4,4'-DDE	33.053	246.0>176.0	30
				316.0>246.0	25
27	苯线磷	Fenamiphos	34.784	303.1>122.0	20
				303.1>154.0	30
28	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	35.660	168.0>109.0	15
				227.0>92.0	10
29	除草醚	Nitrofen	37.512	201.8>138.7	28
				282.8>253.0	10
30	2,4'-DDT	2,4'-DDT	37.548	235.0>165.0	25
				235.0>199.0	15
31	4,4'-DDD	4,4'-DDD	38.532	235.0>165.0	25
				237.0>165.0	25
32	β- 硫丹	beta-Endosulfan	38.634	206.8>171.8	15
				194.8>124.7	30
33	4,4'-DDT	4,4'-DDT	40.906	235.0>165.0	25
				235.0>199.0	15
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	42.777	271.8>236.7	15
				271.8>141.0	40
35	磷酸三苯酯 (内标)	Triphenyl phosphate	44.711	326.0>233.0	10
				326.0>215.0	25
36	蝇毒磷	Coumaphos	48.412	361.8>109.0	16
				361.8>81.0	32

备注：保留时间仅供参考。

33 种禁用农药多残留测定 LC-MS/MS 作业指导书

摘要：本方法适用于快速样品处理法（QuEChERS 法）结合 LC-MS/MS 测定中药材和饮片（植物类）中 33 种禁用农药多残留物含量。

■ 方法原理

在粉碎后的样品中加入 1% 冰醋酸水溶液，经乙腈提取，离心后，用 QuEChERS 方法净化、浓缩后 LC-MS/MS 检测，定量方法为外标法。

■ 仪器设备及辅助设备要求

2.1 基本设备

岛津 LCMS-8045 或 LCMS-8050 三重四极杆液相色谱质谱联用仪，ESI 离子源。

2.2 辅助设备

分析天平：Shimadzu AP135W；高速中药粉碎机；

离心机：BECKMAN COULTER Allegra™ 64R；

涡旋仪：Talboys；

氮吹仪：EYELA NE-1001；

移液器：10 mL，1 mL，200 μ L，20 μ L

2.3 试剂、耗材、对照品

乙腈：色谱级；

冰醋酸：色谱级；

离心管：50 mL；

离心管：10 mL 或 15 mL

提取盐试剂包：6 g 无水硫酸镁，1.5 g 无水乙酸钠，购自岛津（上海）实验器材有限公司

净化管 I：无水硫酸镁 900 mg，N- 丙基乙二胺 300 mg，十八烷基硅键合硅胶 300 mg，硅胶 300 mg，石墨化碳黑 90 mg，购自岛津（上海）实验器材有限公司。

微孔过滤膜：WondaDisc 疏水聚四氟乙烯针头滤器 0.22 μ m；

无针注射器：5 mL

LC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品来源于岛津（上海）实验器材有限公司。浓度等信息见表 4。

■ 操作步骤

3.1 标准工作曲线的制作

3.1.1 混合对照品中间溶液的制备（浓度见表 5）

根据通则 0212 中各禁用农药限量值，精密量取 LC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品溶液 100 μ L，置 10 mL 量瓶中，用乙腈稀释至刻度摇匀即得。于 -20°C 冰箱中保存，使用时取出，放至室温。混合标准中间溶液有效期为 6 个月。

3.1.2 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。

3.1.3 基质混合对照溶液的制备

分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL（6 份），置氮吹仪上，40°C 水浴浓缩至约 0.6 mL，分别加入混合对照品中间溶液 10、20、50、100、150 和 200 μ L，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。基质混合标准溶液应现用现配。

3.1.4 标准曲线的绘制

基质混合对照溶液采用三重四极杆液相色谱 - 质谱联用仪测定。以农药定量离子对峰面积为纵坐标，农药对照品溶液质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

3.2 仪器设备条件

3.2.1 液相条件

色谱柱：Shim-pack Velox-C18, 2.1 mm I.D. × 100 mm L., 2.7 μm

流动相：A 相：0.1% 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）

B 相：乙腈 - 0.1% 甲酸溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）（95:5, v/v）

流速：0.30 mL/min 柱温：40 °C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 30 %，时间程序见下表

梯度洗脱时间程序			
时间 (min)	单元	处理命令	值
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
12.00	Pumps	Pump B Conc.	100
14.00	Pumps	Pump B Conc.	100
14.10	Pumps	Pump B Conc.	30
16.00	Controller	Stop	

3.2.2 质谱条件

离子化模式：ESI，正离子模式分析

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 10.0 L/min

加热模块温度：400 °C

定量方法：外标法

离子源接口电压：4.5 kV

加热气：干燥空气 10.0 L/min

DL 温度：250 °C

接口温度：300 °C

MRM 参数：见表 6

3.3 供试品溶液的制备

- 1) 冰醋酸溶液配制：称取 1 g 冰醋酸（色谱纯），置于 100 mL 容量瓶中，使用去离子水定容至刻度。
- 2) 称样：取供试品，粉碎成粉末（过三号筛），取约 3 g，精密称定，置 50 mL 聚苯乙烯聚塞离心管。
- 3) 向离心管中加入 1% 冰醋酸溶液 15 mL，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 分钟，
- 4) 向离心管中精密加入乙腈 15 mL，涡旋使混匀，置震荡器上剧烈振荡（500 次 / 分）5 分钟。
- 5) 加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末（4:1）7.5 g，立即摇散，再置震荡器上剧烈振荡（500 次 / 分）

3 分钟，于冰浴中冷却 10 分钟。

- 6) 使用离心机，离心（4000 转 / 分）5 分钟。

7) 取上清液 9 mL，置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）300 mg，十八烷基硅烷键合硅胶 300 mg，硅胶 300 mg，石墨化碳黑 90 mg] 中，涡旋使充分混匀，置震荡器上剧烈振荡（500 次 / 分）5 分钟使净化完全。

- 8) 使用离心机，离心（4000 转 / 分）5 分钟。

- 9) 精密吸取上清液 5 mL，置于 15 mL 离心管中置氮吹仪上，于 40 °C 水浴浓缩至约 0.4 mL。

- 10) 加乙腈定容至 1 mL，涡旋混匀，用微孔有机滤膜（0.22 μm）滤过，取滤液待测。

3.4 加标样品的制备

称取 3 g 空白基质样品于 50 mL 离心管中，加入 3.1.1 混合对照品中间溶液 150 μL，LC-MS/MS 组农药残留物加标量为 15-75 ng（加标浓度为 5-25 μg/kg），涡旋混合均匀，以下同 3.3 供试品溶液的制备。加样回收率应在 70%~120% 之间。在满足重复性的情况下，部分农药回收率可放宽至 60%~130%。

3.5 测定

按照 3.2 的仪器分析条件进行分析，进样量为 1.0~5.0 μL （进样前需在 1 mL 供试品溶液中加入 0.3 mL 水），若供试品溶液中的残留量超过本方法的标准曲线范围，则需要稀释供试品溶液后进样分析。

3.6 计算和报告

3.6.1 定性分析

进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的 2 对监测离子对均出现，而且所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致（相对比例 >50%，允许 $\pm 20\%$ 偏差；相对比例 >20%~50%，允许 $\pm 25\%$ 偏差；相对比例 >10%~20%，允许 $\pm 30\%$ 偏差；相对比例 $\leq 10\%$ ，允许 $\pm 50\%$ 偏差），则可判断样品中存在该禁用农药残留物。

3.6.2 定量分析

本方法采用外标法单离子对定量测定。为减少基质对测定的影响，定量分析用对照溶液应采用基质混合对照溶液。

液相色谱—质谱测定结果可由计算机按照外标法自动计算，也可按照下式计算：

$$X = C_s \times \frac{A}{A_s} \times \frac{V}{m}$$

X — 供试品溶液中待测物残留量，mg/kg；

C_s — 基质混合对照溶液中被测物的浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；

A — 供试品溶液中被测物的色谱峰面积；

A_s — 基质混合对照溶液中被测物的色谱峰面积；

V — 供试品最终定容体积，mL；

m — 供试品溶液所代表供试品的质量，g

表 4 LC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品溶液各组分浓度信息表 (来源于 SGLC)

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	标液浓度 (μg/mL)
1	甲胺磷	Methamidophos	10265-92-6	50
2	涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	1646-87-3	50
3	杀虫脒	Chlordimeform	6164-98-3	20
4	涕灭威砷	Aldicarb-sulfone	1646-88-4	50
5	久效磷	Monocrotophos	6923-22-4	30
6	3- 羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	16655-82-6	50
7	硫环磷	Phosfolan	947-02-4	30
8	涕灭威	Aldicarb	116-06-3	50
9	磷胺	Phosphamidon	13171-21-6	50
10	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	74223-64-6	50
11	克百威	Carbofuran	1563-66-2	50
12	苯线磷亚砷	Fenamiphos-sulfoxide	31972-43-7	20
13	苯线磷砷	Fenamiphos-sulfone	31972-44-8	20
14	氯磺隆	Chlorsulfuron	64902-72-3	50
15	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	111353-84-5	50
16	甲拌磷亚砷	Phorate-sulfoxide	2588-03-6	20
17	甲拌磷砷	Phorate-sulfone	2588-04-7	20
18	水胺硫磷	Isocarbophos	24353-61-5	50
19	内吸磷 (O&S)	Demeton (O&S)	8065-48-3	20
20	特丁硫磷亚砷	Terbufos-sulfoxide	10548-10-4	20
21	特丁硫磷砷	Terbufos-sulfone	56070-16-7	20
22	氯唑磷	Isazafos	42509-80-8	10
23	灭线磷	Ethoprophos	13194-48-4	20
24	苯线磷	Fenamiphos	22224-92-6	20
25	治螟磷	Sulfotep	3689-24-5	20
26	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	99675-03-3	20
27	蝇毒磷	Coumaphos	56-72-4	50
28	地虫硫磷	Fonofos	944-22-9	20
29	甲拌磷	Phorate	298-02-2	20
30	硫线磷	Cadusafos	95465-99-9	20

表 5 LC-MS/MS 组禁用农药残留物混合对照品中间溶液浓度

序号	农药名称	农药残留物	混合对照品中间浓度 (ng/mL)
1	甲胺磷	甲胺磷	500
		涕灭威	500
2	涕灭威	涕灭威砒	500
		涕灭威亚砒	500
3	久效磷	久效磷	300
4	克百威	克百威	500
		3- 羟基克百威	500
5	硫环磷	硫环磷	300
6	杀虫脒	杀虫脒	200
7	磷胺	磷胺	500
8	甲磺隆	甲磺隆	500
		苯线磷	200
		苯线磷亚砒	200
9	苯线磷	苯线磷砒	200
		甲拌磷	200
		甲拌磷砒	200
10	甲拌磷	甲拌磷亚砒	200
		水胺硫磷	500
11	水胺硫磷	水胺硫磷	500
12	内吸磷 (O&S)	内吸磷 (O&S)	200
		特丁硫磷	200
13	特丁硫磷	特丁硫磷亚砒	200
		特丁硫磷砒	200
14	氯唑磷	氯唑磷	100
15	灭线磷	灭线磷	200
16	氯磺隆	氯磺隆	500
17	治螟磷	治螟磷	200
18	甲基异柳磷	甲基异柳磷	200
19	蝇毒磷	蝇毒磷	500
20	地虫硫磷	地虫硫磷	200
21	胺苯磺隆	胺苯磺隆	500
22	硫线磷	硫线磷	200

表 6 LC-MS/MS 组禁用农药残留物的定量离子对和参考离子对

No.	中文名	英文名	保留时间 (min)	特征离子对	碰撞电压 (CE)
1	甲胺磷	Methamidophos	0.676	142.05>125.05	-16
				142.05>94.00	-15
2	涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	0.686	207.10>132.00	-8
				207.10>89.00	-14
3	杀虫脒	Chlordimeform	0.893	196.90>46.10	-20
				196.90>117.05	-27
4	涕灭威砷	Aldicarb-sulfone	0.821	196.90>152.00	-20
				240.10>223.00	-8
5	久效磷	Monocrotophos	0.752	240.10>86.00	-21
				223.90>193.00	-10
6	3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	1.089	223.90>127.00	-15
				238.10>181.10	-27
7	硫环磷	Phosfolan	1.494	238.10>163.10	-10
				238.10>220.10	-7
8	涕灭威	Aldicarb	1.994	256.00>168.10	-25
				256.00>140.10	-25
9	磷胺	Phosphamidon	1.966	208.00>116.10	-9
				208.00>89.10	-20
10	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	2.867	299.90>127.00	-25
				299.90>174.05	-13
11	克百威	Carbofuran	3.200	382.10>199.10	-15
				382.10>167.10	-16
12	苯线磷亚砷	Fenamiphos-sulfoxide	1.735	221.90>123.00	-16
				221.90>165.00	-6
13	苯线磷砷	Fenamiphos-sulfone	2.991	319.80>292.05	-16
				319.80>233.00	-23
14	氯磺隆	Chlorsulfuron	3.274	319.80>173.30	-23
				335.90>188.10	-28
15	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	3.590	335.90>266.0	-21
				358.10>167.00	-18
16	甲拌磷亚砷	Phorate-sulfoxide	3.602	358.10>141.10	-17
				411.10>168.10	-28
17	甲拌磷砷	Phorate-sulfone	5.028	411.10>196.10	-16
				277.00>199.05	-9
16	甲拌磷亚砷	Phorate-sulfoxide	3.602	277.00>97.00	-34
				277.00>171.10	-9
17	甲拌磷砷	Phorate-sulfone	5.028	277.00>143.10	-21
				293.00>115.00	-24
17	甲拌磷砷	Phorate-sulfone	5.028	293.00>171.05	-9
				293.00>97.0	-34

18	水胺硫磷	Isocarbophos	5.066	312.00>270.10	-23
				312.00>236.00	-15
				291.00>231.00	-15
				291.00>121.00	-30
19	内吸磷 (O&S)	Demeton(O&S)	4.512	258.90>61.15	-33
				258.90>89.15	-11
20	特丁硫磷亚砷	Terbufos-sulfoxide	4.888	305.00>96.95	-52
				305.00>186.90	-20
21	特丁硫磷砷	Terbufos-sulfone	6.094	321.00>97.00	-26
				321.00>170.95	-12
22	氯唑磷	Isazafos	7.033	314.10>120.10	-27
				314.10>162.10	-16
23	灭线磷	Ethoprophos	5.935	243.10>97.00	-32
				243.10>131.00	-20
24	苯线磷	Fenamiphos	5.698	303.90>201.95	-35
				303.90>217.00	-23
				303.90>234.30	-22
25	治螟磷	Sulfotep	8.027	322.90>170.95	-15
				322.90>96.95	-38
				322.90>114.95	-31
26	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	7.771	332.05>273.00	-13
				332.05>121.15	-33
				332.05>231.00	-15
27	蝇毒磷	Coumaphos	7.724	363.00>307.10	-18
				363.00>227.00	-26
28	地虫硫磷	Fonofos	7.826	247.10>137.10	-10
				247.10>109.00	-19
29	甲拌磷	Phorate	8.059	260.85>47.10	-32
				260.85>75.10	-10
30	硫线磷	Cadusafos	7.588	271.10>97.00	-37
				271.10>159.00	-14
				271.10>131.00	-22

备注：每个禁用农药残留物选择至少 2 对离子对进行监测。

保留时间仅供参考。



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
 邮政编码: 100020
 电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
 邮政编码: 110016
 电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
 邮政编码: 710065
 电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
 邮政编码: 830002
 电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
 邮政编码: 450007
 电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
 邮政编码: 200233
 电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
 邮政编码: 610063 B座12层
 电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中路2号亚太商务楼27层B座
 邮政编码: 210005
 电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座
 邮政编码: 400010
 电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
 邮政编码: 430060
 电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
 邮政编码: 510656
 电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C
 邮政编码: 518040
 电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
 SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,
 TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG
 电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知