

# LC-MS/MS 法测定中药材人参中禁用农药残留

LCMSMS-994

**摘要：**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 个禁用农药残留物的测定方法。在 0.5~20.0 ng/mL（以氯唑磷计）浓度范围内建立校准曲线，线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.995。精密度实验中（n=6），42 个农药的保留时间和峰面积精密度良好。在 0.01 mg/kg（以氯唑磷计）加标浓度下，42 个禁用农药残留物回收率符合药典要求。该方法适用于中药材人参及饮片的禁用农药分析。

**关键词：**三重四极杆液质联用仪 人参 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，使用共注入功能有效消除溶剂效应。
- ❖ 用岛津自研《中国药典》公示稿专用方法包，方法易转移，无需二次开发。

殷勤润取相如肺，封禅书动成帝心。古人在诗词中歌咏了人参的药用功效和价值。人参在中医中被认为是一种具有补气、滋阴、安神等多重功效的珍贵药材。现代药用人参许多为人工种植，为了防治病虫害，施用农药进行防治，但使用农药种类、次数和计量等规范不科学，使得农药残留成为人参外源污染物之一。

《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 种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 种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人参基质中 42 个禁用农药残留物测定的方法。该方法灵敏度高，重复性好，满足征求意见稿测定要求。

## 实验条件

### 1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	SCL-40	柱温箱：	CTO-40C
输液泵：	LC-40B X3	质谱仪：	LCMS-8050
自动进样器：	SIL-40C X3	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.128

### 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, PN: 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  $\mu$ L (共注入 10  $\mu$ 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

Time	Module	Command	Value
1.00	Pumps	Pump B Conc.	30
12.00	Pumps	Pump B Conc.	100
14.00	Pumps	Pump B Conc.	100
14.01	Pumps	Pump B Conc.	30
17.00	Controller	Stop	

质谱条件

离子源：ESI +/-	DL 管温度：150°C
接口电压：对硫磷 5 kV, 其余 $\pm$ 1.5 kV	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 10.0 L/min	扫描模式：多反应监测 (MRM)
加热气：空气 10.0 L/min	MRM 参数：见表 2
碰撞气：氩气 (230 kPa)	

表 2 MRM 参数

序号	目标物	分析模式	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	CE (eV)
1	甲胺磷	ESI+	141.85	94.00*	-16
				125.05	-16
2	乙酰甲胺磷	ESI+	184.00	142.90*	-10
				94.90	-23
				125.00	-18
3	氧乐果	ESI+	214.00	124.95*	-24
				155.00	-24
				183.00	-12
4	涕灭威亚砷	ESI+	224.00	132.00*	-8
				206.90	-15
				239.90	-21
5	涕灭威砷	ESI+	223.00	223.10	-8
				86.10	-15
				148.00	-21

6	灭多威	ESI+	163.05	88.10*	-10
				106.05	-12
7	久效磷	ESI+	223.9	127.10*	-16
				193.00*	-9
8	甲基硫环磷	ESI+	228.00	168.00*	-13
				109.00	-15
9	杀虫脒	ESI+	197.20	46.10*	-21
				117.05	-25
				152.00	-20
10	乐果	ESI+	229.95	124.90*	-20
				198.95	-9
				170.95	-14
11	3- 羟基克百威	ESI+	220.00	107.10*	-30
				163.10	-10
				181.00	-10
				220.10	-6
12	涕灭威	ESI+	207.90	116.00*	-6
				89.00	-15
				89.15	-16
				213.00	-13
13	硫环磷	ESI+	255.90	139.90*	-23
				168.00	-17
14	磷胺	ESI+	300.20	174.05*	-13
				127.00	-26
15	克百威	ESI+	221.9	123.10*	-21
				165.10	-12
16	甲磺隆	ESI+	382.20	167.10*	-16
				199.00	-21
17	苯线磷亚砷	ESI+	319.90	233.00*	-25
				171.10	-23
				291.95	-16
18	苯线磷砷	ESI+	336.10	187.90*	-27
				265.90	-19
19	氯磺隆	ESI+	357.80	141.00*	-17
				167.10	-18

20	胺苯磺隆	ESI+	411.10	196.10*	-16
				168.10	-29
21	甲拌磷亚砷	ESI+	276.80	142.90*	-20
				171.00	-14
				199.05*	-9
				142.90	-20
22	甲拌磷砷	ESI+	293.10	115.00*	-24
				170.85	-11
				247.00	-6
23	水胺硫磷	ESI+	273.10	231.00*	-14
				290.90	-14
				121.00	-32
				311.90	-14
				270.60	-7
24	杀扑磷	ESI+	302.90	145.10*	-9
				85.00	-23
25	内吸磷	ESI+	259.00	89.05*	-10
				61.15	-31
26	特丁硫磷砷	ESI+	320.90	96.90*	36
				171.05	-12
27	特丁硫磷亚砷	ESI+	304.90	186.90*	-12
				96.95	-42
28	氯唑磷	ESI+	314.00	120.00*	-28
				162.00	-17
29	灭线磷	ESI+	242.90	97.00*	-33
				131.00	-21
30	苯线磷	ESI+	303.90	216.90*	-23
				201.95	-35
				234.00	-16
31	对硫磷	ESI+	292.00	264.00*	-10
				236.15	-23
32	治螟磷	ESI+	323.00	171.05*	-32
				115.05	-15
33	甲基异柳磷	ESI+	331.95	231.00*	-15
				272.8	-7

34	地虫硫磷	ESI+	246.90	109.20*	-19
				137.20	-12
35	蝇毒磷	ESI+	363.10	226.90*	-25
				306.80	-18
36	甲拌磷	ESI+	261.05	75.00*	-10
				47.00	-43
37	硫线磷	ESI+	270.90	159.00*	-14
				97.00	-39
38	氟甲腈	ESI-	386.90	130.90	-23
				351.00*	11
39	氟虫腈	ESI-	434.90	282.20	32
				330.00*	15
40	氟虫腈亚砷	ESI-	418.90	249.90	26
				278.00	28
41	氟虫腈砷	ESI-	450.90	262.00*	29
				383.00	12
42	氟虫胺	ESI-	526.00	282.00*	27
				415.00	16
42	氟虫胺	ESI-	526.00	243.90	60
				219.20*	24
				169.10	28

\* 表示定量离子

### 1.3 样品前处理

样品前处理流程参考参照《中国药典》2025年版四部通则“2341 农药残留量测定法第一法”4.1 直接提取法，取供试品粉末（过三号筛）5 g，精密称定，置于 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（转数为 12000 转），离心（4000 转，5 分钟），分取上清液，底部沉淀再加入 50 mL 乙腈，匀浆处理 1 分钟，合并两次上清液，40℃减压浓缩至约 5-10 mL，放冷，用乙腈定容至 25 mL，摇匀，即得供试品溶液。

### 1.4 基质混合对照品溶液制备

取 42 个禁用农药物质混标母液（不同浓度，以氯唑磷计 20 μg/mL）25 μL，以乙腈定容至 5 mL，即为中间工作液 100 ng/mL。

空白基质溶液：取空白基质样品，同 1.3 供试品溶液相应的制备方法处理制成空白基质溶液。

取市售人参饮片样品 5 g，取上述得到的空白基质溶液，精密量取空白基质溶液 1 mL 共 6 份，氮吹浓缩至 600 μL，然后依次加入混合对照品中间工作液 5 μL、10 μL、20 μL、50 μL、100 μL、200 μL，再用乙腈补足至 1 mL，涡旋混匀，即得基质混合对照品溶液。如下表 3 所示。

表3 校准曲线浓度

序号	目标物	保留时间 min	级别 1 ng/mL	级别 2 ng/mL	级别 3 ng/mL	级别 4 ng/mL	级别 5 ng/mL	级别 6 ng/mL	备注
1	甲胺磷	0.866	2.5	5	10	25	50	100	
2	乙酰甲胺磷	0.957	2.5	5	10	25	50	100	新增禁用
3	氧乐果	1.018	2.5	5	10	25	50	100	新增禁用
4	涕灭威亚砷	1.065	2.5	5	10	25	50	100	
5	涕灭威砷	1.165	2.5	5	10	25	50	100	
6	灭多威	1.507	10	20	40	100	200	400	新增禁用
7	久效磷	1.712	1.5	3	6	15	30	60	
8	甲基硫环磷	1.851	1.5	3	6	15	30	60	新增禁用
9	杀虫脒	1.859	1	2	4	10	20	40	
10	乐果	2.883	2.5	5	10	25	50	100	新增禁用
11	3- 羟基克百威	2.965	2.5	5	10	25	50	100	
12	涕灭威	4.354	2.5	5	10	25	50	100	
13	硫环磷	4.382	1.5	3	6	15	30	60	
14	磷胺	5.238	2.5	5	10	25	50	100	
15	克百威	5.586	2.5	5	10	25	50	100	
16	甲磺隆	5.757	2.5	5	10	25	50	100	
17	苯线磷亚砷	6.034	1	2	4	10	20	40	
18	苯线磷砷	6.144	1	2	4	10	20	40	
19	氯磺隆	6.203	2.5	5	10	25	50	100	
20	胺苯磺隆	6.508	2.5	5	10	25	50	100	
21	甲拌磷亚砷	6.598	1	2	4	10	20	40	
22	甲拌磷砷	6.686	1	2	4	10	20	40	
23	水胺硫磷	7.076	2.5	5	10	25	50	100	
24	杀扑磷	7.255	2.5	5	10	25	50	100	新增禁用
25	内吸磷	7.696	1	2	4	10	20	40	
26	特丁硫磷砷	7.78	1	2	4	10	20	40	
27	特丁硫磷亚砷	7.87	1	2	4	10	20	40	
28	氯唑磷	8.645	0.5	1	2	5	10	20	
29	灭线磷	9.036	1	2	4	10	20	40	
30	苯线磷	9.265	1	2	4	10	20	40	
31	对硫磷	9.34	1	2	4	10	20	40	新增禁用
32	治螟磷	9.482	1	2	4	10	20	40	
33	甲基异柳磷	9.509	1	2	4	10	20	40	

34	地虫硫磷	9.632	1	2	4	10	20	40	
35	蝇毒磷	9.83	2.5	5	10	25	50	100	
36	甲拌磷	9.889	1	2	4	10	20	40	
37	硫线磷	10.389	1	2	4	10	20	40	
38	氟甲腈	8.98	1	2	4	10	20	40	新增禁用
39	氟虫腈	9.194	1	2	4	10	20	40	新增禁用
40	氟虫腈亚砷	9.397	1	2	4	10	20	40	新增禁用
41	氟虫腈砷	9.634	1	2	4	10	20	40	新增禁用
42	氟虫胺	11.456	5	10	20	50	100	200	新增禁用

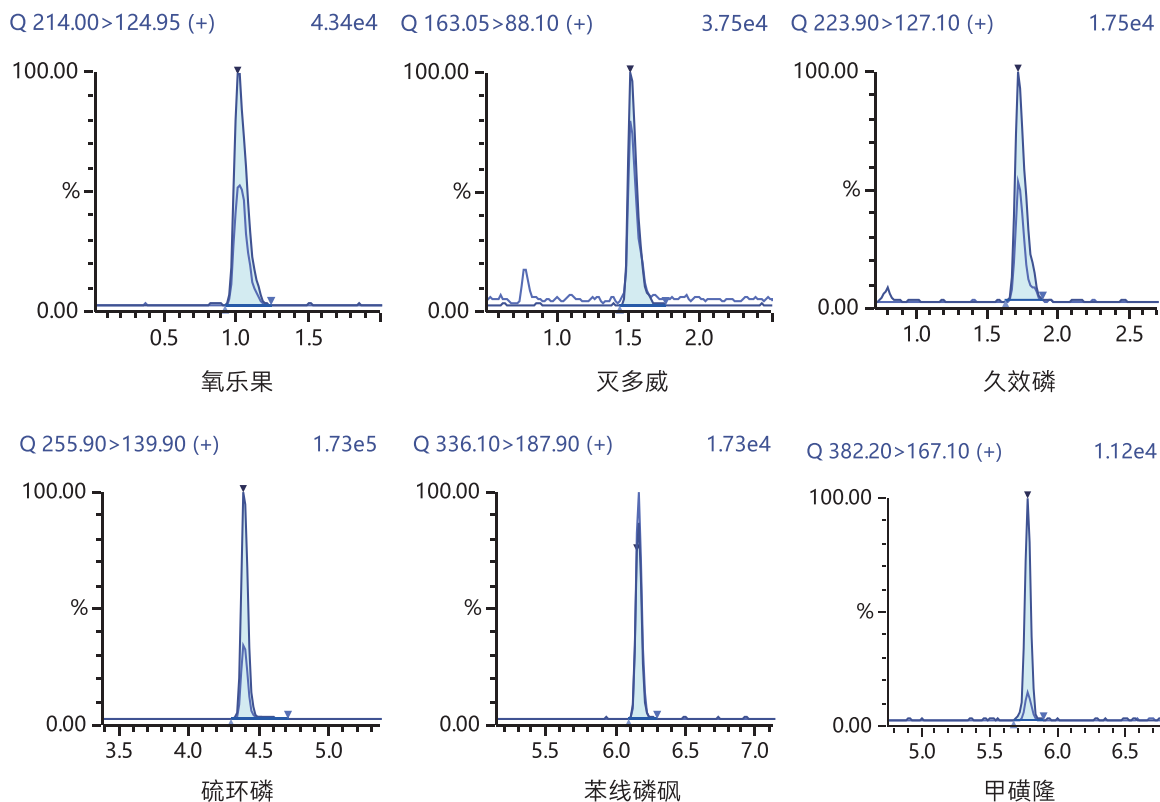
### 1.5 进样分析

精密量取 1 mL 上述供试品溶液或基质混合对照品溶液，加入水 0.3 mL，混匀，使用 0.22 μm 尼龙滤膜过滤，取续滤液 2 μL 注入液相色谱串联质谱仪，记录峰面积。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准溶液 MRM 色谱图

校准曲线级别 1 浓度的人参基质标，代表性色谱图如下所示。



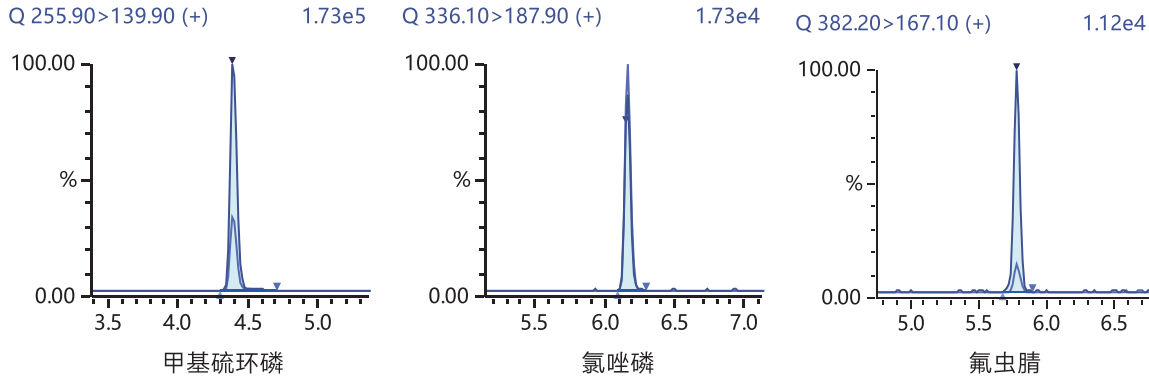
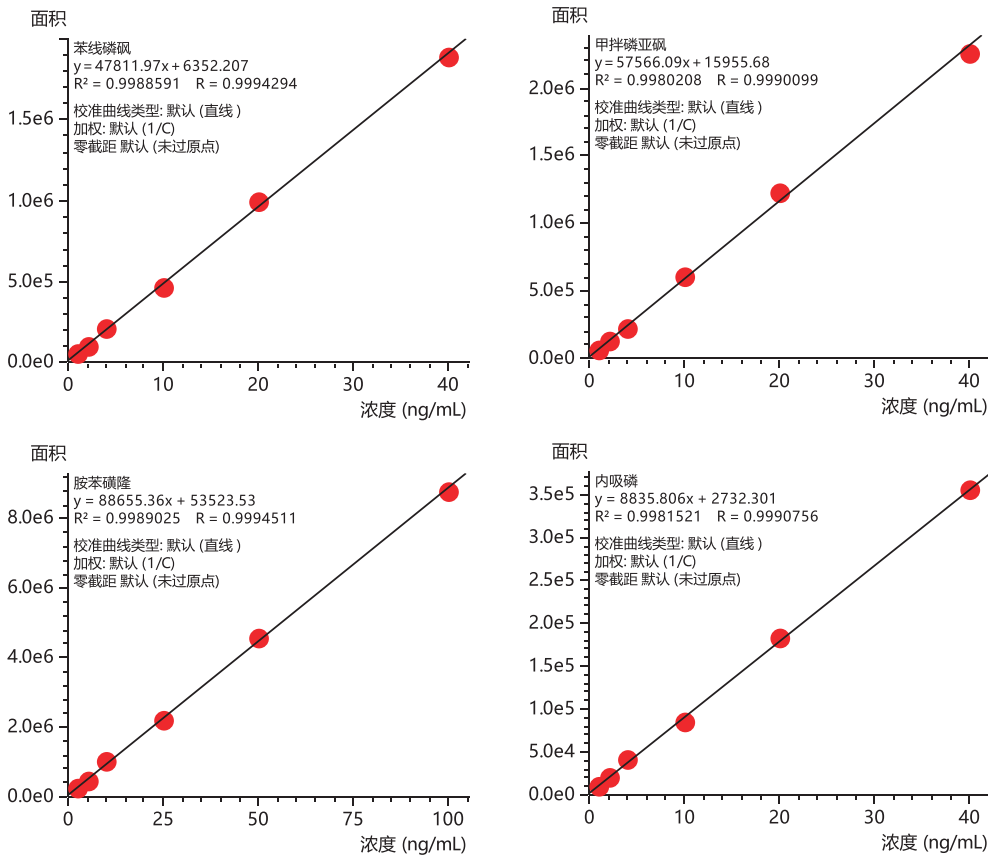


图1 0.5 ng/mL(以氯唑磷计)人参基质混合标准溶液 MRM 色谱图(部分)

## 2.2 校准曲线

分别精密量取 1.4 中制备得到的人参空白基质溶液, 按照 1.4 配制(以氯唑磷计)为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 ng/mL 的基质混合对照工作溶液。取 2  $\mu$ L 注入液相相色谱串联质谱仪测定, 记录峰面积, 绘制校准曲线, 曲线相关系数 R 均  $\geq 0.995$ , 见图 2 和表 4。



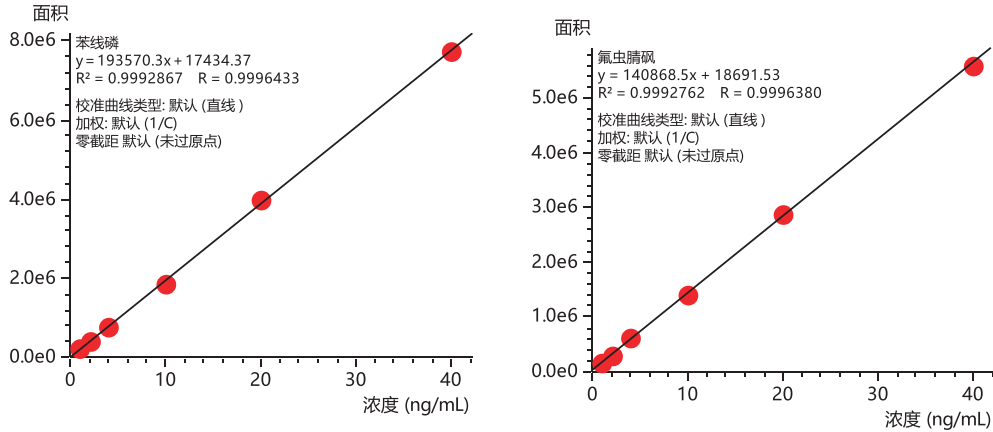


图2 人参基质中42个农药校准曲线图(部分)

表4 校准曲线结果

序号	化合物名称	浓度范围 (ng/mL)	相关系数 R	序号	化合物名称	浓度范围 (ng/mL)	相关系数 R
1	氧乐果	2.5-100	0.9980	22	杀扑磷	2.5-100	0.9998
2	乙酰甲胺磷	2.5-100	0.9983	23	内吸磷	1-40	0.9991
3	甲胺磷	2.5-100	0.9973	24	特丁硫磷砒	1-40	0.9976
4	涕灭威砒	2.5-100	0.9979	25	特丁硫磷亚砒	1-40	0.9975
5	涕灭威亚砒	2.5-100	0.9983	26	氯唑磷	0.5-20	0.9983
6	灭多威	10-400	0.9978	27	灭线磷	1-40	0.9994
7	杀虫脒	1-40	0.9988	28	甲基异柳磷	1-40	0.9951
8	乐果	2.5-100	0.9986	29	苯线磷	1-40	0.9996
9	3-羟基克百威	2.5-100	0.9967	30	治螟磷	1-40	0.9967
10	久效磷	1.5-60	0.9988	31	地虫硫磷	1-40	0.9973
11	涕灭威	2.5-100	0.9968	32	甲拌磷	1-40	0.9970
12	硫环磷	1.5-60	0.9983	33	蝇毒磷	2.5-100	0.9962
13	磷胺	2.5-100	0.9958	34	硫线磷	1-40	0.9986
14	克百威	2.5-100	0.9982	35	水胺硫磷	2.5-100	0.9952
15	甲磺隆	2.5-100	0.9957	36	氟甲腓	1-40	0.9992
16	苯线磷亚砒	1-40	0.9984	37	氟虫腓亚砒	1-40	0.9990
17	氯磺隆	2.5-100	0.9982	38	氟虫腓	1-40	0.9979
18	苯线磷砒	1-40	0.9994	39	氟虫腓砒	1-40	0.9996
19	甲拌磷亚砒	1-40	0.9990	40	氟虫胺	5-200	0.9996
20	甲拌磷砒	1-40	0.9993	41	对硫磷	1-40	0.9953
21	胺苯磺隆	2.5-100	0.9995	42	甲基硫环磷	1.5-60	0.9972

### 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 0.571% 和 9% 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	0.173	7	22	杀扑磷	0.026	4
2	乙酰甲胺磷	0.367	7	23	内吸磷	0.029	6
3	甲胺磷	0.571	5	24	特丁硫磷砒	0.031	8
4	涕灭威砒	0.071	4	25	特丁硫磷亚砒	0.025	4
5	涕灭威亚砒	0.098	4	26	氯唑磷	0.017	5
6	灭多威	0.034	6	27	灭线磷	0.018	4
7	杀虫脒	0.094	6	28	甲基异柳磷	0.025	6
8	乐果	0.044	7	29	苯线磷	0.020	3
9	3-羟基克百威	0.107	5	30	治螟磷	0.023	8
10	久效磷	0.047	4	31	地虫硫磷	0.025	4
11	涕灭威	0.030	8	32	甲拌磷	0.010	7
12	硫环磷	0.024	4	33	蝇毒磷	0.011	8
13	磷胺	0.037	6	34	硫线磷	0.013	6
14	克百威	0.045	7	35	水胺硫磷	0.027	5
15	甲磺隆	0.046	6	36	氟甲腈	0.015	3
16	苯线磷亚砒	0.148	5	37	氟虫腈亚砒	0.018	2
17	氯磺隆	0.037	5	38	氟虫腈	0.021	7
18	苯线磷砒	0.037	4	39	氟虫腈砒	0.022	5
19	甲拌磷亚砒	0.025	4	40	氟虫胺	0.014	4
20	甲拌磷砒	0.034	6	41	对硫磷	0.028	8
21	胺苯磺隆	0.019	5	42	甲基硫环磷	0.053	9

### 2.4 加标回收率

取人参空白样品，精密加入混合对照品溶液，使得样品中各禁用农药含量为报告限浓度（以氯唑磷计为 0.01 mg/kg），按 1.3 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 种农药平均回收率在 83%-134% 之间，符合公示稿通则 2341 中 50%-140% 的规定。

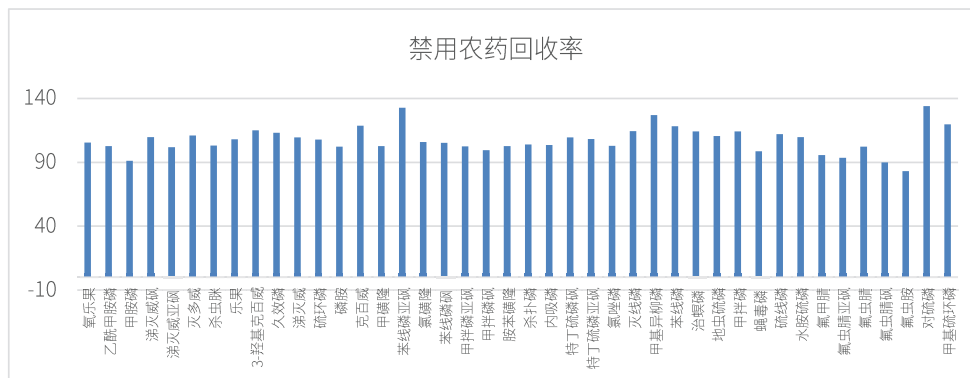


图3 人参基质加标回收测定结果

### 2.5 溶剂效应消除

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，岛津自动进样器的同时注入功能 (co-injection)，可以有效解决溶剂效应。如下图4所示，使用同时注入功能后，峰形对称尖锐。

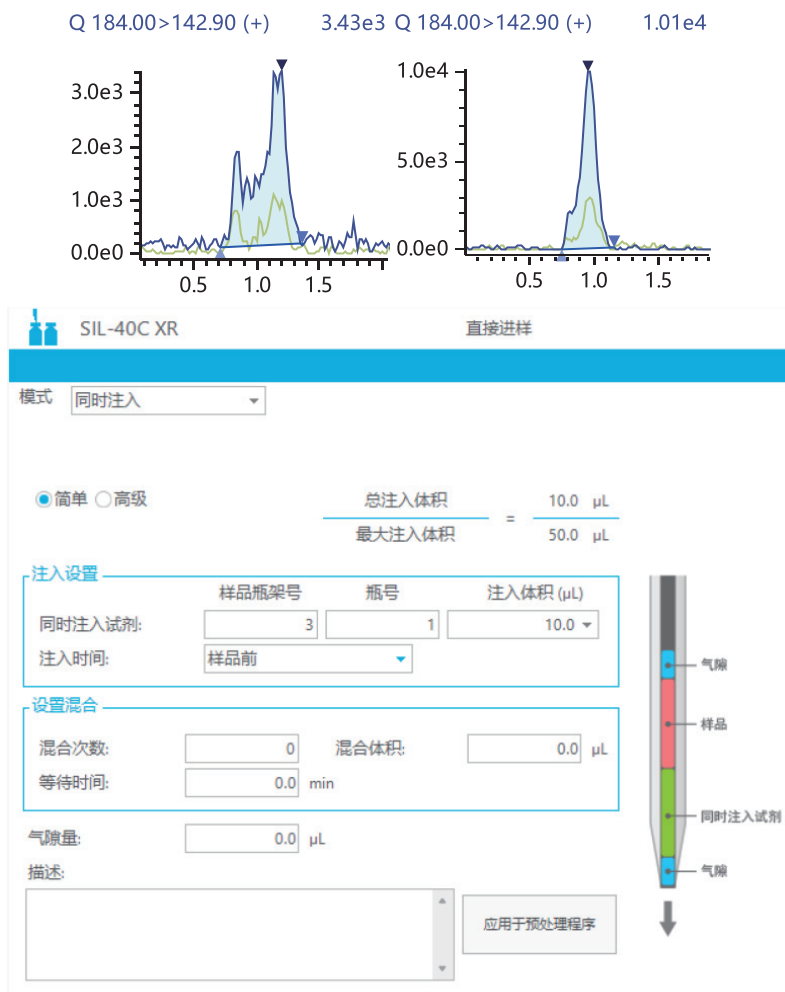


图4 使用同时注入功能前后色谱图（左，未使用共注入；右，使用共注入）以及同时注入功能参数设定界面

## ■ 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 个禁用农药的测定方法。在 0.5~20.0 ng/mL（以氯唑磷计）浓度范围内建立校准曲线，线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.995。精密度实验中（n=6），42 个农药的保留时间和峰面积 RSD% 分别在 0.571% 和 9% 以内。在 0.01 mg/kg（以氯唑磷计）加标浓度下，42 个禁用农药回收率分布在 83% ~ 134% 之间。该方法适用于中药材人参及饮片的禁用农药分析。

岛津应用云

