

## 附錄VI 農藥殘留測定方法

農藥是指合成化合物、天然產物、生物活性物質或以上的混合物，在藥材生產過程中用以防治蟲害或控制其生長的物質。

本法可用於以下所列農藥的檢測：

- (a) 艾氏劑及狄氏劑（兩者之和）
- (b) 氯丹（順-氯丹、反-氯丹與氧氯丹之和）
- (c) 滴滴涕（4,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴涕、2,4'-滴滴涕與4,4'-滴滴涕之和）
- (d) 異狄氏劑
- (e) 七氯（七氯、環氧七氯之和）
- (f) 六氯苯
- (g) 六六六（ $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 等異構體之和）
- (h) 林丹（ $\gamma$ -六六六）
- (i) 五氯硝基苯（五氯硝基苯、五氯苯胺與甲基五氯苯硫醚之和）

(1) **農藥殘留檢定** — 分析方法必須通過驗證並符合下列要求：

- (a) 方法應適合於測定農藥的分析；
- (b) 確定農藥的檢測限及定量限；
- (c) 除氯丹（順-氯丹、反-氯丹與氧氯丹）的定量限定為0.01 mg/kg以外；其他農藥定量限設定為0.02 mg/kg；
- (d) 加樣回收率應在70-120%範圍之內；
- (e) 儀器檢測的校對範圍應呈綫性反應。

- (2) **試劑** — 所用的試劑均須為分析純或等同，並不含有任何干擾分析之污染物。另須測試空白樣品以證明未受農藥污染。
- (3) **容器** — 所有容器須清洗後方可使用，以確保無農藥污染。容器可用不含磷的清潔劑浸泡16小時後，再用大量蒸餾水及丙酮沖洗。
- (4) **樣品製備** — 選取具有代表性的藥材，如需要，在磨粉前可先將藥材切碎。在樣品分析前，藥材樣品必須先粉碎。在可行情況下，取樣量應不少於測試量之五倍。

### 方法 I — 氣相色譜—電子捕獲檢測器測定法 (GC-ECD)

- (1) **農藥殘留檢定** — 分析方法必須通過驗證並符合下列附加要求：
  - (a) 方法重複性的相對標準偏差應小於15%。
- (2) **操作程序** — 以下操作程序可用於檢測藥材中農藥殘留量。個別藥材樣品操作程序可適當修改。在可行的情況下，選用另一不同極性的毛細管柱，和/或用氣相色譜 - 質譜法確證測試結果。
  - (a) **提取** — 精密稱取藥材粉末 10.0 g，加無水硫酸鈉約 4.0 g 和乙酸乙酯約 100 mL，超聲提取 3 分鐘，待固體物沉降後取上清液過濾，收集濾液，重複提取兩次，每次各用乙酸乙酯 50 mL。合併濾液後，用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 10 mL 二氯甲烷 - 環己烷 (1:1, v/v) 中，即得 (溶液 A)。
  - (b) **淨化** —
    - (i) **凝膠滲透色譜法** — 色譜淨化步驟可選用：
      - 凝膠柱：Bio-beads S-X3 凝膠玻璃柱 (60 g, 43 cm) 或等同；
      - 流動相：二氯甲烷 - 環己烷 (1:1, v/v)。

**凝膠柱的要求** — 將含有粟米油 (約 25 mg/mL)，鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (約 1 mg/mL)，甲氧滴滴涕 (約 0.2 mg/mL) 和二萘嵌苯 (約 0.02 mg/mL) 的混合溶液注入色譜柱，如各測試峰及其鄰近峰的分離度等於或大於 0.85，則此柱符合要求。必要時，用分子量最小 (如五氯苯胺) 和最大 (如氧氯丹) 的農藥的二氯甲烷和環己烷溶液，標化凝膠柱，以便確定流出液收集條件。

**淨化供試品溶液** — 取無水硫酸鈉約 1.0 g 加溶液 A 10 mL 中，離心，取上清液適量。注入凝膠柱進行凝膠滲透色譜淨化，並將收集的流液用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 1 mL 正己烷中，即得 (溶液 B)。

(ii) **固相萃取法** — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱 (1000 mg，75-150 μm 粒徑) 或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：(15%, v/v) 乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-15 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液 (溶液 C)。

(c) **定量及定性檢測** — 在供試品溶液中加入適量的 2,4,5,6-四氯間二甲苯作為內標物，用氣相色譜法檢測農藥殘留。如上列內標物受到干擾，可選用其他內標物。

按本法要求，所選用的氣相色譜儀必須符合下列要求：

- 定量峰及其鄰近峰之分離度 ( $R$ )：應大於 1.5；
- 色譜柱的理論塔板數 ( $n$ ) (以  $\alpha$ -六六六峰計)：應大於或等於 100000；和
- 峰面積的相對標準偏差：應不大於或等於 5%。

**溶液 (1)：**製備至少五個不同濃度的混合農藥標準溶液於異辛烷中，並加入內標物 2,4,5,6-四氯間二甲苯，繪製標準曲綫。

**溶液 (2)：**以氮氣將溶液 C 溶劑揮散至近乾，殘渣溶於 1 mL 含有內標物 2,4,5,6-四氯間二甲苯的異辛烷（附註 1 和附註 2）。

**附註 1：**內標物在供試品溶液和標準溶液中的濃度應相同。

**附註 2：**去硫淨化法：用硫酸與銅粉處理後，可證明是除去某些基質干擾有效的方法。但此法會破壞或除去某些農藥如艾氏劑、狄氏劑、異狄氏劑、環氧七氯、甲基五氯苯硫醚及五氯苯胺等。

在進行氣相色譜分析時可選用：

- 毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 14% 氰基丙基苯基—甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm；
- 另一不同極性的毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 5% 苯基—甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm；
- 載氣：氮氣；
- 檢測器：電子捕獲檢測器；
- 儀器應可容許選用分流或不分流進樣模式。程序升溫：初始 100°C，保持 2 分鐘後，以每分鐘 10°C 升至 165°C，保持 10 分鐘；再以每分鐘 3°C 升至 230°C，最後以每分鐘 15°C 升至 280°C，保持 10 分鐘。進樣口及檢測器溫度應分別保持在 210°C 和 300°C。

在上述氣相色譜分析條件下，取供試品溶液和混合農藥標準溶液各 1 μL 或適量，注入色譜儀，並記錄色譜圖。擬測定農藥的相對保留時間見表 1。測定峰面積，計算供試品溶液中擬測定農藥的濃度，並計算樣品中農藥含量。

樣品中測得的農藥需以氣相色譜—質譜法確証。

在進行氣相色譜-質譜分析時可選用：

- 毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯35 % 苯基—甲基聚硅氧烷，塗膜厚度0.25 μm；
- 載氣：氦氣；
- 質譜檢測器應可容許選用質量掃描或選擇性離子掃描檢測模式[可參考在表2中所列作掃描監察用的離子 ( $m/z$ ) ]；
- 儀器應可容許選用分流或不分流進樣模式。程序升溫：初始100°C，保持2分鐘後，以每分鐘15°C 升至160°C，最後以每分鐘5°C 升至270°C，保持10分鐘。進樣口溫度保持在250°C，傳輸線溫度保持在270°C和離子源溫度保持在230°C。

在上述氣相色譜—質譜分析條件下，取供試品溶液和混合農藥標準溶液各1 μL或適量，注入色譜儀，並記錄色譜圖。擬測定農藥的相對保留時間見表2。

表 1 有機氯農藥在氣相色譜法的相對保留時間

有機氯農藥	相對保留時間 (RRT)
	[毛細管柱 (0.25 mm × 30 m) 固定相為交聯 14 % 氰基丙基苯基-甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm]
六氯苯	1.24
α - 六六六	1.55
五氯硝基苯	1.64
林丹	1.83
七氯	1.94
五氯苯胺	2.01
艾氏劑	2.09
甲基五氯苯硫醚	2.10
β - 六六六	2.32
氧氯丹	2.41
δ - 六六六	2.43
環氧七氯	2.50
反 - 氯丹	2.67
順 - 氯丹	2.71
4,4' - 滴滴依	2.76
狄氏劑	2.82
異狄氏劑	2.92
2,4' - 滴滴涕	2.98
4,4' - 滴滴滴	3.15
4,4' - 滴滴涕	3.21

表 2 有機氯農藥在氣相色譜-質譜法的相對保留時間和選擇性離子掃描設定

有機氯農藥	相對保留時間 (RRT)	基峰離子 (m/z)	子峰離子 (m/z)
六氯苯	1.18	284	286, 282
α - 六六六	1.22	181	183, 217
五氯硝基苯	1.32	237	249, 214
林丹	1.35	183	217, 221
β - 六六六	1.45	181	183, 217
七氯	1.48	272	274, 270
五氯苯胺	1.49	265	267, 263
δ - 六六六	1.55	181	183, 217
艾氏劑	1.58	263	265, 261
甲基五氯苯硫醚	1.63	296	246, 263
氧氯丹	1.74	185	387, 237
環氧七氯	1.79	353	355, 351
反 - 氯丹	1.87	373	375, 377, 371
順 - 氯丹	1.91	373	375, 377, 371
4,4' - 滴滴依	2.00	246	316, 248
狄氏劑	2.03	263	261, 265
異狄氏劑	2.14	263	265, 281
2,4' - 滴滴涕	2.17	235	237, 165
4,4' - 滴滴滴	2.20	235	237, 165
4,4' - 滴滴涕	2.30	235	237, 165

## 方法 II — 氣相色譜—串聯質譜法 (GC-MS/MS)

(1) 農藥殘留檢定 — 分析方法必須通過驗證並符合下列附加要求：

(a) 方法重複性的相對標準偏差應小於 25%。

(2) 內標溶液製備 —

(a) 內標溶液—製備適宜濃度的含 2,4,5,6-四氯間二甲苯和多氯聯苯同系物編號 138 (PCB 138) 的異辛烷溶液作為內標溶液。

(b) 標記內標溶液—製備適宜濃度的含同位素內標的異辛烷溶液，如 PCB 138- $^{13}\text{C}_{12}$ ，六氯苯- $^{13}\text{C}_6$ ，艾氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ ，狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ ，異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ ， $\alpha$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ， $\beta$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ， $\delta$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ， $\gamma$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ，七氯- $^{13}\text{C}_{10}$ ，五氯硝基苯- $^{13}\text{C}_6$ ，順-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$ ，反-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$ ，氧氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$ ，4,4'-滴滴滴- $^{13}\text{C}_{12}$ ，4,4'-滴滴依- $^{13}\text{C}_{12}$ ，2,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$  及 4,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$  等。

(3) 操作程序 — 以下三步樣品製備操作程序可用於定量檢測藥材中農藥殘留量。樣品製備操作程序須按照藥材樣品基質情況來選擇。個別藥材樣品操作程序可適當修改。

### 樣品製備操作程序 A

(a) 索氏提取 — 精密稱取藥材粉末 5.0 g。如可行，加入適量標記內標溶液。加約 20 mL 蒸餾水，振搖混合均勻。於室溫下靜置過夜。加 3.5 g 水凝膠（丙烯酸酯或等同）和 3.5 g 硅藻土，劇烈振搖或攪拌 3 分鐘。靜置至少 4 小時。將混合物轉移至纖維素提取套管，加 10 g 無水硫酸鈉。混合均勻。加 300 mL 正己烷-丙酮（1:1,v/v）至 500-mL 圓底燒瓶。按每小時 4 至 6 個循環，索氏提取 20 小時。冷卻至室溫。用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾。殘渣溶於 10 mL 二氯甲烷-環己烷（1:1,v/v），即得（溶液 A）。



## (b) 淨化—

## (i) 凝膠滲透色譜法 — 色譜淨化步驟可選用：

- 凝膠柱：Bio-beads S-X3凝膠玻璃柱（70 g, 78 cm長, 2.5 cm內徑）或等同；
- 流動相：二氯甲烷–環己烷（1:1, v/v）。

**凝膠柱的要求** — 將含有粟米油（約25 mg/mL），鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（約1 mg/mL），甲氧滴滴涕（約0.2 mg/mL）和二萘嵌苯（約0.02 mg/mL）的混合溶液注入色譜柱，如各測試峰及其鄰近峰的分離度等於或大於0.85，則此柱符合要求。必要時，用分子量最小（如五氯苯胺）和最大（如氧氯丹）的農藥的二氯甲烷和環己烷溶液，標化凝膠柱，以便確定流出液收集條件。

**淨化供試品溶液** — 取無水硫酸鈉約1.0 g加溶液A 10 mL中，離心5分鐘（約 $800 \times g$ ），取上清液適量。注入凝膠柱進行凝膠滲透色譜淨化，並將收集的流液用旋轉蒸發器在約35°C水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於1 mL正己烷中，即得（溶液B）。

## (ii) 固相萃取法 — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱（1000 mg，75-150  $\mu\text{m}$ 粒徑）或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：（15%, v/v）乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約10 mm高度的無水硫酸鈉。用正己烷5-10 mL預處理柱子，將溶液B定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液（溶液C）。

## 樣品製備操作程序 B

(a) **超聲提取** — 精密稱取藥材粉末 10.0 g。如可行，加入適量標記內標溶液。加約 40 mL 蒸餾水，振搖混合均勻。於室溫下靜置過夜。加 7.5 g 水凝膠（丙烯酸酯或等同）和 7.5 g 硅藻土，劇烈振搖或攪拌 3 分鐘。靜置至少 4 小時。加 100 mL 乙酸乙酯。超聲提取 3 分鐘，待固體物沉降後取上清液過濾，收集濾液。重複提取兩次，每次各用乙酸乙酯 50 mL。合併濾液後，用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 10 mL 二氯甲烷–環己烷 (1:1, v/v) 中，即得（溶液 A）。

(b) **淨化**—

(i) **凝膠滲透色譜法** — 色譜淨化步驟可選用：

- 凝膠柱：Bio-beads S-X3 凝膠玻璃柱（70 g, 78 cm 長, 2.5 cm 內徑）或等同；
- 流動相：二氯甲烷–環己烷（1:1, v/v）。

**凝膠柱的要求** — 將含有粟米油（約 25 mg/mL），鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（約 1 mg/mL），甲氧滴滴涕（約 0.2 mg/mL）和二萘嵌苯（約 0.02 mg/mL）的混合溶液注入色譜柱，如各測試峰及其鄰近峰的分離度等於或大於 0.85，則此柱符合要求。必要時，用分子量最小（如五氯苯胺）和最大（如氧氯丹）的農藥的二氯甲烷和環己烷溶液，標化凝膠柱，以便確定流出液收集條件。

**淨化供試品溶液** — 取無水硫酸鈉約 1.0 g 加溶液 A 10 mL 中，離心 5 分鐘（約 800 × g），取上清液適量。注入凝膠柱進行凝膠滲透色譜淨化，並將收集的流液用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 1 mL 正己烷中，即得（溶液 B）。

(ii) **固相萃取法** — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱（1000 mg，75-150 μm 粒徑）或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：（15%, v/v）乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-10 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液（溶液 C）。

### 樣品製備操作程序 C

- (a) **攪拌提取** — 精密稱取藥材粉末 1.0 g。加入適量內標溶液和標記內標溶液。加藥材量 1-2 倍的蒸餾水，振搖混合均勻。靜置 15 分鐘。加 15 mL 醋酸和乙腈 (1:99 v/v) 的冷混合溶液。振搖 5 分鐘。加 6 g 無水硫酸鎂和 1.5 g 無水醋酸鈉。振搖 5 分鐘。於約 4°C 離心 5 分鐘 (約  $3000 \times g$ )。收集上清液，即得 (溶液 A)。

**附註：**如樣品含較高油脂成分，如有需要，可將提取液離心後於 -20°C 冰箱中儲存過夜。仔細收集經冷凝後的上清液，除去分散固體或上層漂浮層，用於進一步的分散固體萃取淨化。

### (b) 淨化—

- (i) **分散固體萃取 (dSPE)** — 色譜淨化步驟可選用：

- 15 mL dSPE 管，內裝 900 mg 無水硫酸鎂，150 mg N-丙基乙二胺 (PSA) 吸附劑，45 mg 石墨活性炭，150 mg 十八烷基鍵合硅膠和 150 mg 硅膠或等同。

**淨化供試品溶液** — 將溶液 A 轉移至 dSPE 管。振搖 2 分鐘。離心 5 分鐘 (約  $3000 \times g$ )。精密吸取上清液 4.5 mL，用氮氣揮乾溶劑。殘渣溶於 4.5 mL 正己烷中，即得 (溶液 B)。

- (ii) **固相萃取法** — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱 (1000 mg，75-150  $\mu\text{m}$  粒徑) 或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：(15%, v/v) 乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-10 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液（溶液 C）。

- (c) **定量及定性檢測** — 在樣品溶液中加入表 3 所建議的內標物和標記內標物，用氣相色譜—串聯質譜法檢測農藥殘留。如上列內標物受到干擾，可選用其他內標物或標記內標物。

按本法要求，所選用的氣相色譜—串聯質譜儀必須符合下列要求：

- 樣品中待測物的 RRT 和相應的農藥標準溶液的 RRT 須在  $\pm 0.5\%$ 。
- 至少須監測兩個多反應監測 (MRM)，並按下列公式，計算兩個多反應檢測轉換上 ( $MRM_{AR}$ ) 的相對強度，及樣品和農藥標準品的 MRM 相對強度的絕對百分偏差 ( $D_{MRM}$ , %)：

$$MRM_{AR} = \frac{Area_{MRM2}}{Area_{MRM1}}$$

式中

$Area_{MRM1}$  面積較大的多反應監測離子作為分母;  
 $Area_{MRM2}$  面積較小的多反應監測離子作為分子

$$D_{MRM} (\%) = \frac{|MRM_{ARsample} - MRM_{ARcalibration}|}{MRM_{ARcalibration}} \times 100\%$$

式中

$MRM_{ARsample}$  為樣品溶液的相對強度  
 $MRM_{ARcalibration}$  為農藥標準溶液的平均相對強度

- 樣品中每個待測成分的特徵多反應監測 (MRM) 的相對強度和相應農藥標準品的相對強度偏差 ( $D_{MRM}$ , %) 應在  $\pm 30\%$ 。

**標準曲綫：**製備至少五個不同濃度的混合農藥標準溶液 (以異辛烷作溶劑)，並加入相應建議的內標或標記內標溶液，繪製標準曲綫。待測定農藥須用表 3 中規定的相應內標溶液或標記內標溶液進行校正。

**樣品溶液：**樣品製備操作程序 A 或 B 所得的溶液 C 須用氮氣吹至近乾，殘渣溶於 1 mL 所建議的內標溶液中。樣品製備操作程序 C 所得的溶液 C 須用氮氣吹至近乾，殘渣溶於 0.2 mL 異辛烷中 [附註 1 和 2]。

**附註 1：**內標物在樣品溶液和標準溶液中的濃度應相同。

**附註 2：**去硫淨化法：用硫酸與銅粉處理後，可證明是除去某些基質干擾有效的方法。但此法會破壞或除去某些農藥如艾氏劑、狄氏劑、異狄氏劑、環氧七氯、甲基五氯苯硫醚及五氯苯胺等。

在進行氣相色譜-串聯質譜法分析時可選用：

- 毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 5% 苯基—甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25  $\mu\text{m}$ ；
- 載氣：氮氣；流速為 1.5 mL/min；
- 電子撞擊離子化方式；
- 氬氣作為碰撞氣；
- 三重四極杆串聯質譜檢測可選用多反應監測 (MRM) 模式 [對擬測定農藥和內標所建議的 MRM 可參考表 4]；
- 儀器應可容許選用分流或不分流進樣模式。程序升溫：初始 95°C，保持 2 分鐘後，以每分鐘 30°C 升至 130°C，再以每分鐘 5°C 升至 250°C，最後以每分鐘 10°C 升至 300°C，保持 8 分鐘。進樣口溫度保持在 250°C，傳輸線和離子源溫度均保持在 300°C。

在上述分析條件下，取樣品溶液和混合農藥標準溶液各 1 μL 或適量，注入色譜儀，並記錄色譜圖。按下列公式計算各待測農藥含量：

$$C_{sample} = C_{sln} \times \frac{V}{W} \times D$$

式中

- $C_{sample}$  樣品中待測農藥的含量，mg/kg;  
 $C_{sln}$  樣品溶液中待測農藥的含量，mg/L;  
 $V$  樣品最終體積，mL;  
 $W$  樣品重量，g;  
 $D$  稀釋因子（如有）

$$C_{sln} = \frac{AR - c}{m}$$

式中

- $AR$  樣品溶液中待測農藥和內標或標記內標的相對峰面積之比;  
 $c$  各待測農藥標準曲線的截距;  
 $m$  各待測農藥標準曲線的斜率

表 3 各待測農藥建議採用的內標或標記內標

有機氯農藥	內標
$\alpha$ -六六六, $\beta$ -六六六, 林丹與六氯苯 艾氏劑、狄氏劑、異狄氏劑、順-氯丹、反-氯丹、七氯、順-環氧七氯、 $\delta$ -六六六、甲基五氯苯硫醚、氧氯丹、五氯硝基苯、五氯苯胺、4,4'-滴滴依、4,4'-滴滴滴、2,4'-滴滴涕與 4,4'-滴滴涕	2,4,5,6-四氯間二甲苯  多氯聯苯同系物編號138 (PCB 138)
有機氯農藥	標記內標
艾氏劑	異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ 或艾氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$
狄氏劑	異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ 或狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$
異狄氏劑	異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$
$\alpha$ -六六六	$\gamma$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ 或 $\alpha$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$
$\beta$ -六六六	$\gamma$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ 或 $\beta$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$
$\delta$ -六六六	$\gamma$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ 或 $\delta$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$
林丹	$\gamma$ -六六六- $^{13}\text{C}_6$
六氯苯	六氯苯- $^{13}\text{C}_6$
七氯	七氯- $^{13}\text{C}_{10}$
順-環氧七氯	
五氯硝基苯	
甲基五氯苯硫醚	五氯硝基苯- $^{13}\text{C}_6$
五氯苯胺	
4,4'-滴滴依	
4,4'-滴滴滴	4,4'-滴滴滴- $^{13}\text{C}_{12}$
2,4'-滴滴涕	2,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$
4,4'-滴滴涕	4,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$
順-氯丹	順-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$
反-氯丹	反-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$
氧氯丹	氧氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$

表 4 建議有機氯農藥和內標的多反應監測參數

有機氯農藥		母離子 ( $m/z$ )	子離子 ( $m/z$ )	碰撞能量 (eV)	備註
1	艾氏劑	262.8	192.9	32	#
		262.7	227.9	20	
		293.0	186.0	35	
2	$\alpha$ - 六六六	180.8	145.0	12	#
		218.8	146.6	20	
		218.8	183.0	8	
3	$\beta$ - 六六六	180.9	145.0	14	#
		218.7	146.6	18	
		218.7	183.0	8	
4	順 - 氯丹	236.9	118.9	25	
		372.8	265.8	20	#
		409.8	374.8	5	
5	$\delta$ - 六六六	182.8	146.7	14	
		218.7	183.0	8	#
		218.8	146.6	20	
6	狄氏劑	262.8	192.9	30	#
		262.8	227.9	16	
		276.9	241.0	10	
7	異狄氏劑	243.0	173.0	25	
		262.8	190.9	30	
		262.8	192.9	30	#
8	林丹	180.9	109.0	26	
		180.9	145.0	14	#
		218.7	183.0	8	
9	六氯苯	248.8	213.9	14	
		283.8	213.8	28	
		283.8	248.8	18	#
10	七氯	99.8	65.0	12	
		271.8	236.9	12	#
		273.9	238.9	15	



有機氯農藥		母離子 ( <i>m/z</i> )	子離子 ( <i>m/z</i> )	碰撞能量 (eV)	備註
11	順 - 環氧七氯	354.7	264.9	12	
		352.9	262.9	16	#
		352.9	281.9	10	
12	2,4' - 滴滴涕	235.0	165.1	22	#
		235.0	199.1	10	
		199.1	163.1	30	
13	氧氯丹	184.9	84.9	26	
		184.9	121.0	12	#
		386.8	322.8	15	
14	4,4' - 滴滴滴	235.0	165.1	20	#
		235.0	199.1	14	
		236.8	165.0	20	
15	4,4' - 滴滴依	246.0	176.1	28	#
		248.0	176.0	28	
		317.8	248.0	18	
16	4,4' - 滴滴涕	199.1	163.1	30	
		235.0	165.1	22	#
		235.0	199.1	15	
17	五氯苯胺	262.8	191.9	20	#
		264.8	202.8	20	
		264.8	229.3	12	
18	甲基五氯苯硫醚	262.8	192.9	28	
		295.7	245.9	30	
		295.7	262.9	12	#
19	五氯硝基苯	213.8	141.9	28	
		213.8	178.9	14	#
		294.8	236.9	14	
20	反 - 氯丹	271.7	236.9	12	#
		372.8	265.8	20	
		409.8	374.8	5	

內標或標記內標	母離子 ( $m/z$ )	子離子 ( $m/z$ )	碰撞能量 (eV)	備註
多氯聯苯同系物編號 138 (PCB 138)	289.9	218.0	30	
	357.9	287.8	25	
	359.8	289.8	25	#
2,4,5,6- 四氯間二甲苯	207.0	136.0	20	#
	207.0	172.0	10	
	244.0	209.0	10	
六氯苯 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	254.9	220.0	30	
	287.8	218.0	20	
	289.9	219.9	20	#
艾氏劑 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	98.1	70.1	10	#
	268.0	198.0	30	
	270.0	200.0	15	
狄氏劑 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	85.1	55.0	10	
	86.1	57.1	10	#
	269.9	199.9	5	
異狄氏劑 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	254.0	184.1	25	#
	267.9	198.0	30	
	269.9	200.0	30	
α - 六六六 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	187.0	151.0	15	#
	189.0	153.0	10	
	225.0	189.0	5	
β - 六六六 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	112.0	50.0	20	
	187.0	151.0	15	#
	189.0	153.0	10	
δ - 六六六 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	187.0	151.0	15	#
	189.0	153.0	15	
	223.0	187.0	5	
林丹 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	187.0	151.0	15	#
	223.0	187.0	5	
	225.0	189.0	5	
七氯 - <sup>13</sup> C <sub>10</sub>	105.1	70.1	10	#
	241.9	170.0	30	
	276.9	241.9	10	

內標或標記內標	母離子 ( <i>m/z</i> )	子離子 ( <i>m/z</i> )	碰撞能量 (eV)	備註
五氯硝基苯 - <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	148.0	113.0	10	
	219.9	185.0	20	
	254.9	220.0	15	#
4,4' - 滴滴依 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	258.1	188.1	30	#
	260.0	188.1	30	
	328.0	258.1	20	
4,4' - 滴滴滴 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	211.1	175.1	30	
	247.0	177.1	25	#
	249.1	177.1	20	
2,4' - 滴滴涕 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	211.1	175.1	30	
	247.0	177.1	25	#
	249.1	177.1	25	
4,4' - 滴滴涕 - <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	211.1	175.1	30	
	247.1	177.1	20	#
	249.1	177.1	20	
順 - 氯丹 - <sup>13</sup> C <sub>10</sub>	241.9	170.0	30	#
	382.9	276.0	20	
	384.9	276.0	20	
	384.9	311.0	20	
反 - 氯丹 - <sup>13</sup> C <sub>10</sub>	241.9	145.9	30	
	382.9	276.0	20	#
	384.9	276.0	20	
氧氯丹 - <sup>13</sup> C <sub>10</sub>	120.0	55.1	20	
	154.0	125.0	5	#
	190.0	125.0	10	
多氯聯苯同系物編號 138- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	300.0	230.1	30	
	369.9	300.0	30	
	371.9	302.0	30	#

備註：# 代表通常用於定量檢測的多反應監測離子。如果背景/基質有干擾時，請使用其他監測離子對。

**限度** — 除源於礦物的藥材或另有規定外，藥材樣品中農藥殘留量應符合表5所列的限度。

**表5** 藥材中的農藥殘留限度

有機氯農藥	限度 (不多於)
艾氏劑及狄氏劑 (兩者之和)	0.05 mg/kg
氯丹 (順-氯丹、反-氯丹與氧氯丹之和)	0.05 mg/kg
滴滴涕 (4,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴涕、2,4'-滴滴涕與 4,4'-滴滴涕之和)	1.0 mg/kg
異狄氏劑	0.05 mg/kg
七氯 (七氯、環氧七氯之和)	0.05 mg/kg
六氯苯	0.1 mg/kg
六六六 ( $\alpha$ , $\beta$ , $\delta$ 等異構體之和)	0.3 mg/kg
林丹 ( $\gamma$ -六六六)	0.6 mg/kg
五氯硝基苯 (五氯硝基苯、五氯苯胺與甲基五氯苯硫醚之和)	1.0 mg/kg