

LC-MS/MS 法测定中药材延胡索中 2 个 限用农药残留物含量

LCMSMS-1005

摘要： 本文采用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8045 建立了中药材延胡索中 2 个限用农药残留物的检测方法。样品前处理和分析方法均参考已审议通过的 2025 年版《中国药典》公示稿 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》（新增）中的内容。采用外标法建立校准曲线，2 个化合物线性关系良好，相关系数 $r > 0.996$ 。对限量值浓度水平的基质标准工作液连续进样 6 次，保留时间和峰面积的相对标准偏差在 0.03~0.27% 和 0.61~1.44% 之间，仪器精密度良好。空白样品限量值浓度水平的加标回收实验，回收率在 97.7~104.6% 之间。

关键词： 三重四极杆液相色谱质谱联用仪 延胡索 限用农药

技术特点：

- ❖ 采用岛津自研的 2025 年版《中国药典》通则 2341 公示稿第一法 & 第二法 LCMSMS 检测方法包，方法易转移，无需二次方法开发。
- ❖ 采用岛津自动进样器的共同注入功能，可有效的改善极性物质的峰形并提高灵敏度。

延胡索别名元胡、玄胡、玄胡索，常用于胸胁、脘腹疼痛、经闭疼痛、产后瘀阻、跌打肿痛的治疗，其种植过程中为防止病虫害可能会使用农药，但过量的农药残留会损害人们身体健康。

2024 年 11 月 27 日，国家药典委审议通过了 2025 年版《中国药典》修订草案，其中“0212 药材和饮片检定通则”公示稿中增加了 11 种药材及饮片品种的农药最大残留限量项目，各品种检测的农药个数和种类不同，共计 36 种农药。延胡索规定了噁霉胺和霜霉

威 2 种农药的最大残留限量，这两种农药都可使用 LC-MS/MS 进行检测。

本文参考 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》（新增）中的内容，使用岛津 LCMS-8045 建立了中药材延胡索中 2 个限用农药及代谢物残留量测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足 2025 年版《中国药典》公示稿 0212 通则中农药限量值的要求。

■ 实验条件

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 Nexera LC-40B X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置如下：

系统控制器：CBM-40

柱温箱：CTO-40S

输液泵：LC-40B X3

三重四极杆质谱仪：LCMS-8045

自动进样器：SIL-40C X3

色谱工作站：LabSolutions Ver 5.120

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack Velox SP-C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 1.8 μm)

(岛津(上海)实验器材有限公司, P/N: 227-32001-03)

流动相：A相 -0.1% 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）
B相 - 甲醇 -0.1% 甲酸水溶液（含 5 mmol/L 甲酸铵）（95:5, v/v）
柱温：40°C 流速：0.3 mL/min
进样体积：2 μ L（co-injection, 10 μ L 水）
洗脱方式：梯度洗脱，初始浓度为 B 相 30%，时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱时间程序

时间 (min)	单元	Command	Value
1.00	泵	B. Conc	30
12.00	泵	B. Conc	100
14.00	泵	B. Conc	100
14.01	泵	B. Conc	30
17.00	控制器	Stop	

质谱条件

离子源：ESI+ DL 管温度：150°C
碰撞气：氩气（230 kPa） 加热模块温度：400°C
雾化气：氮气 3.0 L/min 接口温度：300°C
干燥气：氮气 10 L/min 扫描模式：多反应监测 (MRM)
加热气：空气 10 L/min MRM 参数：见表 2
接口电压：1.5 kV 喷雾针位置：+2 mm

表 2 MRM 参数

序号	目标物	英文名称	分析模式	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	霜霉威	Propamocarb	ESI+	189.20	102.05*	-30.0	-20.0	-23.0
					144.05	-30.0	-12.0	-15.0
2	嘧霉胺	Pyrimethanil	ESI+	200.10	107.00*	-30.0	-25.0	-19.0
					168.10	-30.0	-29.0	-30.0

* 表示定量离子

1.3 混合对照品工作溶液的制备

分别精密量取 2 个农药储备溶液适量，置 20 mL 量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀，即得，最终霜霉威浓度为 4 μ g/mL、嘧霉胺为 1 μ g/mL。

1.4 供试品溶液的制备

精密称定供试品粉末 5 g 于 100 mL 具塞离心管中，加水 10 mL，摇匀，放置 30 min，加氯化钠 5 g，立刻摇散，再加入乙腈 40 mL，匀浆处理 2 min，4000 r/min 离心 5 min，分取上清液，沉淀再加乙腈 50 mL，匀浆处理 1 min，离心 5 min，合并两次提取的上清液，用乙腈稀释至 100 mL，摇匀，即得。

1.5 基质混合对照溶液的制备

分别精密量取空白基质溶液 1.0 mL（7 份），置氮吹仪上，40°C 水浴浓缩至约 0.4 mL，分别精密加入混合对照品溶液 5 μ L、10 μ L、25 μ L、50 μ L、100 μ L 和 250 μ L，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。具体浓度如下表 3 所示，其中级别 3 为 0212《药材和饮片检定通则》中延胡索品种各组分的最大残留限量对应的上机浓度。

表 3 基质混合对照溶液浓度 (ng/mL)

序号	目标物	级别 1	级别 2	级别 3	级别 4	级别 5	级别 6
1	霜霉威	20	40	100	200	400	1000
2	嘧霉胺	5	10	25	50	100	250

1.6 进样分析

参照药典要求，分别精密吸取上述的基质混合对照溶液和供试品溶液各 1 mL，加入水 0.3 mL，混匀，过滤，取续滤液上机测试。

■ 结果与讨论

2.1 基质标准溶液 MRM 色谱图

级别 3 浓度的延胡索基质标，即限用农药最大残留量对应的上机浓度，如下所示，色谱分离良好，无干扰。

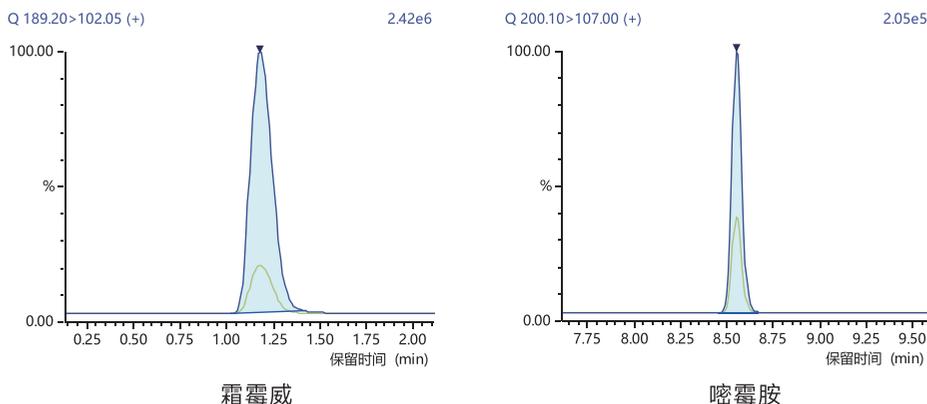


图 1 报告限浓度延胡索基质混合标准溶液 MRM 色谱图

2.2 溶剂效应优化

溶剂效应是指当化合物保留太弱，而溶剂与流动相的极性差别又很大时，样品在上柱过程中会发生峰变形或是双峰，常发生于极性化合物，传统的解决方式是采用极性溶剂溶解样品。岛津自动进样器的共同注入功能 (co-injection)，可以有效解决溶剂效应。如下图 2 所示，使用 co-injection 功能后，峰形改善明显且响应增大。



图 2 使用 co-injection 前后霜霉威色谱图以及同时注入功能参数设定界面

2.3 校准曲线

取 1.5 制备的基质混合对照溶液注入 LC-MS/MS 测定，记录峰面积，绘制标准曲线，线性相关系数均大于 0.997，结果见表 4。

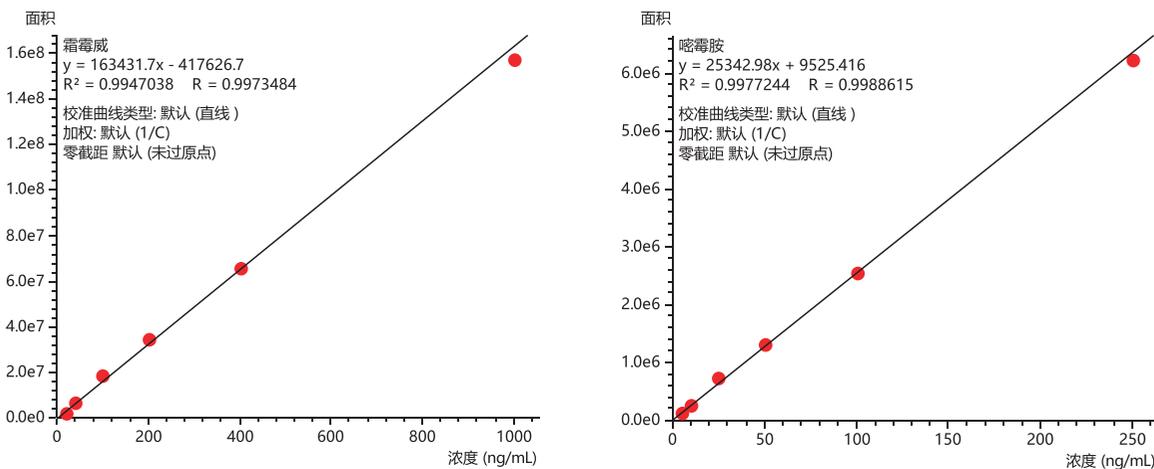


图 3 延胡索基质中 2 个农药的标准曲线

表 4 标准曲线结果

序号	化合物名称	校准曲线	相关系数 R	准确度 (%)
1	霜霉威	$y = 163431.7x - 417626.7$	0.9973	95.9~117.1
2	啞霉胺	$y = 25342.98x + 9525.416$	0.9989	87.6~118.5

2.4 精密度

取级别 3 基质混合标准溶液，即限用农药最大残留限量对应的上机浓度，按照 1.2 分析条件连续进样测定 6 次，计算目标化合物的保留时间和峰面积相对标准偏差 (RSD%)。霜霉威和啞霉胺的保留时间和峰面积 RSD% 分别小于 0.3% 和 2.0%，该仪器具有良好精密度。

表 5 精密度考察结果 (n=6)

序号	化合物名称	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
1	霜霉威	0.27	0.61
2	啞霉胺	0.03	1.44

2.5 加标回收率

取延胡索空白样品，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》中该品种各组分最大残留限量，即霜霉威 0.5 mg/kg，啞霉胺 2 mg/kg，平行测定 3 次，霜霉威和啞霉胺的回收率分别为 97.7% 和 104.6%，详细结果见表 6。

表 6 各组分添加回收率结果 (n=3)

序号	化合物名称	回收率 %	RSD%
1	霜霉威	97.7	3.34
2	啞霉胺	104.6	2.81

■ 结论

本方法采用三重四极杆液质联用仪建立了中药材延胡索中 2 个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”处理延胡索样品，结果表明，基质标准曲线线性良好，相关系数 $r > 0.996$ 。空白样品限量值浓度水平的加标回收实验，回收率在 97.7~104.6% 之间。该方法灵敏度高，重复性好，完全满足 2025 版《中国药典》公示稿 0212 通则中农药限量值的要求。

岛津应用云

