

# GC-MS/MS 法测定中药材百合中 50 个禁用农药残留物含量

## GCMSMS-340

**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 50 个禁用农药残留物的检测方法。在 0.5~20  $\mu\text{g/L}$ （以氯唑磷计）浓度范围内建立基质内标曲线，50 个禁用农药残留物线性相关系数  $r$  均大于 0.998，线性关系良好，取各化合物浓度 2~20  $\mu\text{g/L}$  混合标液（报告限对应浓度）连续分析 6 次，50 个农药残留物峰面积 RSD 均小于 8%。加标回收率实验中，各农药回收率分布在 76%~114% 之间，回收率满足《中国药典》2025 年公示稿的要求。该方法适用于《中国药典》2025 年公示稿规定的药材及饮片（植物类）中禁用农药残留量的测定。

**关键词：**三重四极杆气相色谱质谱联用仪 百合 中国药典 禁用农药

### 技术特点：

- ❖ 满足 2025 年版《中国药典》公示稿中禁用农药的残留量测定要求。
- ❖ 采用岛津专用方法包，无需标准品即可快速建立 50 个禁用农药 MRM 方法。

2025 年版《中国药典》公示稿中增加了中药中禁用农药测定的种类，由 2020 年版的 33 种禁用农药增至 47 种。这些禁用农药在中药材（植物类）中以母体或代谢物形式存在，需要同时检测的农药残留物共 72 个。通则 2341《农药残留量测定法》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 72 个禁用农药残留物的 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析方法，其中 GC-MS/MS 方法分

析的禁用农药残留物共计 50 个，公示稿方法中升温程序有所改变。

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，参照修订后的禁用农药检测方法参数，建立了百合中 50 个农药残留物的 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）中禁用农药的分析要求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

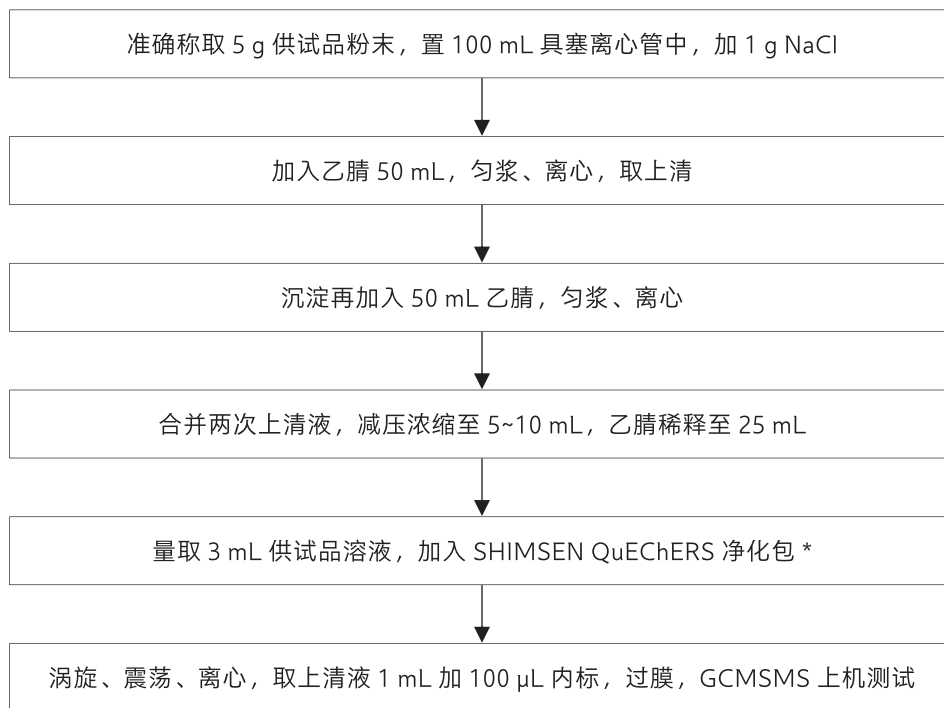
GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色 谱 柱：	SH-Rxi-17Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$
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)
进 样 口 温 度：	250°C
载 气：	氦气
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
柱 流 量：	1.2 mL/min
离子化方式：	EI
离子源温度：	250°C
色谱质谱接口温度：	250°C
检测器电压：	调谐电压 +0.6 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。



\* P/N: 380-00990-36 岛津（上海）实验器材有限公司

图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 MRM 参数

使用岛津 2025 年版《中国药典》GCMSMS 方法包中方法文件，采集正构烷烃数据，结合药典农残数据库，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	灭线磷	Ethoprophos	9.546	13194-48-4	157.80>97.00 199.70>157.80	20 5
2	杀虫脒	Chlordimeform	10.090	6164-98-3	152.00>117.00 181.00>140.00	15 15
3	治螟磷	Sulfotep	10.451	3689-24-5	322.00>174.00 322.00>294.00	15 10
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	10.631	118-74-1	283.80>248.80 283.80>213.80	24 28

5	甲拌磷	Phorate	10.732	298-02-2	260.00>75.00	5
					230.80>128.60	25
					230.80>175.00	10
6	α- 六六六	α-BHC	11.337	319-84-6	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
7	氧乐果	Omethoate	11.385	1113-02-6	156.00>111.00	8
					156.00>79.00	22
8	特丁硫磷	Terbufos	11.894	13071-79-9	230.80>129.00	25
					230.80>175.00	13
9	γ- 六六六	γ-HCH	13.308	58-89-9	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
10	地虫硫磷	Fonofos	13.379	944-22-9	246.00>137.10	6
					246.00>109.10	18
11	久效磷	Monocrotophos	13.429	6923-22-4	127.00>109.00	12
					127.00>95.00	16
					192.10>127.10	10
12	氟甲腈	Fipronil desulfinyl	14.291	205650-65-3	388.00>333.00	20
					388.00>281.00	35
13	乐果	Dimethoate	14.621	60-51-5	125.00>47.00	14
					143.00>111.00	12
14	β- 六六六	β-HCH	14.732	319-85-7	181.00>145.00	15
					218.90>182.90	5
15	七氯	Heptachlor	14.840	76-44-8	271.80>236.90	16
					271.80>141.00	32
16	氯唑磷	Isazofos	14.906	42509-80-8	285.00>161.00	12
					257.00>119.00	18
17	2,4- 滴丁酯	2,4-D 1-butyl ester	15.057	94-80-4	276.00>185.00	10
					185.00>155.00	20
18	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	15.319	127-90-2	129.90>94.90	20
					108.90>83.00	10
19	δ- 六六六	δ-HCH	16.428	319-86-8	181.00>145.00	15
					218.70>182.90	5
20	艾氏剂	Aldrin	16.645	309-00-2	255.00>220.00	20
					262.70>192.70	30
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	17.848	298-00-0	125.00>47.00	12
					263.10>109.00	13

22	o,p'- 三氯杀螨醇	2,4'-Dicofol	18.722	10606-46-9	139.00>111.00	15
					250.00>139.00	15
23	氟虫腈亚砷	Fipronil sulfide	19.305	120067-83-6	420.00>351.00	12
					420.00>255.00	20
24	氟虫腈	Fipronil	19.489	120068-37-3	367.00>213.00	35
					367.00>255.00	25
25	氧化氯丹	Oxychlordane	19.645	27304-13-8	185.00>121.00	12
					185.00>85.00	26
26	对硫磷	Parathion	19.821	56-38-2	291.10>109.00	10
					291.00>81.00	30
27	p,p'- 三氯杀螨醇	4,4'-Dicofol	20.481	115-32-2	139.00>111.00	15
					250.00>139.00	15
28	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	20.703	1024-57-3	352.80>262.90	14
					352.80>281.90	12
29	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	21.152	99675-03-3	241.00>120.80	20
					241.00>199.00	5
30	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	21.383	28044-83-9	252.90>182.90	32
					288.90>219.00	25
31	反式氯丹	trans-Chlordane ( $\gamma$ )	22.160	5103-74-2	372.80>263.90	28
					372.80>336.80	10
32	水胺硫磷	Isocarbophos	22.285	24353-61-5	229.70>211.70	10
					120.70>65.00	20
33	顺式氯丹	cis-Chlordane ( $\alpha$ )	23.082	5103-71-9	372.80>263.90	28
					372.80>265.80	22
34	$\alpha$ - 硫丹	$\alpha$ -Endosulfan	23.293	959-98-8	194.80>159.00	10
					240.80>205.6	15
35	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	24.612	120068-36-2	383.00>255.00	20
					383.00>213.00	32
36	4,4'- 滴滴伊	4,4'-DDT	25.595	50-29-3	246.00>176.00	30
					316.00>246.00	25
37	狄氏剂	Dieldrin	25.686	60-57-1	276.80>240.70	10
					276.80>169.70	35
38	苯线磷	Fenamiphos	27.019	22224-92-6	303.10>122.00	20
					303.10>154.00	30
39	杀扑磷	Methidathion	27.185	950-37-8	145.00>85.00	8
					145.00>58.00	14

40	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	27.928	5120-23-0	168.00>109.00 227.00>92.00	15 10
41	异狄氏剂	Endrin	28.352	72-20-8	262.80>193.00 244.80>173.00	35 30
42	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	28.372	510-15-6	251.10>139.10 139.00>111.10	15 10
43	除草醚	Nitrofen	29.611	1836-75-5	201.80>138.70 282.80>253.00	28 10
44	2,4'-滴滴涕	2,4'-DDT	29.630	789-02-6	235.00>165.00 235.00>199.00	25 15
45	4,4'-滴滴涕	2,4'-Dicofol	30.510	10606-46-9	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
46	$\beta$ -硫丹	$\beta$ -Endosulfan	30.668	33213-65-9	194.80>159.00 194.80>124.70	10 30
47	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDD	32.690	72-54-8	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
48	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	34.550	1031-07-8	271.80>236.70 273.80>238.90	15 15
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	36.754	115-86-6	326.00>233.00 326.00>215.00	10 25
49	灭蚁灵	Mirex	37.497	2385-85-5	271.80>236.80 273.80>238.80	15 15
50	蝇毒磷	Coumaphos	40.226	56-72-4	361.80>109.00 361.80>225.80	16 14

### 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，50个农药残留物标准溶液谱图如图2所示。

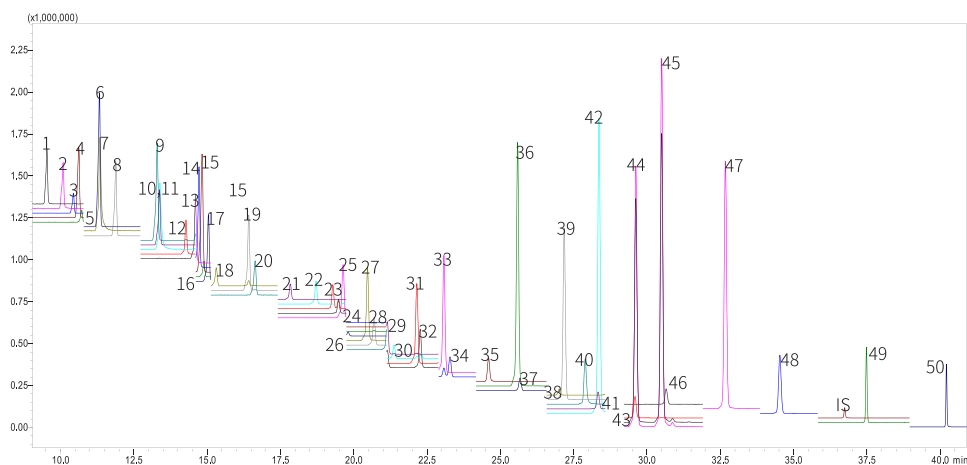


图2 50个农药残留物基质混合标准溶液谱图 (20~200  $\mu\text{g/L}$ )

### 3.3 标准曲线和重复性

称取 5 g 空白百合样品（精确到 0.01 g），按照 2 的方法制备空白基质提取液，分别加入 5、10、20、50、100、200  $\mu\text{L}$  混合标准溶液（混合对照品中间工作液浓度为 0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，以氯唑磷计），制备基质标准工作溶液，不同农药浓度梯度不同，以氯唑磷为例，浓度为 0.5、1、2、5、10、20  $\mu\text{g}/\text{L}$ ，各农药浓度梯度见表 2，再加入 0.1 mL 磷酸三苯酯溶液（0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）作为内标，混匀，过滤，取 1  $\mu\text{L}$  进样。以各个农药与内标浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，制作标准曲线。50 个农药残留物标准曲线（因篇幅所限，仅列出部分）如图 3 所示，各组分线性相关系数见表 2。因篇幅所限，标曲最低浓度点（详见表 2 中 \* 标记浓度值）的部分农药残留物 MRM 质量色谱图见图 4。以药典规定的各农药报告限浓度的基质标样连续进样 6 次，计算其相对标准偏差（RSD），考察 50 个农药残留物与内标物面积比的重复性。各化合物峰面积比的 RSD 值、标准曲线线性相关系数（R）见表 2。

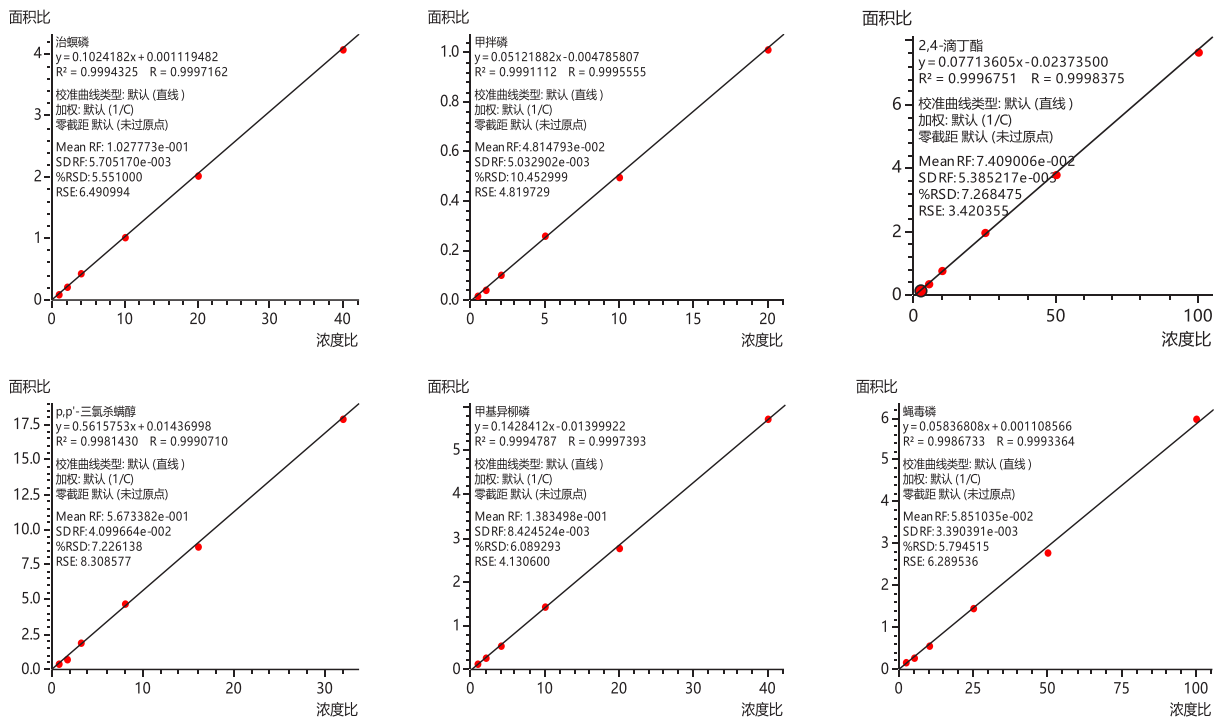
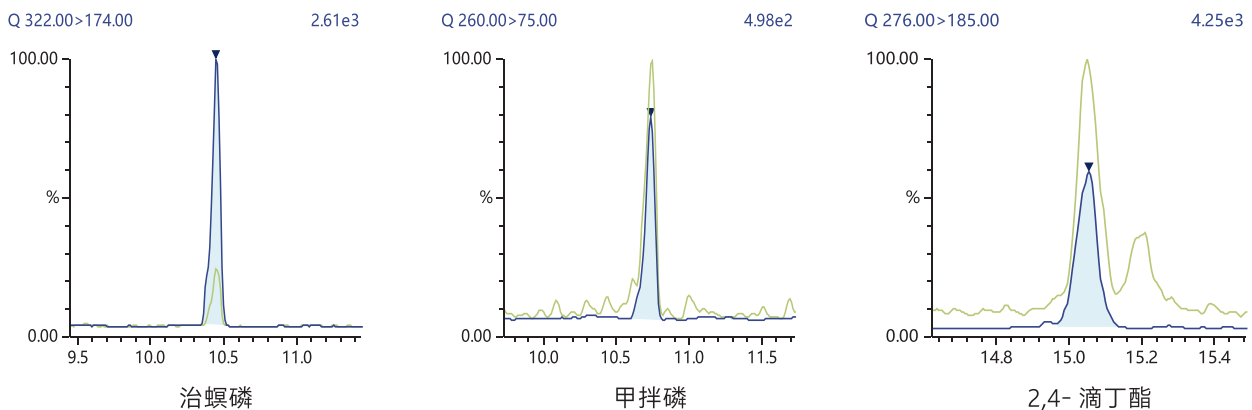


图 3 百合基质中部分农药残留物标准曲线



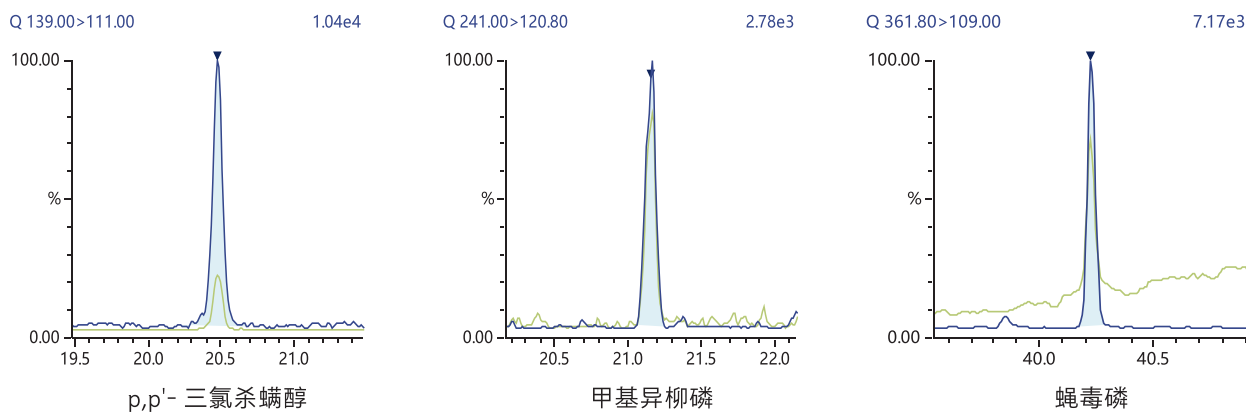


图 4 百合基质中农药残留物部分 MRM 质量色谱图

表 2 百合基质中各农药标准曲线浓度范围、线性相关系数及精密度 RSD (%)

序号	农药名称	浓度范围 (μg/L)	相关系数 R	RSD% (n=6)
1	灭线磷	1*、2、4、10、20、40	0.9997	1.13
2	杀虫脒	1*、2、4、10、20、40	0.9994	2.34
3	治螟磷	1*、2、4、10、20、40	0.9997	1.08
4	六氯苯	1*、2、4、10、20、40	0.9996	1.11
5	甲拌磷	0.5*、1、2、5、10、20	0.9995	6.79
6	α-六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	0.66
7	氧乐果	2.5*、5、10、25、50、100	0.9983	4.93
8	特丁硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9998	2.70
9	γ-六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	2.42
10	地虫硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9995	2.51
11	久效磷	1.5*、3、6、15、30、60	0.9989	5.11
12	氟甲腈	1*、2、4、10、20、40	0.9998	2.21
13	乐果	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	2.57
14	β-六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	1.71
15	七氯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9996	0.70
16	氯唑磷	0.5*、1、2、5、10、20	0.9987	4.91
17	2,4-滴丁酯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	3.22
18	八氯二丙醚	1*、2、4、10、20、40	0.9998	4.73
19	δ-六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	4.65
20	艾氏剂	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	2.52
21	甲基对硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9998	5.30
22	o,p'-三氯杀螨醇	0.2*、0.4、0.8、2、4、8	0.9995	5.28
23	氟虫腈亚砷	1*、2、4、10、20、40	0.9992	2.86
24	氟虫腈	1*、2、4、10、20、40	0.9990	3.48
25	氧化氯丹	5*、10、20、50、100、200	0.9998	2.30

26	对硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	6.59
27	p,p'- 三氯杀螨醇	0.8*、1.6、3.2、8、16、32	0.9993	2.17
28	顺式环氧七氯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	3.99
29	甲基异柳磷	1*、2、4、10、20、40	0.9997	2.65
30	反式环氧七氯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	4.10
31	反式氯丹	5*、10、20、50、100、200	0.9998	1.04
32	水胺硫磷	2.5*、5、10、25、50、100	0.9992	5.42
33	顺式氯丹	5*、10、20、50、100、200	0.9997	1.24
34	$\alpha$ - 硫丹	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	3.29
35	氟虫腈砒	1*、2、4、10、20、40	0.9993	2.56
36	4,4'- 滴滴伊	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	0.78
37	狄氏剂	2.5*、5、10、25、50、100	0.9995	3.87
38	苯线磷	1*、2、4、10、20、40	0.9986	4.10
39	杀扑磷	2.5*、5、10、25、50、100	0.9995	3.81
40	甲基硫环磷	1.5*、3、6、15、30、60	0.9997	5.99
41	异狄氏剂	2.5*、5、10、25、50、100	0.9995	4.19
42	乙酯杀螨醇	2.5*、5、10、25、50、100	0.9996	1.07
43	除草醚	2.5*、5、10、25、50、100	0.9995	2.05
44	2,4'- 滴滴涕	2.5*、5、10、25、50、100	0.9990	1.87
45	4,4'- 滴滴滴	2.5*、5、10、25、50、100	0.9991	0.59
46	$\beta$ - 硫丹	2.5*、5、10、25、50、100	0.9998	3.49
47	4,4'- 滴滴涕	2.5*、5、10、25、50、100	0.9990	1.69
48	硫丹硫酸酯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	1.13
49	灭蚁灵	0.5*、1、2、5、10、20	0.9996	1.74
50	蝇毒磷	2.5*、5、10、25、50、100	0.9993	2.48

### 3.4 加标回收率

称取 5 g 空白百合样品（精确到 0.01 g），添加农残混合标准溶液，各组分加标浓度为 0.01~0.1 mg/kg（以氯唑磷计，加标量为 0.01 mg/kg），加标浓度与 0212《药材和饮片检定通则》报告限水平相当，按照上述前处理方法处理后上机，各农药平均回收率分布在 76%~114% 之间，详细结果见表 3。

表 3 百合中各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	百合 (mg/kg)	平均回收率 %	RSD% (n=3)	序号	化合物名称	百合 (mg/kg)	平均回收率 %	RSD% (n=3)
1	灭线磷	N.D.	105.4	1.32	26	对硫磷	N.D.	102.6	7.16
2	杀虫脒	N.D.	89.7	3.60	27	p,p'- 三氯杀螨醇	N.D.	105.5	0.87
3	治螟磷	N.D.	104.5	2.22	28	顺式环氧七氯	N.D.	104.8	5.35
4	六氯苯	N.D.	99.7	0.95	29	甲基异柳磷	N.D.	109.3	2.79

5	甲拌磷	N.D.	102.3	2.71	30	反式环氧七氯	N.D.	99.7	3.48
6	$\alpha$ -六六六	N.D.	104.5	0.89	31	反式氯丹	N.D.	102.2	1.40
7	氧乐果	N.D.	76.9	3.17	32	水胺硫磷	N.D.	101.8	4.50
8	特丁硫磷	N.D.	108.0	4.31	33	顺式氯丹	N.D.	102.9	0.96
9	$\gamma$ -六六六	N.D.	109.4	4.10	34	$\alpha$ -硫丹	N.D.	101.8	3.47
10	地虫硫磷	N.D.	108.3	3.89	35	氟虫腈砒	N.D.	112.5	2.19
11	久效磷	N.D.	89.6	2.05	36	4,4'-滴滴伊	N.D.	102.2	1.50
12	氟甲腈	N.D.	111.1	3.67	37	狄氏剂	N.D.	101.0	2.44
13	乐果	N.D.	104.6	4.78	38	苯线磷	N.D.	91.5	2.45
14	$\beta$ -六六六	N.D.	109.5	1.23	39	杀扑磷	N.D.	103.2	0.73
15	七氯	N.D.	107.4	1.67	40	甲基硫环磷	N.D.	93.8	2.34
16	氯唑磷	N.D.	102.6	3.34	41	异狄氏剂	N.D.	101.0	0.46
17	2,4-滴丁酯	N.D.	104.6	0.80	42	乙酯杀螨醇	N.D.	98.9	1.87
18	八氯二丙醚	N.D.	109.7	5.17	43	除草醚	N.D.	106.1	4.13
19	$\delta$ -六六六	N.D.	107.4	0.95	44	2,4'-滴滴涕	N.D.	103.2	1.37
20	艾氏剂	N.D.	99.8	2.79	45	4,4'-滴滴滴	N.D.	103.1	1.92
21	甲基对硫磷	N.D.	111.3	5.05	46	$\beta$ -硫丹	N.D.	105.4	1.77
22	o,p'-三氯杀螨醇	N.D.	95.9	4.86	47	4,4'-滴滴涕	N.D.	101.8	1.73
23	氟虫腈亚砒	N.D.	108.4	0.76	48	硫丹硫酸酯	N.D.	102.5	1.25
24	氟虫腈	N.D.	113.9	4.43	49	叉蚊灵	N.D.	98.9	0.20
25	氧化氯丹	N.D.	105.6	3.89	50	蝇毒磷	N.D.	96.6	0.50

### 3.5 样品检测

采用 2 中提到的前处理方法测试百合基质，样品谱图见图 5，样品中禁用农药均未检出。

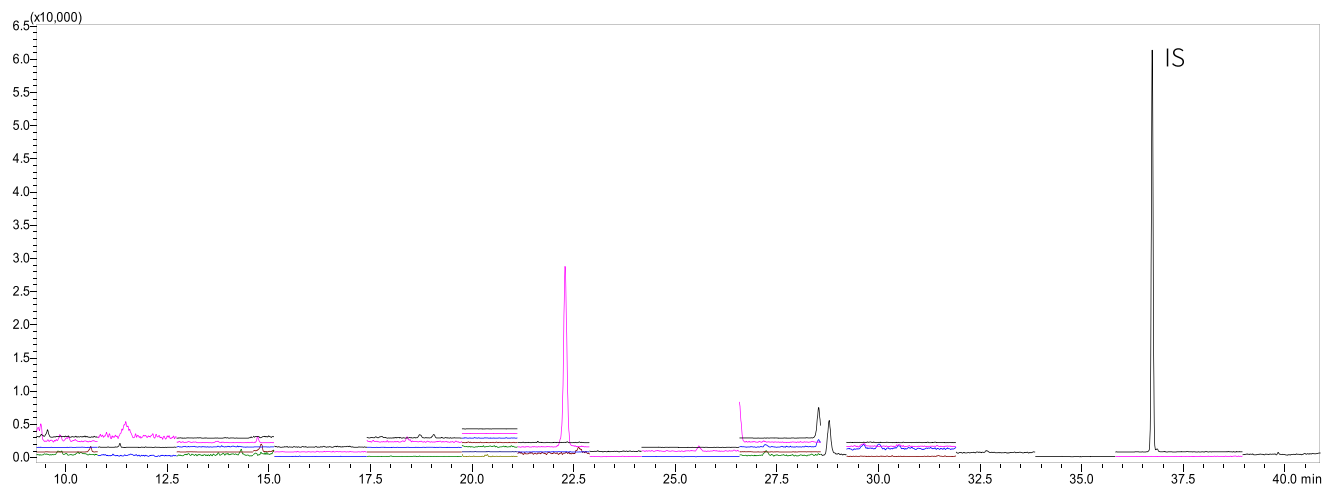


图 5 百合样品图

## ■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用建立了百合中 50 个禁用农药残留的测定方法，按照 2025 年版《中国药典》公示稿 <2341 第一法 4.3 固相萃取法 方式一> 处理百合样品，对 50 个农药残留物采用内标法定量分析。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，该方法可满足 2025 年版《中国药典》公示稿对禁用农药的分析要求。

岛津应用云

