

GC-MS/MS 法测定中药材铁皮石斛中 50 个禁用农药残留物含量

GCMSMS-336

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 建立了中药材铁皮石斛中 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 0.997，线性关系良好，取浓度 2~20 $\mu\text{g/L}$ 混合标液（各农药报告限对应浓度）连续分析 6 次，50 个农药残留物峰面积 RSD 均小于 7%。加标回收率满足《中国药典》2025 年公示稿的要求。该方法适用于 2025 年版《中国药典》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 铁皮石斛 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《中国药典》公示稿专用方法包，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，与 2020 年版《中国药典》相比，在 33 种禁用农药基础上增补 14 种禁用农药，共计 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，LC-MS/MS 方法分析的禁用农药残留物共计 42 个。

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，建立了铁皮石斛中 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 \times 0.25 mm \times 0.25 μm		
柱温程序：	60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 170 $^{\circ}\text{C}$ _ 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 230 $^{\circ}\text{C}$ _ 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 300 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)		
进样口温度：	250 $^{\circ}\text{C}$	离子化方式：	EI
载气：	氦气	离子源温度：	250 $^{\circ}\text{C}$
进样方式：	不分流进样	色谱质谱接口温度：	250 $^{\circ}\text{C}$
进样量：	1 μL	检测器电压：	调谐电压 +0.8 kV
载气控制方式：	恒流	采集模式：	MRM，离子对信息见表 1
色谱柱流量：	1.2 mL/min		

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。



* P/N: 380-00152-04 ** P/N: 380-00990-44 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	10.259	13194-48-4	157.80>97.00 199.70>157.80	20 5
2	杀虫脒	Chlordimeform	10.857	6164-98-3	152.00>117.00 181.00>140.00	15 15
3	治螟磷	Sulfotep	11.216	3689-24-5	322.00>174.00 322.00>294.00	15 10
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	11.459	118-74-1	283.80>248.80 283.80>213.80	24 28

5	甲拌磷	Phorate	11.551	298-02-2	260.00>75.00 230.80>128.60	5 25
6	氧乐果	Omethoate	12.228	1113-02-6	156.00>111.00 156.00>79.00	8 22
7	α -六六六	α -BHC	12.252	319-84-6	181.00>145.00 218.90>182.90	15 5
8	特丁硫磷	Terbufos	12.798	13071-79-9	230.80>129.00 230.80>175.00	25 13
9	γ -六六六	γ -HCH	14.368	58-89-9	218.90>182.90 181.00>145.00	5 15
10	久效磷	Monocrotophos	14.442	6923-22-4	192.10>127.10 127.00>95.00	10 16
11	地虫硫磷	Fonofos	14.480	944-22-9	246.00>137.10 246.00>109.10	6 18
12	氟甲腈	Fipronil desulfinyl	15.344	205650-65-3	388.00>333.00 388.00>281.00	20 35
13	乐果	Dimethoate	15.773	60-51-5	125.00>47.00 143.00>111.00	14 12
14	β -六六六	β -HCH	15.917	319-85-7	181.00>145.00 218.90>182.90	15 5
15	七氯	Heptachlor	15.990	76-44-8	271.80>236.90 273.80>238.90	16 15
16	氯唑磷	Isazofos	16.002	42509-80-8	257.00>162.00 257.00>119.00	8 18
17	2,4-滴丁酯	2,4-D 1-butyl ester	16.180	94-80-4	276.00>185.00 276.00>57.00	10 20
18	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	16.492	127-90-2	129.90>94.90 108.90>83.00	20 10
19	δ -六六六	δ -HCH	17.712	319-86-8	181.00>145.00 218.90>182.90	15 5
20	艾氏剂	Aldrin	17.913	309-00-2	255.00>220.00 262.70>192.70	20 30
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	19.164	298-00-0	263.10>109.00 125.00>47.00	13 12
22	<i>o,p'</i> -三氯杀螨醇	4,4'-DDE	20.099	72-55-9	250.00>139.00 139.00>111.00	15 15

23	氟虫腈亚砷	Fipronil sulfide	20.631	120067-83-6	420.00>351.00	12
					420.00>255.00	20
24	氟虫腈	Fipronil	20.841	120068-37-3	367.00>213.00	35
					367.00>255.00	25
25	氧化氯丹	Oxychlordane	21.069	27304-13-8	185.00>121.00	12
					184.90>85.00	26
26	对硫磷	Parathion	21.212	56-38-2	291.10>109.00	25
					291.00>81.00	30
27	p,p'- 三氯杀螨醇	4,4'-Dicofol	21.953	115-32-2	139.00>111.00	15
					250.00>139.00	15
28	顺式环氧七氯	Heptachlor exo-epoxide	22.187	1024-57-3	352.80>262.90	14
					352.80>281.90	12
29	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	22.571	99675-03-3	241.00>120.80	20
					241.00>199.00	5
30	反式环氧七氯	Heptachlor endo-epoxide	22.894	28044-83-9	252.90>182.90	32
					288.90>219.00	25
31	反式氯丹	trans-Chlordane (γ)	23.697	5103-74-2	372.80>263.90	28
					372.80>265.90	22
32	水胺硫磷	Isocarbophos	23.784	24353-61-5	229.70>211.70	10
					121.00>93.00	15
33	顺式氯丹	cis-Chlordane (α)	24.638	5103-71-9	372.80>263.90	28
					372.80>265.80	22
34	α - 硫丹	α -Endosulfan	24.885	959-98-8	240.80>205.60	15
					194.80>159.00	10
35	氟虫腈砷	Fipronil-sulfone	26.110	120068-36-2	383.00>255.00	20
					383.00>213.00	32
36	4,4'- 滴滴伊	4,4'-DDT	27.203	50-29-3	246.00>176.00	30
					316.00>246.00	25
37	狄氏剂	Dieldrin	27.344	60-57-1	276.80>240.70	10
					276.80>169.70	35
38	苯线磷	Fenamiphos	28.640	22224-92-6	303.10>122.00	20
					303.10>154.00	30
39	杀扑磷	Methidathion	28.862	950-37-8	145.00>85.00	8
					145.00>58.00	14
40	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	29.675	5120-23-0	168.00>109.00	15
					227.00>92.00	10

41	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	30.045	510-15-6	251.10>139.10 139.10>111.00	15 10
42	异狄氏剂	Endrin	30.107	72-20-8	262.80>193.00 262.90>191.00	35 30
43	除草醚	Nitrofen	31.351	1836-75-5	201.80>138.70 282.80>253.00	28 10
44	2,4'-滴滴涕	2,4'-DDT	31.363	789-02-6	235.00>165.00 235.00>199.00	25 15
45	4,4'-滴滴涕	2,4'-Dicofol	32.259	10606-46-9	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
46	β -硫丹	β -Endosulfan	32.507	33213-65-9	194.80>159.00 194.80>124.70	10 30
47	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDD	34.485	72-54-8	235.00>165.00 237.00>165.00	25 25
48	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	36.036	1031-07-8	271.80>236.70 273.80>238.90	15 15
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	37.557	115-86-6	326.00>233.00 326.00>215.00	10 25
49	灭蚁灵	Mirex	38.306	2385-85-5	271.80>236.80 273.80>238.80	15 15
50	蝇毒磷	Coumaphos	40.867	56-72-4	361.80>109.00 361.80>225.80	16 14

3.2 基质标准溶液谱图

以铁皮石斛为基质，制备农药基质标准溶液，50个农药残留物标准溶液谱图如下所示。

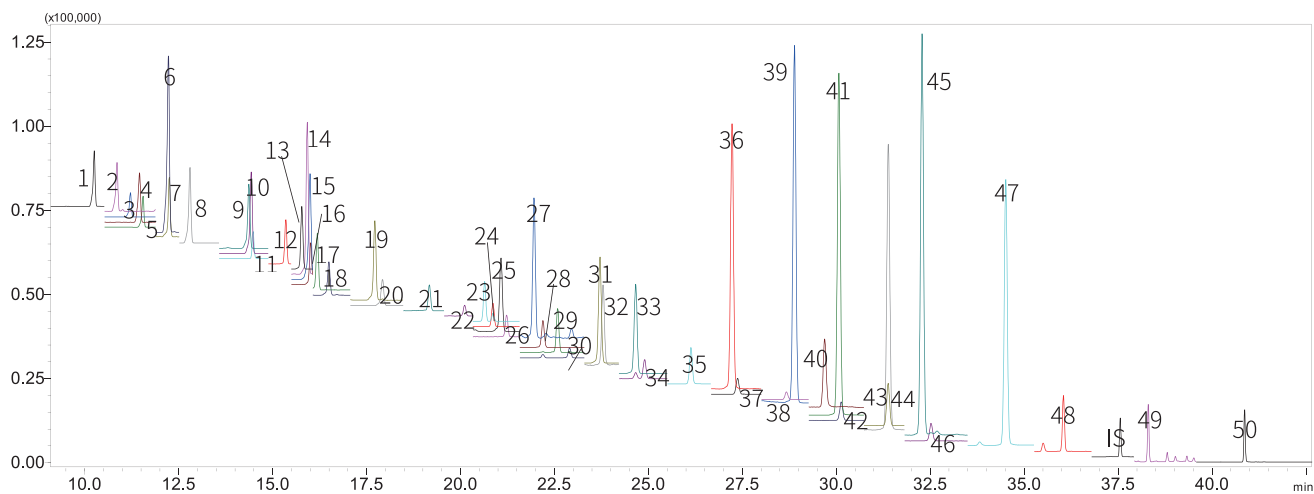


图 2 50个农药残留物基质混合标准溶液谱图 (20~200 $\mu\text{g/L}$)

3.3 标准曲线和重复性

称取 3 g 空白铁皮石斛样品（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 μL 混合标准溶液，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 $\mu\text{g/L}$ ，各农药浓度梯度见表 2，再加入 0.1mL 磷酸三苯酯溶液（0.1 $\mu\text{g/mL}$ ）作为内标，混匀，过滤，取 1 μL 进样。以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。50 个农药残留物标准曲线（因篇幅所限，仅列出一部分）如图 3 所示，各组线性相关系数见表 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 个农药残留物的峰面积重复性。各化合物峰面积的 RSD 值、标准曲线线性相关系数（R）见表 2。

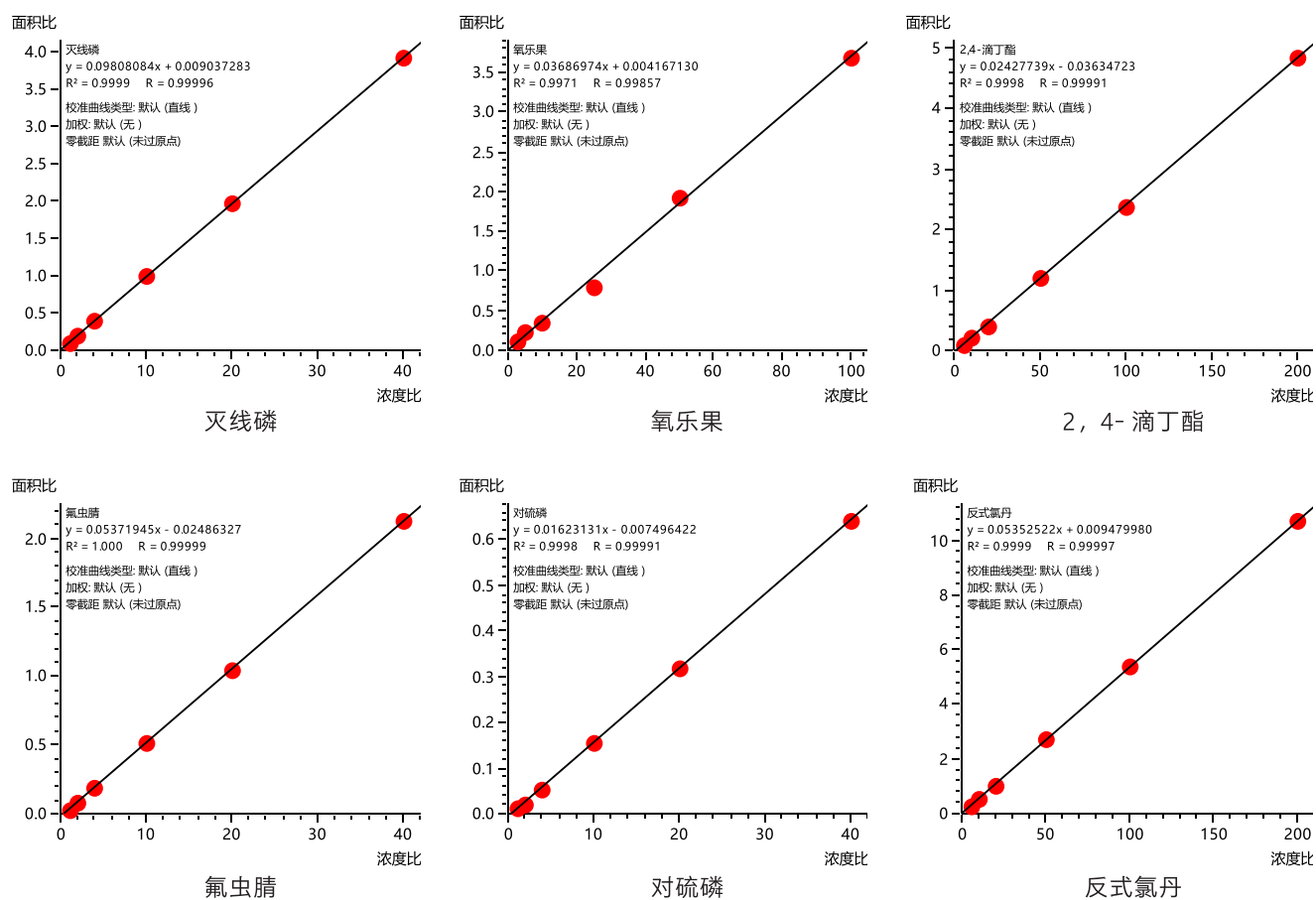


图 3 铁皮石斛基质中农药残留物标准曲线

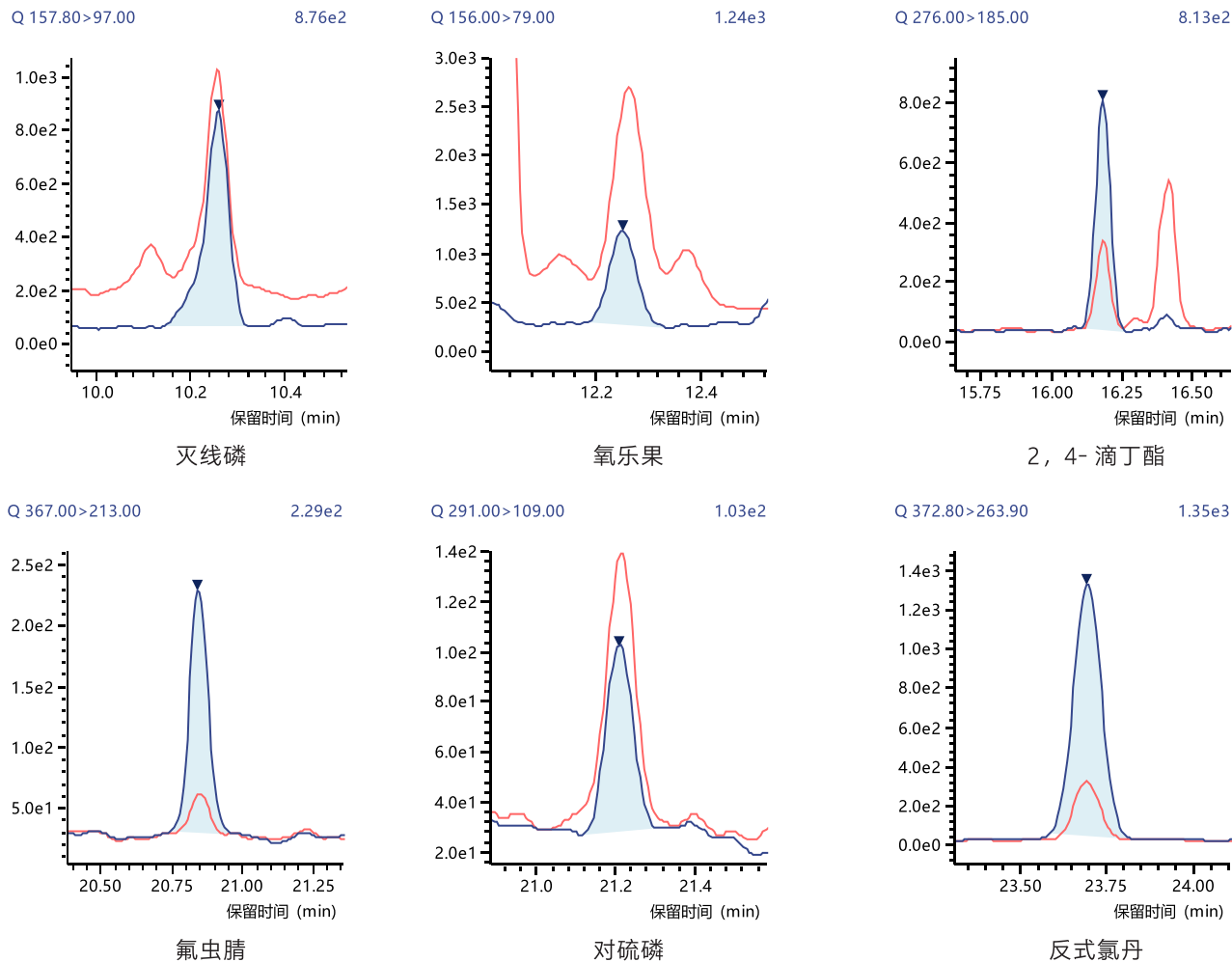


图 4 铁皮石斛基质中农药残留物 MRM 质量色谱图

表 2 铁皮石斛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	0.9999	1.44
2	杀虫脒	1*、2、4、10、20、40	0.9999	2.88
3	治螟磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	3.66
4	六氯苯	1*、2、4、10、20、40	0.9998	2.97
5	甲拌磷	0.5*、1、2、5、10、20	0.9998	6.27
6	α-六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	2.42
7	氧乐果	2.5*、5、10、25、50、100	0.9985	4.49
8	特丁硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	1.88
9	γ-六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	2.55
10	地虫硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	1.20
11	久效磷	1.5*、3、6、15、30、60	0.9972	5.89

12	氟甲腈	1*、2、4、10、20、40	0.9998	2.20
13	乐果	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	3.63
14	β -六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	2.22
15	七氯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.93
16	氯唑磷	0.5*、1、2、5、10、20	0.9999	5.28
17	2,4-滴滴酯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	3.22
18	八氯二丙醚	1*、2、4、10、20、40	0.9999	3.61
19	δ -六六六	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	4.64
20	艾氏剂	2.5*、5、10、25、50、100	0.9997	3.71
21	甲基对硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9998	2.40
22	o,p'-三氯杀螨醇	0.8*、1.6、3.2、8、16、32	0.9999	2.72
23	氟虫腈亚砷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	3.28
24	氟虫腈	1*、2、4、10、20、40	0.9999	4.63
25	氧化氯丹	5*、10、20、50、100、200	0.9999	3.41
26	对硫磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	4.25
27	p,p'-三氯杀螨醇	0.2*、0.4、0.8、2、4、8	0.9999	2.55
28	顺式环氧七氯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	3.70
29	甲基异柳磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	1.63
30	反式环氧七氯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9996	3.37
31	反式氯丹	5*、10、20、50、100、200	0.9999	1.93
32	水胺硫磷	2.5*、5、10、25、50、100	0.9994	4.64
33	顺式氯丹	5*、10、20、50、100、200	0.9999	1.53
34	α -硫丹	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	3.99
35	氟虫腈砷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	2.33
36	4,4'-滴滴伊	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.45
37	狄氏剂	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	2.55
38	苯线磷	1*、2、4、10、20、40	0.9999	1.31
39	杀扑磷	2.5*、5、10、25、50、100	0.9996	3.46
40	甲基硫环磷	1.5*、3、6、15、30、60	0.9986	3.71
41	乙酯杀螨醇	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.47
42	异狄氏剂	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.37
43	除草醚	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.81
44	2,4'-滴滴涕	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.47
45	4,4'-滴滴涕	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	1.90
46	β -硫丹	2.5*、5、10、25、50、100	0.9996	3.85
47	4,4'-滴滴涕	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	2.00
48	硫丹硫酸酯	2.5*、5、10、25、50、100	0.9980	3.98

49	灭蚁灵	0.5*、1、2、5、10、20	0.9999	1.45
50	蝇毒磷	2.5*、5、10、25、50、100	0.9999	3.34

3.4 加标回收率

取铁皮石斛空白样品，添加农残混合标准溶液，各组分加标浓度分布在 0.01~0.1 mg/kg（以氯唑磷计，加标量为 0.01 mg/kg）之间，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制备后上机分析，除杀虫脒回收率为 60.02%（3 个平行加标样回收率 RSD% 为 4.25）外，各农药平均回收率均分布在 74%~107% 之间，详细结果见表 3。

表 3 各农药加标回收率结果

序号	农药名称	平均回收率 %	RSD%(n=3)	序号	农药名称	平均回收率 %	RSD%(n=3)
1	灭线磷	101.94	0.69	26	对硫磷	98.09	6.19
2	杀虫脒	60.02	4.25	27	p,p'- 三氯杀螨醇	95.75	3.22
3	治螟磷	100.74	2.00	28	反式环氧七氯	100.42	1.50
4	六氯苯	74.38	2.30	29	顺式环氧七氯	102.93	0.89
5	甲拌磷	79.77	3.28	30	甲基异柳磷	95.23	6.63
6	氧乐果	99.17	1.27	31	反式氯丹	93.40	2.41
7	α- 六六六	88.76	4.75	32	水胺硫磷	104.89	0.86
8	特丁硫磷	87.24	1.35	33	顺式氯丹	93.85	1.31
9	γ- 六六六	100.69	2.48	34	α- 硫丹	95.20	1.81
10	久效磷	100.57	1.91	35	氟虫腈砒	104.27	1.76
11	地虫硫磷	82.64	8.52	36	4,4'- 滴滴伊	91.19	1.14
12	氟甲腈	106.65	1.79	37	狄氏剂	96.07	2.12
13	乐果	96.67	4.56	38	苯线磷	74.74	3.74
14	β- 六六六	99.48	3.72	39	杀扑磷	95.49	5.72
15	七氯	92.95	0.38	40	甲基硫环磷	84.03	5.43
16	氯唑磷	96.37	3.97	41	乙酯杀螨醇	100.29	1.02
17	2,4- 滴丁酯	98.95	0.74	42	异狄氏剂	94.30	1.33
18	八氯二丙醚	96.49	2.85	43	除草醚	95.44	3.02
19	δ- 六六六	101.03	4.26	44	2,4'- 滴滴涕	91.98	1.12
20	艾氏剂	86.54	3.90	45	4,4'- 滴滴滴	94.25	0.86
21	甲基对硫磷	104.28	3.67	46	β- 硫丹	95.83	0.32
22	o,p'- 三氯杀螨醇	94.07	2.99	47	4,4'- 滴滴涕	92.12	2.82
23	氟虫腈亚砒	102.24	3.68	48	硫丹硫酸酯	92.71	6.90
24	氟虫腈	105.62	4.60	49	灭蚁灵	75.48	2.99
25	氧化氯丹	94.78	3.70	50	蝇毒磷	87.99	5.74

3.5 样品检测

采用本方法制备铁皮石斛样品并检测，样品谱图见图 5，未检出禁用农药。

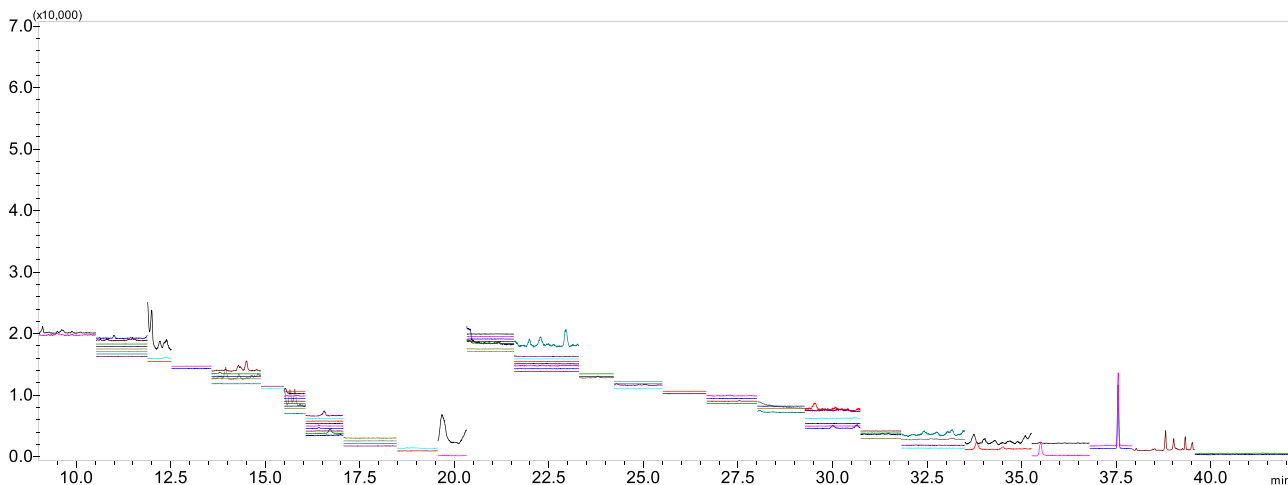


图5 铁皮石斛样品谱图

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了铁皮石斛中50个禁用农药残留的内标定量方法。按照2025年版《中国药典》公示稿<2341 第一法 4.2 快速样品处理法 (QuEChERS) 法> 制备铁皮石斛样品, 并对50个农药残留物进行分析。根据各成分保留时间、定量定性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, 该方法完全满足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

