

GC-MS/MS 法测定中药材菊花中 50 种禁用农药残留物含量

GCMSMS-338

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 建立了中药材菊花中 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 10%。加标回收率实验中，各农药回收率分布在 74%~114% 之间，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 中国药典 禁用农药 菊花

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。
- ❖ 使用岛津专属方法包，无需标准品，快速建立 50 个禁用农药残留物的 MRM 方法。

在 2025 年版《中国药典》公示稿中，药材及饮片中禁用农药测定的种类从 2020 版的 33 种增加至 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增至 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。同时，公示稿中气相色谱

分析方法中的升温程序以及 0212 通则中部分农药残留物的限值亦有所改变。

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，建立了菊花中 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 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 +0.7 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。

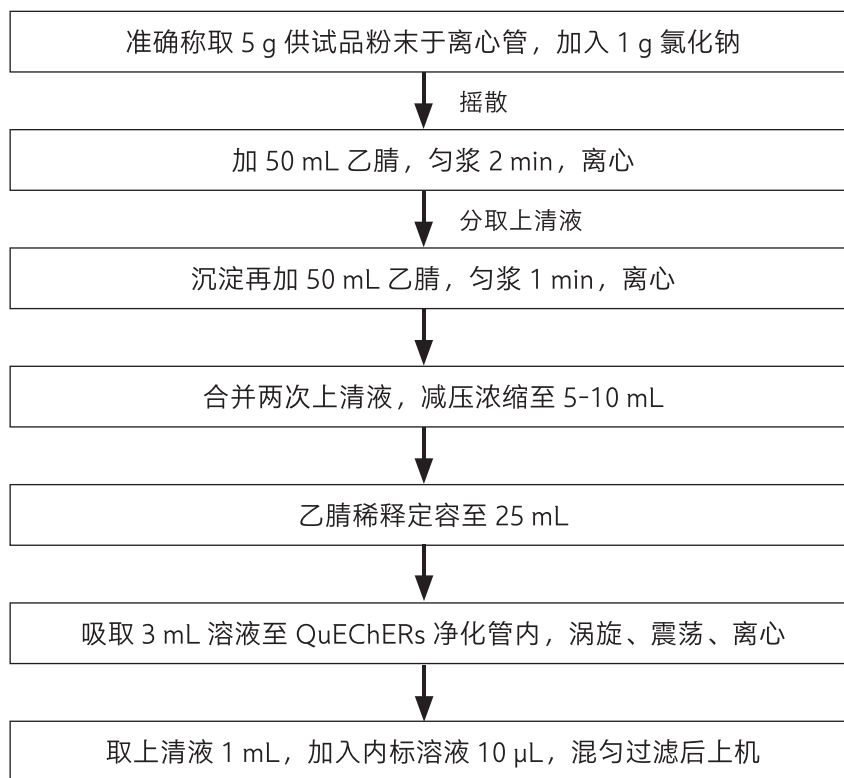


图 1 样品前处理流程图

注：QuEChERS 净化管材料 (P/N:380-00990-36)：1200 mg 无水硫酸镁、300 mg PSA、100 mg C18。

■ 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)
1	灭线磷	Ethoprophos	8.763	13194-48-4	157.80>96.70	20
					199.70>157.80	5
2	杀虫脒	Chlordimeform	9.393	6164-98-3	181.00>140.00	15
					152.00>117.00	15
3	治螟磷	Sulfotep	9.561	3689-24-5	322.00>174.00	15
					322.00>294.00	10
4	六氯苯	Hexachlorobenzene	9.73	118-74-1	283.80>248.80	24
					283.80>213.80	28

5	甲拌磷	Phorate	9.824	298-02-2	260.00>75.00 230.80>128.60	5 25
6	氧乐果	Omethoate	10.459	1113-02-6	156.00>111.00 110.00>79.00	8 10
7	α -六六六	α -BHC	10.376	319-84-6	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
8	特丁硫磷	Terbufos	10.88	13071-79-9	230.80>129.00 230.80>175.00	25 13
9	γ -六六六	γ -HCH	12.2	58-89-9	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
10	久效磷	Monocrotophos	12.4	6923-22-4	127.00>109.00 127.00>95.00	12 16
11	地虫硫磷	Fonofos	12.249	944-22-9	246.00>137.10 246.00>109.10	6 18
12	氟甲腈	Fipronil desulfinyl	13.26	205650-65-3	388.00>333.00 388.00>281.00	20 35
13	乐果	Dimethoate	13.461	60-51-5	125.00>47.00 125.00>79.00	14 8
14	七氯	Heptachlor	13.566	76-44-8	271.80>236.90 273.80>238.90	16 15
15	β -六六六	β -HCH	13.645	319-85-7	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
16	氯唑磷	Isazofos	13.694	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	13.855	94-80-4	276.00>185.00 276.00>57.00	10 20
18	八氯二丙醚	Octachlorodipropyl ether	14.063	127-90-2	129.90>94.90 108.90>83.00	20 10
19	δ -六六六	δ -HCH	15.204	319-86-8	181.00>145.00 218.70>182.90	15 5
20	艾氏剂	Aldrin	15.238	309-00-2	262.70>192.70 255.00>220.00	30 20
21	甲基对硫磷	Parathion-methyl	16.496	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	17.288	72-55-9	250.00>139.00 250.00>215.00	15 5
23	氟虫腈亚砷	Fipronil sulfide	18.033	120067-83-6	420.00>351.00 420.00>255.00	12 20

24	氧化氯丹	Oxychlordane	18.112	27304-13-8	185.00>149.00 185.00>121.00	6 12
25	氟虫腈	Fipronil	18.242	120068-37-3	367.00>213.00 367.00>255.00	35 25
26	对硫磷	Parathion	18.392	56-38-2	291.10>109.00 291.00>81.00	10 30
27	p,p'-三氯 杀螨醇	4,4'-Dicofol	18.997	115-32-2	250.00>139.00 250.00>215.00	15 5
28	顺式环氧 七氯	Heptachlor exo-epoxide	19.119	1024-57-3	352.80>262.90 354.80>264.90	14 15
29	甲基异柳磷	Isofenphos-methyl	19.627	99675-03-3	241.00>199.00 241.00>120.80	5 20
30	反式环氧 七氯	Heptachlor endo-epoxide	19.77	28044-83-9	352.80>262.90 354.80>253.00	14 18
31	反式氯丹	trans-Chlordane (γ)	20.543	5103-74-2	372.80>263.90 372.80>265.90	28 22
32	水胺硫磷	Isocarbophos	20.734	24353-61-5	135.70>108.00 120.70>65.00	15 20
33	顺式氯丹	cis-Chlordane (α)	21.417	5103-71-9	372.80>263.90 372.80>265.90	28 22
34	α -硫丹	α -Endosulfan	21.588	959-98-8	194.80>159.00 240.80>170.00	10 25
35	氟虫腈砒	Fipronil-sulfone	23.331	120068-36-2	383.00>255.00 383.00>213.00	20 32
36	狄氏剂	Dieldrin	23.896	60-57-1	263.00>193.00 276.80>240.70	35 10
37	4,4'-滴滴伊	4,4'-DDT	23.909	50-29-3	246.00>176.00 316.00>246.00	30 25
38	苯线磷	Fenamiphos	25.448	22224-92-6	288.10>260.10 303.10>122.00	6 20
39	杀扑磷	Methidathion	25.471	950-37-8	145.00>85.00 145.00>58.00	8 14
40	甲基硫环磷	Phosfolan-methyl	26.301	5120-23-0	168.00>109.00 227.00>92.00	15 10
41	异狄氏剂	Endrin	26.496	72-20-8	262.90>191.00 262.90>228.00	30 22
42	乙酯杀螨醇	Chlorobenzilate	26.737	510-15-6	251.10>139.10 251.10>111.10	15 28

43	2,4'-滴滴涕	2,4'-DDT	27.805	789-02-6	235.00>165.00 235.00>199.00	25 15
44	除草醚	Nitrofen	27.886	1836-75-5	201.80>138.70 282.80>201.80	28 15
45	4,4'-滴滴涕	2,4'-Dicofol	28.775	10606-46-9	235.00>165.00 235.00>199.00	25 18
46	β-硫丹	β-Endosulfan	28.861	33213-65-9	206.80>171.80 194.80>124.70	15 30
47	4,4'-滴滴涕	4,4'-DDD	30.869	72-54-8	235.00>165.00 235.00>199.00	25 18
48	硫丹硫酸酯	Endosulfan Sulfate	32.706	1031-07-8	271.80>236.70 273.80>238.90	15 15
IS	磷酸三苯酯	Triphenyl phosphate	35.73	115-86-6	326.00>233.00 326.00>215.00	10 25
49	灭蚁灵	Mirex	36.462	2385-85-5	271.80>236.80 273.80>238.80	15 15
50	蝇毒磷	Coumaphos	39.611	56-72-4	361.80>109.00 361.80>81.00	16 32

3.2 基质匹配标准溶液色谱图

以菊花为基质，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。

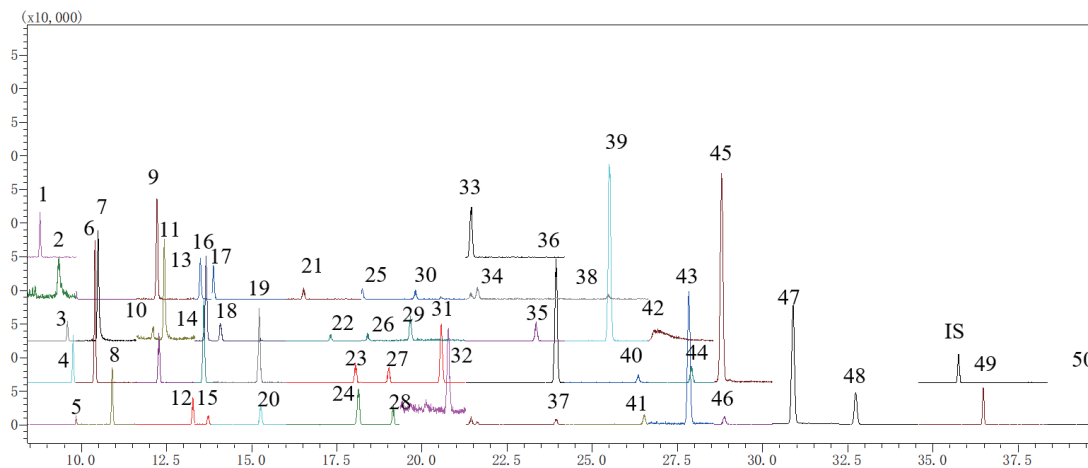


图2 50个农药残留物基质混合标准溶液谱图 (10~100 μg/L)

3.3 标准曲线和重复性

称取5g空白菊花样品（精确到0.01g），按照样品前处理章节的方法处理，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，浓度根据农药品种不同有所区别，以氯唑磷为例，浓度为0.5、1、2、5、10、20 μg/L，之后加入0.1 mL浓度为0.1 μg/mL磷酸三苯酯作为内标，混匀，过滤，取滤液1 μL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。50个农药残留物标准曲线（由于篇幅所限，

仅列出一部分) 如图 3 所示, 各组线性相关系数见表 2。峰面积的重复性以标准规定的各农药报告限浓度的标准样品连续进样 6 次, 计算其相对标准偏差 (RSD)。因篇幅所限, 部分农药标准曲线和 MRM 质量色谱图 (报告限浓度) 如图 3 所示。各化合物标准曲线的相关系数及峰面积的 RSD 值见表 2。

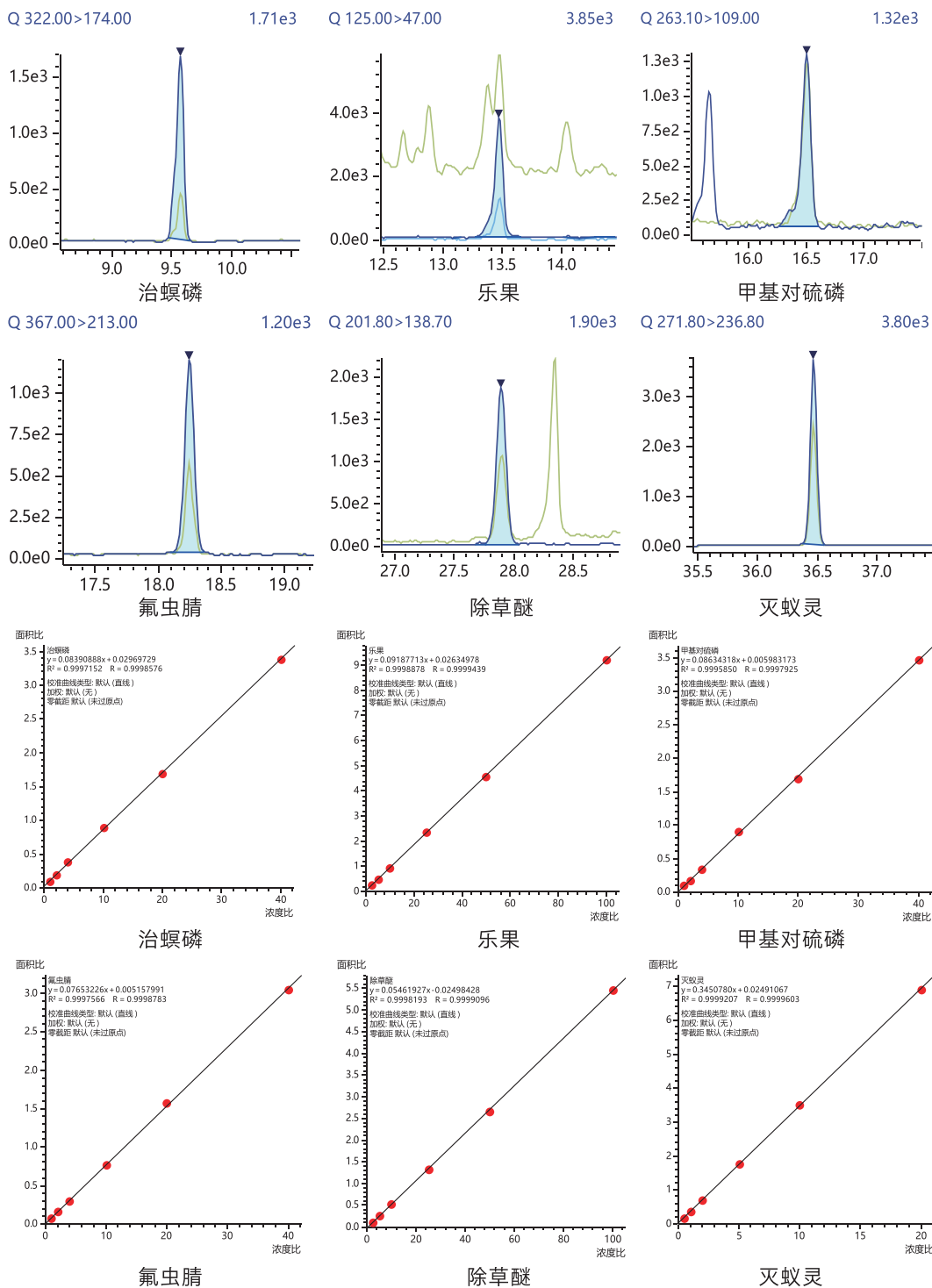


图 3 菊花基质中 50 个农药的质量色谱图及标准曲线 (部分组分)

表 2 菊花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	相关系数 R	RSD%(n=6)	序号	化合物名称	相关系数 R	RSD%(n=6)
1	灭线磷	0.9996	1.79	26	对硫磷	0.9993	6.30
2	杀虫脒	0.9984	6.32	27	p,p'- 三氯杀螨醇	0.9999	3.24
3	治螟磷	0.9995	4.08	28	反式环氧七氯	0.9996	3.93
4	六氯苯	0.9999	2.43	29	顺式环氧七氯	0.9999	2.21
5	甲拌磷	0.9999	2.87	30	甲基异柳磷	0.9997	7.39
6	氧乐果	0.9999	4.19	31	反式氯丹	0.9999	3.04
7	α- 六六六	0.9999	2.23	32	水胺硫磷	0.9997	4.35
8	特丁硫磷	0.9998	1.45	33	顺式氯丹	0.9997	1.76
9	γ- 六六六	0.9994	2.05	34	α- 硫丹	0.9997	7.27
10	久效磷	0.9999	8.15	35	氟虫腈砒	0.9999	1.81
11	地虫硫磷	0.9999	3.46	36	4,4'- 滴滴伊	0.9996	1.91
12	氟甲腈	0.9988	7.26	37	狄氏剂	0.9987	5.47
13	乐果	0.9999	2.71	38	苯线磷	0.9997	5.20
14	β- 六六六	0.9999	2.99	39	杀扑磷	0.9999	2.35
15	七氯	0.9999	1.19	40	甲基硫环磷	0.9999	3.32
16	氯唑磷	0.9990	9.43	41	乙酯杀螨醇	0.9997	7.44
17	2,4- 滴丁酯	0.9996	8.06	42	异狄氏剂	0.9999	3.16
18	八氯二丙醚	0.9999	4.13	43	除草醚	0.9999	3.74
19	δ- 六六六	0.9999	2.49	44	2,4'- 滴滴涕	0.9999	1.70
20	艾氏剂	0.9983	5.16	45	4,4'- 滴滴滴	0.9999	1.38
21	甲基对硫磷	0.9999	4.42	46	β- 硫丹	0.9998	5.24
22	o,p'- 三氯杀螨醇	0.9999	1.58	47	4,4'- 滴滴涕	0.9999	3.06
23	氟虫腈砒	0.9999	4.18	48	硫丹硫酸酯	0.9999	1.63
24	氟虫腈	0.9995	7.23	49	灭蚁灵	0.9999	0.94
25	氧化氯丹	0.9997	2.20	50	蝇毒磷	0.9998	1.07

3.4 加标回收率

取空白菊花样品，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），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 74%~114% 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 %	序号	化合物名称	平均回收率 %
1	灭线磷	98.9	26	对硫磷	99.4
2	杀虫脒	76.8	27	p,p'- 三氯杀螨醇	93.0
3	治螟磷	94.5	28	反式环氧七氯	94.0

4	六氯苯	79.5	29	顺式环氧七氯	93.5
5	甲拌磷	93.6	30	甲基异柳磷	91.9
6	氧乐果	84.5	31	反式氯丹	91.2
7	α -六六六	95.5	32	水胺硫磷	104.4
8	特丁硫磷	96.6	33	顺式氯丹	87.5
9	γ -六六六	96.9	34	α -硫丹	99.2
10	久效磷	93.5	35	氟虫腈砒	94.4
11	地虫硫磷	98.0	36	4,4'-滴滴伊	91.8
12	氟甲腈	86.8	37	狄氏剂	92.6
13	乐果	99.7	38	苯线磷	94.8
14	β -六六六	98.3	39	杀扑磷	106.5
15	七氯	99.2	40	甲基硫环磷	96.5
16	氯唑磷	75.7	41	乙酯杀螨醇	80.8
17	2,4-滴丁酯	88.8	42	异狄氏剂	74.0
18	八氯二丙醚	98.9	43	除草醚	113.7
19	δ -六六六	96.1	44	2,4'-滴滴涕	88.5
20	艾氏剂	91.6	45	4,4'-滴滴涕	99.0
21	甲基对硫磷	100.1	46	β -硫丹	99.1
22	o,p'-三氯杀螨醇	88.1	47	4,4'-滴滴涕	99.4
23	氟虫腈亚砒	90.7	48	硫丹硫酸酯	92.0
24	氟虫腈	79.9	49	灭蚊灵	78.9
25	氧化氯丹	85.5	50	蝇毒磷	100.6

3.5 样品检测

采用本方法对市售菊花样品进行检测，谱图见图4，样品中未检出禁用农药。

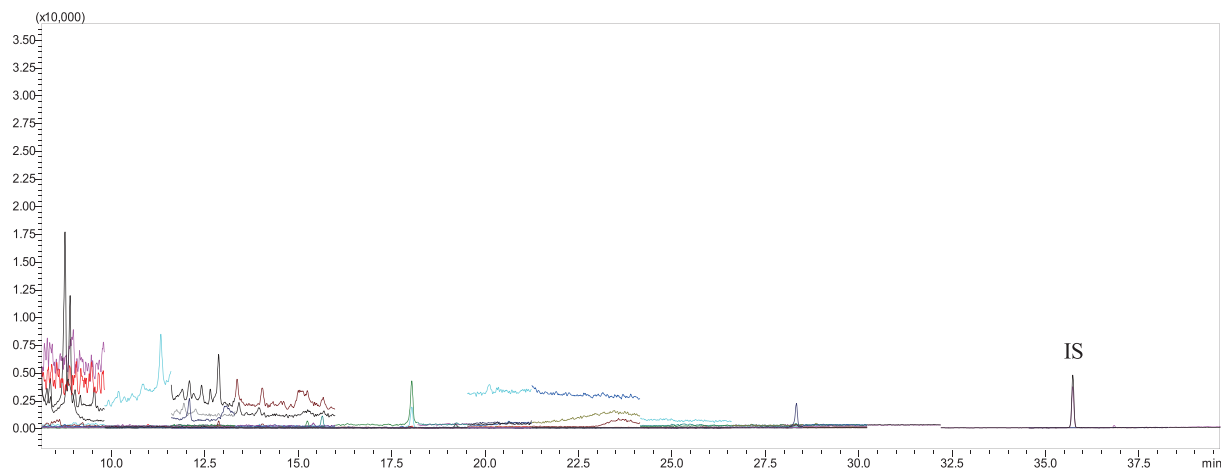


图4 菊花样品检测结果

■ 结论

本方法采用三重四极杆气质联用仪建立了菊花中 50 个禁用农药残留的检测方法。按照 2025 年版《中国药典》2341 农药残留量测定法公示稿第一法中“4.3 固相萃取法”中方式一处理菊花样品，对 50 个禁用农药残留物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》公示稿对禁用农药的分析要求。

岛津应用云

