

当归中 33 种禁用农药及其单体残留量的测定解决方案

1. 介绍

当归属于根茎类药材，是最常用的中药之一。使用乙腈对当归试样进行均质提取，经盐析、离心后，将上清液浓缩、定容，即可对当归中的农药残留进行测定。本方法参考 2020 版《中国药典》2341 通则农药残留量测定法新增第五法《药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》公示稿中的直接提取法，采用睿科 AH-30 均质器进行提取，提取液用 MPE 高通量真空平行浓缩仪进行浓缩。在 20 ug/kg 的加标水平下 LCMSMS 法中 30 种化合物的回收率在 81.3-115.7% 之间；在 40 ug/kg 的加标水平下 GCMSMS 法中 33 种化合物的回收率在 82.5-108.2% 之间，满足禁用农药的检测要求。该方法操作方便、提取和浓缩效率高、回收率好，可作为当归中多种农残前处理和分析检测的有效解决方案。

关键字：中国药典；高效液相色谱-串联质谱；气相色谱-串联质谱；农药残留

2. 仪器与试剂

2.1 仪器

Raykol AH-30 全自动均质器

Raykol MPE-16 高通量真空平行浓缩仪

Agilent 1290+6470 高效液相色谱/质谱联用仪

Agilent 7890B+7000D 气相色谱/质谱联用仪

乙腈：HPLC 级；

GCMSMS 法 33 种农药混合标准储备液：40 $\mu\text{g/mL}$ ；

LCMSMS 法 30 种农药混合标准储备液：20 $\mu\text{g/mL}$ ；

GCMSMS 法内标使用液：磷酸三苯酯 0.1 $\mu\text{g/mL}$

2.2 试剂

3. 样品前处理

准确称取 5 g 试样（精确至 0.01 g）于 100 mL 离心管中，加入 1 g 氯化钠后立即摇散，加入 50 mL 乙腈，用 Raykol AH-30 全自动均质器在 12000 转/分钟的搅拌速度下均质 2 min，转速 4000 r/min 下离心 5 min。将上清液倒入浓缩杯中，残渣再加入 50 mL 乙腈，继续均质 1 min，离心 5 min，合并两次提取液，在 Raykol MPE-16 高通量真空平行浓缩仪中浓缩至 3~5 mL，放冷的样液转移至 10 mL 容量瓶中，用乙腈多次润洗浓缩杯并转移至容量瓶中，

最终用乙腈定容至刻度。

精确移取 1 mL 上述定容液，精密加入 0.3 mL 水后过 0.22 μm 滤膜，上高效液相色谱/串联质谱仪测定；

精确移取 1 mL 上述定容液，精密加入 0.3 mL 磷酸三苯酯内标溶液，过 0.22 μm 滤膜后上气相色谱/串联质谱仪测定。

AH-30 全自动均质器和 MPE-16 真空平行浓缩仪的参数设置如下：



AH-30 全自动均质器参数设置



MPE-16 真空平行浓缩仪参数设置

4. 检测条件

4.1 气相色谱质谱联用条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析。

GC-MS 检测条件: 进样口温度 280 °C, 不分流进样, 隔垫吹扫流量为 3 mL/min, 进样量 1.0 μ L; 载气为高纯 He 气, 恒流模式, 流速为 1.0 mL/min; 电子轰击电离源 (EI), 离子源温度 280 °C, 传输

线温度 280 °C。色谱柱为 Agilent CP9151 VF-1701MS (30m x 250 μ m x 0.25 μ m)。

GC 程序升温程序: 初始温度 40°C, 保持 1 min; 以 40 °C/min 速度升温至 120 °C; 以 5 °C/min 升温至 240 °C, 以 12 °C/min 升温至 300°C, 保持 4 min。

4.2 MRM 参数

表-1 各农药的保留时间、监测离子对及碰撞电压

编号	名称	保留时间(min)	母离子(m/z)	子离子(m/z)	CE(V)
1	灭线磷	15.99	199.7	157.8	5.0
			199.7	114.0	5.0
			157.8	96.7	20.0
			157.8	113.8	15.0
2	杀虫脒	16.51	152.0	117.0	15.0
			196.0	181.0	5.0
			260.0	75.0	5.0
3	甲拌磷	17.01	230.8	175.0	10.0
			230.8	128.6	25.0
4	α -BHC	17.64	181.0	145.0	15.0
	γ -BHC	19.29	218.7	182.9	5.0
	β -BHC	22.34	218.9	147.0	10.0
	δ -BHC	23.21	218.9	111.0	10.0
5	氟虫腈	29.29	367.0	213.0	35
			367.0	255.0	25
			367.0	332.0	15
			351.0	255.0	20
6	氟甲腈	27.13	388.0	333.0	20

			388.0	281.0	35
7	氟虫腈亚砷	29.02	420.0	351.0	12
			420.0	255.0	20
8	氟虫腈砷	31.92	383.0	255.0	20
			383.0	213.0	32
			452.0	383.0	8
9	艾氏剂	21.15	262.7	192.7	30
			255.0	220.0	20
			262.7	202.7	20
10	狄氏剂	26.19	276.8	240.7	10
			276.8	169.7	35
			276.8	172.0	35
			263.0	193.0	35
11	α -硫丹	24.81	240.8	205.6	15
			240.8	170.0	25
			194.8	159.0	10
12	β -硫丹	28.53	194.8	159.0	10
			194.8	124.7	30
			206.8	171.8	15
13	硫丹硫酸酯	30.38	271.8	236.7	15
			273.8	238.9	15
			271.8	141.0	40
			271.8	117.0	40
14	4,4'-滴滴伊	25.71	246.0	176.0	30
			246.0	220.0	15
			246.0	210.0	28
			316.0	246.0	25
15	2,4'-滴滴涕	27.31	235.0	165.0	25
			237.0	165.0	25
			235.0	199.0	15
			246.0	176.0	15
16	4,4'-滴滴滴	28.43	235.0	165.0	25
			237.0	165.0	25
			235.0	199.0	18
17	4,4'-滴滴涕	28.89	235.0	165.0	25
			237.0	165.0	25
			235.0	199.0	18
18	内吸磷	15.39	88.0	60.0	4
			88.0	59.0	20
			88.0	45.0	25
19	久效磷	20.86	127.0	109.0	12
			127.0	95.0	16
			127.0	79.0	20
20	特丁硫磷	18.56	230.8	129.0	25

			230.8	203.0	5
			230.8	175.0	13
21	甲基对硫磷	22.95	263.1	109.0	13
			263.1	79.0	35
			263.1	136.0	5
22	对硫磷	24.44	291.0	109.0	25
			291.0	81.0	30
			139.0	109.0	10
23	三氯杀螨醇	23.31	250.0	139.0	15
			250.0	215.0	5
			139.0	111.0	15
24	甲基异硫磷	24.51	241.0	199.0	5
			241.0	166.7	10
			241.0	120.8	20
25	水胺硫磷	25.05	135.7	108.0	15
			120.7	65.0	20
			229.7	211.7	10
			121.0	93.0	15
26	甲基硫环磷	26.62	227.0	92.0	10
			227.0	60.0	30
			227.0	167.8	10
			168.0	109.0	15
27	除草醚	28.20	201.8	138.7	28
			282.8	201.8	15
			282.8	253.0	10
28	蝇毒磷	33.92	361.8	109.0	16
			361.8	225.8	14
29	苯线磷	27.32	326.0	233	10
			326.0	215	25
			326.0	169	30
30	治螟磷	17.14	322.0	202.0	20
			322.0	294.0	10
			322.0	174.0	15

4.3 气质联用色谱图

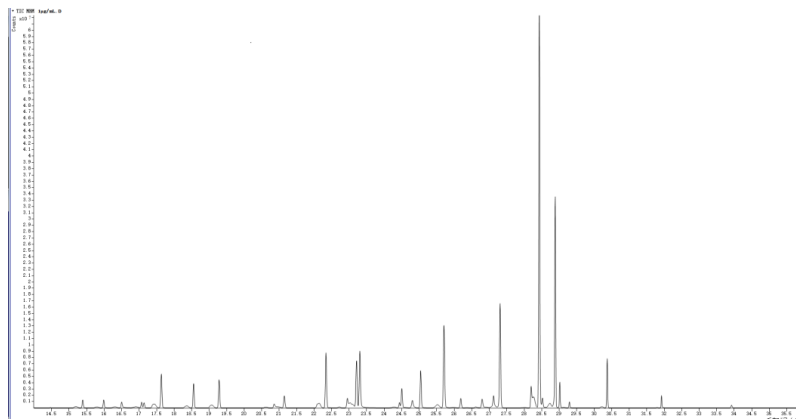


图-1 33 种禁用农药标准品的总离子流图 (1 $\mu\text{g/mL}$)

4.4 高效液相色谱质谱联用条件

柱子	ACQUITY UPLC BEH C18 (100mm \times 2.1 mm \times 1.7 μm)
流速	0.30 mL/min
流动相	A: 5 mmol/L 乙酸铵溶液 (含 0.1% 甲酸), B: 乙腈
柱温	35 $^{\circ}$ C
进样量	2 μL
检测器	Agilent 6470
离子模式	ESI $^{+}$
吹扫气	8 L/min
氮气温度	330 $^{\circ}$ C
簇电压	3500
雾化压力	45 psi
梯度洗脱	0.0-4.0 min, 5-15%流动相 B; 4.0-14.0 min, 15-100%流动相 B; 14.0-15.0 min, 100-5%流动相 B; 15.0-17.0 min, 5-5%流动相 B。

4.5 MRM 参数

表-2 各农药的保留时间、监测离子对及碰撞电压

编号	名称	保留时间(min)	母离子(m/z)	子离子(m/z)	CE(V)
1	涕灭威亚砷	2.93	207.1	132.4	5
			207.1	89.2	13
2	涕灭威砷	3.90	240.0	223.0	5
			240.0	86.0	21
3	久效磷	4.58	224.1	193.1	5
			224.1	127.1	13
4	杀虫脒	6.01	197.2	152.1	21
			197.2	117.2	33
			197.2	46.2	25
5	3-羟基克百威	6.42	238.1	220.2	5
			238.1	181.1	9
			238.1	163.2	13
6	硫环磷	7.28	256.0	168.1	17
			256.0	140.1	25
7	涕灭威	7.65	208.1	116.2	5
			208.1	89.2	13
8	苯线磷亚砷	7.77	320.0	292.1	13
			320.0	233.2	25
			320.0	171.3	25
9	甲拌磷砷	7.78	293.0	247.1	13
			293.0	171.0	25

			293.0	115.1	53
10	磷胺	7.83	300.0	174.1	13
			300.0	127.1	21
11	甲磺隆	8.45	382.0	199.2	21
			382.0	167.3	17
12	苯线磷砒	8.52	336.0	266.2	21
			336.0	188.3	29
13	克百威	8.65	222.0	165.2	9
			222.0	123.2	25
14	氯磺隆	8.72	358.0	167.3	17
			358.0	141.3	17
15	胺苯磺隆	8.92	411.1	196.3	17
			411.1	168.3	33
16	甲拌磷亚砒	8.94	277.0	199.0	5
			277.0	171.1	13
			277.0	143.0	21
			277.0	97.1	41
17	内吸磷	9.58	259.1	89.2	5
			259.1	61.1	41
18	特丁硫磷亚砒	9.83	305.1	187.2	9
			305.1	97.0	49
19	水胺硫磷	9.98	312.0	270.2	13
			312.0	236.2	13
20	苯线磷	10.40	304.0	234.3	17
			304.0	217.2	25
			304.0	202.0	41
21	灭线磷	10.63	243.2	131.1	21
			243.2	97.0	37
22	特丁硫磷砒	10.68	321.1	171.2	9
			321.1	97.0	53
23	氯唑磷	11.34	314.0	162.3	17
			314.0	120.2	29
24	硫线磷	11.81	271.1	159.2	13
			271.1	131.1	25
			271.1	97.1	45
25	蝇毒磷	11.81	363.0	307.1	17
			363.0	227.2	29
26	甲基异柳磷	11.85	332.2	273.1	5
			332.2	231.2	21
27	地虫硫磷	11.95	247.0	137.1	9
			247.0	109.1	17
28	治螟磷	11.99	323.0	171.2	13

			323.0	115.0	33
			323.0	97.1	53
29	甲拌磷	12.08	260.9	75.1	5
			260.9	47.0	45
30	甲胺磷	14.25	142.1	125.1	9
			142.1	94.1	37

4.6 液质联用色谱图

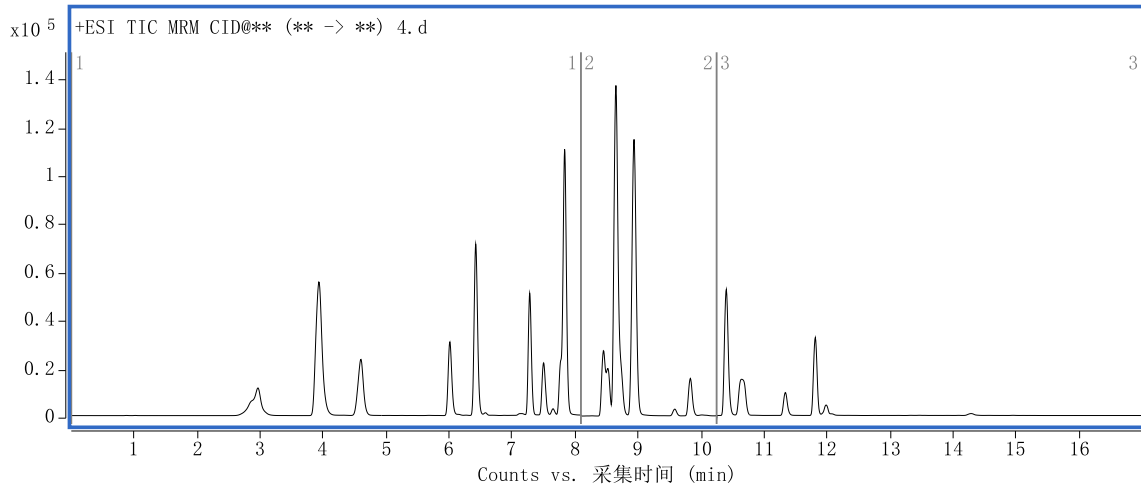


图-2 30种禁用农药标准品的总离子流图 (1 μg/mL)

5. 样品测试

5.1 基质加标回收实验

在当归样品中添加浓度为 40 μg/kg 的 33 种农药(GCMSMS)和 20 μg/kg 的 30 种农药(LCMSMS)进行加标回收验证, 使用上述样品前处理方法, 最

后分别经 GCMSMS 和 LCMSMS 检测, 平均回收率和 RSD 结果如下所示。

表-3 GCMSMS 法 33 种化合物的平均回收率和相对标准偏差 (n=3)

化合物	回收率 (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
	样品 1	样品 2	样品 3		
内吸磷	88.8	91.8	94.1	91.6	2.9
灭线磷	88.2	91.5	94.0	91.3	3.2
杀虫脒	90.3	88.6	91.9	90.3	1.8
甲拌磷	89.6	91.6	92.6	91.3	1.7
治螟磷	94.5	84.9	92.3	90.6	5.5
α-BHC	88.8	84.0	90.3	87.7	3.8
特丁硫磷	88.3	90.7	92.4	90.5	2.3
γ-BHC	90.5	91.6	92.0	91.4	0.8

久效磷	93.8	88.9	89.0	90.6	3.1
艾氏剂	89.3	90.6	91.2	90.4	1.1
β -BHC	90.5	92.5	93.3	92.1	1.6
甲基对硫磷	90.7	93.9	96.4	93.7	3.1
δ -BHC	91.7	90.1	93.5	91.8	1.8
三氯杀螨醇	92.6	94.9	89.9	92.5	2.7
对硫磷	91.4	88.7	92.8	91.0	2.3
甲基异硫磷	95.9	91.9	89.9	92.6	3.3
α -硫丹	94.4	96.5	97.9	96.3	1.8
水胺硫磷	91.2	93.9	95.6	93.6	2.4
4,4'-滴滴伊	94.1	97.4	99.7	97.1	2.9
狄氏剂	91.2	87.6	93.8	90.9	3.4
甲基硫环磷	86.4	82.5	88.6	85.8	3.6
氟甲腈	93.4	90.3	86.5	90.1	3.9
2,4'-滴滴涕	93.3	95.2	95.8	94.8	1.4
苯线磷	87.6	90.1	91.6	89.8	2.2
除草醚	93.5	89.3	89.2	90.6	2.7
4,4'-滴滴滴	95.5	92.0	87.8	91.8	4.2
β -硫丹	90.9	91.4	92.2	91.5	0.7
4,4'-滴滴涕	97.9	95.1	91.3	94.8	3.5
氟虫腈亚砷	99.0	93.9	88.5	93.8	5.6
氟虫腈	100.7	99.6	108.2	102.8	4.6
硫丹硫酸酯	90.0	105.3	99.6	98.3	7.9
氟虫腈砷	99.5	86.9	91.8	92.7	6.9
蝇毒磷	87.8	83.1	94.5	88.5	6.5

表-4 LCMSMS 法 30 种化合物的平均回收率和相对标准偏差 (n=3)

化合物	回收率 (%)			平均回收率 (%)	RSD (%)
	样品 1	样品 2	样品 3		
涕灭威亚砷	93.61	96.65	95.15	95.14	1.60
涕灭威砷	96.40	100.78	96.29	97.82	2.62
久效磷	91.91	96.99	94.22	94.37	2.69

杀虫脒	94.71	98.02	95.71	96.15	1.76
3-羟基克百威	95.61	101.43	95.36	97.47	3.52
硫环磷	94.49	98.64	95.85	96.33	2.20
涕灭威	115.70	113.89	115.45	115.01	0.86
苯线磷亚砷	97.63	102.04	96.91	98.86	2.81
甲拌磷砷	106.18	99.82	105.46	103.82	3.35
磷胺	95.77	99.23	95.75	96.92	2.07
甲磺隆	100.24	101.08	96.12	99.15	2.68
苯线磷砷	100.90	105.73	101.46	102.70	2.57
克百威	95.05	98.65	96.12	96.61	1.92
氯磺隆	92.88	96.07	93.70	94.22	1.76
胺苯磺隆	97.88	101.71	98.88	99.49	2.00
甲拌磷亚砷	95.39	99.67	95.87	96.98	2.42
内吸磷	92.00	96.78	95.07	94.61	2.56
特丁硫磷亚砷	93.74	95.58	94.93	94.75	0.98
水胺硫磷	82.77	81.53	81.87	82.06	0.78
苯线磷	91.87	93.93	92.00	92.60	1.25
灭线磷	87.46	92.76	95.51	91.91	4.46
特丁硫磷砷	88.91	92.21	93.25	91.46	2.48
氯唑磷	85.85	86.99	87.83	86.89	1.14
硫线磷	85.65	84.24	85.00	84.96	0.83
蝇毒磷	83.81	82.00	83.02	82.95	1.09
甲基异柳磷	100.47	101.32	93.53	98.44	4.34
地虫硫磷	83.32	84.26	84.38	83.99	0.69
治螟磷	81.29	82.04	84.80	82.71	2.24
甲拌磷	86.18	86.20	86.27	86.22	0.05
甲胺磷	87.20	91.98	83.51	87.56	4.85

6. 总结

6.1 分取上清液时为防止下层残渣倒入浓缩杯中，可在浓缩杯上放置漏斗，并用乙腈润湿的滤纸将上清液过滤于杯中，并用乙腈润洗滤纸。

6.2 在减压浓缩过程中需控制好温度和压力以防止部分化合物分解和损失，温度不能超过 40° C，压力不要低于 100 mbar。

7. 解决方案优势

7.1 AH-30 全自动均质器可自动进行试样均质

和刀头清洗，无需人员值守，避免有机溶剂毒害，

操作简单、便捷，为批量样品的均质提供帮助。

7.2 MPE-16 高通量真空平行浓缩仪采用数字型的真空控制系统，能精确、实时地检测真空度，避免样液中目标物在过低真空度下损失，同时采用水

浴加热和平稳的圆周震荡模式，保证样品的平行性和可靠性，16 个大体积提取液同时浓缩，可实现批量、快速、高效的浓缩过程。



全自动均质器
均质



高通量真空平行浓缩仪
浓缩