

GC-MSMS 法测定枸杞中 35 个农药残留物（4.3 方式 3）

SGL-GC/MS-011

摘要：本研究建立了枸杞中 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/NH₂ 固相萃取小柱对枸杞样品进行净化，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，加标回收率为加标回收率为 89.87%-120.10%，RSD 为 1.19%-8.60%，回收率高，重现性好。该方法为枸杞中 35 个禁用农药残留物的测定提供参考。

关键词：SHIMSEN Styra GCB/NH₂ 禁用农药 枸杞 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/NH₂（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	199.70>157.80	5	157.80>96.70	20
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	263.10>109.00	13	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	135.70>108.00	15	120.70>65.00	20
23	α -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	β -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。

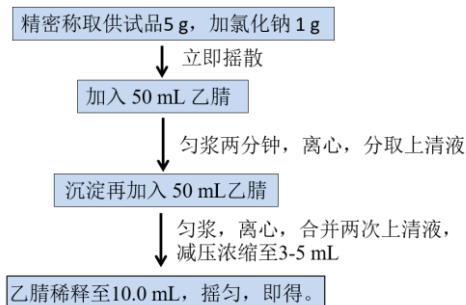


图 1 样品提取流程图

1.3.2 样品净化

SHIMSEN Styra GCB/NH₂ 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/NH₂）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℃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。

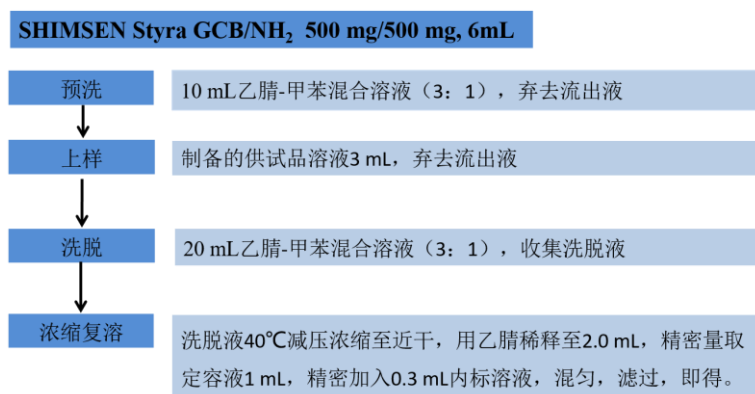
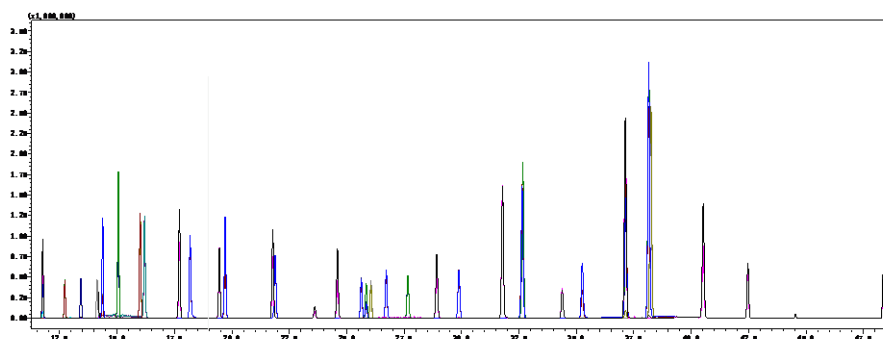


图 2 样品净化流程图

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 枸杞子中 35 个禁用农药残留物的 GC-MS/MS 检测添加回收结果

将枸杞子空白样品进行加标（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 89.87%-120.10%，RSD 为 1.19%-8.60%，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	101.12	3.40	0.018
2	灭线磷	101.39	3.11	0.02
3	杀虫脒	110.64	6.09	0.02
4	治螟磷	96.11	3.68	0.02
5	甲拌磷	95.59	3.52	0.02
6	α -六六六	98.77	3.90	0.05
7	特丁硫磷	101.13	2.26	0.02
8	内吸磷-S	91.01	8.47	0.002
9	γ -六六六	96.89	3.08	0.05
10	久效磷	96.71	4.33	0.03
11	氟甲腈	101.95	3.83	0.02
12	β -六六六	99.64	1.49	0.05
13	δ -六六六	102.40	2.41	0.05
14	艾氏剂	97.64	3.77	0.05
15	甲基对硫磷	108.75	1.80	0.02
16	o,p'-三氯杀螨醇	102.02	4.81	0.05
17	氟虫腈亚砷	108.26	1.19	0.02
18	氟虫腈	102.68	4.75	0.02
19	对硫磷	120.10	8.60	0.02
20	p,p'-三氯杀螨醇	107.00	6.55	0.05
21	甲基异柳磷	101.48	3.16	0.02
22	水胺硫磷	101.99	2.54	0.05

23	α -硫丹	99.60	1.63	0.05
24	氟虫腈砒	102.50	2.49	0.02
25	狄氏剂	104.05	4.18	0.05
26	4,4'-滴滴伊	100.48	2.23	0.05
27	苯线磷	104.55	1.63	0.02
28	甲基硫环磷	100.04	5.84	0.03
29	除草醚	102.04	4.58	0.05
30	2,4'-滴滴涕	94.82	1.91	0.05
31	4,4'-滴滴滴	102.98	1.53	0.05
32	β -硫丹	106.43	2.91	0.05
33	4,4'-滴滴涕	89.87	3.78	0.05
34	硫丹硫酸酯	103.74	3.24	0.05
35	蝇毒磷	104.15	2.04	0.05

3. 结论

本研究建立了枸杞中 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/NH₂ 固相萃取小柱对枸杞样品进行净化, 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, 加标回收率为加标回收率为 89.87%-120.10%, RSD 为 1.19%-8.60%, 回收率高, 重现性好。该方法为枸杞中 35 个禁用农药残留物的测定提供参考。