

LC-MS/MS 法测定中药材菊花中 42 个禁用农药及残留物

LCMSMS-981

摘要： 本文利用岛津三重四极杆液质联用仪，并参照 2025 年版《中国药典》通则 2341 第一法征求意见稿建立了测定 42 个禁用农药及残留物的方法。在 0.5~20 ng/mL（不同浓度，以氯唑磷计）浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 均大于 0.995。精密度实验中，42 个农药及残留物的保留时间和峰面积 RSD% 在 0.2% 和 10% 以内。在 0.01 mg/kg（以氯唑磷计）加标浓度下，42 个农药及残留物回收率分布在 70~120% 之间。

关键词： 三重四极杆液相色谱质谱联用仪 菊花 禁用农药

技术特点：

- ❖ 满足 2025 年版《中国药典》通则 2341 第一法征求意见稿测定要求；
- ❖ 用岛津自研《中国药典》公示稿专用方法包，方法易转移，无需二次方法开发。

饮寒露而傲立，迎寒霜而绽放。菊花中国传统名花，也是世界著名花卉，多作为观赏植物被人们所熟知。然而，菊花除了极高的观赏价值外，还具有极高的药用价值，是著名的药食同源性植物。多数菊花品种具有抗菌消炎、清热明目的作用。因此，菊花的种植非常广泛。为了提高种植产量，在生长过程中会适量喷洒农药。少量的农药可以起到防治病虫害的作用，但喷洒过量的农药会残留在植物体内，随着我们日常饮食进入体内，严重危害人体健康。

《中国药典》2025 年版四部 0212《药材和饮片检定通则》标准草案中规定了 47 个禁用农药在药材和饮片中不得检出（不得超过报告限）。2341《农药

残留量测定法》标准草案中《第一法 药材及饮片（植物类）中禁用农药多残留测定法》规定了 47 个禁用农药残留物使用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法进行检测，其中 42 个禁用农药残留物采用高效液相色谱-串联质谱法进行检测。

本文内容参照 2025 年版《中国药典》通则 2341 第一法征求意见稿建立了中药材菊花基质中 42 个农药及残留物测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足 2025 年版《中国药典》通则 2341 征求意见稿对药材及饮片（植物类）中 42 个禁用农药残留物限量值的测定要求。

■ 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-8045RX 联用系统。具体配置如下：

系统控制器：	SCL-40	柱温箱：	CTO-40S
输液泵：	LC-40B X3	三重四极杆质谱仪：	LCMS-8045RX
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）

7	杀虫脒	ESI+	197.20	46.10*	-21
				117.05	-25
				152.00	-20
8	乐果	ESI+	229.95	198.95*	-9
				124.90	-20
				170.95	-14
9	3- 羟基克百威	ESI+	220.00	163.10*	-10
				107.10	-30
				163.00	-16
				238.00	-10
10	久效磷	ESI+	223.90	193.00*	-9
				127.10	-16
				116.00*	-6
11	涕灭威	ESI+	207.90	89.00	-15
				89.15	-16
				213.00	-13
12	硫环磷	ESI+	255.90	139.90*	-23
				168.00	-17
13	磷胺	ESI+	300.20	174.05*	-13
				127.00	-26
14	克百威	ESI+	221.90	165.10*	-12
				123.10	-21
15	甲磺隆	ESI+	382.20	167.10*	-16
				199.00	-21
16	苯线磷亚砷	ESI+	319.90	233.00*	-25
				291.95	-16
				171.10	-23
17	氯磺隆	ESI+	357.80	141.00*	-17
				167.10	-18
18	苯线磷砷	ESI+	336.10	265.90*	-19
				187.90	-27
19	甲拌磷亚砷	ESI+	276.80	96.90	-36
				199.05*	-9
				171.00	-14
				142.90	-20

20	甲拌磷砒	ESI+	293.10	115.00 170.85* 247.00	-24 -11 -6
21	胺苯磺隆	ESI+	411.10	196.10* 168.10	-16 -29
22	杀扑磷	ESI+	302.90	145.10* 85.00	-9 -23
23	内吸磷	ESI+	259.00	89.05* 61.15	-10 -31
24	特丁硫磷砒	ESI+	320.90	171.05* 96.90	-11 -42
25	特丁硫磷亚砒	ESI+	304.90	186.90* 96.95	-12 -42
26	氯唑磷	ESI+	316.00	164.10* 121.90	-17 -28
27	灭线磷	ESI+	242.90	131.00* 97.00	-21 -33
28	甲基异柳磷	ESI+	331.95	231.00* 272.80	-15 -7
29	苯线磷	ESI+	303.90	216.90* 201.95 234.00	-23 -35 -16
30	治螟磷	ESI+	323.00	171.05* 115.05	-15 -32
31	地虫硫磷	ESI+	246.90	109.20* 137.20	-21 -9
32	甲拌磷	ESI+	261.05	75.00* 47.00	-10 -43
33	蝇毒磷	ESI+	363.10	226.90* 306.80	-25 -18
34	硫线磷	ESI+	270.90	159.00* 97.00 130.90	-14 -39 -23
35	水胺硫磷	ESI+	290.90	230.90* 121.00 235.70 270.60	-14 -32 -14 -7

36	氟甲腈	ESI-	386.90	351.00*	11
				282.20	32
37	氟虫腈亚砷	ESI-	418.90	262.00*	29
				383.00	12
38	氟虫腈	ESI-	434.90	330.00*	15
				278.00	28
				249.90	26
39	氟虫腈砷	ESI-	450.90	415.00*	16
				243.90	60
				282.00	27
40	氟虫胺	ESI-	526.00	169.10*	28
				219.20	24
41	对硫磷	ESI+	292.00	236.15*	-23
				264.00	-10
42	甲基硫环磷	ESI+	228.00	168.00*	-13
				109.00	-15

* 表示定量离子

1.3 混合对照品工作溶液的制备

精密量取 42 个禁用农药混合对照品溶液（不同浓度，以氯唑磷计 20 $\mu\text{g/mL}$ ）100 μL ，乙腈定容至 20 mL，摇匀即为中间工作液（以氯唑磷计 100 ng/mL ）。

1.4 样品溶液的处理

参照《中国药典》2025 年版四部通则“2341 农药残留量测定法药典标准草案公示稿第一法”4.3 固相萃取法方式二，取供试品粉末（过三号筛）5 g，精密称定，置 100 mL 具塞离心管中，加氯化钠 1 g，立即摇散，再加入乙腈 50 mL 匀浆处理 2 分钟（每分钟 12000 转），离心（每分钟 4000 转），分取上清液，沉淀再加乙腈 50 mL，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 3~5 mL，放冷，用乙腈稀释至 25 mL，摇匀，量取 3~5 mL，通过亲水亲油平衡材料 HLB SPE（岛津（上海）实验器材有限公司，P/N: 5010-81976）固相萃取柱（200 mg，6 mL）净化，收集全部净化液，混匀，即得。

1.5 空白基质溶液的制备

取空白基质样品，同 1.4 样品溶液的制备方法处理制成空白基质溶液。

1.6 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 $^{\circ}\text{C}$ 水浴浓缩至约 0.6 mL，分别精密加入混合对照品溶液 5、10、20、50、100、150 和 200 μL ，加乙腈稀释至 1 mL，涡旋混匀，即得。具体浓度如下表 3 所示。

表 3 校准曲线浓度（ 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	级别 7
1	氧乐果	2.5	5	10	25	50	75	100
2	乙酰甲胺磷	2.5	5	10	25	50	75	100
3	甲胺磷	2.5	5	10	25	50	75	100

4	涕灭威砒	2.5	5	10	25	50	75	100
5	涕灭威亚砒	2.5	5	10	25	50	75	100
6	灭多威	10	20	40	100	200	300	400
7	杀虫脒	1	2	4	10	20	30	40
8	乐果	2.5	5	10	25	50	75	100
9	3-羟基克百威	2.5	5	10	25	50	75	100
10	久效磷	1.5	3	6	15	30	45	60
11	涕灭威	2.5	5	10	25	50	75	100
12	硫环磷	1.5	3	6	15	30	45	60
13	磷胺	2.5	5	10	25	50	75	100
14	克百威	2.5	5	10	25	50	75	100
15	甲磺隆	2.5	5	10	25	50	75	100
16	苯线磷亚砒	1	2	4	10	20	30	40
17	氯磺隆	2.5	5	10	25	50	75	100
18	苯线磷砒	1	2	4	10	20	30	40
19	甲拌磷亚砒	1	2	4	10	20	30	40
20	甲拌磷砒	1	2	4	10	20	30	40
21	胺苯磺隆	2.5	5	10	25	50	75	100
22	杀扑磷	2.5	5	10	25	50	75	100
23	内吸磷	1	2	4	10	20	30	40
24	特丁硫磷砒	1	2	4	10	20	30	40
25	特丁硫磷亚砒	1	2	4	10	20	30	40
26	氯唑磷	0.5	1	2	5	10	15	20
27	灭线磷	1	2	4	10	20	30	40
28	甲基异柳磷	1	2	4	10	20	30	40
29	苯线磷	1	2	4	10	20	30	40
30	治螟磷	1	2	4	10	20	30	40
31	地虫硫磷	1	2	4	10	20	30	40
32	甲拌磷	1	2	4	10	20	30	40
33	蝇毒磷	2.5	5	10	25	50	75	100
34	硫线磷	1	2	4	10	20	30	40
35	水胺硫磷	2.5	5	10	25	50	75	100
36	氟甲腈	1	2	4	10	20	30	40
37	氟虫腈亚砒	1	2	4	10	20	30	40
38	氟虫腈	1	2	4	10	20	30	40

39	氟虫腈	1	2	4	10	20	30	40
40	氟虫胺	5	10	20	50	100	150	200
41	对硫磷	1	2	4	10	20	30	40
42	甲基硫环磷	1.5	3	6	15	30	45	60

1.7 进样分析

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 标准溶液 MRM 色谱图 (部分)

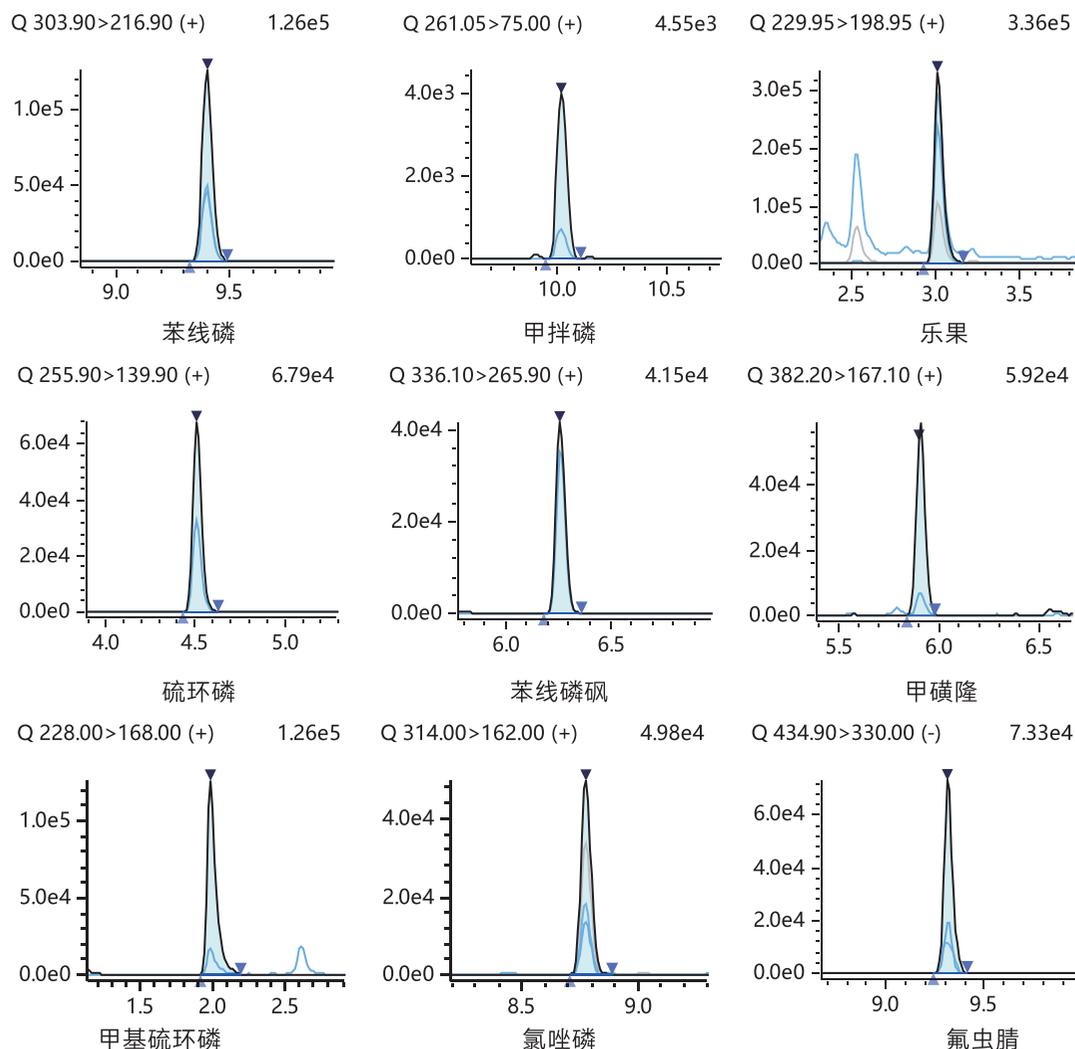


图 1 级别 3 (报告限浓度, 以氯唑磷计 2 ng/mL) 基质混合标准溶液 MRM 色谱图 (部分)

2.2 标准曲线

取 1.6 制备的基质混合对照溶液 (以氯唑磷计, 浓度为 0.5、1、2、5、10、15、20 ng/mL) 注入液相色谱串联质谱仪测定, 记录峰面积, 绘制标准曲线, 结果见表 4。

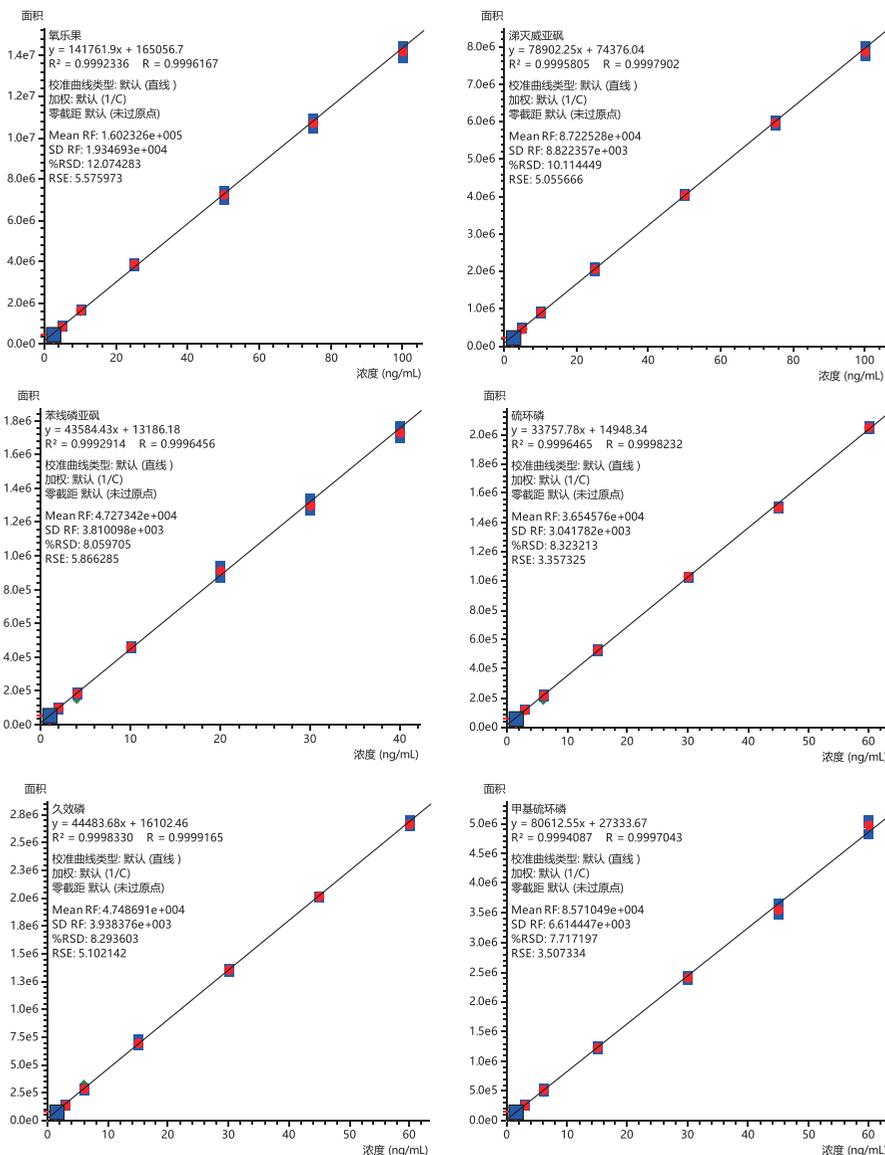


图 2 菊花基质中 42 个农药校准曲线图（部分）

表 4 标准曲线结果

序号	化合物名称	相关系数 R	准确度 (%)	序号	化合物名称	相关系数 R	准确度 (%)
1	氧乐果	0.9996	86.78~109.62	22	杀扑磷	0.9996	91.72~115.11
2	乙酰甲胺磷	0.9996	87.71~109.37	23	内吸磷	0.9997	88.99~111.18
3	甲胺磷	0.9997	85.77~109.23	24	特丁硫磷砷	0.9989	86.49~117.64
4	涕灭威砷	0.9994	89.38~109.18	25	特丁硫磷亚砷	0.9989	92.78~119.21
5	涕灭威亚砷	0.9998	89.17~110.69	26	氯唑磷	0.9999	86.25~107.42
6	灭多威	0.9998	82.89~109.44	27	灭线磷	0.9998	87.86~107.15
7	杀虫脒	0.9997	91.13~106.90	28	甲基异柳磷	0.9990	81.84~118.30

8	乐果	0.9998	91.51~105.79	29	苯线磷	0.9997	93.27~106.45
9	3-羟基克百威	0.9998	94.75~108.97	30	治螟磷	0.9999	87.98~110.13
10	久效磷	0.9999	89.67~113.42	31	地虫硫磷	0.9988	84.07~109.99
11	涕灭威	0.9998	92.24~107.84	32	甲拌磷	0.9995	90.49~107.47
12	硫环磷	0.9998	92.05~105.73	33	蝇毒磷	0.9985	82.56~108.78
13	磷胺	0.9996	93.77~114.43	34	硫线磷	0.9994	90.44~111.72
14	克百威	0.9997	92.73~107.59	35	水胺硫磷	0.9970	86.05~112.84
15	甲磺隆	0.9997	92.38~108.43	36	氟甲腈	0.9999	93.09~109.80
16	苯线磷亚砷	0.9996	96.36~106.24	37	氟虫腈亚砷	0.9996	81.37~113.76
17	氯磺隆	0.9996	89.19~114.11	38	氟虫腈	0.9982	84.15~119.69
18	苯线磷砷	0.9999	89.54~108.76	39	氟虫腈砷	0.9997	87.06~117.76
19	甲拌磷亚砷	0.9994	84.79~115.18	40	氟虫胺	0.9995	93.31~108.82
20	甲拌磷砷	0.9998	94.53~116.07	41	对硫磷	0.9998	92.55~118.28
21	胺苯磺隆	0.9999	96.90~104.70	42	甲基硫环磷	0.9997	94.09~106.48

2.3 精密度

取级别 3(报告限浓度,以氯唑磷计 2 ng/mL) 基质混合标准溶液,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%)。具体结果见表 5,目标化合物的保留时间和峰面积 RSD% 在 0.2% 和 10% 以内,结果表明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(%)	序号	化合物名称	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
1	氧乐果	0.099	4	22	杀扑磷	0.055	9
2	乙酰甲胺磷	0.195	4	23	内吸磷	0.066	10
3	甲胺磷	0.397	2	24	特丁硫磷砷	0.043	9
4	涕灭威砷	0.067	3	25	特丁硫磷亚砷	0.061	6
5	涕灭威亚砷	0.100	4	26	氯唑磷	0.048	4
6	灭多威	0.098	4	27	灭线磷	0.061	10
7	杀虫脒	0.106	4	28	甲基异柳磷	0.039	10
8	乐果	0.108	3	29	苯线磷	0.050	6
9	3-羟基克百威	0.139	4	30	治螟磷	0.046	7
10	久效磷	0.174	5	31	地虫硫磷	0.063	7
11	涕灭威	0.078	6	32	甲拌磷	0.053	4
12	硫环磷	0.092	2	33	蝇毒磷	0.042	8
13	磷胺	0.072	5	34	硫线磷	0.040	3
14	克百威	0.088	5	35	水胺硫磷	0.115	10

15	甲磺隆	0.089	3	36	氟甲腈	0.052	4
16	苯线磷亚砷	0.116	5	37	氟虫腈亚砷	0.043	8
17	氯磺隆	0.083	8	38	氟虫腈	0.039	9
18	苯线磷砷	0.083	8	39	氟虫腈砷	0.039	10
19	甲拌磷亚砷	0.089	6	40	氟虫胺	0.036	6
20	甲拌磷砷	0.070	9	41	对硫磷	0.039	6
21	胺苯磺隆	0.075	6	42	甲基硫环磷	0.127	2

2.4 加标回收率

取菊花空白样品，精密加入级别 3 对照品溶液（加标量为报告限浓度，以氯唑磷计为 0.01 mg/kg），按 1.4 供试品溶液的制备进行样品前处理，回收率测定结果见图 3。结果表明，42 个农药及残留物平均回收率在 70.04~116.15% 之间，符合公示稿 50~140% 的规定。

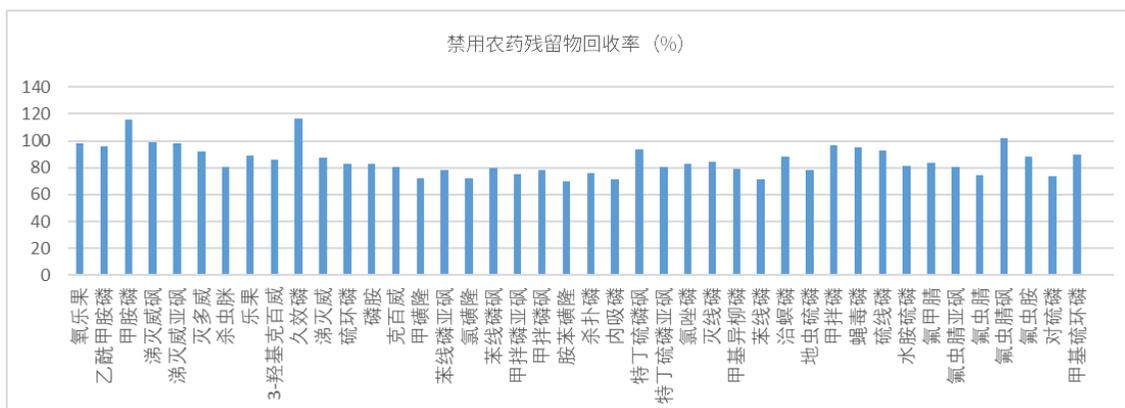


图 4 菊花加标回收测定结果

结论

本文参照 2025 年版《中国药典》通则 2341 第一法征求意见稿，利用三重四极杆液质联用仪建立了 42 个农药及残留物的测定方法。在 0.5~20 ng/mL（以氯唑磷计）浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 均大于 0.995。精密度实验中 ($n=6$)，42 个农药及残留物的保留时间和峰面积 RSD% 分别在 0.2% 和 10% 以内。在 0.01 mg/kg（以氯唑磷计）加标浓度下，42 个农药及残留物回收率分布在 70~120% 之间。该方法适用于中药材及饮片的禁用农药及残留物分析。

岛津应用云

