

人参中 β 甲氧基丙烯酸脂类杀菌剂残留量 的测定 气相色谱-质谱法

Determination of strobilurin fungicides residues in ginseng by GC—MS

2014 - 05 - 04 发布

2014 - 06 - 01 实施

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009和GB/T 20001.4-2001给出的规则起草。

本标准由吉林省农业委员会提出并归口。

本标准起草单位：吉林农业大学、吉林省农业技术推广总站。

本标准主要起草人：逯忠斌、侯志广、王秀梅、赵晓峰、张浩、王岩、王鑫宏、刘建国。

人参中 β 甲氧基丙烯酸脂类杀菌剂残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了人参中啶氧菌酯、嘧菌胺、醚菌酯、E-苯氧菌胺、肟菌酯、醚菌胺、唑菌胺酯、氟啶菌酯、嘧菌酯9种 β 甲氧基丙烯酸脂类农药残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于人参中9种 β 甲氧基丙烯酸脂类农药残留量的测定。

本标准方法的检出限为 0.010 mg/kg~0.025 mg/kg(参见附录A)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379(所有部分) 测试方法与结果的准确度（正确度与精密度）

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试料中的农药用乙腈匀浆提取，提取液经过弗罗里硅土固相萃取柱净化后，用气相色谱-质谱法测定，质谱定性和外标法定量。

4 试剂与材料

除非有说明，所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682 中规定的一级水。

- 4.1 氯化钠 (NaCl)：140 °C烘烤 4 h。
- 4.2 乙腈 (CH₃CN)。
- 4.3 正己烷 (C₆H₁₄)，优级纯。
- 4.4 丙酮 (C₃H₆O)。
- 4.5 助滤剂，硅藻土 545。
- 4.6 SPE 弗罗里硅土小柱：1 000 mg，6 ml 或相当者。
- 4.7 农药标准品：9种农药标准品，纯度 \geq 99.0%。见表1。

表1 β 甲氧基丙烯酸脂类等 9 种农药标准品

序号	中文名	英文名	纯度	备注
1	啶氧菌酯	Picoxystrobin	99.5%	POS
2	嘧菌胺	Mepanipyrim	99.4%	MPP
3	醚菌酯	Kresoxim-methyl	99.0%	KSM
4	E-苯氧菌胺	E--metominostrobin	99.0%	E-MTS
5	肟菌酯	Trifloxystrobin	99.0%	TFT

表 1 (续)

序号	中文名	英文名	纯度	备注
6	醚菌胺	Dimoxystrobin	99.9%	DMS
7	唑菌胺酯	Pyraclostrobin	99.9%	PS
8	氟啶菌酯	Fluoxystrobin	99.3%	FOS
9	啞菌酯	azoxystrobin	99.7%	AOS

4.8 农药标准储备溶液

逐一称取0.01g (精确至0.000 01 g) 农药标准品, 分别置于10 ml容量瓶中, 用丙酮定容。逐一配制成1000 mg/L的单一农药标准储备液, 贮存在-18 ℃以下冰箱中, 有效期6个月。使用时根据各农药在对应检测器上的响应值, 准确吸取适量的标准储备液, 将上述1000 mg/L 的单一农药标准溶液逐一用正己烷稀释成100 mg/L 的标准中间液, 贮存在-18℃以下冰箱中, 有效期3个月。

4.9 农药混合标准工作液

根据各农药在仪器上的响应值, 准确吸取适量 100 mg/L 的标准储备液, 注入同一容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度, 配制成农药混合标准储备溶液。使用前用丙酮稀释成所需质量浓度的标准工作液, 标准工作液避光4 ℃保存, 有效期1个月。

5 仪器设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪: 配有电子轰击电离源 (EI)。
- 5.2 分析天平, 感量±0.000 01 g、感量±0.0 1 g。
- 5.3 旋转蒸发器。
- 5.4 高速中药粉碎机。
- 5.5 氮吹仪。
- 5.6 旋涡混和器。
- 5.7 高速匀浆机: 转速不低于 20 000r/min。

6 试样的制备

6.1 抽样

同一检验批的商品应具有相同的特征, 如包装、标记、产地、规格、等级和同一生产批号等。抽样的数量如商品件数不足5件, 逐件取样; 5~100件, 随机取样5件; 100~1000件, 按5%取样; 超过1000件的, 超过部分按1%取样。抽取的样品量一般不应少于实验所需用量的3倍, 即1/3量供分析检测用, 1/3量供复检用, 剩余1/3则留原样保存。抽取的样品量不少于250 g, 超过时可采用粉碎后四分法取舍。

6.2 试样制备

样品用高速中药粉碎机粉碎, 通过350 μm筛, 充分混匀后装瓶密封写好编号后, 置于冷藏室内, 待测。

7 分析步骤

7.1 提取

准确称取2.0 g (精确到0.0001 g) 试料放入匀浆机中, 加入20 ml蒸馏水, 再加入50 ml乙腈, 匀浆机高速匀浆3 min后, 在铺有助滤剂545的布氏漏斗中减压抽滤, 滤液收集到装有5 g~7 g氯化钠的100 ml具塞量筒中, 收集滤液40 ml~50 ml, 盖上塞子, 震荡1 min, 室温下静止60 min 以上, 使乙腈相和水相充分分层。

7.2 净化

7.2.1 浓缩

从100 ml具塞量筒中吸取上层乙腈溶液25.0 ml (相当于1g试样量), 放入250 ml烧瓶中, 提取液用旋转蒸发仪在40 °C水浴、减压抽滤, 浓缩试样至少于1 ml, 取下用氮气吹至近干, 立即加入2.0 ml正己烷, 摇匀后待净化。

7.2.2 净化

依次用5 ml的丙酮+正己烷溶液 (10+90)、5 ml的正己烷预淋洗弗罗里硅土小柱, 弃去流出液, 当溶剂液面到达柱吸附层表面时, 立即倒入待净化样品溶液, 用100 ml烧杯接收洗脱液, 用5 ml丙酮+正己烷溶液 (20+80) 冲洗烧瓶后淋洗弗罗里硅土柱, 并重复一次, 取下用氮气吹干后, 立即加入2.0 ml正己烷, 摇匀, 供气相色谱-质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 色谱参考条件

7.3.1.1 色谱柱

DB-17 ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱或相当者。

7.3.1.2 温度

柱温箱温度: 100 °C (保持1 min) 25 °C/min 260 °C (保持10 min) 10 °C/min 280 °C (保持20 min);
进样口温度: 280 °C。

7.3.1.3 载气

氮气, 纯度≥99.999%, 恒流模式, 流速为1.0 ml/min。

7.3.1.4 进样方式和进样量

不分流进样; 进样量: 1 μl。

7.3.2 质谱参考条件

7.3.2.1 温度

离子源温度: 230 °C; 接口温度: 280 °C;

7.3.2.2 电离电压

70 eV;

7.3.2.3 扫描方式

选择离子监测, 每种目标化合物分别选择一个定量离子和一至三个定性离子, 保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值参见附录B。

7.3.3 定性测定

进行样品测定时, 如果检出的色谱峰保留时间与标准样品相一致 (± 0.05 min), 并且在扣除背景后的样品质谱图中, 所选择的离子均出现, 而且所选择的离子丰度比与标准样品的离子丰度比相一致 (相对丰度 $> 50\%$, 允许 $\pm 10\%$ 偏差; 相对丰度 $> 20\% \sim 50\%$, 允许 $\pm 15\%$ 偏差; 相对丰度 $> 10\% \sim 20\%$, 允许 $\pm 20\%$ 偏差; 相对丰度 $\leq 10\%$, 允许 $\pm 50\%$ 偏差), 则可判断样品中存在这种农药化合物。

7.3.4 定量测定

采用外标法, 以单离子定量。本方法的农药标准混合溶液的选择离子监测色谱图参见附录C。

7.4 空白试验

除不加试料外, 其余均按7.1~7.3步骤进行。

8 结果计算

试料中农药的残留量用质量分数 w 计, 数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按公式 (1) 计算:

$$\omega = \frac{\rho_s \times A_x \times V_0}{A_s \times m \times F} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_s ——标准溶液质量浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

V_0 ——试样溶液最终定容体积, 单位为毫升 (ml);

A_s ——标准溶液中农药的峰面积;

A_x ——试样溶液中农药的峰面积;

m ——试样质量, 单位为克 (g);

F ——分取体积/提取液体积。

注: 计算结果保留小数点后两位有效数字。

9 精密度

每种农药在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对值不大于这两个测定值算术平均值的15%。

附 录 A
(资料性附录)

9 种农药中英文名称、方法检出限、分组、溶剂选择和混合标准溶液浓度表

表A.1 9 种农药中英文名称、方法检出限、溶剂选择和混合标准溶液浓度表

序号	中文名称	英文名称	方法检出限 mg/kg	混合标准工作液 质量浓度 mg/L (正己烷)	备注
1	啉氧菌酯	Picoxystrobin	0.010	10	
2	嘧菌胺	Mepanipyrim	0.010	10	
3	醚菌酯	Kresoxim-methyl	0.010	10	
4	E-苯氧菌胺	E--metominostrobin	0.010	10	
5	肟菌酯	Trifloxystrobin	0.010	10	
6	醚菌胺	Dimoxystrobin	0.020	10	
7	唑菌胺酯	Mepanipyrim	0.020	10	
8	氟嘧菌酯	Fluoxystrobin	0.025	10	
9	嘧菌酯	azoxystrobin	0.025	10	

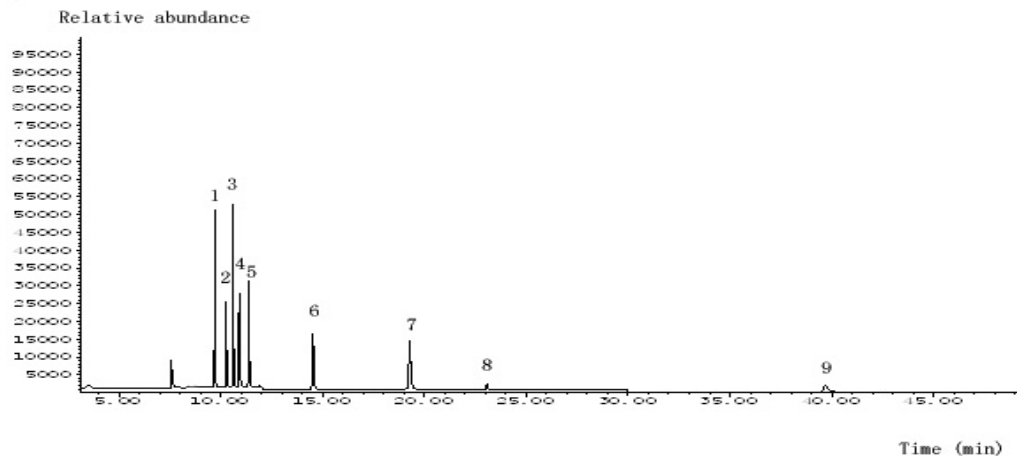
附 录 B
(资料性附录)

9 种农药化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的比值

表B.1 9 种农药化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的比值

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	定量离子	定性离子1	定性离子2	定性离子3
1	啉氧菌酯	Picoxystrobin	13.769	335.1(100)	303.1(50)	173.1(53)	145.1(202)
2	嘧菌胺	Mepanipyrim	13.221	222(100)	223(51)	208(5)	181(3)
3	醚菌酯	Kresoxim-methyl	15.686	206.1(100)	131.1(118)	116.1(119)	313.1(14)
4	E-苯氧菌胺	E-metominostrobin	14.351	238.1(100)	191.1(20)	167.1(55)	284.1(15)
5	肟菌酯	Trifloxystrobin	18.699	131.1(100)	116.1(147)	172.1(21)	377.2(13)
6	醚菌胺	Dimoxystrobin	20.239	295.2(100)	116.1(558)	237.2(39)	
7	唑菌胺酯	Pyracllostrobine	22.841	325.0(100)	132.0(186)	164.0(50)	
8	氟嘧菌酯	Fluoxystrobin	24.998	363.3(100)	313.1(78)	306.1(55)	398.2(31)
9	嘧菌酯	azoxystrobin	31.948	344.0(100)	372.2(17)	388.1(33)	403.2(30)

附录 C
(资料性附录)
农药标准混合溶液的选择离子监测



图C.1 农药标准混合溶液的选择离子监测 GC—MS 图

出峰时间：啶氧菌酯 9.71min、嘧菌胺 10.27min、醚菌酯 10.61min、E-苯氧菌胺 10.92min、肟菌酯 11.37min、醚菌胺 14.52min、啉菌胺酯 19.29min、氟嘧菌酯 23.07min、嘧菌酯 39.69min。