

GC-MS/MS 法测定中药材枸杞子中 3 种限用农药残留物含量

GCMSMS-333

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 建立了中药材枸杞子中 3 种限用农药残留物的检测方法。建立三种农药的基质内标曲线，氯氟氰菊酯浓度范围为 1-150 $\mu\text{g/L}$ ，氯氟菊酯和氰戊菊酯浓度范围为 2-200 $\mu\text{g/L}$ ，3 种限用农药残留物线性相关系数 r 均大于 0.999，线性关系良好，取曲线最低浓度连续分析 6 次，3 种农药残留物峰面积 RSD 均小于 2%。加标回收率实验中，各农药回收率分布在 70%~98% 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 枸杞子 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对应目标农药，迅速建立 MRM 采集方法。

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，且即使不同品种中检测的农药有相同，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枸杞子测定 13 种农药，其中 3 种农药使用 GCMSMS 测定。

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，建立了枸杞子中 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 μm
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 μL
流速控制方式：	恒流方式
线速度：	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。

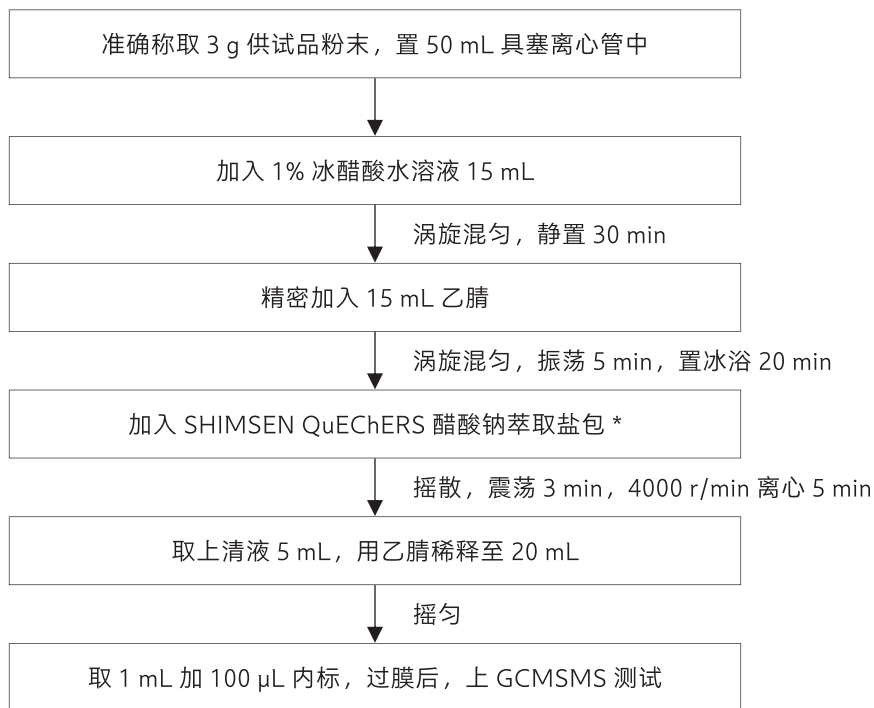


图 1 样品前处理流程图

■ 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)
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	37.359	115-86-6	326.00>233.00	10
					326.00>215.00	25
					262.90>228.00	22
1	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	37.633/37.930	68085-85-8	201.80>138.70	28
					282.80>201.80	15
2	氯氰菊酯	Cypermethrin	40.771/ 40.909/41.019	52315-07-8	235.00>165.00	25
					235.00>199.00	15
					273.80>238.80	15
3	氰戊菊酯	Fenvalerate	42.408/42.799	51630-58-1	361.80>109.00	16
					361.80>81.00	32

3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以枸杞子为基质，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。

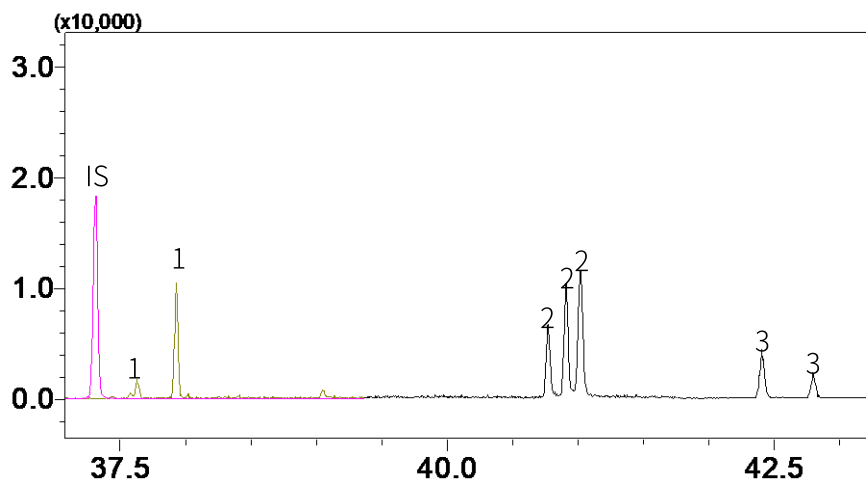
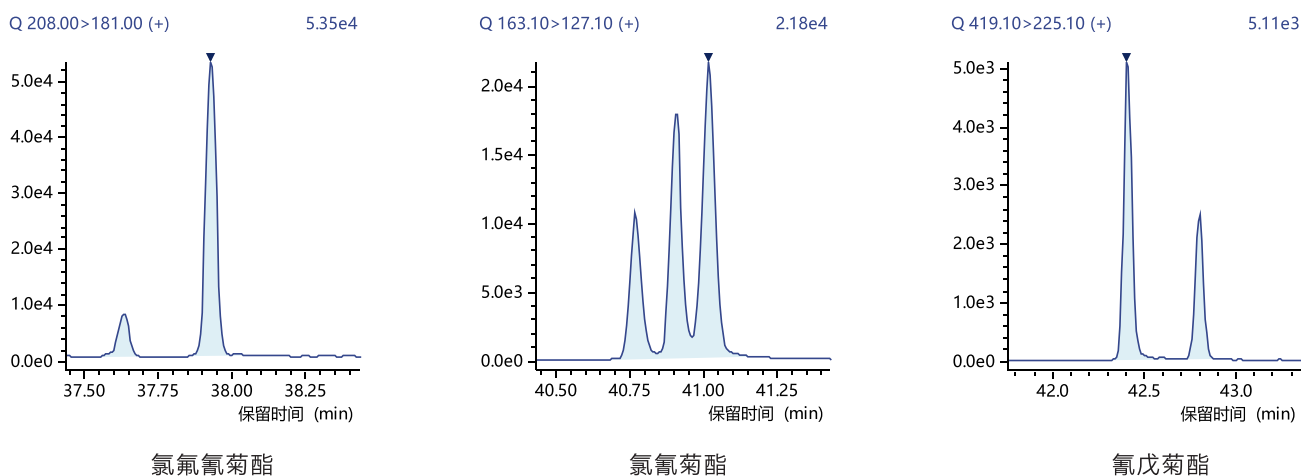


图2 3种农药残留物基质混合标准溶液谱图(第三个浓度点)

3.3 标准曲线和重复性

称取3g空白枸杞子样品(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、250、500 μ L混合标准溶液，制备基质标准工作溶液(各浓度根据农药品种不同有所区别)，加入0.1mL浓度为0.1 μ g/mL磷酸三苯酯作为内标，混匀，滤过，取续滤液1 μ L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种农药残留物标准曲线如图3所示，各组线性相关系数见表2。峰面积的重复性以第二浓度点的标准样品连续进样6次，计算其相对标准偏差(RSD%)。3种农药的标准曲线和MRM质量色谱图如图3所示。各化合物标准曲线的相关系数及峰面积的RSD%见表2。



氯氟氰菊酯

氯氟氰菊酯

氰戊菊酯

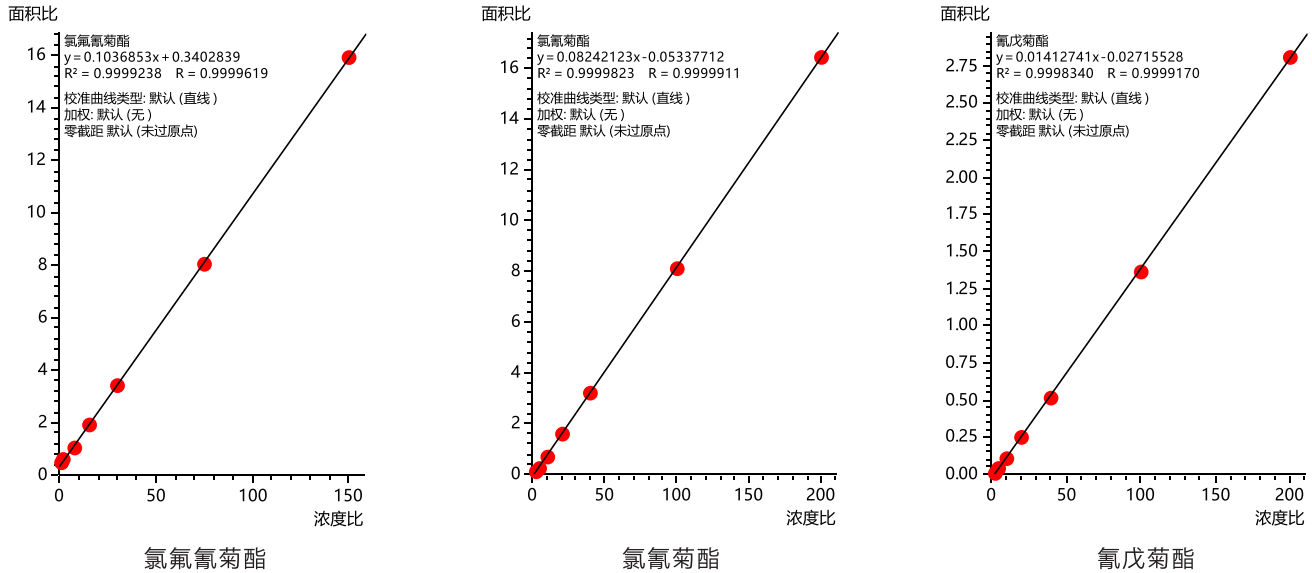


图3 枸杞子基质中3种农药的质量色谱图及标准曲线

表2 枸杞子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	氯氟氰菊酯	1、2、7.5、15、30、75、150	1.0000	9.93
2	氯氰菊酯	2、4、10、20、40、100、200	1.0000	2.79
3	氰戊菊酯	2、4、10、20、40、100、200	1.0000	6.59

3.4 加标回收率

取枸杞子空白样品，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》中枸杞子品种各组分最大残留限量，氯氟氰菊酯为 0.1 mg/kg，氯氰菊酯为 2 mg/kg，氰戊菊酯为 3 mg/kg，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 70%~98% 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	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	氯氟氰菊酯	70.23	1.69
2	氯氰菊酯	96.05	1.92
3	氰戊菊酯	97.93	1.36

3.5 样品检测

采用本方法处理枸杞子样品进行检测，谱图见图 4，样品中检出农药氯氟氰菊酯 1.85 mg/kg 和氯氰菊酯 0.41 mg/kg。

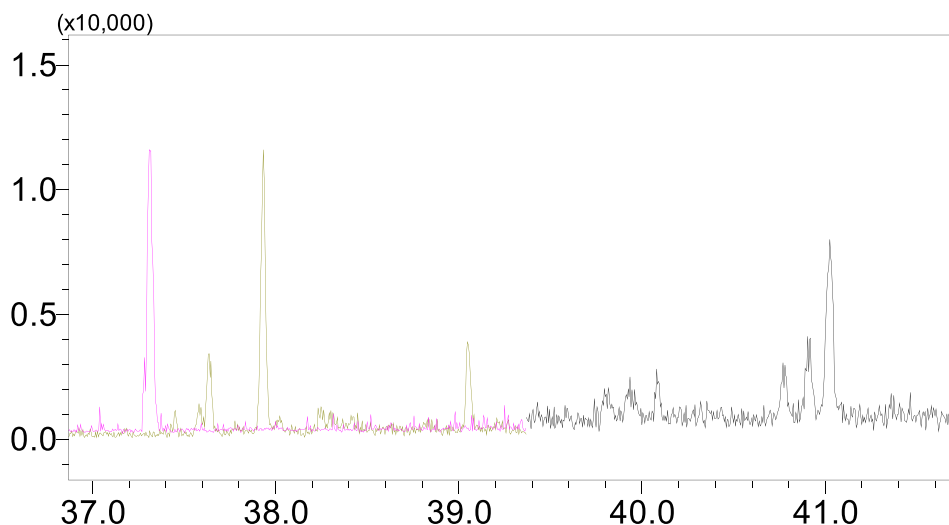


图4 枸杞子样品检测结果

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了枸杞子中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>处理枸杞子样品，对枸杞子中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》公示稿对枸杞子中3种限用农药的分析要求。

岛津应用云

