

## 附件：植物生长调节剂残留量测定法国家药品标准草案公示稿

### 植物生长调节剂残留量测定法

本方法系用液相色谱-串联质谱法测定药材及饮片或制剂中部分植物生长调节剂残留量。除另有规定外，按下列方法测定。

#### 第一法 59种植物生长调节剂残留量测定法

**色谱条件** 以十八烷基硅烷键合核壳硅胶为填充剂（柱长为 150mm，内径为 3mm，粒径为 2.7 $\mu$ m 或等柱效）；以 0.05%甲酸溶液（含 10mmol/L 甲酸铵）为流动相 A，以 0.05%甲酸的甲醇溶液（含 10mmol/L 甲酸铵）为流动相 B，按表 1 规定进行梯度洗脱；流速为每分钟 0.4 ml，柱温为 35 $^{\circ}$ C。

表 1 流动相梯度

时间(分钟)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0~1	95	5
1~4	95→40	5→60
4~8	40→36	60→64
8~8.5	36→32	64→68
8.5~9	32→25	68→75
9~16	25→5	75→95
16~20	5	95

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电喷雾（ESI）离子源，依据表 2 选择正离子或负离子扫描模式。监测模式为多反应监测（MRM），各化合物的离子扫描模式、参考保留时间、监测离子对、碰撞电压(CE)和检出限的参考值见表 2。为提高检测灵敏度，可根据保留时间分段监测各检测成分。

表 2 59种植物生长调节剂及内标对照品的离子扫描模式、保留时间、监测离子对、碰撞电压（CE）与检出限参考值

编号	中文名	英文名	扫描模式	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE (V)	检出限 (mg/kg)
1	莠去津	Atrazine	正	10.0	216.3	173.9	25	0.01
					216.3	146.0	31	
					216.3	131.9	32	
					216.3	104.0	36	
2			正	9.9	216.3	96.0	32	-
					221.0	178.8	35	

	氘代莠去津	Atrazine-d5(ethyl-d5)			221.0	101.1	35	
3	芸苔素内酯	Brassinolide	正	14.3	481.4	315.2	23	0.1
					481.4	445.1	11	
					481.4	427.2	17	
4	24-表芸苔素内酯	Epibrassinolide	正	14.1	481.3	427.0	23	0.02
					481.3	444.9	23	
					481.3	409.0	23	
					481.3	315.0	21	
					481.3	445.4	17	
					481.3	349.4	20	
					481.3	427.4	19	
5	丙酰芸苔素内酯	Propionylbrassinolide	正	19.3	589.4	459.4	17	0.05
					589.4	441.4	19	
					589.4	515.1	16	
					589.4	533.4	18	
6	28-表高芸苔素内酯	28-Homobrassinolide	正	15.0	495.5	361.0	17	0.01
					495.5	459.5	9	
					495.5	315.2	14	
7	仲丁灵	Butralin	正	17.3	296.0	240.1	20	0.01
					296.0	222.0	30	
8	矮壮素*	Chlormequat chloride	正	1.8	122.3	58.2	42	0.01
					122.3	62.8	29	
9	坐果胺	2-(3-Chlorophenoxy)propionamide	正	8.5	200.0	154.9	18	0.02
					200.0	127.0	27	
					200.0	71.9	20	
10	氯苯胺灵	Chlorpropham	正	12.4	214.0	171.9	12	0.1
					214.0	154.2	22	
11	增产胺*	2-(3,4-Dichlorophenoxy)-triethylamine (DCPTA)	正	7.7	262.1	100.1	24	0.01
					262.1	57.9	25	
					262.1	73.1	24	
					262.1	189.1	23	
12	胺鲜酯	2-Diethylamine hexanoate	正	6.9	216.0	143.1	26	0.01
					216.0	100.2	26	
13	调味酸	Dikegulacacid	正	7.2	275.2	159.0	17	0.1
					275.2	114.9	28	
					275.2	96.9	24	

14	1,3-二苯基脲	1,3-Diphenylurea	正	9.8	213.2	94.0	34	0.01
					213.2	76.9	66	
					213.2	120.1	25	
15	吲哚酯	Ethylchlozate	正	11.3	239.1	164.9	23	0.01
					239.1	193.1	19	
16	氟节胺	Flumetralin	正	17.0	422.1	143.0	19	0.01
					422.1	107.0	100	
17	咪啉醇	Flurprimidol	正	12.2	313.1	270.1	34	0.01
					313.1	269.1	47	
18	糠氨基嘌呤*	6-Furfurylamino purine	正	6.7	216.0	80.7	34	0.01
					216.0	147.9	19	
					216.0	188.0	23	
					216.0	172.9	26	
19	抗倒胺	Inabenfide	正	11.7	339.2	321.2	23	0.01
					339.2	79.9	36	
					339.2	214.0	36	
					339.2	52.1	108	
					176.2	130.3	20	
20	3-吲哚乙酸	Indol-3-ylacetic acid	正	7.2	176.2	103.2	46	0.05
					176.2	158.2	16	
					204.1	186.2	15	
21	3-吲哚丁酸	4-Indol-3-ylbutyric acid	正	8.7	204.1	144.2	30	0.01
					204.1	168.1	21	
					204.1	130.4	30	
					190.1	130.0	28	
22	3-吲哚丙酸	3-Indolepropionic acid	正	7.9	190.1	172.1	16	0.05
					190.1	55.0	30	
					114.1	98.1	35	
23	甲哌鎗*	Mepiquat chloride	正	2.0	114.1	58.2	32	0.01
					114.1	84.0	36	
					225.0	151.1	17	
24	茉莉酸甲酯	Methyl jasmonate	正	11.6	225.0	147.2	19	0.02
					225.0	133.0	22	
					225.0	175.2	15	
					225.0	193.3	12	
					204.0	136.0	24	
25	烯腺嘌呤*	N6-(delta 2-Isopentenyl)-adenine	正	7.6	204.0	148.1	20	0.01
					204.0	69.0	27	
					215.2	141.0	18	
26	萘乙酸乙酯	1-Naphthyl acetic acid-ethyl ester	正	13.0	215.2	169.1	10	0.05
					201.1	141.0	17	
27			正	11.9	201.1	141.0	17	0.1

	萘乙酸甲酯	1-Naphthyl acetic acid-methyl ester			201.1	115.1	60	
28	萘乙酰胺	1-Naphthylacetamide	正	7.9	186.1	140.8	26	0.02
					186.1	115.0	53	
					186.1	89.0	74	
					186.1	62.0	95	
29	多效唑	Paclobutrazol	正	12.1	294.2	70.1	52	0.01
					294.2	125.0	52	
					294.2	165.2	32	
30	调环酸	Prohexadione	正	7.5	213.1	157.0	13	0.1
					213.1	139.1	14	
31	茉莉酮	Propyl dihydrojasmonate	正	14.7	255.2	195.2	15	0.05
					255.2	177.0	16	
					255.2	153.1	21	
					255.2	237.2	10	
32	吡啶醇*	Pyripropanol	正	2.1	137.9	120.1	21	0.05
					137.9	92.0	31	
					137.9	78.0	40	
33	反式玉米素(羟基腺嘌呤)*	Trans-zeatin (Oxyadenine)	正	5.7	220.1	136.0	25	0.01
					220.1	147.9	21	
					220.1	184.9	23	
					220.1	202.3	18	
34	抑芽唑	Triapenthenol	正	13.5	264.2	69.7	30	0.01
					264.2	109.0	29	
					264.2	67.1	50	
					264.2	120.7	29	
35	脱叶磷	Tribufos	正	18.0	315.1	169.0	21	0.01
					315.1	225.1	16	
36	抗倒酯	Trinexapac-ethyl	正	10.6	253.2	207.1	17	0.01
					253.2	69.0	25	
					253.2	164.9	24	
					253.2	185.1	17	
					253.2	139.0	26	
37	烯效唑	Uniconazole	正	13.3	292.0	69.9	37	0.01
					292.0	124.8	39	
					292.0	170.2	38	
38	脱落酸	Abscisic acid	负	7.8	262.8	153.1	-16	0.01
					262.8	204.1	-24	
					262.8	201.1	-23	
39	6-苄氨基嘌呤*	6-Benzylamino-purine	负	7.6	224.2	133.0	-31	0.01
					224.2	106.0	-46	
					224.2	117.0	-47	

40	4-溴苯 氧乙酸	4- Bromophen oxyacetic acid	负	8.2	228.9	170.9	-19	0.01
					230.9	172.9	-19	
41	4-氯苯 氧乙酸	4- Chlorophen oxyacetic acid	负	7.8	184.9	126.7	-18	0.02
					184.9	110.7	-19	
42	调果酸	Cloprop	负	9.0	199.0	126.8	-20	0.05
					199.0	70.9	-15	
43	坐果酸	Cloxyfonac	负	7.0	215.3	156.8	-18	0.01
					215.3	126.9	-37	
					215.3	154.6	-30	
44	氯氨环 丙酸	Cyclanilide	负	12.2	271.9	159.9	-25	0.01
					271.9	227.8	-16	
					271.9	192.2	-19	
45	2,4-二氯 苯氧乙 酸	2,4- Dichlorophe noxyacetic acid	负	9.2	218.9	161.0	-20	0.01
					218.9	125.1	-37	
					218.9	89.1	-47	
46	2,4-滴丙 酸	Dichlorprop	负	11.1	232.9	161.0	-17	0.01
					232.9	124.8	-40	
					232.9	89.2	-49	
					239.0	193.0	-34	
47	地乐酚	Dinoseb	负	13.5	239.0	162.9	-43	0.01
					239.0	208.9	-34	
					239.0	175.9	-38	
					239.0	134.1	-59	
					239.0	134.1	-59	
48	4-氟苯 氧乙酸	4- Fluorophen oxyacetic acid	负	6.9	169.1	110.9	-21	0.02
					169.1	124.9	-14	
					169.1	94.9	-19	
49	氯吡啶	Forchlorfen uron	负	10.2	245.9	126.6	-11	0.01
					245.9	90.9	-37	
50	赤霉酸	Gibberellic acid (GA3)	负	6.6	344.8	239.0	-20	0.05
					344.8	143.0	-35	
					344.8	221.1	-32	
					344.8	227.1	-40	
51	赤霉素 7	Gibberellin A7	负	10.8	328.8	223.0	-25	0.02
					328.8	254.9	-29	
					328.8	285.1	-23	
					328.8	241.0	-28	
52			负	7.5	481.1	387.4	-46	0.2



---

**内标贮备溶液的制备** 取氘代莠去津对照品适量，精密称定，加乙腈溶解并制成每 1ml 含 1000 $\mu\text{g}$  的溶液，即得。

**混合对照品溶液的制备** 精密量取上述各对照品贮备液适量，用乙腈分别制成每 1L 含 100 $\mu\text{g}$  和 1000 $\mu\text{g}$  的两种溶液，即得。

**内标溶液的制备** 精密量取内标贮备溶液适量，加乙腈制成每 1ml 含 6 $\mu\text{g}$  的溶液，即得。

**基质混合对照品工作溶液的制备** 取空白基质样品 3g，一式 6 份，同供试品溶液的制备方法处理至“置氮吹仪上于 40 $^{\circ}\text{C}$  水浴浓缩至约 0.4ml”，每份中分别加入混合对照品溶液（100 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）50 $\mu\text{l}$ 、100 $\mu\text{l}$ ，混合对照品溶液（1000 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）20 $\mu\text{l}$ 、50 $\mu\text{l}$ 、100 $\mu\text{l}$ 、200 $\mu\text{l}$ ，加乙腈稀释至 1ml，涡旋混匀，用微孔滤膜（0.22 $\mu\text{m}$ ）滤过，取续滤液，即得浓度分别为 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100 $\mu\text{g}/\text{L}$  与 200 $\mu\text{g}/\text{L}$  的系列基质混合对照品工作溶液。

**供试品溶液的制备 药材或饮片** 取供试品，粉碎成粉末（过三号筛），取约 3g，精密称定，置 50ml 聚苯乙烯具塞离心管中，精密加水 10ml，涡旋使药粉充分浸润，放置 30 分钟，精密加入乙腈 15ml 与内标溶液 100 $\mu\text{l}$ ，涡旋使混匀，置振荡器上剧烈震荡（每分钟 500 次）5 分钟，加入无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸三钠和柠檬酸氢二钠的混合粉末（4: 1: 1: 0.5）6.5g，立即摇散，再置振荡器上剧烈震荡（每分钟 500 次）3 分钟，于冰浴中冷却 10 分钟，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，精密吸取上清液 9ml，置已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管[无水硫酸镁 900mg、十八烷基硅烷键合硅胶（C<sub>18</sub>，粒径 40~60 $\mu\text{m}$ ）450mg 和硅胶（Silica，粒径 40~60 $\mu\text{m}$ ）100mg；对于含色素多或测定干扰大的供试品，可另外加入石墨化炭（GCB，粒径 40~120 $\mu\text{m}$ ）45mg]中，涡旋使充分混匀，再置振荡器上剧烈震荡（每分钟 500 次）5 分钟使净化完全，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，精密吸取上清液 5ml，置氮吹仪上于 40 $^{\circ}\text{C}$  水浴浓缩至约 0.4ml，加乙腈稀释至 1ml，涡旋混匀，用微孔滤膜（0.22 $\mu\text{m}$ ）滤过，取续滤液，即得。

**测定法** 分别精密吸取供试品溶液和基质混合对照品工作溶液各 1~10 $\mu\text{l}$ （根据检测要求与仪器灵敏度可适当调整进样量），注入液相色谱-串联质谱仪，按内标标准曲线法计算，即得。

#### 【附注】

---

(1) 根据具体品种中植物生长调节剂的检出情况，可调整对照品溶液的浓度。必要时，为定量准确，可依据检出植物生长调节剂的具体品种单独配制对照品溶液进行定量。

(2) 本法使用基质匹配标准曲线法定量，空白基质样品为经检测不含待测植物生长调节剂残留的同品种样品。空白基质样品无法获取的情况下，可用标准加入法对检出的植物生长调节剂定量。

(3) 加样回收率应在 70%~120% 之间。在满足重复性的情况下，部分植物生长调节剂回收率可放宽至 60%~130%。特殊情况下，可用标准加入法对回收率超出规定范围的植物生长调节剂定量，或在重复性满足的情况下使用回收率校正定量结果。

(4) 进行样品测定时，如果检出色谱峰的保留时间与对照品一致，并且在扣除背景后的质谱图中，所选择的监测离子对均出现，而且所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致（相对比例 $>50\%$ ，允许 $\pm 20\%$ 偏差；相对比例 $>20\% \sim 50\%$ ，允许 $\pm 25\%$ 偏差；相对比例 $>10\% \sim 20\%$ ，允许 $\pm 30\%$ 偏差；相对比例 $\leq 10\%$ ，允许 $\pm 50\%$ 偏差），则可判断样品中存在该植物生长调节剂。如果不能确证，选用其他监测离子对重新进样确证或选用其他检测方式的分析仪器确证。

(5) 本法提供的监测离子对测定条件为推荐条件，各实验室可根据所配置仪器的具体情况作适当调整；在样品基质有测定干扰的情况下，可选用其他监测离子对测定。

(6) 对于特定植物生长调节剂或供试品，分散固相萃取净化管中净化材料的比例可作适当调整（如测定极性较大的植物生长调节剂时，如矮壮素、甲哌鎓等，固相萃取净化管中硅胶的用量可降低或不使用；分析反式玉米素或含色素较少的药材或饮片时，固相萃取净化管中石墨化炭黑的用量可降低或不使用），但须做加样回收试验等必要的方法学考察以确保结果准确。

(7) 依据各品种项下规定的植物生长调节剂限量要求，在检测灵敏度满足的情况下，可适当调整供试品溶液的稀释倍数。如省去本法氮吹浓缩步骤，取分散固相萃取净化的上清液直接测定等。

(8) 部分药材性质特殊, 使用本法时, 供试品取样量可适当调整, 一般不低于 0.5g。

(9) 对于中成药中的植物生长调节剂残留量测定, 可参照本法依样品的具体情况与检测要求, 经方法验证后测定。

## 第二法 9 种水溶性植物生长调节剂残留量测定法

**色谱条件** 以氨基键合硅胶为填充剂(柱长为 100mm, 内径为 3mm, 粒径为 2.5 $\mu$ m 或等柱效); 以 50mmol/L 甲酸铵溶液(用甲酸调 pH 值至 3)为流动相 A, 以乙腈为流动相 B, 按表 1 规定进行梯度洗脱; 流速为每分钟 0.4 ml, 柱温为 35 $^{\circ}$ C。

表 1 流动相梯度

时间(min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0~0.5	3	97
0.5~4	3→30	97→70
4~5	30→50	70→50
5~6	50	50

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测; 电喷雾(ESI)离子源, 依据表 2 选择正离子或负离子扫描模式。监测模式为多反应监测(MRM), 各化合物的离子扫描模式、参考保留时间、监测离子对、碰撞电压(CE)和检出限的参考值见表 2。为提高检测灵敏度, 可根据保留时间分段监测各检测成分。

表 2 9 种植物生长调节剂及内标对照品的离子扫描模式、保留时间、监测离子对、碰撞电压(CE)与检出限参考值

编号	中文名	英文名	扫描模式	保留时间(min)	母离子(m/z)	子离子(m/z)	CE(V)	检出限(mg/kg)
1	苯并咪唑	Benzimidazole	正	2.2	118.7	92.0	33	0.02
					118.7	65.1	40	
					118.7	77.0	40	
2	矮壮素	Chlormequat chloride	正	5.1	122.3	58.2	42	0.02
					122.3	62.8	29	
3	氘代矮壮素	Chlormequat	正	5.1	126.0	58.1	42	-
					126.0	59.0	40	
					126.0	110.1	27	

		chloride-				126.0	93.9	24	
		d4				126.0	67.1	27	
4	丁酰肼	Daminozide	正	4.5		160.9	143.0	16	0.02
						160.9	114.9	23	
						160.9	100.9	21	
5	双氰胺	Dicyandiamide	正	3.1		85.0	67.9	31	0.4
						85.0	42.9	24	
6	调节膦	Fosamine ammonium	负	6.6		151.9	108.9	-11	0.1
						151.9	62.8	-27	
						151.9	80.7	-22	
7	抑芽丹	Maleic hydrazide	正	4.8		112.7	67.0	27	0.1
						112.7	53.1	30	
						112.7	85.0	25	
						112.7	39.9	43	
8	甲哌鎓	Mepiquat chloride	正	5.3		114.1	98.1	35	0.02
						114.1	58.2	32	
						114.1	84.0	36	
9	吡啶醇	Pyripropanol	正	2.3		137.9	120.1	21	0.02
						137.9	92.0	31	
						137.9	78.0	40	
10	反式玉米素(羟烯腺嘌呤)	Trans-zeatin (Oxyadenine)	正	4.9		220.1	136.0	25	0.02
						220.1	147.9	21	
						220.1	202.3	18	
						220.1	184.9	23	

注：1.表中化合物 3 为内标。

2.鉴于中药材基质的复杂性，为便于方法使用，部分化合物提供了多个监测离子对。依情况选择 2 个监测离子对用于测定。

**对照品贮备溶液的制备** 精密称取表 2 中对照品适量，加甲醇溶解分别制成每 1ml 含 1000 $\mu$ g 的溶液，即得（可根据具体化合物的灵敏度适当调整储备液配制的浓度）。

**内标贮备溶液的制备** 取氘代矮壮素对照品适量，精密称定，加甲醇溶解并制成每 1ml 含 1000 $\mu$ g 的溶液，即得。

**混合对照品溶液的制备** 精密量取上述各对照品贮备液适量，用甲醇分别制成每 1L 含 100 $\mu$ g 和 1000 $\mu$ g 的两种溶液，即得。

**内标溶液的制备** 精密量取内标贮备溶液适量，加甲醇制成每 1ml 含 10 $\mu$ g 的溶液，即得。

**基质混合对照品工作溶液的制备** 取空白基质样品 3g, 同供试品溶液的制备方法处理至“离心(每分钟 4000 转)5 分钟, 上清液用微孔滤膜(0.22 $\mu$ m)滤过”, 取续滤液 800 $\mu$ l, 一式 7 份, 分别加入混合对照品溶液(100 $\mu$ g/L)10 $\mu$ l、20 $\mu$ l、50 $\mu$ l、100 $\mu$ l, 混合对照品溶液(1000 $\mu$ g/L)20 $\mu$ l、50 $\mu$ l 和 100 $\mu$ l, 分别加一定量的水-1%甲酸甲醇溶液-乙腈(1:1:2)混合溶液稀释至 1ml, 涡旋混匀, 用微孔滤膜(0.22 $\mu$ m)滤过, 取续滤液, 即得浓度分别为 1 $\mu$ g/L、2 $\mu$ g/L、5 $\mu$ g/L、10 $\mu$ g/L、20 $\mu$ g/L、50 $\mu$ g/L 与 100 $\mu$ g/L 的系列基质混合对照品工作溶液。

**供试品溶液的制备 药材或饮片** 取供试品, 粉碎成粉末(过三号筛), 取约 3g, 精密称定, 置 50ml 聚苯乙烯具塞离心管中, 精密加水 15ml, 涡旋使药粉充分浸润, 精密加入 1%甲酸甲醇溶液 15ml 与内标溶液 300 $\mu$ l, 涡旋使混匀, 置振荡器上剧烈震荡(每分钟 500 次)15 分钟, 置-18 $^{\circ}$ C 冷冻 90 分钟或-80 $^{\circ}$ C 冷冻 30 分钟, 立即离心(-10 $^{\circ}$ C, 每分钟 4000 转)3 分钟, 精密吸取上清液 2ml, 精密加入乙腈 2ml, 摇匀, 放置 10 分钟, 离心(每分钟 4000 转)5 分钟, 取上清液置已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管[每 1ml 提取液使用十八烷基硅烷键合硅胶(C18, 粒径 40~60 $\mu$ m)50mg 和硅胶(Silica, 粒径 40~60 $\mu$ m)25mg; 对于含色素多或测定干扰大的供试品, 可另外加入石墨化炭(GCB, 粒径 40~120 $\mu$ m)5mg]中, 再置振荡器上剧烈震荡(每分钟 500 次)5 分钟使净化完全, 离心(每分钟 4000 转)5 分钟, 用微孔滤膜(0.22 $\mu$ m)滤过, 取续滤液, 即得。

**测定法** 分别精密吸取供试品溶液和基质混合对照品工作溶液各 1~10 $\mu$ l (根据检测要求与仪器灵敏度可适当调整进样量), 注入液相色谱-串联质谱仪, 按内标标准曲线法计算, 即得。

#### 【附注】

(1) 对于被第一法同时收载的植物生长调节剂品种, 优先使用本法定量测定。

(2) 根据具体品种中植物生长调节剂的检出情况, 可调整对照品溶液的浓度; 可根据检出植物生长调节剂的残留量情况, 配制不少于 5 个对照品溶液用于定量测定。

(3) 本法使用基质匹配标准曲线法定量, 空白基质样品为经检测不含待测植物生长调节剂残留的同品种样品; 空白基质样品无法获取的情况下, 可用标准加入法对检出的植物生长调节剂定量。

(4) 加样回收率应在 70%~120%之间。在满足重复性的情况下, 部分植物生长调节剂回收率可放宽至 60%~130%。特殊情况下, 可用标准加入法对回收率超出规定范围的植物生长调节剂定量, 或在重复性满足的情况下使用回收率校正定量结果。

(5) 进行样品测定时, 如果检出色谱峰的保留时间与对照品一致, 并且在扣除背景后的质谱图中, 所选择的监测离子对均出现, 而且所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致(相对比例>50%, 允许±20%偏差; 相对比例>20%~50%, 允许±25%偏差; 相对比例>10%~20%, 允许±30%偏差; 相对比例≤10%, 允许±50%偏差), 则可判断样品中存在该植物生长调节剂。如果不能确证, 选用其他监测离子对重新进样确证或选用其他检测方式的分析仪器确证。

(6) 本法提供的监测离子对测定条件为推荐条件, 各实验室可根据所配置仪器的具体情况作适当调整; 在样品基质有测定干扰的情况下, 可选用其他监测离子对测定。

(7) 对于特定植物生长调节剂或供试品, 分散固相萃取净化管中净化材料的比例可作适当调整。

(8) 部分药材性质特殊, 使用本法时, 取样量可适当调整, 一般不低于 0.5g。

(9) 对于中成药中植物生长调节剂残留量的测定, 可参照本法依样品的具体情况与检测要求经方法验证后测定。

### 第三法 乙烯利残留量测定法

**色谱条件** 以二乙胺键合硅胶为填充剂(柱长为 100mm, 内径为 2.1mm, 粒径为 5 $\mu$ m 或等柱效); 以 1.2% 甲酸溶液为流动相 A, 以 0.5% 甲酸乙腈溶液为流动相 B, 按表 1 规定进行梯度洗脱; 流速为每分钟 0.5 ml, 柱温为 50 $^{\circ}$ C。

表 1 流动相梯度

时间 (min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0~0.5	10	90
0.5~1.5	10→80	90→20
1.5~4.5	80→90	20→10
4.5~10.5	90	10

**质谱条件** 以三重四极杆串联质谱仪检测；离子源为电喷雾（ESI）离子源，选择负离子扫描模式。监测模式为多反应监测（MRM），各化合物参考保留时间、监测离子对、碰撞电压(CE)和检出限的参考值见表 2。

**表 2 乙烯利及内标对照品的保留时间、监测离子对、碰撞电压（CE）与检出限参考值**

编号	中文名	英文名	保留时间 (min)	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CE (V)	检出限 (mg/kg)
1	乙烯利	Ethephon	5.7	143.0	107.0	-9	0.05
				145.0	107.0	-11	
				187.0	79.0	-24	
2	2-溴乙烷膦酸	2-Bromethylphosphonic acid	6.2	189.0	79.0	-30	-

注：1.表中化合物 2 为内标。

**对照品贮备溶液的制备** 精密称取乙烯利对照品适量，加1%甲酸甲醇溶液溶解制成每1ml含1000 $\mu$ g的溶液，即得。

**内标贮备溶液的制备** 精密称取 2-溴乙烷膦酸对照品适量，精密称定，加 1% 甲酸甲醇溶液溶解并制成每 1ml 含 1000 $\mu$ g 的溶液，即得。

**对照品溶液的制备** 精密量取上述对照品贮备液适量，用甲醇分别制成每 1L 含 100 $\mu$ g 和 1000 $\mu$ g 的两种溶液，即得。

**内标溶液的制备** 精密量取内标贮备溶液适量，加甲醇制成每 1ml 含 10 $\mu$ g 的溶液，即得。

**基质对照品工作溶液的制备** 取空白基质样品 3g，同供试品溶液的制备方法处理至“离心（每分钟 4000 转）5 分钟，上清液用微孔滤膜（0.22 $\mu$ m）滤过”，取续滤液 800 $\mu$ l，一式 7 份，分别加入对照品溶液（100 $\mu$ g/L）10 $\mu$ l、20 $\mu$ l 50 $\mu$ l、100 $\mu$ l，对照品溶液（1000 $\mu$ g/L）20 $\mu$ l、50 $\mu$ l 和 100 $\mu$ l，分别加一定量的水-1%甲酸甲醇溶液-乙腈（1：1：2）混合溶液稀释至 1ml，涡旋混匀，用微孔滤膜（0.22 $\mu$ m）滤过，取续滤液，即得浓度分别为 1 $\mu$ g/L、2 $\mu$ g/L、5 $\mu$ g/L、10 $\mu$ g/L、20 $\mu$ g/L、50 $\mu$ g/L 与 100 $\mu$ g/L 的系列基质对照品工作溶液。

---

**供试品溶液的制备 药材或饮片** 取供试品，粉碎成粉末（过三号筛），取约 3g，精密称定，置 50ml 聚苯乙烯具塞离心管中，精密加水 15ml，涡旋使药粉充分浸润，精密加入 1% 甲酸甲醇溶液 15ml 与内标溶液 300 $\mu$ l，涡旋使混匀，置振荡器上剧烈震荡（每分钟 500 次）15 分钟，-18 $^{\circ}$ C 冷冻 90 分钟或 -80 $^{\circ}$ C 冷冻 30 分钟，立即离心（-10 $^{\circ}$ C，每分钟 4000 转）3 分钟，精密吸取上清液 2ml，精密加入乙腈 2ml，摇匀，放置 10 分钟，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，取上清液置已预先装有净化材料的分散固相萃取净化管[每 1ml 上清液使用十八烷基硅烷键合硅胶（C18，粒径 40~60 $\mu$ m）50mg、硅胶（Silica，粒径 40~60 $\mu$ m）20mg 和石墨化炭（GCB，粒径 40~120 $\mu$ m）5mg]中，涡旋使充分混匀，再置振荡器上剧烈震荡（每分钟 500 次）5 分钟使净化完全，离心（每分钟 4000 转）5 分钟，上清液用微孔滤膜（0.22 $\mu$ m）滤过，取续滤液，即得。

**测定法** 分别精密吸取供试品溶液和基质对照品工作溶液各 1~10 $\mu$ l（根据检测要求与仪器灵敏度可适当调整进样量），注入液相色谱—串联质谱仪，按内标标准曲线法计算，即得。

#### 【附注】

（1）可根据样品中乙烯利的检出情况调整对照品溶液的浓度。乙烯利接触玻璃器皿易降解，本方法推荐使用聚苯乙烯材质的实验器皿。实验室应注意乙烯利对照品溶液的稳定性对定量结果的影响。

（2）本法使用基质匹配标准曲线法定量，可根据乙烯利的检出量，配制不少于 5 个的对照品溶液定量测定；空白基质样品为经检测不含乙烯利的同品种样品。当空白基质无法获得时，可用标准加入法对乙烯利进行定量。

（3）加样回收率应在 70%~120% 之间。特殊情况下，可用标准加入法对回收率超出规定范围的样品定量，或在重复性满足的情况下使用回收率校正定量结果。

（4）进行样品测定时，如果检出色谱峰的保留时间与对照品一致，并且在扣除背景后的质谱图中，所选择的监测离子对均出现，而且所选择的监测离子对峰面积比与对照品的监测离子对峰面积比一致（相对比例 $>50\%$ ，允许 $\pm 20\%$ 偏差；相对比例 $>20\% \sim 50\%$ ，允许 $\pm 25\%$ 偏差；相对比例 $>10\% \sim 20\%$ ，允许 $\pm 30\%$ 偏差；相对比例 $\leq 10\%$ ，允许 $\pm 50\%$ 偏差），则可判断样品中检出乙烯利。如果不能确证，选用其他监测离子对重新进样确证或选用其他检测方式的分析仪器确证。

---

(5) 本法提供的监测离子对测定条件为推荐条件，各实验室可根据所配置仪器的具体情况作适当调整；在样品基质有测定干扰的情况下，可选用其他监测离子对测定。

(6) 乙烯利检出残留量较低时，为定量准确，需进行试剂空白试验，进样分析以校核分析过程中的空白试样干扰。

(7) 对于特定供试品，分散固相萃取净化管中净化材料的比例可作适当调整（如对含色素较多的药材或饮片，可增加分散固相萃取净化管中石墨化炭黑的用量），但须做加样回收试验等必要的方法学考察以确保结果准确。

(8) 依据各品种项下规定的限量要求，在检测灵敏度满足的情况下，可适当调整供试品溶液的稀释倍数，以降低基质效应。在对照品溶液基质效应影响较小、加样回收率满足【附注】3 要求的情况下，可使用溶剂对照品溶液进行定量分析。

(9) 部分药材性质特殊，使用本法时，在满足取样代表性的前提下，取样量可适当调整，一般不低于 0.5g。

(10) 对于中成药中乙烯利残留量测定，可参照本法依样品的具体情况与检测要求经方法验证后测定。

(11) 本法所使用的色谱柱为基于亲水作用色谱/弱阴离子条件下针对乙烯利等水溶性化合物的高选择性色谱柱，也可选择以酰胺基键合硅胶为填充剂的效能相当的色谱柱。

---

## 植物生长调节剂残留量测定法草案起草说明

- 1、植调剂品种的选择。将通过对中药材种植基地的调研和相关文献的数据挖掘，选择我国食品、中药种植中使用较多和检出率较高的植调剂品种。同时，参考国内外的食品标准法规，选择我国食品安全国家标准、国际食品法典中规定的有最大残留限量的品种，以及农业部登记的植调剂品种。共完成69种植调剂品种的测定方法研究。
- 2、代表性样品的选择及收集。根据我国中药材种植过程中植调剂的使用情况，选择了使用量较大、用药时间较长的大宗药材；基地调研使用植调剂较为严重的药材品种；文献报道中植调剂滥用情况较为严重的药材品种；药食两用、服用时间较长的药材品种；以及种植过程较长，容易造成植调剂蓄积的药材品种。在代表性样品的选择上，兼顾不同药用部位及干扰成分，以提高方法的通用性。
- 3、植调剂高通量筛查技术的研究。基于国内外仪器检测技术，选用LC-MSMS检测技术对选定的植调剂及代表性样品进行检测技术开发和系统性研究。
- 4、水溶性植调剂检测技术的研究。针对无法采用QuEChERS技术的水溶性植调剂进行考察分析，在提取、净化、检测方法等方面开展研究并建立相关检测方法。