

## GC-MSMS 法测定川芎中 35 个农药残留物（4.3 方式 3）

SGL-GC/MS-015

**摘要：**本研究建立了川芎中 35 个禁用农药残留物的测定方法。参照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法 4.3 方式 3 操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN Styra GCB/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱对川芎样品进行净化，SH-I-17Sil MS 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 GCMS-TQ8050 NX 检测分析。对空白样品加标后（添加浓度以灭线磷计：0.02 mg/kg），按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 80.57%-117.92%，RSD 为 0.76%-8.22%，回收率高，重现性好。该方法为川芎中 35 个禁用农药残留物的测定提供参考。

**关键词：**SHIMSEN Styra GCB/NH<sub>2</sub> 禁用农药 川芎 GCMS-TQ8050 NX

### 1. 实验部分

#### 1.1 实验仪器及耗材

仪器配置：Shimadzu GCMS-TQ8050 NX；

色谱柱：SH-I-17Sil MS（30×0.25mm，0.25μm；P/N：R221-75916-30）；

SHIMSEN Styra GCB/NH<sub>2</sub>（500 mg/500 mg，6 mL；P/N：380-00868-04）；

SHIMSEN Arc Disc HPTFE 针式过滤器（P/N：380-00341-05）；

GC-MS 认证样品瓶 LabTotal Vial（P/N：227-34002-01）；

SHIMSEN Pipet 移液枪：SHIMSEN Pipet PMII-10（P/N：380-00751-02）；

SHIMSEN Pipet PMII-100（P/N：380-00751-04）；

SHIMSEN Pipet PMII-1000（P/N：380-00751-06）。

#### 1.2 分析条件

##### 1.2.1 色谱条件：

毛细管柱：SH-I-17Sil MS（30×0.25mm，0.25μm；P/N：R221-75916-30）

程序升温：初始温度 60℃ 保持 1 min，以 30℃/min 升温到 120℃，再以 10℃/min 升温到 160℃，以 2℃/min 升温到 230℃，最后以 15℃/min 升温到 300℃ 保持 6 min。

载气：He

载气控制方式：恒压，146 kPa

进样口温度：250 °C

进样时间：1 min

进样量：1μL

进样方式：不分流进样

### 1.2.2 质谱条件：

电离模式：电子轰击电离（EI）；

离子源温度： 250 °C

接口温度： 250 °C

检测器电压：调谐电压+0.7 Kv

溶剂延迟： 3 min

数据采集模式：MRM； 各化合物 MRM 参数如下：

序号	化合物名称	特征离子对 1	碰撞电压 1	特征离子对 2	碰撞电压 2
1	内吸磷-O	88.00>60.00	4	88.00>59.00	20
2	灭线磷	157.80>96.70	20	199.70>157.80	5
3	杀虫脒	152.00>117.00	15	196.00>181.00	5
4	治螟磷	322.00>174.00	15	322.00>294.00	10
5	甲拌磷	260.00>75.00	5	230.80>175.00	10
6	α -六六六	181.00>145.00	15	218.70>182.90	5
7	特丁硫磷	230.80>129.00	25	230.80>175.00	13
8	内吸磷-S	88.00>60.00	4	88.00>59.00	20
9	γ -六六六	181.00>145.00	15	218.70>182.90	5
10	久效磷	127.00>109.00	12	127.00>95.00	16
11	氟甲腈	388.00>333.00	20	388.00>281.00	35
12	β -六六六	181.00>145.00	15	218.70>182.90	5
13	δ -六六六	181.00>145.00	15	218.70>182.90	5
14	艾氏剂	262.70>192.70	30	255.00>220.00	20
15	甲基对硫磷	125.00>47.00	12	263.10>136.00	5
16	o,p'-三氯杀螨醇	250.00>139.00	15	250.00>215.00	5
17	氟虫腈亚砷	420.00>351.00	12	420.00>255.00	20
18	氟虫腈	367.00>213.00	35	351.00>255.00	20
19	对硫磷	291.00>109.00	25	291.00>81.00	30
20	p,p'-三氯杀螨醇	250.00>139.00	15	250.00>215.00	5

21	甲基异柳磷	241.00>120.80	20	241.00>199.00	5
22	水胺硫磷	289.10>136.00	14	289.10>113.00	6
23	$\alpha$ -硫丹	240.80>205.60	15	240.80>170.00	25
24	氟虫腈砒	383.00>255.00	20	383.00>213.00	32
25	狄氏剂	263.00>193.00	35	276.80>240.70	10
26	4,4'-滴滴伊	246.00>176.00	30	316.00>246.00	25
27	苯线磷	303.10>122.00	20	303.10>154.00	30
28	甲基硫环磷	168.00>109.00	15	227.00>92.00	10
29	除草醚	201.80>138.70	28	282.80>253.00	10
30	2,4'-滴滴涕	235.00>165.00	25	235.00>199.00	15
31	4,4'-滴滴涕	235.00>165.00	25	237.00>165.00	25
32	$\beta$ -硫丹	206.80>171.80	15	194.80>124.70	30
33	4,4'-滴滴涕	235.00>165.00	25	235.00>199.00	18
34	硫丹硫酸酯	271.80>236.70	15	273.80>238.90	15
35	磷酸三苯酯	326.00>233.00	10	326.00>215.00	25
36	蝇毒磷	361.80>109.00	16	361.80>81.00	32

表格中多对监测离子对供定量和定性分析选择使用。

### 1.3 供试品溶液的制备

#### 1.3.1 样品提取

取供试品粉末（过三号筛）5 g，精密称定，加氯化钠 1 g，立即摇散，再加入乙腈 50 mL，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 50 mL，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 3-5 mL，放冷，用乙腈稀释至 10.0 mL，摇匀，即得。样品提取流程图见下图 1。

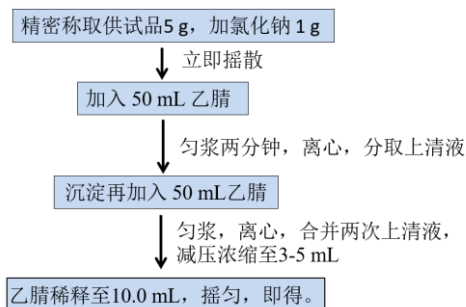


图1 样品提取流程图

### 1.3.2 样品净化

SHIMSEN Styra GCB/NH<sub>2</sub> 500 mg/500 mg, 6 mL

乙腈-甲苯混合溶液 (3: 1) 10 mL 预洗小柱, 弃去流出液; 精密量取上述制备的供试品溶液 3 mL 加在石墨化碳氨基 (GCB/NH<sub>2</sub>) 小柱上, 弃去流出液; 乙腈-甲苯混合溶液 (3: 1) 20 mL 洗脱小柱, 收集洗脱液; 将洗脱液 40°C 减压浓缩至近干, 用乙腈稀释至 2.0 mL, 精密量取定容液 1 mL, 精密加入 0.3 mL 内标溶液 (磷酸三苯酯: 0.1 µg/mL), 混匀, 滤过, 即得。样品净化流程图见下图 2。

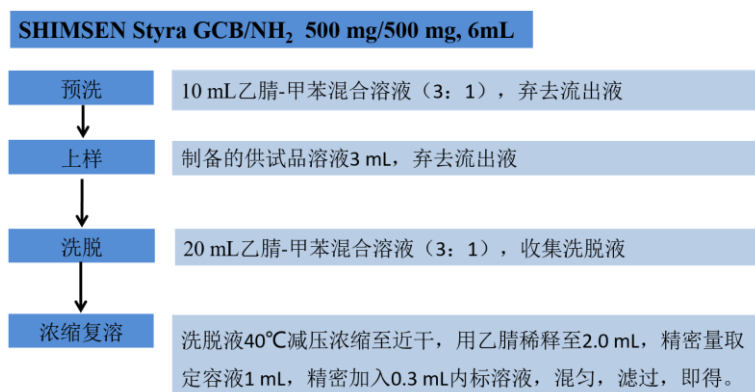
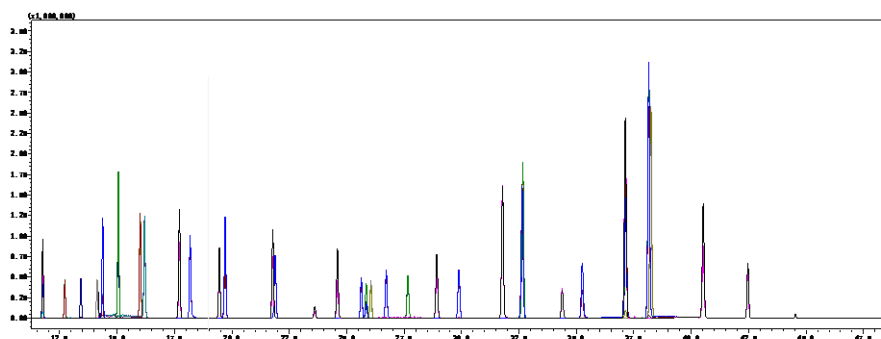


图2 样品净化流程图

## 2. 结果及讨论

### 2.1 混合标准品溶液的色谱图



35 个禁用农药混合标准品溶液 TIC 色谱图 (以灭线磷浓度计: 200 ng/mL)

## 2.2 川芎中 35 个禁用农药残留物的 GC-MS/MS 检测添加回收结果

将川芎空白样品进行加标（添加浓度以灭线磷计：0.02 mg/kg）后，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 80.57%-117.92%，RSD 为 0.76%-8.22%，回收率高，重现性好。

序号	目标物	平均回收率 (%)	RSD(%)	添加浓度 (mg/kg)
1	内吸磷-O	93.96	4.76	0.018
2	灭线磷	100.67	3.33	0.02
3	杀虫脒	88.88	3.82	0.02
4	治螟磷	101.41	3.92	0.02
5	甲拌磷	101.23	3.24	0.02
6	$\alpha$ -六六六	101.40	0.76	0.05
7	特丁硫磷	102.72	0.87	0.02
8	内吸磷-S	—*	—*	0.002
9	$\gamma$ -六六六	100.37	1.35	0.05
10	久效磷	80.57	4.84	0.03
11	氟甲腈	103.67	2.52	0.02
12	$\beta$ -六六六	100.88	0.92	0.05
13	$\delta$ -六六六	99.24	1.76	0.05
14	艾氏剂	99.82	2.45	0.05
15	甲基对硫磷	107.15	2.62	0.02
16	o,p'-三氯杀螨醇	101.92	1.62	0.05
17	氟虫腈亚砷	100.25	4.97	0.02
18	氟虫腈	103.83	4.05	0.02
19	对硫磷	117.92	2.82	0.02
20	p,p'-三氯杀螨醇	100.99	1.83	0.05
21	甲基异柳磷	99.26	1.63	0.02
22	水胺硫磷	99.23	3.67	0.05

23	$\alpha$ -硫丹	103.45	1.29	0.05
24	氟虫腈砒	102.69	4.78	0.02
25	狄氏剂	102.99	1.80	0.05
26	4,4'-滴滴伊	100.43	1.65	0.05
27	苯线磷	95.82	8.22	0.02
28	甲基硫环磷	95.17	5.92	0.03
29	除草醚	105.52	3.86	0.05
30	2,4'-滴滴涕	101.38	1.03	0.05
31	4,4'-滴滴滴	101.54	2.14	0.05
32	$\beta$ -硫丹	116.72	5.38	0.05
33	4,4'-滴滴涕	100.72	2.58	0.05
34	硫丹硫酸酯	101.58	2.32	0.05
35	蝇毒磷	103.62	3.18	0.05

\*样品中有杂质干扰导致无法计算回收率，建议采用 LC-MSMS 方法检测内吸磷。

### 3. 结论

本研究建立了川芎中 35 个禁用农药残留物的测定方法。参照《中国药典》2020 年版通则 2341 第五法 4.3 方式 3 操作步骤，采用岛津的 SHIMSEN Styra GCB/NH<sub>2</sub> 固相萃取小柱对川芎样品进行净化，SH-I-17Si1 MS 色谱柱进行分离，岛津串联质谱 GCMS-TQ8050 NX 检测分析。对空白样品加标后（添加浓度以灭线磷计：0.02 mg/kg），按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，结果显示，加标回收率为 80.57%-117.92%，RSD 为 0.76%-8.22%，回收率高，重现性好。该方法为川芎中 35 个禁用农药残留物的测定提供参考。