

GC-MS/MS 法测定百合与三七药材中二硫代氨基甲酸盐类农药含量

GCMSMS-324

摘要：本文参考 2025 版药典《2341 农药残留量测定法》公示稿第三法，使用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了百合与三七药材中二硫代氨基甲酸盐类农药的测定方法。在 0.05~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，二硫化碳线性良好，相关系数 $r > 0.995$ 。浓度 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准样品连续进样 6 次，二硫化碳峰面积 RSD 为 3.0%，重复性良好。对百合、三七基质样品进行加标回收率测试，回收率分别为 109.3% 和 100.9%，RSD 分别为 0.7% 和 4.0%，回收率合格。该方法完全满足公示稿要求，可为相关从业者提供参考。

关键词：三重四极杆气质联用仪 百合 三七 二硫代氨基甲酸盐

技术特点：

- ❖ 采用氯化亚锡还原法测定二硫代氨基甲酸盐类农药是当前主流方法，操作简便，方法可靠。
- ❖ 百合与三七基质加标回收率接近 100%，方法准确度高。
- ❖ 完全满足 2025 版药典《2341 农药残留量测定法》公示稿的要求。

二硫代氨基甲酸盐 (DTCs) 是一类有机硫农药的总称，是传统的保护性杀菌剂，可用于防治农作物的炭疽病、穿孔、褐腐病、早疫病、疮痂病、霜霉病等。按化学结构可将其分为二甲基二硫代氨基甲酸盐 (福美双、福美锌等)、乙撑二硫代氨基甲酸盐 (代森锰锌、代森联等) 和丙撑二硫代氨基甲酸盐 (丙森锌等)。DTCs 本身无明显毒性，但其降解产物二硫化碳是神经毒素，代谢产物撑硫脲则具有致癌、致畸作用。

GB 2763-2021《食品中农药最大残留限量》中规定了 DTCs 的最大残留限量，残留物则以二硫化碳表示。2025 版药典《0212 药材和饮片检定通则》公

示稿中增加了百合中代森锌、三七中代森锰锌的限量值，与 GB 2763-2021 保持一致，分别为 2 mg/kg、3 mg/kg。2025 版药典《2341 农药残留量测定法》公示稿第三法中规定了 DTCs 的测定方法，使用盐酸 - 氯化亚锡还原法，结合 GC-MS/MS 进行二硫化碳测定。

本文参考 2025 版药典《2341 农药残留量测定法》公示稿第三法，使用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪建立了百合与三七药材中 DTCs 的测定方法。该方法性能良好，满足检测需求，可供相关从业者参考。

实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-624, 30 m \times 0.25 mm \times 1.4 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (3.5 min) $_30^{\circ}\text{C}/\text{min}_250^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样口温度：180 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制模式：恒线速度

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

初始柱流量：1.5 mL/min

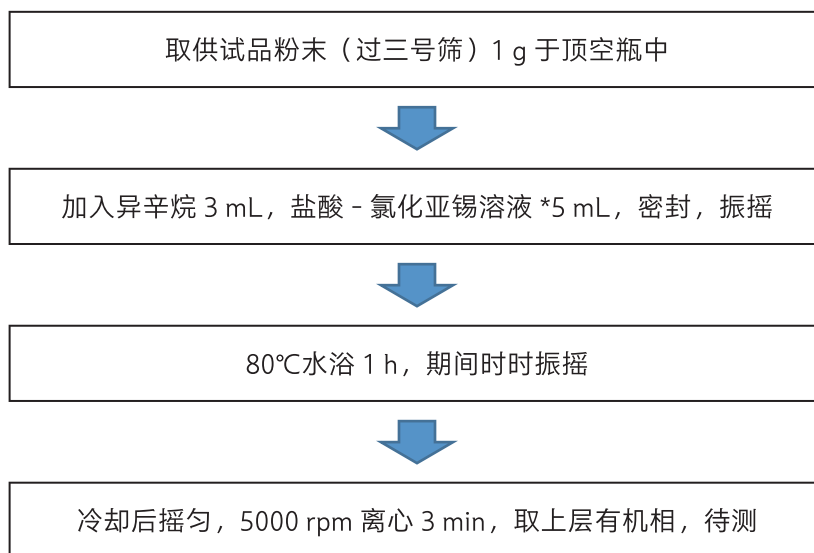
检测器电压：调谐电压 +0.5 kV

进样方式：分流进样，分流比 5:1

采集方式：MRM，化合物信息见表 1

进样量：1 μL

1.3 样品前处理



注：盐酸 - 氯化亚锡溶液*：取二水合氯化亚锡 7.5 g，加盐酸 215 mL 溶解，加水定容至 500 mL 即得。

■ 结果与讨论

2.1 标准品溶液色谱图

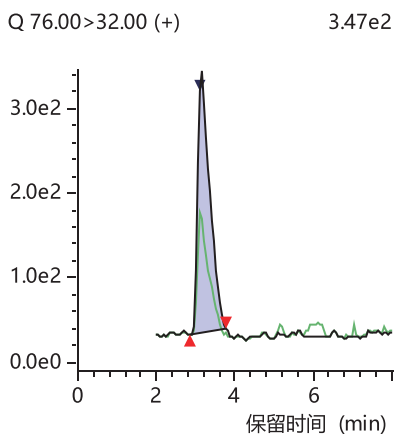


图 1 CS₂ 标准溶液色谱图 (0.05 µg/mL)

表 1 目标化合物信息

化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子对 (m/z)	碰撞电压 CE (V)	定性离子对 (m/z)	碰撞电压 CE (V)
二硫化碳 (CS ₂)	Carbon disulfide	75-15-0	3.10	76.00>32.00	27	76.00>44.00	32

2.2 校准曲线和检出限

取 CS₂ 对照品，以异辛烷为溶剂进行稀释，配制浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1 和 2 µg/mL 的校准曲线溶液。以 CS₂ 浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作校准曲线（见图 2）。以 S/N=3 对应的浓度作为仪器检出限。线性相关系数、仪器检出限见表 2。

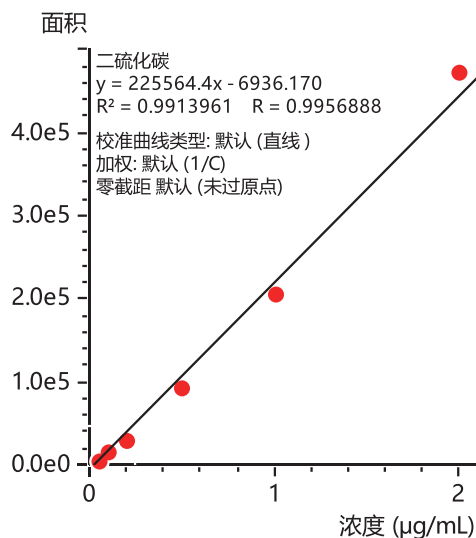
图 2 CS₂ 校准曲线

表 2 校准曲线信息和仪器检出限

化合物名称	浓度范围 (µg/mL)	相关系数 (r)	检出限 (µg/mL)
CS ₂	0.05~2	0.9957	0.003

2.3 重复性测试

取浓度为 0.5 µg/mL 混合标准溶液, 连续进样 6 次, 峰面积 RSD 为 3.0%, 重复性良好, 测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	平均峰面积	RSD (%)
1	CS ₂	100967	97759	99153	93935	102210	100230	99042	3.0

2.4 加标回收率测试

2.4.1 百合中代森锌回收率

采用基质加标的方式进行单水平回收率测试。取百合样品 1.0 g, 加入代森锌稀释粉 (CS₂ 含量为 5.367 µg/g) 0.05 g, 按上述方法进行检测。平均回收率为 109.3%, RSD 为 0.7%, 回收率良好。测试结果见表 4, 样品色谱图见图 3。

表 4 百合中代森锌回收率测试结果

No.	取样量 (g)	样品含 CS ₂ 量 (µg)	代森锌稀释粉加入量 (g)	折合 CS ₂ 加入量 (µg)	CS ₂ 仪器检出量 (µg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	1.0051	0	0.0550	0.2952	0.3240	109.76	109.3	0.7
2	1.0076	0	0.0561	0.3011	0.3264	108.40		
3	1.0033	0	0.0559	0.3000	0.3291	109.70		

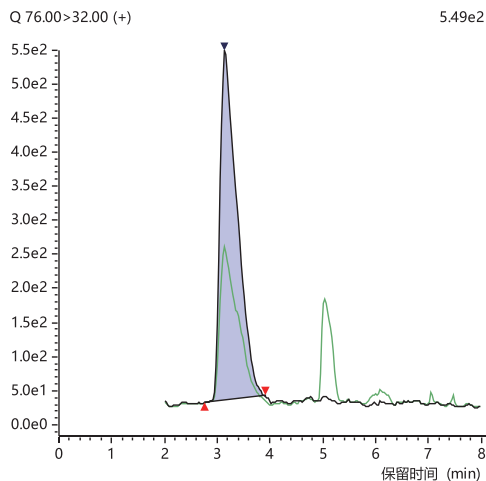


图3 百合基质加标样品色谱图

2.4.2 三七中代森锰锌回收率

采用基质加标的方式进行单水平回收率测试。取三七样品 1.0 g, 加入代森锰锌稀释粉(CS_2 含量为 $7.218 \mu\text{g/g}$) 0.05 g, 按上述方法进行检测。平均回收率为 100.9%, RSD 为 4.0%, 回收率良好。测试结果见表 5, 样品色谱图见图 4。

表 5 三七中代森锰锌回收率测试结果

No.	取样量 (g)	样品含 CS_2 量 (μg)	代森锰锌稀释粉加入量 (g)	折合 CS_2 加入量 (μg)	CS_2 仪器检出量 (μg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	1.0166	0.3772	0.0512	0.3696	0.7618	104.06	100.90	4.0
2	1.0174	0.3775	0.0526	0.3797	0.7658	102.26		
3	1.0112	0.3752	0.0553	0.3992	0.7599	96.37		

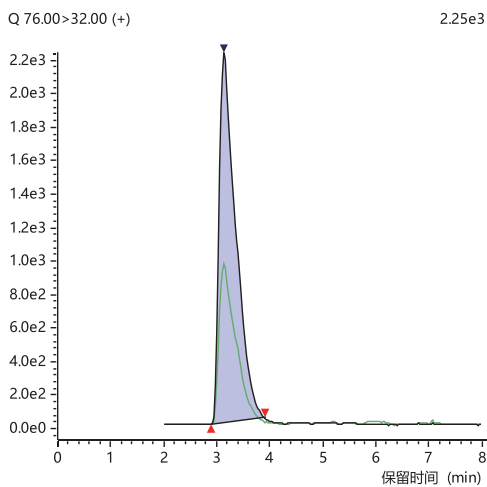


图4 三七基质加标样品色谱图

■ 结论

本文使用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪，建立了百合与三七药材中二硫代氨基甲酸类农药的检测方法。在 0.05~2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，二硫化碳线性良好；取浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液，连续进样 6 次，重复性良好；且百合、三七基质加标回收率在 100%~110% 之间。该方法性能良好，完全满足 2025 版药典公示稿的要求。

岛津应用云

