试验与研究

DOI:10.11973/lhjy-hx202307002

固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定丹参中30种禁用农药残留量

李文斌，顾春艳，马利静，晋立川，徐 莹，程 菲*

（天津迪科马实验设备有限公司，天津 300499）

摘 要：提出了固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法（SPE-UHPLC-MS/MS）测定丹参中30种禁用农药残留量的方法。样品粉末以0.5%（体积分数）乙酸溶液浸泡，乙腈振荡提取，提取液经ProElut SMC萃取柱净化。以Spursil C_{18}色谱柱（100 mm×2.1 mm，3.0 μm）为固定相，在梯度洗脱程序下分离30种禁用农药。以电喷雾离子源正离子模式扫描，多反应监测模式检测，采用基质匹配混合标准溶液绘制工作曲线，外标法定量。结果表明：30种禁用农药的质量浓度在一定范围内与对应的定量离子峰面积呈线性关系，测定下限（10S/N）为1～5 μg·L^{-1}；对空白样品进行3个浓度水平的加标回收试验，回收率为75.0%～120%，测定值的相对标准偏差（n=6）为1.2%～6.0%。方法用于市售丹参样品分析，一批样品中地虫硫磷和治螟磷的检出量分别为1.16 μg·kg^{-1}和0.37 μg·kg^{-1}，其余禁用农药均未检出。

关键词：丹参；禁用农药；固相萃取（SPE）；超高效液相色谱-串联质谱法（UHPLC-MS/MS）

中图分类号：O657.63 **文献标志码**：A **文章编号**：1001-4020(2023)07-0752-07

丹参为唇形科植物丹参（*Salvia miltiorrhiza* Bge.）的干燥根和根茎，有活血祛瘀、通经止痛、清心除烦、凉血消痈的作用[1]，是临床大宗常用药材之一，迄今已有2 000多年用药历史[2]。目前，大规模人工种植丹参过程中不可避免地会发生病虫草害，使用农药是保障丹参产量与质量的重要手段。但农药使用不当会导致农药残留，尤其是一些高毒性禁用农药的使用将严重危害人体健康。2020年7月2日，国家药品监督管理局、国家卫生健康委员会发布公告，正式颁布《中华人民共和国药典（2020年版）》（ChP 2020），其中0212药材和饮片检定通则规定了药材及饮片（植物类）中33种禁限用农药不得检出（不得过定量限），2341农药残留量测定法新增了“第五法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法”。据统计，2020年上半年，我国出口的中药材因农药残留等原因被退回31批次，同比增加48%[3]。农药残留已成为影响中药质量和安全、制约我国中药材国际贸易的重要因素。监测丹参中农药残留对于规范丹参的种植生产过程、保障人体健康、促进中药现代化以及走向国际贸易市场具有重要意义。

禁用农药的检测手段主要有液相色谱法（LC）[4]、气相色谱法（GC）[5-6]、气相色谱-串联质谱法（GC-MS/MS）[7-10]、液相色谱-串联质谱法（LC-MS/MS）[11-14]、免疫分析法[15-16]等。单一的色谱技术往往无法满足农药异构体、同系物、代谢物及多种农药残留同时分析的需要，针对复杂的样品基质容易出现假阳性。相比之下，色谱-串联质谱法结合了色谱的高分离能力及质谱准确鉴定化合物结构的特性，可对多种农药残留同时进行定性定量，灵敏度高、抗基质干扰能力强，逐渐成为农药残留分析的常用方法[17]。

中药基质复杂，不同的前处理方法对农药残留测定结果影响较大。常用的前处理方法主要有固相萃取法（SPE）[13,18-19]、QuEChERS法[7-9,12]、凝胶渗透色谱法[10,20]、微波萃取法[21]等。其中SPE的样品用量少、分离快速、回收率高，集样品纯化和富集于一身，在痕量成分分析方面具有明显的技术优势[22]，已被广泛应用于环境、制药、食品等领域。因此，本工作提出了SPE-超高效液相色谱-串联质谱法（UHPLC-MS/MS）测定丹参中30种禁用农药残

收稿日期：2021-12-16

作者简介：李文斌，工程师，研究方向为检测方法开发与应用

* 通信联系人。cheng_fei@dikma.com.cn.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

留量的方法。

1　试验部分

1.1　仪器与试剂

AB SCIEX 4000＋型超高效液相色谱-质谱联用仪；HSC-24B型氮吹仪；GT10-1型高速离心机；Vortex-5型涡旋混合器。

30种禁用农药混合标准溶液：溶剂为乙腈，农药CAS编号及其质量浓度见表1。

混合标准中间液：取0.5 mL 30种禁用农药混合标准溶液，用乙腈定容至10 mL后，分取1 mL，再用乙腈定容至10 mL，配制成混合标准中间液。

乙腈、甲酸均为色谱纯；甲酸铵、氨水均为分析纯；试验用水为蒸馏水。丹参购自天津市某药店。

表1　30种禁用农药CAS编号及质量浓度

Tab. 1　CAS numbers and mass concentrations of 30 forbidden pesticides

化合物	CAS编号	ρ/(mg·L^{-1})	化合物	CAS编号	ρ/(mg·L^{-1})
甲胺磷	10265-92-6	100	甲拌磷砜	2588-4-7	40
苯线磷	22224-92-6	40	蝇毒磷	56-72-4	100
苯线磷砜	31972-44-8	40	硫环磷	947-02-4	60
苯线磷亚砜	31972-43-7	40	磷胺	13171-21-6	100
地虫硫磷	944-22-9	40	涕灭威	116-06-3	100
治螟磷	3689-24-5	40	涕灭威砜	1646-88-4	100
克百威	1563-66-2	100	涕灭威亚砜	1646-87-3	100
3-羟基克百威	16655-82-6	100	久效磷	6923-22-4	60
胺苯磺隆	97780-06-8	100	内吸磷	8065-48-3	40
甲磺隆	74223-64-6	100	灭线磷	13194-48-4	40
氯磺隆	64902-72-3	100	特丁硫磷砜	56070-16-7	40
硫线磷	95465-99-9	40	特丁硫磷亚砜	10548-10-4	40
氯唑磷	42509-80-8	20	水胺硫磷	24353-61-5	100
甲拌磷	298-02-2	40	杀虫脒	6164-98-3	40
甲拌磷亚砜	2588-3-6	40	甲基异柳磷	99675-03-3	40

1.2　仪器工作条件

1.2.1　色谱条件

Spursil C_{18}色谱柱（100 mm×2.1 mm，3.0 μm）；柱温40 ℃；流动相A为含5 mmol·L^{-1}甲酸铵的0.1%（体积分数，下同）甲酸溶液，B为体积比95∶5的乙腈-含5 mmol·L^{-1}甲酸铵的0.1%甲酸溶液的混合液；流量0.3 mL·min^{-1}；进样量2 μL。梯度洗脱程序：0～1.0 min时，A为70%；1.0～12.0 min时，A由70%降至0，保持2.0 min；14.0～16.0 min时，A由0升至70%，保持4.0 min。

1.2.2　质谱条件

电喷雾离子（ESI）源，正离子（ESI$^+$）模式扫描；离子源温度500 ℃；电喷雾电压5 500 V；雾化气压力345 kPa，辅助气压力345 kPa，气帘气压力138 kPa；驻留时间20 ms；多反应监测（MRM）模式检测。

30种禁用农药的质谱参数见表2，其中“*”代表定量离子对。

表2　30种禁用农药质谱参数

Tab. 2　MS parameters of 30 forbidden pesticides

序号	化合物	保留时间/min	离子对质荷比（m/z）	碰撞能量/eV	去簇电压/V
1	甲胺磷	0.85	142.1/94.1*，142.1/125.1	18，17	62
2	涕灭威亚砜	0.86	206.9/132.1*，206.9/89.0	9，18	60
3	久效磷	1.08	224.1/193.1*，224.1/127.1	11，17	65
4	涕灭威砜	1.22	223.0/86.1*，223.0/148.0，240.0/223.0，240.0/86.0	21，13，12，26	72

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2(续)

序号	化合物	保留时间/min	离子对质荷比(m/z)	碰撞能量/eV	去簇电压/V
5	3-羟基克百威	1.87	238.1/163.0*，238.1/181.1	19，16	80
6	硫环磷	2.54	256.0/140.1*，256.0/168.1	36，22	86
7	苯线磷亚砜	2.88	320.0/233.2*，320.0/171.3，320.0/292.1	31，31，20	60
8	杀虫脒	3.12	197.2/46.2*，197.2/117.2，197.2/152.1	45，35，25	55
9	磷胺	3.15	300.0/174.1*，300.0/127.1	18，27	78
10	涕灭威	3.27	208.1/116.0*，208.1/88.9，213.2/89.2，213.2/116.2	11，20，24，17	50
11	苯线磷砜	3.98	336.0/266.2*，336.0/188.3	25，37	60
12	甲磺隆	3.98	382.0/167.3*，382.0/199.2	22，30	113
13	氯磺隆	4.32	358.0/141.3*，358.0/167.3	20，20	60
14	克百威	4.35	222.0，123.0*，222.0，165.0	21，15	66
15	甲拌磷亚砜	4.58	277.0/171.1*，277.0/97.1，277.0/143.0，277.0/199.0	16，49，25，13	80
16	胺苯磺隆	4.61	411.1/196.3*，411.1/168.3	24，40	90
17	内吸磷	5.42	259.2/89.1*，259.2/61.0	12，40	45
18	特丁硫磷亚砜	5.76	305.1/187.2*，305.1/97.0	14，50	40
19	水胺硫磷	5.98	306.9/273.0*，306.9/289.9	9，6	10
20	甲拌磷砜	6.02	293.0/247.1，293.0/115.1*，293.0/171.0	11，31，15	75
21	苯线磷	6.42	304.0/217.2*，304.0/234.3，304.0/202.0	30，22，47	105
22	灭线磷	6.75	243.2/97.0*，243.2/131.1	35，25	80
23	特丁硫磷砜	6.99	321.1/171.2*，321.1/97.0	17，50	60
24	氯唑磷	7.86	314.0/162.3*，314.0/120.2	19，36	80
25	硫线磷	8.26	271.1/131.1*，271.1/159.2，271.1/97.1	29，18，43	76
26	甲基异柳磷	8.50	332.2/273.1*，332.2/231.2	10，20	60
27	蝇毒磷	8.61	363.0/227.2*，363.0/307.1	38，24	60
28	地虫硫磷	8.71	247.0/109.1*，247.0/137.1	25，15	20
29	治螟磷	8.78	323.0/97.1*，323.0/171.2，323.0/115.0	45，20，40	45
30	甲拌磷	8.85	260.9/75.1*，260.9/47.0	17，53	40

1.3　试验方法

1.3.1　提取

准确称取3.0 g粉碎并过3号筛(孔径0.355 mm)的样品粉末于50 mL离心管中，加入0.5%(体积分数)乙酸溶液15 mL，涡旋使其充分浸润，放置30 min。加入15 mL乙腈，涡旋混匀，振荡5 min，加入萃取盐包(无水硫酸镁6.0 g与无水乙酸钠1.5 g)，立即摇散，振荡3 min，置于冰水浴中冷却10 min，以转速6 000 r·min^{-1}离心2 min，取9 mL上清液待净化。

1.3.2　净化

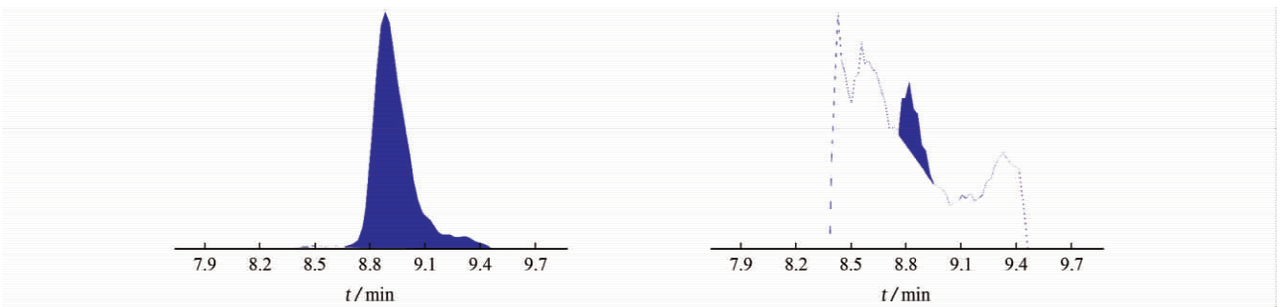
ProElut SMC萃取柱无需活化，直接注入9 mL上清液，接收全部流出液。分取2.5 mL，置于氮吹管中，加入50 μL氨水，涡旋混匀，于30 ℃水浴氮吹至约0.5 mL，用乙腈定容至1 mL，混匀，加入0.3 mL水，按照仪器工作条件进行测定。按照同样方法提取、净化空白样品粉末，氮吹至0.5 mL，得到基质匹配溶液。

2　结果与讨论

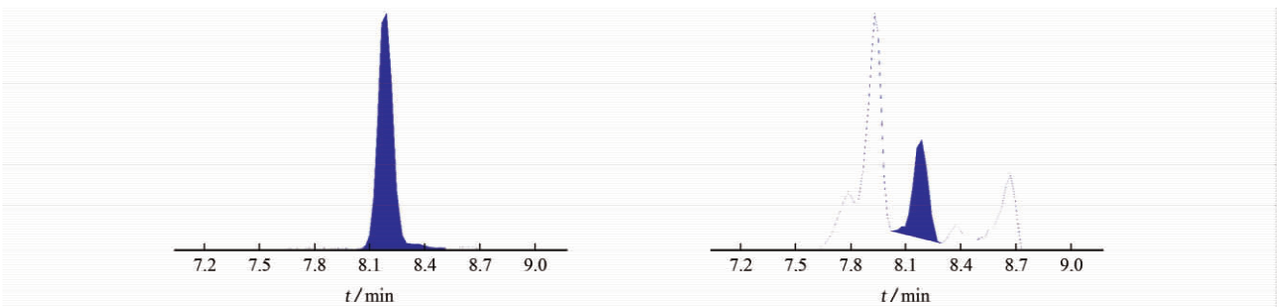
2.1　色谱柱的选择

试验考察了Leapsil C_{18}色谱柱(100 mm×2.1 mm，2.7 μm)、Spursil C_{18}色谱柱(100 mm×2.1 mm，3.0 μm)对混合标准溶液和基质匹配混合标准溶液中硫线磷提取离子流色谱图的影响，结果见图1。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



（a）　混合标准溶液，Leapsil C_{18}色谱柱　　（b）　基质匹配混合标准溶液，Leapsil C_{18}色谱柱



（c）　混合标准溶液，Spursil C_{18}色谱柱　　（d）　基质匹配混合标准溶液，Spursil C_{18}色谱柱

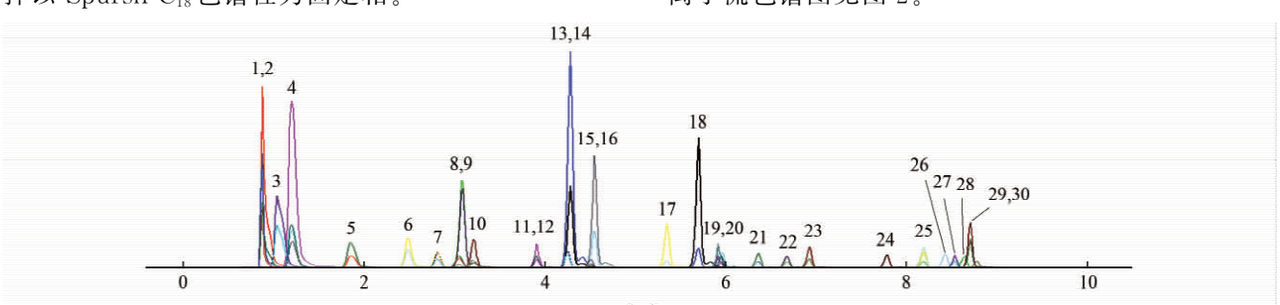
图1　硫线磷提取离子流色谱图

Fig. 1　Extracted ion chromatograms of codusafos

结果表明：使用Leapsil C_{18}色谱柱时，混合标准溶液中硫线磷分离良好、峰形尖锐，但在丹参基质中，硫线磷基线偏高，基质效应严重，与杂质不能分离；使用Spursil C_{18}色谱柱时，硫线磷在丹参基质中的保留明显增强，且灵敏度提高，与杂质分离较好，这是由于Spursil C_{18}色谱柱由极性基团封尾，对极性化合物有较好的保留和分离作用。因此，试验选择以Spursil C_{18}色谱柱为固定相。

2.2　质谱条件的选择

在ESI^+模式下对混合标准溶液进行全扫描，得到各农药母离子，然后对母离子施加一定的碰撞能量进行轰击，获得相应的子离子，选择信号较强、干扰较小的子离子分别作为定量、定性离子，最后优化碰撞能量，使每种农药的特征碎片离子对强度达到最大。优化后的质谱参数见表2，混合标准溶液总离子流色谱图见图2。



峰号1～30对应的化合物名称同表2

图2　30种禁用农药混合标准溶液总离子流色谱图

Fig. 2　Total ion chromatogram of 30 forbidden pesticides mixed standard solution

2.3　前处理方法的选择

ChP 2020中2341推荐的样品前处理方法有直接提取法、QuEChERS法和SPE，SPE又包含方式一（分散净化）、方式二（HLB萃取柱）、方式三（$Carb/NH_2$萃取柱）。对于丹参样品，采用直接提取法和SPE方式一进行处理后，得到的供试品溶液颜色太深，无法上机测试，故采用QuEChERS法、SPE方式二HLB萃取柱、SPE方式三$Carb/NH_2$

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

萃取柱以及ProElut SMC萃取柱净化，以空白样品加标5倍测定下限进行回收试验。

结果表明：QuEChERS法所得回收率为5.00%～144%（内吸磷回收率仅为5.00%），HLB萃取柱所得回收率为0～93.0%（苯线磷、甲拌磷、涕灭威、内吸磷回收率均小于5.00%），Carb/NH_2萃取柱所得回收率为0～102%（苯线磷、甲拌磷、涕灭威、内吸磷、胺苯磺隆、甲磺隆、氯磺隆回收率均小于5.00%）；而ProElut SMC萃取柱所得回收率为78.0%～110%，符合方法学中回收率在70.0%～120%内的要求。ProElut SMC萃取柱由多层填料混合填装而成，可提供极性、非极性、离子交换、平面结构吸附等多种作用力，以吸附糖类、萜内酯、有机酸、甾类、挥发油、色素等多种干扰物质。因此，试验选择以ProElut SMC萃取柱净化提取液。

2.4　基质效应

样品中其他非待测组分会干扰目标物的离子化，从而对目标物测定准确度产生影响，包括基质抑制和基质增强两种效应。试验以30种禁用农药（测定下限）在基质匹配溶液中的响应值及其在77%（体积分数）乙腈溶液中的响应值评价基质效应（ME）值，计算公式为ME值＝（基质匹配溶液中目标物的响应值/77%乙腈溶液中相应目标物的响应值－1）×100%。当ME值大于0时为基质增强效应，ME值小于0时为基质抑制效应，ME绝对值小于20%时认为不存在明显的基质效应。结果显示：30种禁用农药ME值为－75%～51%，并且其中大多数化合物ME绝对值大于20%。因此，试验选择采用基质匹配混合标准溶液绘制工作曲线，以消除基质效应的影响，提高分析结果的准确度。

2.5　工作曲线和测定下限

基质匹配溶液中分别加入混合标准中间液10，20，50，100，150，200 μL，然后加入乙腈稀释至1 mL，混匀后，加入0.3 mL水，配制成6个浓度水平的基质匹配混合标准溶液（以甲胺磷为例，其质量浓度依次为5，10，25，50，75，100 μg·L^{-1}）。以各目标物质量浓度为横坐标，对应的定量离子峰面积为纵坐标绘制工作曲线，线性参数见表3。

以信噪比（S/N）为10计算测定下限（10S/N），结果见表3。

表3　线性范围、相关系数和测定下限

Tab. 3　Linear ranges, correlation coefficients and lower limits of determination

化合物	线性范围 ρ/（μg·L^{-1}）	相关系数	测定下限 ρ/（μg·L^{-1}）	化合物	线性范围 ρ/（μg·L^{-1}）	相关系数	测定下限 ρ/（μg·L^{-1}）
甲胺磷	5～100	0.997 6	5	甲拌磷砜	2～40	0.998 8	2
苯线磷	2～40	0.999 2	2	蝇毒磷	5～100	0.991 4	5
苯线磷砜	2～40	0.998 6	2	硫环磷	3～60	0.997 6	3
苯线磷亚砜	2～40	0.999 6	2	磷胺	5～100	0.998 6	5
地虫硫磷	2～40	0.995 4	2	涕灭威	5～100	0.999 2	5
治螟磷	2～40	0.998 0	2	涕灭威亚砜	5～100	0.999 4	5
克百威	5～100	0.999 8	5	涕灭威砜	5～100	0.999 8	5
3-羟基克百威	5～100	0.999 6	5	久效磷	3～60	1.000	3
胺苯磺隆	5～100	0.999 6	5	内吸磷	2～40	0.997 8	2
甲磺隆	5～100	0.999 4	5	灭线磷	2～40	0.999 2	2
氯磺隆	5～100	0.999 2	5	特丁硫磷砜	2～40	1.000	2
硫线磷	2～40	0.998 8	2	特丁硫磷亚砜	2～40	0.999 2	2
氯唑磷	1～20	0.999 6	1	水胺硫磷	5～100	0.994 2	5
甲拌磷	2～40	0.998 2	2	甲基异柳磷	2～40	0.994 0	2
甲拌磷亚砜	2～40	0.996 6	2	杀虫脒	2～40	0.999 8	2

2.6　精密度和回收试验

准确称取3.0 g粉碎并过3号筛的空白样品粉末，添加1倍测定下限、2倍测定下限、5倍测定下限的30种禁用农药混合标准溶液，按照试验方法进行处理，每个样品平行测定6次，计算回收率和测定值的相对标准偏差（RSD）。结果表明，3个加标浓度水平下，30种禁用农药回收率为75.0%～120%，测定值的RSD为1.2%～6.0%。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.7　样品分析

按照试验方法对市售丹参进行测定。结果显示，一批样品中地虫硫磷和治螟磷的检出量分别为1.16 $\mu g \cdot kg^{-1}$和0.37 $\mu g \cdot kg^{-1}$，其余禁用农药均未检出。

本工作提出了SPE-UHPLC-MS/MS同时测定丹参中30种禁用农药残留量的方法，该方法是在ChP 2020中2341农药残留量测定法的基础上进行的修改和完善，灵敏度与准确度均能满足多种农药残留检测的要求，适用于丹参农药残留日常监控，为类似基质中药的农药残留检测提供了方法参考。

参考文献：

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(2020年版)[M].北京：中国医药科技出版社，2020.

[2] 单晓晓，洪帮振，刘洁，等.丹参化学成分、药理作用、临床应用的研究进展及质量标志物的预测分析[J].中国中药杂志，2021，46(21)：5496-5511.

[3] 李得运，于志斌.2020年上半年中药材进出口贸易分析[J].中国现代中药，2020，22(10)：1592-1595.

[4] 谭君，刘小叶，赵柳蔓，等.人参中有机磷农残的基质固相分散-HPLC同时快速分析[J].化学学报，2009，67(20)：2385-2389.

[5] 顾炎，薛健，金红宇，等.金银花中有机磷类农药测定方法建立及残留状况调查[J].中国现代中药，2016，18(9)：1148-1152.

[6] 周国威，任红敏，刘晋，等.GC-ECD法同时测定荆芥中拟除虫菊酯和有机氯类农药残留[J].中成药，2020，42(3)：675-680.

[7] 李安平，贺军权，杨平荣，等.GC-MS/MS法测定当归中禁限用农药残留量[J].药物分析杂志，2019，39(8)：1463-1482.

[8] 熊颖，李纯，任晋，等.QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定陈皮31种禁用农药残留[J].中药新药与临床药理，2020，31(5)：590-595.

[9] 耿昭，李小红，苟琰，等.QuEChERS法结合气相色谱-串联质谱法测定贝母类中药中53种农药残留[J].中草药，2020，51(20)：5337-5347.

[10] 尹秀莲，游庆红，罗程文.凝胶渗透色谱-气质联用法同时测定枸杞中7种有机磷农药残留[J].中国实验方剂学杂志，2011，17(11)：83-85.

[11] 魏丹，国明.磁性亲水亲脂平衡萃取材料辅助基质固相分散萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定中药材中76种农药残留[J].色谱，2022(4)：313-322.

[12] 宾婕，王以鑫，胡建林，等.QuEChERS-UPLC-MS/MS法快速测定香茅草中33种农药残留量[J].药物分析杂志，2021，41(3)：466-473.

[13] 潘胜东，郭延波，王立，等.基于通过型固相萃取-超高效液相色谱-高分辨质谱同时测定杨梅中29种农药残留[J].色谱，2021，39(6)：614-623.

[14] 李雯婷，苗水，陈铭，等.液相色谱-串联质谱法同时测定丹参中139种农药残留[J].世界中医药，2019，14(4)：783-792.

[15] SHU Q，WANG L M，OUYANG H，et al. Multiplexed immunochromatographic test strip for time-resolved chemiluminescent detection of pesticide residues using a bifunctional antibody[J]. Biosensors and Bioelectronics，2017，87：908-914.

[16] TANG T T，DENG J J，ZHANG M，et al. Quantum dot-DNA aptamer conjugates coupled with capillary electrophoresis：A universal strategy for ratiometric detection of organophosphorus pesticides[J]. Talanta，2016，146：55-61.

[17] 孙新琪，安芳，鹿倩，等.我国中药材禁用农药残留现状、毒性及分析方法研究进展[J].中国中药杂志，2022，47(3)：611-627.

[18] 李嘉欣，石上梅，薛健.有机磷类禁限用农药在金银花中的残留状况及风险评估[J].中国中药杂志，2018，43(11)：2333-2338.

[19] TONG Y L，XUE J，WU X B. Multi-residue pesticide determination in flos chrysanthemi by mixed mode SPE purification with GC-MS/MS analysis[J]. Analytical Letters，2013，46(4)：615-629.

[20] 刘咏梅，王志华，储晓刚.凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用[J].分析测试学报，2005，24(2)：123-127.

[21] MAO X J，WAN Y Q，YAN A P，et al. Simultaneous determination of organophosphorus，organochlorine，pyrethriod and carbamate pesticides in *Radix astragali* by microwave-assisted extraction/dispersive-solid phase extraction coupled with GC-MS[J]. Talanta，2012，97：131-141.

[22] 荆文光，程显隆，郭晓晗，等.中药及天然药物质量分析样品前处理技术研究进展[J].药物分析杂志，2021，41(9)：1487-1504.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Determination of Residues of 30 Forbidden Pesticides in *Salvia Miltiorrhiza* by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

LI Wenbin, GU Chunyan, MA Lijing, JIN Lichuan, XU Ying, CHENG Fei*

(*Tianjin Dikma Experimental Equipment Co., Ltd., Tianjin* 300499, *China*)

Abstract: A method for the determination of residues of 30 forbidden pesticides in *Salvia miltiorrhiza* by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction (SPE-UHPLC-MS/MS) was proposed. Sample powder was soaked in 0.5% (volume fraction) acetic acid solution and then oscillated for extraction with acetonitrile, and the extract was purified by ProElut SMC extraction cartridge. Spursil C_{18} column (100 mm×2.1 mm, 3.0 μm) was used as stationary phase, and the 30 forbidden pesticides were separated under gradient elution procedure. The analytes were scanned by electrospray ion source with positive ion mode, and detected by multi-reaction monitoring mode, and the matrix matching mixed standard solutions were used to draw working curves, with external standard method for quantitation. It was shown that linear relationships between the mass concentrations and corresponding quantitative ion peak areas of 30 forbidden pesticides were kept in definite ranges, with lower limits of determination (10S/N) in the range of 1—5 $\mu g \cdot L^{-1}$. Test for recovery was made on the blank sample by standard addition method at 3 concentration levels, giving results in the range of 75.0%—120%, and RSDs ($n=6$) of the determined values ranged from 1.2% to 6.0%. This method was applied to analysis of the sold *Salvia miltiorrhiza* samples. The detection amounts of fonofos and sulfotep in one batch of sample were 1.16 $\mu g \cdot kg^{-1}$ and 0.37 $\mu g \cdot kg^{-1}$, respectively, and other forbidden pesticides were not detected.

Keywords: *Salvia miltiorrhiza*; forbidden pesticide; solid phase extraction (SPE); ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net