

# 附件：2341 农药残留量测定法药典标准草案公示稿

## 2341 农药残留量测定法

本方法系用气相色谱-串联质谱法和液相色谱-串联质谱法测定药材、饮片及制剂中部分农药残留量。除另有规定外，按下列方法测定。

~~第一法 有机氯类农药残留量测定法（色谱法）~~

~~第二法 有机磷类农药残留量测定法（色谱法）~~

~~第三法 拟除虫菊酯类农药残留量测定法（色谱法）~~

第一法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法（有修订）

### 1. 气相色谱-串联质谱法

**色谱条件** 用（50%苯基）-甲基聚硅氧烷为固定液的弹性石英毛细管柱（柱长为30m，柱内径为0.25mm，膜厚度为0.25 $\mu$ m）。进样口温度250 $^{\circ}$ C，不分流进样。载气为高纯氦气（He）。程序升温：初始温度60 $^{\circ}$ C，保持1分钟，以每分钟30 $^{\circ}$ C升至170 $^{\circ}$ C，再以每分钟2 $^{\circ}$ C升至230 $^{\circ}$ C，最后以每分钟15 $^{\circ}$ C升至300 $^{\circ}$ C，保持6分钟。

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电子轰击源(EI)，离子源温度250 $^{\circ}$ C。碰撞气为氮气或氩气。质谱传输接口温度250 $^{\circ}$ C。质谱监测模式为多反应监测（MRM），各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压（CE）见表1。为提高检测灵敏度，可根据保留时间分段监测各农药。

表1 各农药及相关化学品、内标化合物保留时间、监测离子对及碰撞电压（CE）参考值（GC-MS/MS 部分）

编号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE (V)
1	灭线磷	Ethoprophos	9.8	199.7	157.8	5
				199.7	114.0	5
				157.8	97.0	20
				157.8	113.8	15
2	杀虫脒	Chlordimeform	10.4	152.0	117.0	15
				196.0	181.0	5
				181.0	140.0	15
3	六氯苯	Hexachlorobenzene	11.0	283.8	248.8	24
				283.8	213.8	28
				283.8	176.9	38
4	治螟磷	Sulfotep	11.1	322.0	202.0	20
				322.0	174.0	15

				322.0	294.0	10
				260.0	75.0	5
5	甲拌磷	Phorate	11.1	230.8	175.0	10
				230.8	128.6	25
		$\alpha$ -BHC	11.8	181.0	145.0	15
		$\gamma$ -BHC	13.9	218.9	182.9	5
6	六六六	$\beta$ -BHC	15.4	218.9	147.0	10
		$\delta$ -BHC	17.2	218.9	111.0	10
				156.0	111.0	8
7	氧乐果	Omethoate	12.0	110.0	79.0	10
				156.0	79.0	22
				230.8	129.0	25
8	特丁硫磷	Terbufos	12.4	230.9	203.0	5
				230.8	175.0	13
				246.0	137.1	6
9	地虫硫磷	Fonofos	14.3	246.0	109.1	18
				388.0	333.0	20
10	氟甲腈	Fipronil-desulfinyl	14.9	388.0	281.0	35
				125.0	47.0	14
11	乐果	Dimethoate	15.7	125.0	79.0	8
				143.0	111.0	12
				271.8	236.9	16
12	七氯	Heptachlor	15.5	271.8	141.0	32
				273.8	238.9	15
				372.0	264.2	22
				257.0	162.0	8
13	氯唑磷	Isazophos	15.5	257.0	119.0	18
				285.0	161.0	12
				276.0	185.0	10
14	2,4-滴丁酯	2,4-D butylate	15.6	276.0	57.0	20
				185.0	155.0	20
				129.9	94.9	20
15	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	16.0	108.9	83.0	10
				262.7	192.7	30
				255.0	220.0	20
16	艾氏剂	Aldrin	17.4	262.7	202.7	20
				127.0	109.0	12
17	久效磷	Monocrotophos	14.3	127.0	95.0	16
				127.0	79.0	20
18	甲基对硫磷	Parathion-methyl	18.6	263.1	109.0	13

				263.1	79.0	35		
				263.1	136.0	5		
				125.0	47.0	12		
19	三氯杀螨醇	o,p'-Dicofol	19.5	250.0	139.0	15		
				p,p'-Dicofol	21.3	250.0	215.0	5
						139.0	111.0	15
20	氟虫腈亚砷	Fipronil-sulfoxide	20.0	420.0	351.0	12		
						420.0	255.0	20
21	氟虫腈	Fipronil	20.2	367.0	213.0	35		
						367.0	255.0	25
						367.0	332.0	15
22	氧化氯丹	oxy-Chlordane	20.5	185.0	121.0	12		
						184.9	85.0	26
						386.8	253.0	32
23	对硫磷	Parathion	20.6	291.0	109.0	25		
						291.0	81.0	30
						139.0	109.0	10
24	顺式环氧七氯	Heptachlor-exo-epoxide	21.6	352.8	262.9	14		
						352.8	281.9	12
						352.8	316.9	10
						135.0	99.0	15
25	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	21.9	241.0	199.0	5		
						241.0	166.7	10
						241.0	120.8	20
26	反式环氧七氯	Heptachlor-endo-epoxide	22.3	252.9	182.9	32		
						288.9	219.0	25
						352.8	262.9	15
27	反式氯丹	trans-Chlordane	23.1	372.8	265.8	15		
						372.8	263.9	28
						372.8	336.8	10
28	水胺硫磷	Isocarbophos	23.1	135.7	108.0	15		
						120.7	65.0	20
				229.7	211.7	10		
29	顺式氯丹	cis-Chlordane	24.0	372.8	265.8	20		
						372.8	336.8	10
						372.8	263.9	28
30	$\alpha$ -硫丹	$\alpha$ -Endosulfan	24.3	240.8	205.6	15		
						240.8	170.0	25
						194.8	159.0	10
31	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	25.5	383.0	255.0	20		

				383.0	213.0	32
				452.0	383.0	8
32	4,4'-滴滴伊	p,p'-DDE	26.5	246.0	176.0	30
				316.0	246.0	25
				246.0	210.0	28
33	狄氏剂	Dieldrin	26.7	276.8	240.7	10
				276.8	169.7	35
				276.8	172.0	35
34	苯线磷	Fenamiphos	28.6	303.1	122.0	25
				303.1	195.0	30
				303.1	154.0	20
35	杀扑磷	Methidathion	28.8	145.0	85.0	8
				145.0	58.0	14
				125.0	47.0	15
36	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	29.0	227.0	92.0	10
				168.0	109.0	15
				227.0	167.8	10
37	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	29.4	139.1	111.0	10
				251.1	139.1	15
				251.1	111.1	28
38	异狄氏剂	Endrin	29.4	262.8	193.0	35
				244.8	173.0	30
39	2,4'-滴滴涕	o,p'-DDT	30.7	235.0	165.0	25
				235.0	199.0	15
				237.0	165.0	25
40	除草醚	Nitrofen	30.7	201.8	138.7	28
				282.8	201.8	15
				282.8	253.0	10
41	4,4'-滴滴滴	p,p'-DDD	31.6	235.0	165.0	25
				237.0	165.0	25
				235.0	199.0	18
42	$\beta$ -硫丹	$\beta$ -Endosulfan	31.8	194.8	159.0	10
				194.8	124.7	30
				206.8	171.8	15
43	4,4'-滴滴涕	p,p'-DDT	33.8	235.0	165.0	25
				237.0	165.0	25
				235.0	199.0	18
44	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	36.1	271.8	236.8	15
				273.8	238.9	15
				271.8	141.0	40
45	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	37.5	326.0	233.0	10
				326.0	215.0	25

				326.0	169.0	30
				271.8	236.8	15
46	灭蚁灵	Mirex	37.9	273.8	238.8	15
				236.9	142.9	20
				361.8	109.0	16
47	蝇毒磷	Coumaphos	40.5	361.8	225.8	14
				361.8	81.0	32

## 2. 高效液相色谱-串联质谱法

**色谱条件** 以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂（柱长为100mm，内径为2.1mm，粒径为1.8 $\mu$ m）；以0.1%甲酸溶液（含5mmol/L 甲酸铵）为流动相A，以甲醇-0.1%甲酸溶液（含5mmol/L甲酸铵）（95:5）为流动相B，按下表2进行梯度洗脱；流速为每分钟0.3ml，柱温为40 $^{\circ}$ C。

表2 流动相梯度

时间（分钟）	流动相A（%）	流动相B（%）
0~1	70	30
1~12	70→0	30→100
12~14	0	100

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电喷雾（ESI）离子源，正、负离子扫描模式。监测模式为多反应监测（MRM），各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压（CE）见表3。为提高检测灵敏度，可根据保留时间分段监测各农药。

表3 各农药及相关化学品保留时间、监测离子对及碰撞电压（CE）参考值（LC-MS/MS部分）

编号	中文名	英文名	保留时间（min）	母离子（m/z）	子离子（m/z）	CE（V）
1	甲胺磷	Methamidophos	0.9	142.0	94.0	15
				142.0	125.0	17
				142.0	64.0	20
2	乙酰甲胺磷	Acephate	0.9	184.0	143.0	8
				184.0	95.0	23
				184.0	125.0	18
3	涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	1.0	207.1	89.0	17
				207.1	132.0	10
				224.0	132.0	5
4	氧乐果	Omethoate	1.0	214.0	125.0	20
				214.0	183.0	12
				214.0	155.0	20

				223.1	86.1	18
5	涕灭威砒	Aldicarb-sulfone	1.0	240.0	86.1	15
				240.0	223.1	10
				223.1	148.0	10
6	灭多威	Methomyl	1.5	163.0	88.0	10
				163.0	106.0	10
7	久效磷	Monocrotophos	1.7	224.1	193.1	15
				224.1	127.1	17
				224.1	98.1	13
8	杀虫脒	Chlordimeform	2.3	197.1	46.2	20
				197.1	117.1	30
				197.1	152.0	20
9	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	2.3	228.0	168.0	26
				228.0	109.0	15
10	3-羟基克百威	Carbofuran-3-hydroxy	3.6	220.0	163.1	15
				238.1	220.0	8
				238.1	181.1	15
11	乐果	Dimethoate	3.7	230.0	199.0	10
				230.0	125.0	20
12	硫环磷	Phosfolan	5.1	256.0	140.0	25
				256.0	168.0	15
13	涕灭威	Aldicarb	5.3	213.1	89.0	19
				208.1	89.0	15
				213.1	116.1	15
				208.1	116.1	15
14	磷胺	Phosphamidon	5.9	300.1	174.1	15
				300.1	127.0	25
				300.1	227.0	15
15	克百威	Carbofuran	6.6	222.1	165.1	13
				222.1	123.0	21
16	甲磺隆	Metsulfuron-methyl	6.7	382.1	167.1	18
				382.1	199.0	22
17	苯线磷亚砒	Fenamiphos-sulfoxide	6.8	320.0	233.0	30
				320.0	171.0	30
				320.0	292.1	15
18	苯线磷砒	Fenamiphos-sulfone	7.0	336.1	266.0	20
				336.1	188.0	28
19	氯磺隆	Chlorsulfuron	7.2	358.0	141.1	20
				358.0	167.1	20
20	胺苯磺隆	Ethametsulfuron-methyl	7.5	411.1	196.1	18
				411.1	168.1	30
21	甲拌磷亚砒	Phorate-sulfoxide	7.6	277.0	97.0	35

				277.0	171.0	16
				277.0	143.0	20
				277.0	199.0	15
22	甲拌磷砒	Phorate-sulfone	7.8	293.0	171.0	10
				293.0	247.0	10
				293.0	115.0	25
23	水胺硫磷	Isocarbophos	8.2	312.0	270.0	13
				312.0	236.0	17
				291.0	231.0	15
				273.1	231.0	15
24	杀扑磷	Methidathion	8.5	303.0	145.0	10
				303.0	85.0	20
25	内吸磷	Demeton	8.7	259.0	89.0	12
				259.0	61.0	33
26	特丁硫磷亚砒	Terbufos-sulfoxide	8.9	305.1	187.2	12
				305.1	97.0	43
27	特丁硫磷砒	Terbufos-sulfone	8.9	321.0	171.0	12
				321.0	97.0	41
28	氯唑磷	Isazafos	9.8	314.0	162.0	20
				316.0	122.0	20
				314.0	120.0	30
29	灭线磷	Ethoprophos	10.0	243.1	97.0	33
				243.1	131.0	20
30	苯线磷	Fenamiphos	10.4	304.1	217.0	24
				304.1	202.0	36
				304.1	234.0	28
31	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	10.6	332.1	273.0	15
				332.1	231.0	15
				323.0	97.0	35
32	治螟磷	Sulfotep	10.7	323.0	171.0	15
				323.0	115.0	28
33	对硫磷	Parathion	10.7	292.0	264.0	10
				292.0	236.0	15
34	蝇毒磷	Coumaphos	10.9	363.0	227.0	26
				363.0	307.0	18
35	地虫硫磷	Fonofos	10.9	247.0	109.0	21
				247.0	137.0	12
36	甲拌磷	Phorate	11.2	261.0	75.0	12
				261.0	47.0	32
				271.1	131.0	22
37	硫线磷	Cadusafos	11.4	271.1	159.0	17
				271.1	97.0	40

				434.9	330.0	16
38	氟虫腈*	Fipronil	10.3	434.9	250.0	26
				434.9	278.0	28
39	氟甲腈*	Fipronil-desulfinyl	10.1	387.0	351.0	17
				387.0	282.0	17
40	氟虫腈亚砷*	Fipronil-sulfoxide	10.5	419.0	262.0	29
				419.0	383.0	13
				450.9	282.0	27
41	氟虫腈砷*	Fipronil-sulfone	10.7	450.9	415.0	17
				450.9	243.9	60
				526.0	169.0	27
42	氟虫胺*	Sulfluramid	12.6	526.0	219.0	25

\*表中化合物 38~42 使用负离子模式测定，其余化合物采用正离子模式测定。

### 3. 对照溶液的制备

**3.1 混合对照品溶液的制备** 精密量取禁用农药混合对照品溶液（已标示各相关农药品种的浓度）1ml，置20ml量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀，即得。

**3.2 气相色谱-串联质谱法分析用内标溶液的制备** 取磷酸三苯酯对照品适量，精密称定，加乙腈溶解并制成每 1ml 含 1.0mg 的溶液，即得。精密量取适量，加乙腈制成每 1ml 含 0.1 $\mu$ g 的溶液。

**3.3 空白基质溶液的制备** 取空白基质样品，同供试品溶液相应的制备方法处理制成空白基质溶液。

**3.4 基质混合对照溶液的制备** 分别精密量取空白基质溶液 1.0ml（6 份），置氮吹仪上，40 $^{\circ}$ C 水浴浓缩至约 0.6ml，分别精密加入混合对照品溶液 5 $\mu$ l、10 $\mu$ l、20 $\mu$ l、50 $\mu$ l、100 $\mu$ l、200 $\mu$ l，加乙腈稀释至 1ml，涡旋混匀，即得。

### 4. 供试品溶液的制备

#### 4.1 直接提取法

取供试品粉末（过三号筛）5g，精密称定，置 100ml 具塞离心管中，加氯化钠 1g，立即摇散，再加入乙腈 50ml，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 50ml，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 5~10ml，放冷，用乙腈稀释至 25ml，摇匀，即得。

#### 4.2 快速样品处理法（QuEChERS）法

取供试品粉末（过三号筛）3g，精密称定，置 50ml 具塞离心管中，加入 1%冰醋酸溶液 15ml，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 分钟，精密加入乙腈 15ml，涡旋使混匀，置振荡器上剧烈振荡（每分钟 500 次）5 分钟，加入无水硫酸镁与无水乙酸钠的混合粉末（4: 1）7.5g，立即摇散，再置振荡器上剧烈振荡（每分钟 500 次）3 分钟，置冰浴中冷却 10 分钟，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，作为提取溶液。精密取提取溶液 9ml，置预先装有净化材料的分



散固相萃取净化管(无水硫酸镁 900mg, N-丙基乙二胺 300mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 300mg, 硅胶 300mg, 石墨化碳黑 90mg) 中, 涡旋使充分混匀, 置振荡器上剧烈振荡(每分钟 500 次) 5 分钟使净化完全, 离心(每分钟 4000 转) 5 分钟, 取上清液, 即得。

#### 4.3 固相萃取法

**固相萃取净化方式包括以下三种:**

**方式一:** 精密量取直接提取法制备的供试品溶液或 QuEChERS 法提取溶液 3~5ml, 置于装有分散型净化材料的净化管[无水硫酸镁 1200mg, N-丙基乙二胺 300mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 100mg]中, 涡旋使充分混匀, 再置振荡器上剧烈震荡(每分钟 500 次) 5 分钟使净化完全, 离心, 取上清液, 即得。

**方式二:** 精密量取直接提取法制备的供试品溶液或 QuEChERS 法提取溶液 3~5ml, 通过亲水亲油平衡材料(HLB SPE)固相萃取柱(200mg, 6ml)净化, 收集全部净化液, 混匀, 即得。

**方式三:** 精密量取直接提取法制备的供试品溶液或 QuEChERS 法提取溶液 2ml, 加在装有石墨化碳黑氨基复合固相萃取小柱(500mg, 6ml)(500mg/500mg, 6ml)[临用前用乙腈-甲苯混合溶液(3:1)10ml 预洗], 用乙腈-甲苯混合溶液(3:1)20ml 洗脱, 收集洗脱液, 减压浓缩至近干, 用乙腈转移并稀释至 2.0ml, 混匀, 即得。

#### 5. 测定法

**气相色谱-串联质谱法** 分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各 1ml, 精密加入内标溶液 0.1ml, 混匀, 滤过, 取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各 1 $\mu$ l, 注入气相色谱-串联质谱仪, 按内标标准曲线法计算, 即得。

**高效液相色谱-串联质谱法** 分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各 1ml, 精密加入水 0.3ml, 混匀, 滤过, 取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各 1~5 $\mu$ l, 注入液相色谱-串联质谱仪, 按外标标准曲线法计算, 即得。

#### 【附注】

(1) 根据待测样品基质特点和方法确认结果, 选择一种最适宜的供试品溶液制备方法。对于特定农药或供试品, 分散固相萃取净化管中净化材料的比例可作适当调整, 但需要结合加样回收实验等必要的方法学考察以确保结果的准确性。根据规定的待测农药限量要求, 在检测灵敏度满足的情况下, 可以适当调整供试品溶液最终稀释倍数。供试品溶液中若检出待测农药, 测定含量时, 其浓度应在标准曲线的线性范围以内, 且基质混合对照溶液中的基质浓度应与供试品溶液基质浓度保持一致。

(2) 本法使用基质匹配标准曲线法定量, 空白基质样品为经检测不含待测农药残留的同品种样品。当无法获得适宜的空白基质, 或者空白基质与待测样品基质效应出现明显差异的情况下, 可采用标准加入法进行定量。

(3) 本法提供的监测离子对测定条件为推荐条件, 各实验室可根据样品基质干扰情况和所配置仪器的具体情况对作适当调整, 并确定定量离子对。每个监测指标选择不少于 2 个监测离子对。

(4) 进行样品测定时, 如果检出色谱峰的保留时间与对照品一致, 并且在扣除背景后的质谱图中, 所选择的 2 个监测离子对均出现, 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), 则可判断样品中检出该农药。如果不能确证, 选用其他监测离子对重新进样确证或选用其他检测方式的分析仪器来确证, 如选用高分辨率质谱等确证手段。

(5) 加样回收率应在 70%~120%之间。在满足重复性要求且待测指标未检出的情况下, 部分农药回收率可放宽至 50%~140%。

## 第二法 相关药材及饮片品种中农药多残留测定法(新增)

### 1. 气相色谱-串联质谱法

**色谱条件** 用(50%苯基)-甲基聚硅氧烷为固定液的弹性石英毛细管柱(柱长为30m, 柱内径为0.25mm, 膜厚度为0.25μm)。进样口温度250℃, 不分流进样。载气为高纯氦气(He)。程序升温: 初始温度60℃, 保持1分钟, 以每分钟30℃升至170℃, 再以每分钟2℃升至230℃, 最后以每分钟15℃升至300℃, 保持6分钟。

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测; 离子源为电子轰击源(EI), 离子源温度250℃。碰撞气为氮气或氩气。质谱传输接口温度250℃。质谱监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压(CE)见表4。为提高检测灵敏度, 可根据保留时间分段监测各农药。

表 4 各农药及相关化学品保留时间、监测离子对及碰撞电压(CE)参考值  
(GC-MS/MS 部分)

编号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE(V)
1	嘧霉胺	Pyrimethanil	14.1	198.0	183.1	15
				198.0	118.1	35
				198.0	158.1	20
2	百菌清	Chlorothalonil	16.9	265.9	168.0	22
				265.9	230.8	14

				265.9	133.0	35
				224.1	208.1	16
3	噻菌环胺	Cyprodinil	22.4	224.1	197.1	22
				224.1	131.1	14
				236.0	125.0	9
4	多效唑	Paclobutrazol	24.0	236.0	167.1	9
				236.0	132.1	18
				125.0	89.0	15
5	戊唑醇	Tebuconazole	34.7	250.0	125.0	20
				125.0	99.0	20
6	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	36.8	326.0	233.0	12
				326.0	215.0	21
		Cyhalothrin 1	37.1	208.0	181.0	5
7	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin 2	37.5	197.0	161.0	8
				197.0	141.0	12
		Cypermethrin 1	40.2	163.1	127.0	8
8	氯氰菊酯	Cypermethrin 2	40.2	163.1	128.1	8
		Cypermethrin 3	40.3	163.1	91.0	15
		Fenvalerate 1	41.1	419.1	225.1	6
9	氰戊菊酯	Fenvalerate 2	41.3	419.1	167.1	12
				419.1	125.1	26
				323.0	265.0	14
10	苯醚甲环唑	Difenoconazole	42.4	323.0	202.0	28
				323.0	209.0	28

注：部分化合物含有多个异构体，表中提供了多个异构体峰的保留时间。

## 2. 高效液相色谱-串联质谱法

**色谱条件** 以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂(柱长100mm, 内径为2.1mm, 粒径为1.8 $\mu$ m); 以0.1%甲酸溶液(含5mmol/L 甲酸铵)为流动相A, 以甲醇-0.1%甲酸溶液(含5mmol/L 甲酸铵)(95:5)为流动相B, 按下表5进行梯度洗脱; 流速为每分钟0.3ml, 柱温为40 $^{\circ}$ C。

表5 流动相梯度

时间 (分钟)	流动相A (%)	流动相B (%)
0~1	70	30
1~12	70→0	30→100
12~14	0	100

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电喷雾 (ESI) 离子源，正离子或负离子扫描模式。监测模式为多反应监测 (MRM)，各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压 (CE) 见表 6。为提高检测灵敏度，可根据保留时间分段监测各农药。

表 6 各农药及相关化学品保留时间、监测离子对及碰撞电压 (CE) 参考值  
(LC-MS/MS 部分)

编号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE(V)
1	吡蚜酮	Pymetrozine	1.0	218.0	105.0	22
				218.0	78.0	44
2	霜霉威	Propamocarb	1.1	188.7	102.1	26
				188.7	144.2	18
3	多菌灵	Carbendazime	2.0	192.1	160.1	21
				192.1	132.1	40
4	吡虫啉	Imidacloprid	2.7	256.0	209.0	18
				256.0	175.0	20
5	啶虫脒	Acetamiprid	3.4	223.5	126.0	17
				223.5	90.0	30
6	啞霉胺	Pyrimethanil	6.9	200.1	107.1	33
				200.1	183.1	33
7	甲霜灵	Metalaxyl	6.9	280.2	248.1	14
				280.2	220.1	19
8	啶酰菌胺	Boscalid	8.0	343.0	307.1	20
				343.0	140.0	20

9	咯菌腈	Fludioxonil	8.2	266.0	228.9	25
				266.0	185.3	31
10	烯酰吗啉	Dimethomorph	7.9	388.1	301.1	29
				8.2	388.1	165.1
11	噁菌环胺	Cyprodinil	8.5	226.1	108.1	35
				226.1	93.1	44
12	氟环唑	Epoxiconazole	8.8	330.1	121.2	21
				330.1	141.1	18
13	噻呋酰胺	Thifluzamide	8.8	526.9	486.8	35
				526.9	407.8	42
14	氟硅唑	Flusilazole	8.9	316.1	247.1	25
				316.1	165.1	37
15	虫酰肼	Tebufenozide	9.0	353.2	133.1	20
				353.2	297.1	8
16	醚菌酯	Kresoxim-methyl	9.0	314.1	267.1	10
				314.1	116.0	20
17	戊唑醇	Tebuconazole	9.2	308.1	125.0	55
				308.1	70.0	27
18	二嗪磷	Diazinon	9.4	305.1	169.0	19
				305.1	96.9	29
19	丙环唑	Propiconazole	9.4	342.1	159.0	35
				342.1	205.0	25
20	己唑醇	Hexaconazole	9.4	314.1	70.1	18
				314.1	159.1	30
21	吡唑醚菌酯	Pyraclostrobin	9.5	388.1	296.1	19
				388.1	194.1	17
21	十三吗啉	Tridemorph	9.5	298.0	130.0	28
				298.0	98.0	32
22	苯醚甲环唑	Difenoconazole	9.9	406.1	251.0	36

				406.1	337.0	24
23	除虫菊素 II	Pyrethrins II	10.2	373.3	160.9	15
				373.3	133.0	22
24	氟啶胺*	Fluazinam	10.7	463.0	415.9	28
				463.0	397.9	24
25	毒死蜱	Chlorpyrifos	10.8	350.0	198.0	18
				350.0	97.0	30
26	甲氨基阿维 菌素苯甲酸 盐	Emamectin Benzoate	10.8	886.3	157.8	30
				886.3	302.1	25
27	除虫菊素 I	Pyrethrins I	11.2	329.2	161.1	13
				329.2	133.1	22
28	唑螨酯	Fenpyroximate	11.3	412.7	145.2	25
				412.7	205.2	15
29	哒螨灵	Pyridaben	11.5	365.2	309.1	12
				365.2	147.0	23
30	阿维菌素	Abamectin	11.8	890.6	567.4	13
				890.6	305.2	25
				895.5	751.3	64
				895.5	448.8	72

注：1. 部分化合物含有多个异构体，表中提供了多个异构体峰的保留时间。

2. 标记“\*”的农药氟啶胺采用负离子扫描模式，其它农药均为正离子扫描模式。

### 3. 对照溶液的制备

**3.1 混合对照品溶液的制备** 精密量取农药混合对照品溶液（已标示各相关农药品种的浓度）1ml，置 20ml 量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀，即得。

**3.2 气相色谱-串联质谱法分析用内标溶液的制备** 取磷酸三苯酯对照品适量，精密称定，加乙腈溶解并制成每 1ml 含 1.0mg 的溶液，即得。精密量取适量，加乙腈制成每 1ml 含 0.1 $\mu$ g 的溶液。

**3.3 空白基质溶液的制备** 取空白基质样品，同供试品溶液相应的制备方法处理制成空

---

白基质溶液。

**3.4 基质混合对照溶液的制备** 分别精密量取空白基质溶液 1.0ml(7 份),置氮吹仪上,40℃水浴浓缩至约 0.4ml,分别精密加入混合对照品溶液 5 $\mu$ l、10 $\mu$ l、25 $\mu$ l、50 $\mu$ l、100 $\mu$ l、250 $\mu$ l、500 $\mu$ l,加乙腈稀释至 1ml,涡旋混匀,即得。

#### 4. 供试品溶液的制备

**人参、延胡索、金银花、菊花、铁皮石斛** 取供试品粉末(过三号筛)5g,精密称定,置 100ml 具塞离心管中,加水 10ml,摇匀,放置 30 分钟,加氯化钠 5g,立刻摇散,再加入乙腈 40ml,匀浆处理 2 分钟(转速不低于每分钟 12000 转),离心(每分钟 4000 转)5 分钟(铁皮石斛:静置),分取上清液,沉淀再加乙腈 50ml,匀浆处理 1 分钟,离心(每分钟 4000 转)5 分钟,合并两次提取的上清液,用乙腈稀释至 100ml,摇匀,即得。

**枸杞子、百合、麦冬** 取供试品粉末(过三号筛,其中枸杞子需取供试品,冷冻,迅速粉碎)3g,精密称定,置 50ml 具塞离心管中,加入 1%冰醋酸溶液 15ml,涡旋使分散均匀,放置 30 分钟,精密加入乙腈 15ml,涡旋使混匀,置振荡器上剧烈振荡(每分钟 500 次)5 分钟,置冰浴中放置 20 分钟,加入无水硫酸钠与无水乙酸钠的混合粉末(4:1)7.5g,立即摇散,再置振荡器上剧烈振荡 3 分钟,离心(每分钟 4000 转)5 分钟,精密吸取上清液 5ml,用乙腈稀释至 20ml(百合、麦冬用乙腈稀释至 10ml),摇匀,即得。

**三七、浙贝母、川贝母、湖北贝母、伊贝母、平贝母、白术** 取供试品粉末(过三号筛)3g,精密称定,置 50 ml 具塞离心管中,加入 1%冰醋酸溶液 15ml,涡旋使分散均匀,放置 30 分钟,精密加入乙腈 15 ml,涡旋使混匀,置振荡器上剧烈振荡(每分钟 500 次)5 分钟,置冰浴中放置 20 分钟,加入无水硫酸钠与无水乙酸钠的混合粉末(4:1)7.5g,立即摇散,再置振荡器上剧烈振荡 3 分钟,离心(每分钟 4000 转)5 分钟。精密量取上清液 9ml,置预先装有净化材料的分散固相萃取净化管(无水硫酸镁 900mg, N-丙基乙二胺 300mg, 十八烷基硅烷键合硅胶 300mg, 硅胶 100mg, 石墨化碳黑 45 mg)中,涡旋使充分混匀,置振荡器上剧烈振荡(每分钟 500 次)5 分钟使净化完全,离心(每分钟 4000 转)5 分钟,精密吸取上清液 5ml,用乙腈稀释至 20ml,摇匀,即得。

#### 5. 测定法

**气相色谱-串联质谱法** 分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各 1ml,精密加入内标溶液 0.1ml,混匀,滤过,取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各 1 $\mu$ l,注入气相色谱-串联质谱仪,按内标标准曲线法计算,即得。

**高效液相色谱-串联质谱法** 分别精密吸取上述基质混合对照溶液和供试品溶液 1ml,精

---

密加水 0.3ml，混匀，滤过，取续滤液。分别精密吸取上述两种溶液各 1~5 $\mu$ l，注入液相色谱-串联质谱仪，按外标标准曲线法计算，即得。

#### 【附注】

(1) 根据规定的待测农药限量要求，在检测灵敏度满足的情况下，可以适当调整供试品溶液最终稀释倍数。供试品溶液中若检出待测农药，测定含量时，其浓度应在标准曲线的线性范围以内。

(2) 本法使用基质匹配标准曲线法定量，空白基质样品为经检测不含待测农药残留的同品种样品。当无法获得适宜的空白基质，或者空白基质与待测样品基质效应出现明显差异的情况下，可采用标准加入法进行定量。

(3) 本法提供的监测离子对测定条件为推荐条件，各实验室可根据样品基质干扰情况和所配置仪器的具体情况对作适当调整，并确定定量离子对。每个监测化合物选择不少于 2 个监测离子对。

(4) 进行样品测定时，如果检出色谱峰的保留时间与对照品一致，并且在扣除背景后的质谱图中，所选择的 2 个监测离子对均出现，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 $>20\% \sim 50\%$ ，允许 $\pm 25\%$ 偏差；相对比例 $>10\% \sim 20\%$ ，允许 $\pm 30\%$ 偏差；相对比例 $<10\%$ ，允许 $\pm 50\%$ 偏差），则可判断样品中检出该农药。如果不能确证，选用其他监测离子对重新进样确证或选用其他检测方式的分析仪器来确证，如选用高分辨率质谱等确证手段。

(5) 加样回收率应在 70%~120% 之间。在满足重复性要求且待测农药未检出的情况下，部分农药回收率可放宽至 50%~140%。

### 第三法 药材及饮片中二硫代氨基甲酸酯类农药残留量测定法（新增）

**色谱、质谱条件** 以 6%氰丙基苯基 94%二甲基聚硅氧烷为固定液的弹性石英毛细管柱（柱长为 30m，柱内径为 0.25mm，膜厚度为 1.4 $\mu$ m），载气为高纯氦气，柱流速 1.5ml/min；进样口温度为 180 $^{\circ}$ C，分流进样，分流比 5:1。程序升温：初始温度 40 $^{\circ}$ C，保持 6 分钟，以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C，保持 2 分钟。

以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电子轰击源（EI），离子源温度 250 $^{\circ}$ C。碰撞气为氮气或氩气。质谱传输接口温度 250 $^{\circ}$ C。监测模式为多反应监测（MRM），监测离子对（碰撞电压 CE）为 76.0 $\rightarrow$ 32.0（27v），76.0 $\rightarrow$ 44.0（32v）。

**系列对照品溶液的制备** 取二硫化碳对照品，精密称定，用异辛烷分别稀释制成每 1ml 含 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu$ g 的溶液，作为系列浓度对照品溶液（临用新制）。



---

**供试品溶液的制备** 取供试品粉末（过三号筛）1g，精密称定，置顶空瓶中，精密加入异辛烷 3ml，加盐酸-氯化亚锡溶液（取二水合氯化亚锡 7.5g，加盐酸 215ml 使溶解，加水至 500ml，摇匀）5ml，立即密封，振摇，使分散。置 80℃ 水浴中 1 小时，时时振摇。取出，冷却，摇匀，离心（每分钟 5000 转）3 分钟，取上层有机相，即得。

**测定法** 分别精密吸取上述系列对照品溶液，注入气相色谱-串联质谱仪，测定，以峰面积为纵坐标，进样浓度为横坐标，绘制标准曲线。另精密吸取供试品溶液 1 $\mu$ l，注入气相色谱-串联质谱仪，测定，按外标标准曲线法计算二硫化碳（CS<sub>2</sub>）的含量，即得。

#### 第四法 农药多残留量测定法（质谱法）（未修订）（略）

---

**第一法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法**课题牵头单位：中国食品药品检定研究院

参与单位：广州市药品检验所、安徽省食品药品检验研究院、四川省药品检验研究院、上海市食品药品检验研究院、河北省药品医疗器械检验研究院、深圳市药品检验研究院、贵州省食品药品检验所

主要起草人及联系方式：刘芫汐 金红宇 010-53852484

**第二法 相关药材及饮片品种中农药多残留测定法**课题牵头单位：中国食品药品检定研究院

参与单位：浙江省食品药品检验研究院、吉林省药品检验研究院、上海市食品药品检验研究院、深圳市药品检验研究院、河北省药品医疗器械检验研究院、四川省药品检验研究院、广东省药品检验所、中国医学科学院药用植物研究所

主要起草人及联系方式：王莹 金红宇 010-53852484

**第三法 药材及饮片中二硫代氨基甲酸类农药残留量测定法**牵头单位：中国食品药品检定研究院

参与单位：吉林省药品检验研究院、河北省药品医疗器械检验研究院

主要起草人及联系方式：金红宇 010-53852484

---

## 2341 农药残留量测定法标准草案起草说明

1. 拟删除原第一、二、三法。
2. 禁用农药残留量测定法的完善。拟对现行标准中供试品溶液制备及净化方法进行系统研究、完善、集成，并完成了交叉复核验证。
3. 收集具有代表性的市场样品，拟新增针对具体农药及药材基质的检测方法，并完成了交叉复核验证。
4. 拟新增中药（百合、三七）品种中二硫代氨基甲酸盐类农药的检测方法，并完成了交叉复核验证。