

# GC-MS/MS 法测定中药材百合中 3 种限用农药残留物含量

## GCMSMS-344

**摘要：** 本文参考 2025 年版《中国药典》公示稿，采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了中药材百合中 3 种限用农药残留物的检测方法。3 种农药的基质内标曲线中啞菌环胺浓度范围为 10~1000  $\mu\text{g/L}$ ，苯醚甲环唑和百菌清的浓度范围均为 0.5~50  $\mu\text{g/L}$ ，其线性相关系数  $r$  均大于 0.998，取各化合物浓度 5~100  $\mu\text{g/L}$ （百合药材及饮片中最大残留限量的对应浓度值）连续分析 6 次，3 种农药残留物峰面积比 RSD 均小于 7%。加标回收率实验中，各农药回收率分布在 89.0%~92.3% 之间。该方法满足《中国药典》2025 年公示稿规定的药材及饮片（植物类）中相关药材和饮片品种的农药最大残留限量的测定要求。

**关键词：** GC-MS/MS 百合 中国药典 相关药材和饮片 农药

### 技术特点：

- ❖ 满足 2025 年版《中国药典》公示稿中限用农药的残留量测定要求。
- ❖ 采用《中国药典》专用方法包，可快速筛选相关药材中对应目标农药，迅速建立 MRM 采集方法，采用程序升温功能，待检组分之间浓度差异大时，也可满足分析要求。

2025 年版《中国药典》公示稿中增加了相关药材及饮片品种的农药最大残留限量项目，共计 11 个品种，36 种农药，其中各品种检测的农药个数和种类不同，限值也有区别。通则 2341《农药残留量测定法》第二法〈相关药材及饮片品种中农药多残留测定法〉和第三法〈药材及饮片中二硫代氨基甲酸盐类农药残留量测定法〉规定了 11 个品种的 36 种限用农药残留物的 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析方法。第二法和第三法使用 GC-MS/MS 方法分析的限用农药共 10 种，其中第二法测定 9 种，第三法测定 1 种。0212 中相关药材及饮片品种的农药最大残

留限量中规定百合测定 11 种农药，其中 4 种农药使用 GC-MS/MS 测定（2341《农药残留量测定法》第二法规定 3 种，第三法规定 1 种）。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，参照公示稿中的限用农药检测方法参数，建立了 2341《农药残留量测定法》第二法涉及百合药材及饮片中 3 种农药残留物的 MRM 定量方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足 2025 年版《中国药典》公示稿对药材及饮片（植物类）中限用农药的分析要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-17Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$	色谱柱流量：	1.2 mL/min
柱温程序：	60°C (1 min) _ 30°C/min _ 170°C _ 2°C/min _ 230°C _ 15°C/min _ 300°C (6 min)	离子化方式：	El
进样口温度：	250°C	离子源温度：	250°C
载气：	氦气	色谱质谱接口温度：	250°C
进样方式：	不分流进样		
进样量：	1 $\mu\text{L}$		
流速控制方式：	恒流方式		

检测器电压：14.00 min-19.00 min 1.70 kV, 19.00 min-27.00 min 1.40 kV, 27.00 min-45.00 min 1.60 kV  
采集模式：MRM, 离子对信息见表 1

## ■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

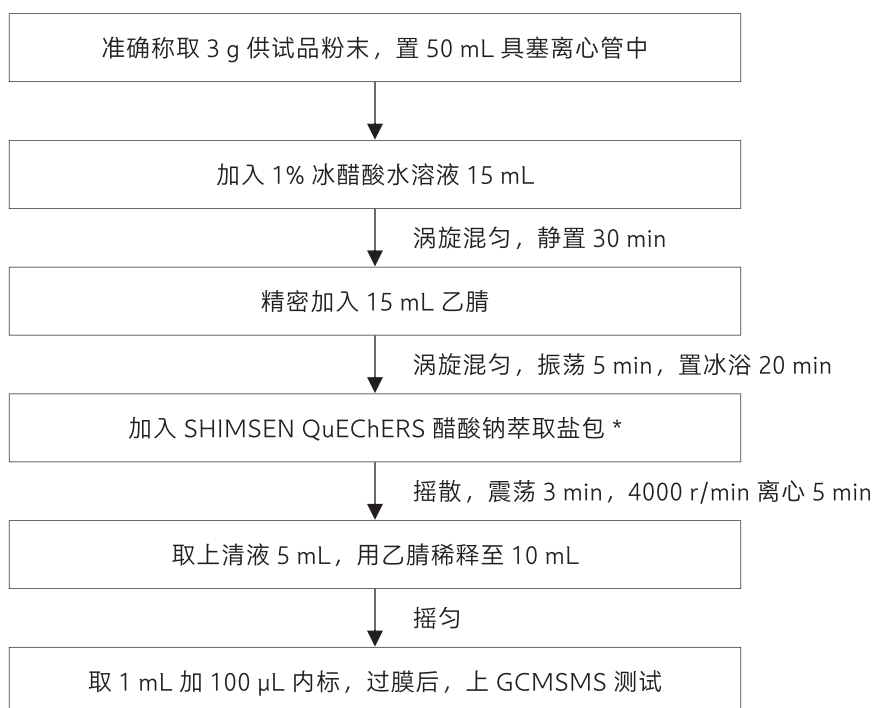


图 1 样品前处理流程图

\* P/N: 380-00151-04 岛津（上海）实验器材有限公司

## ■ 结果与讨论

### 3.1 MRM 参数

使用岛津 Smart Pesticides Database 农残数据库方法文件，采集正构烷烃数据，结合数据库文件，建立 MRM 方法，MRM 采集参数如下表所示。

表 1 MRM 采集参数

No.	化合物名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	特征离子对	碰撞电压 (CE)
1	百菌清	Chlorothalonil	16.785	1897-45-6	265.9>230.8	14
					265.9>133.0	35
					265.9>168.0	22
2	啞菌环胺	Cyprodinil	22.251	121552-61-2	224.1>208.1	16
					224.1>197.1	22
					224.1>131.1	14
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	36.878	115-86-6	326.0>233.0	10
					326.0>215.0	25

					323.0>265.0	15
3	苯醚甲环唑	Difenoconazole	44.022	119446-68-3	323.0>202.0	28
					323.0>209.0	28

### 3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以百合为基质，制备农药基质标溶液，3种农药残留物标准溶液谱图如下所示。

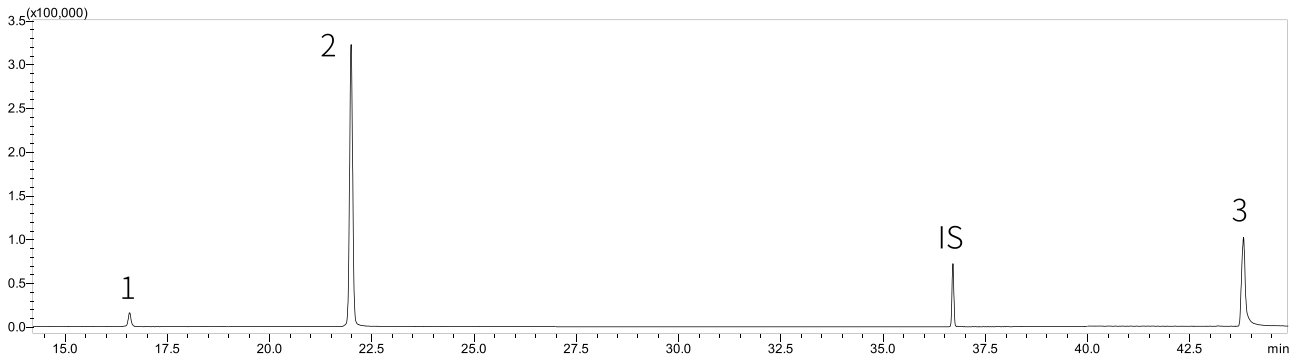
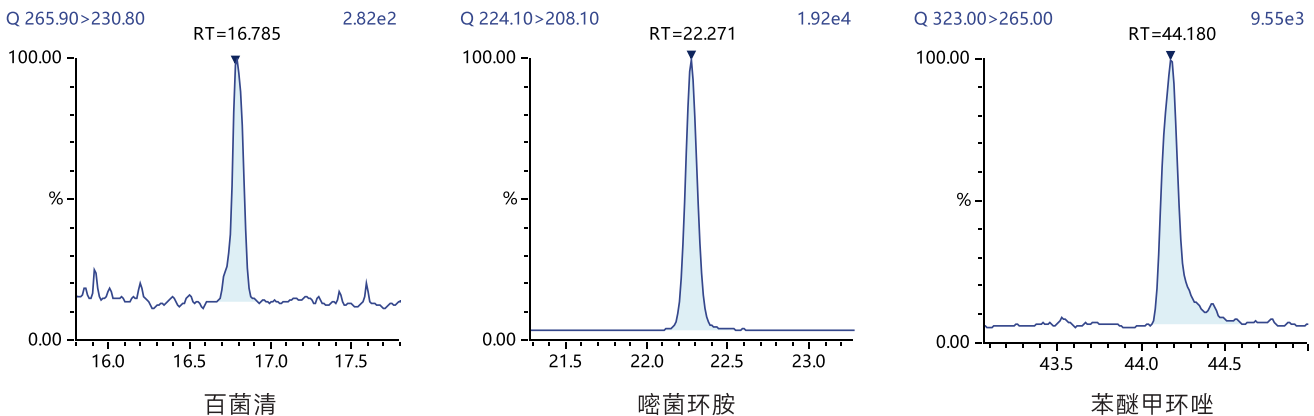


图2 3种农药残留物基质混合标准溶液谱图(曲线第4个浓度点)

### 3.3 标准曲线和重复性

称取3g空白百合样品(精确到0.01g)，按照2的方法处理，取空白基质1.0mL(7份)，均氮吹浓缩至0.4mL，分别加入5、10、25、50、100、200、500μL混合标准溶液，混合中间液的浓度啮菌环胺为2mg/L，苯醚甲环唑和百菌清均为0.1mg/L，制备基质标准工作溶液，加入0.1mL浓度为0.1μg/mL磷酸三苯酯作为内标，混匀，过滤，取滤液1μL进样。以目标农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作内标曲线。3种农药残留物MRM质量色谱和标准曲线如图3所示。以最大残留限量对应浓度(曲线的第4个点)重复进样6针，计算其目标物与内标物峰面积比的相对标准偏差(RSD%)，各化合物标准曲线的相关系数及峰面积比的RSD%见表2。



百菌清

啮菌环胺

苯醚甲环唑

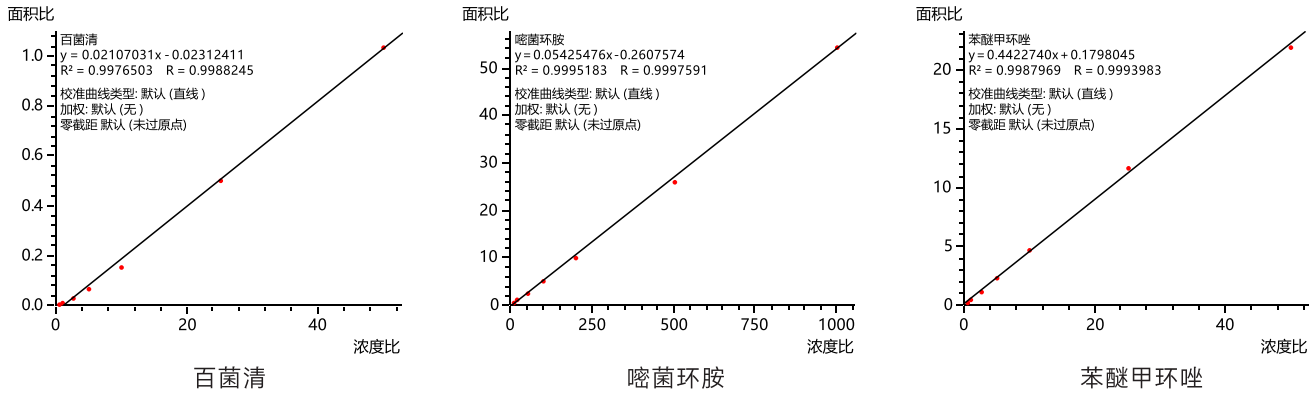


图 3 百合基质中 3 种农药的质量色谱图 (0.5 µg/L~10 µg/L) 及标准曲线

表 2 百合基质中各农药标准曲线相关系数及精密度 RSD (%)

序号	化合物名称	曲线浓度 (µg/L)	相关系数 R	RSD%(n=6)
1	百菌清	0.5、1、2.5、5、10、25、50	0.9988	6.91
2	啞菌环胺	10、20、50、100、200、500、1000	0.9997	2.24
3	苯醚甲环唑	0.5、1、2.5、5、10、25、50	0.9993	2.41

### 3.4 加标回收率

取百合空白样品, 添加农残混合标准溶液, 加标浓度为 0212《药材和饮片检定通则》中百合品种各组分最大残留限量, 百菌清为 0.05 mg/kg, 啞菌环胺为 1 mg/kg, 苯醚甲环唑为 0.05 mg/kg, 按照 2 的方法处理后上机, 各农药平均回收率分布在 89.0%~92.3% 之间, 详细结果见表 3。

表 3 各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	百合样品 (mg/kg)	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	百菌清	N.D.	90.2	7.60
2	啞菌环胺	N.D.	92.3	1.99
3	苯醚甲环唑	N.D.	89.0	5.60

### 3.5 样品检测

采用本方法处理百合样品进行检测, 谱图见图 4, 样品中 3 种限用农药均未检出。

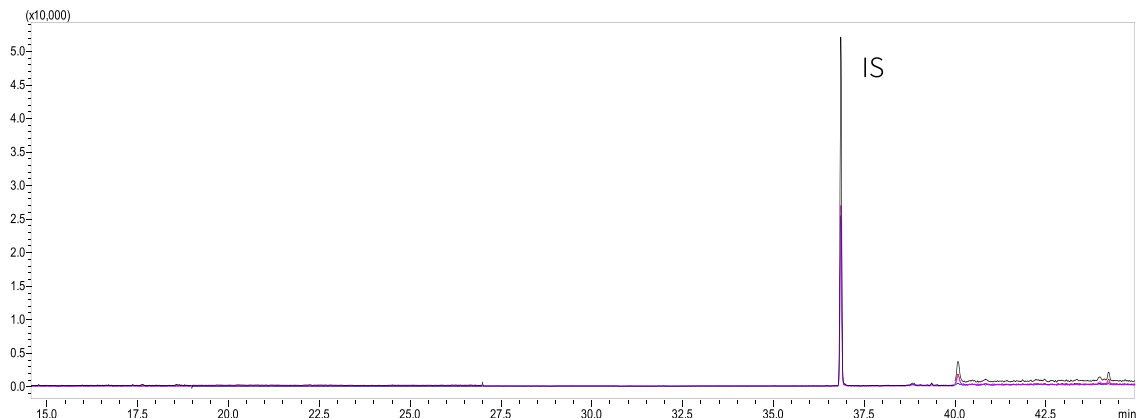


图 4 百合样品检测结果

## ■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了百合中 3 种限用农药残留的检测方法。按照 2025 年版《中国药典》公示稿 <2341 第二法相关药材及饮片品种中农药多残留测定法> 处理百合样品，对百合中 3 种农药残留进行内标法定量分析。根据各成分保留时间、定性定量离子对进行定性检验及定量分析。结果表明，基质标准曲线线性良好，回收率稳定，该方法适合于 2025 年版《中国药典》公示稿对百合中 3 种限用农药的分析要求。

岛津应用云

