

LC-MS/MS 法测定中药材菊花中 3 个限用农药残留物含量

LCMSMS-982

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 LCMS-8045 RX 建立了中药材菊花中 3 个限用农药残留物的检测方法。建立 3 个农药的基质标准曲线，线性相关系数 r 均大于 0.999，线性关系良好。取限用农药最大残留限量对应的上机浓度连续分析 6 次，3 个农药残留物峰面积 RSD 均小于 5%。加标回收率实验中，各农药回收率分布在 79.84%-101.3% 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： LC-MS/MS 菊花 中国药典 相关药材和饮片 限用农药

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 个药材品种，36 个农药，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 0212 相关药材及及饮片品种的农药最大残留限量中规定菊花测定 3 个农药。

本文采用岛津 LCMS-8045 RX 三重四极杆液相色谱质谱联用仪，参照公示稿中的限用农药检测方法参数，建立了菊花中 3 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）中限用农药的分析要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 Nexera LC-40B XR 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 RX 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 XR	三重四极杆质谱仪：	LCMS-8045 RX
自动进样器：	SIL-40C XR	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：1 μL (co-injection, 20 μL 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

表 2 MRM 参数

序号	目标物	前体离子 (m/z)	产物离子 (m/z)	CE (eV)
1	吡蚜酮	218.10	105.10	-21
			79.00	-35
2	吡虫啉	256.00	209.20	-17
			175.10	-19
3	啶酰菌胺	226.10	93.10	-34
			108.10	-27

1.3 混合对照品溶液的制备

分别精密量取农药储备溶液（已标示各相关农药品种的浓度）适量，置 20 mL 量瓶中，用乙腈稀释至刻度，摇匀，即得，其中各目标物浓度分别为吡蚜酮 50 ng/mL、吡虫啉 1000 ng/mL、啶酰菌胺 15000 ng/mL。

1.4 供试品溶液的制备

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二法”，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，加水 10 mL，摇匀，放置 30 分钟，加氯化钠 5 g，立刻摇散，再加入乙腈 40 mL，匀浆处理 2 分钟（转速不低于每分钟 12000 转），离心（每分钟 4000 转）5 分钟，分取上清液，沉淀再加乙腈 50 mL，匀浆处理 1 分钟，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，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

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°C 水浴浓缩至约 0.4 mL，分别精密加入混合对照品溶液 5 μL、10 μL、25 μL、50 μL、100 μL、250 μL、500 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，其中级别 5 为 0212《药材和饮片检定通则》中菊花品种各组分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	级别 7
1	吡蚜酮	0.25	0.5	1.25	2.5	5	12.5	25
2	吡虫啉	5	10	25	50	100	250	500
3	啶酰菌胺	75	150	375	750	1500	3750	7500*

注：* 由于浓度为 7500 ng/mL 信号饱和，因此啶酰菌胺线性范围为 75-3750 ng/mL

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液 MRM 色谱图

级别 5 浓度的菊花基质标，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。

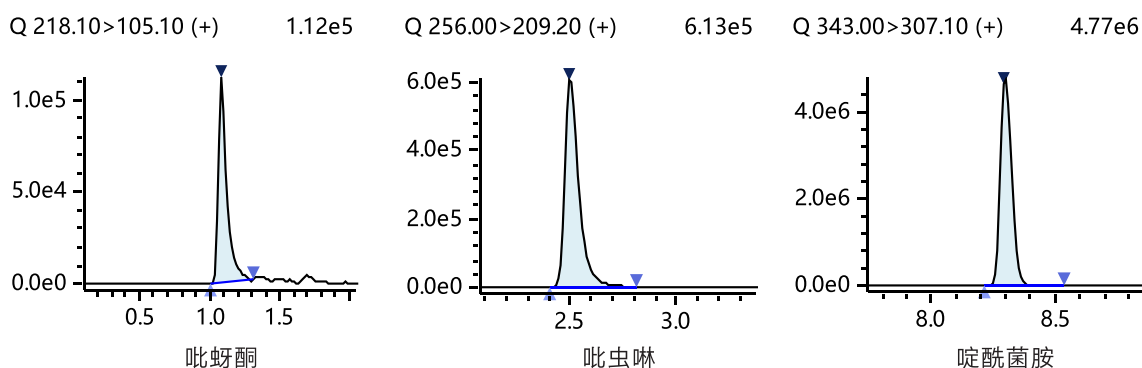


图 1 报告限溶液菊花基质混合标准溶液 MRM 色谱图

2.2 标准曲线

取 1.6 基质混合对照溶液上机测试，记录峰面积，绘制校准曲线，线性相关系数均大于 0.999，结果见图 2。

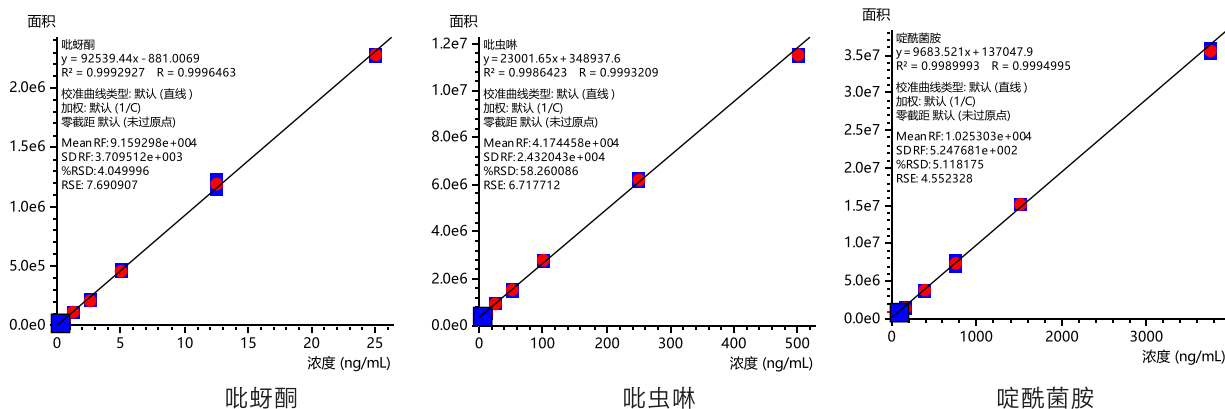


图 2 菊花基质中 3 个农药的标准曲线

2.3 精密度

取级别 5 基质混合标准溶液，即限用农药最大残留量对应的上机浓度，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%）。具体结果见表 4，目标化合物的保留时间和峰面积 RSD% 在 0.2% 和 4% 以内，结果表明该仪器具有良好精密度。

表 4 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	吡蚜酮	0.078	4
2	吡虫啉	0.112	2
21	啶酰菌胺	0.041	4

2.4 加标回收率

取菊花空白样品，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》中菊花品种各组分最大残留限量，吡蚜酮为 0.1 mg/kg，吡虫啉为 2 mg/kg，啶酰菌胺为 30 mg/kg，按照上述前处理方法平行处理 2 次，上机测试，各农药平均回收率分布在 79.84%-101.3% 之间，详细结果见表 5。

表 5 各组分添加回收率结果

序号	化合物名称	平均回收率 %
1	吡蚜酮	79.84
2	吡虫啉	93.71
3	啶酰菌胺	101.3

■ 结论

本方法采用三重四极杆液质联用仪建立了菊花中 3 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> 处理菊花样品，对菊花中 3 个农药残留进行定量分析。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》公示稿对菊花中 3 个限用农药的分析要求。

岛津应用云

