

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1453—2007

蔬菜及水果中多菌灵等16种农药残留测定 液相色谱—质谱—质谱联用法

Determination of 16 pesticide residues in fruits and vegetables by LC-MS/MS

2007-12-18 发布

2008-03-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出。

本标准由农业部热带作物及制品标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：农业部热带农产品质量监督检验测试中心。

本标准主要起草人：吴莉宇、徐志、韩红新、吕岱竹。

蔬菜及水果中多菌灵等 16 种农药残留测定 液相色谱—质谱—质谱联用法

1 范围

本标准规定了蔬菜、水果中多菌灵等 16 种农药的残留用液相色谱—质谱—质谱联用测定方法。

本标准适用于蔬菜、水果中多菌灵、杀线威、噻菌灵、灭多威、吡虫啉、啉虫脒、嘧菌酯、虱螨脲、多杀菌素、咪鲜胺、氟菌唑、氟苯脲、氟虫脲、伐虫脲、霜霉威、氟铃脲残留量的测定。

16 种农药的最低检出限为 0.01 mg/kg~0.10 mg/kg。

2 原理

试样用乙酸乙酯匀浆提取,过滤后的提取液浓缩,硅胶小柱净化后定容,然后采用配有电喷雾离子源液质联用仪检测,分段多事件扫描,多反应监测,外标法定量。

3 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

4 试剂与材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

- 4.1 水,符合 GB/T 6682,二级。
- 4.2 乙酸乙酯。
- 4.3 甲酸。
- 4.4 乙腈(色谱纯)。
- 4.5 甲醇(色谱纯)。
- 4.6 丙酮。
- 4.7 正己烷。
- 4.8 丙酮+正己烷溶液:10+90。
- 4.9 甲醇+丙酮溶液:50+50。
- 4.10 乙酸铵。
- 4.11 饱和无水硫酸钠溶液。
- 4.12 固相萃取柱:硅胶填料,500 mg,6 mL。
- 4.13 农药标准品:纯度 $\geq 95\%$ 。
- 4.14 标准储备液

分别称取 10 mg(精确到 0.1 mg)16 种农药标准品(4.13),于 50 mL 烧杯中加入乙腈(4.4)或丙酮(4.6)溶解并转移进 10 mL 容量瓶中,并用乙腈(4.4)定容至刻度,得到上述 16 种农药的各自储备液。农药储备液在避光处,4℃可保存 6 个月。

4.15 混合标准溶液

按照每种农药在仪器上的响应,确定其在混合标准溶液中的浓度。

4.16 流动相 A

准确称取 0.134 g 乙酸铵(4.10),溶解在 1 000 mL 乙腈(4.4)中,加入适量甲酸(0.15%),过 0.22 μm 有机相滤膜。

4.17 流动相 B

准确称取 0.134 g 乙酸铵(4.10)溶解于 1 000 mL 的水中配成浓度为 2 mmol/L 的乙酸铵溶液,再加入 1 mL 甲酸后,过 0.22 μm 水相滤膜。

5 仪器

5.1 液相色谱—串联质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.2 高速匀浆机:最大转速 24 000 r/min。

5.3 氮吹仪。

5.4 旋转浓缩蒸发器。

5.5 烧杯:150 mL,高型。

5.6 具塞量筒:100 mL。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取不少于 1 000 g 蔬菜、水果样品,取可食部分,用干净纱布轻轻擦去样品表面的附着物,采用对角线分割法,取对角部分,将其切碎,充分混匀放入食品加工器粉碎,制成待测样,放入样品瓶中并置于 -20°C 条件下保存,待测。

6.2 提取

称取 20 g(精确至 0.01 g)试样放入 150 mL 烧杯中,加入 60 mL 乙酸乙酯(4.2),用匀浆机(5.2) 15 000 r/min 匀浆提取 2 min 后用滤纸过滤,收集滤液于 100 mL 具塞量筒(5.6)中,用 40 mL 乙酸乙酯(4.2)分 3 次淋洗残渣,并收集淋洗液于同一具塞量筒(5.6)中。在室温下静置 10 min,使乙酸乙酯和水相分层。如果出现乳化现象,可以加入饱和无水硫酸钠溶液(4.11)。

准确吸取 50.00 mL 乙酸乙酯溶液于 40°C 旋转蒸发器浓缩至近干,用氮吹仪(5.3)吹干后,加入 2 mL 丙酮+正己烷溶液(4.8)溶解,待净化。

6.3 净化

固相萃取柱(4.12)分别通过 10 mL 丙酮(4.6),5 mL 正己烷(4.7)预处理,加入(6.2)得到的溶液,再加入 5 mL 丙酮+正己烷溶液(4.8),舍弃流出液。20 mL 甲醇+丙酮溶液(4.9)分 4 次加入洗脱,收集洗脱液于 40°C 旋转蒸发器浓缩至约 2 mL,用氮吹仪吹干后,加入 2 mL 甲醇(4.5)溶解并转移至 2 mL 容量瓶中,定容后待测定。

6.4 测定

6.4.1 参考条件

- a) 色谱柱:AtlantisTMdC₁₈, 3 μm , 150 mm $\times$ 2.1 mm 或相当者;
- b) 流动相及流速见表 1;
- c) 进样量:10 μL ;
- d) 扫描方式:分段多事件扫描(正离子、负离子);
- e) 检测方法:多反应监测;
- f) 电喷雾电压:4 900 V;

- g) 雾化气压力:0.076 MPa;
- h) 离子传输毛细管温度:250℃。

6.4.2 液相流动相梯度洗脱

液相色谱流动相梯度洗脱具体见表 1:

表 1 液相流动相梯度洗脱

时间 min	流速 mL/min	A 液%	B 液%
0.00	0.200	15.0	85.0
10.00	0.200	40.0	60.0
12.00	0.200	50.0	50.0
15.00	0.200	55.0	45.0
40.00	0.200	55.0	45.0
45.00	0.200	15.0	85.0
50.00	0.200	15.0	85.0

6.4.3 定性

进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,而且所选择的离子丰度比与标准样品离子丰度比相一致,则可以判断样品中存在这种农药化合物。

6.4.4 定量

本方法采用外标校准曲线法单离子定量测定,通过与添加到空白样品的标准工作液中各已知质量浓度 16 种农药的定量离子进行比较,确定试样溶液中各自农药的浓度。定量用的标准应采用基质配制。

6.5 空白试验

除不加待测样品外,均按上述步骤进行操作。

6.6 结果计算

试料中 16 种农药的含量以质量分数表示,单位为 mg/kg,按下列公式计算:

$$W = \rho \times \frac{V}{m}$$

式中:

- W——试样中被测组分的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ ——从标准曲线上得到的被测组分溶液质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V——样品溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- m——样品溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

计算结果精确到小数点后两位。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 20%,以大于这两个测定值的算术平均值的 20%不超过 5%为前提。

附 录 A
(资料性附录)
16 种农药中英文名称、方法检出限

16 种农药中英文名称、方法检出限见表 A. 1。

表 A. 1 16 种农药中英文名称、方法检出限

序号	中文名称	英文名称	分子量	检出限(mg/kg)
1	伐虫脒	formetanate	221.30	0.05
2	霜霉威	propamocarb	188.30	0.01
3	多菌灵	carbendazim	191.20	0.02
4	杀线威	oxamyl	219.30	0.10
5	噻菌灵	thiabendazole	201.30	0.05
6	灭多威	methomyl	162.20	0.10
7	吡虫啉	imidacloprid	255.70	0.10
8	啶虫脒	acetamiprid	222.00	0.05
9	嘧菌酯	azoxystrobin	403.40	0.01
10	多杀菌素	spinosad	731.97	0.01
11	咪鲜胺	prochloraz	376.70	0.02
12	氟菌唑	triflumizole	345.70	0.04
13	氟铃脒	hexaflumuron	461.10	0.02
14	氟苯脒	teflubenzuron	381.10	0.02
15	虱螨脒	lufenuron	511.20	0.02
16	氟虫脒	flufenoxuron	488.80	0.02

附 录 B
(资料性附录)
16 种农药检测离子和保留时间表

16 种农药检测离子和保留时间见表 B.1。

表 B.1 16 种农药检测离子和保留时间

序号	中文名称	保留时间(min)	ESI 模式	母离子	定性离子	定量离子
1	伐虫脒	8.46	+	222.1	222.1/164.73;222.1/119.68	222.1/164.73
2	霜霉威	12.13	+	189	189/143;189/102	189/143
3	多菌灵	14.76	+	192	192/160.02;192/105	192/160.02
4	杀线威	15.68	+	237	237/220.60;237/101.9	237/220.60
5	噻菌灵	17.46	+	202	202/143.52;202/101.66	202/143.52
6	灭多威	18.65	+	163.1	163.1/71.65;163.1/121.66	163.1/121.66
7	吡虫啉	19.73	+	256	256/175.05;256/127.95	256/175.05
8	啉虫脒	25.71	+	223	223/125.86;223/99.1	223/125.86
9	嘧菌酯	34.58	+	372	372/344.18;372/172.09	372/344.18
10	多杀菌素	37.13	+	733.1	733.1/143.5;733.1/98.6	733.1/143.5
11	咪鲜胺	42.91	+	376.7	376.7/309.5;376.7/85.2	376.7/309.5
12	氟菌唑	45.53	+	346	346/277.96;346/217.77	346/277.9
13	氟铃脲	47.06	—	458.8	458.8/439;458.8/175.1	458.8/439
14	氟苯脲	50.23	—	378.8	378.8/338;378.8/156.7	378.8/338
15	虱螨脲	51.07	—	508.8	508.8/325.4;508.8/176.8	508.8/325.4
16	氟虫脲	53.04	—	486.8	486.8/329.4;486.8/156.3	486.8/329.4

附 录 C
(资料性附录)
质 谱 参 考 图

C.1 质谱参考图

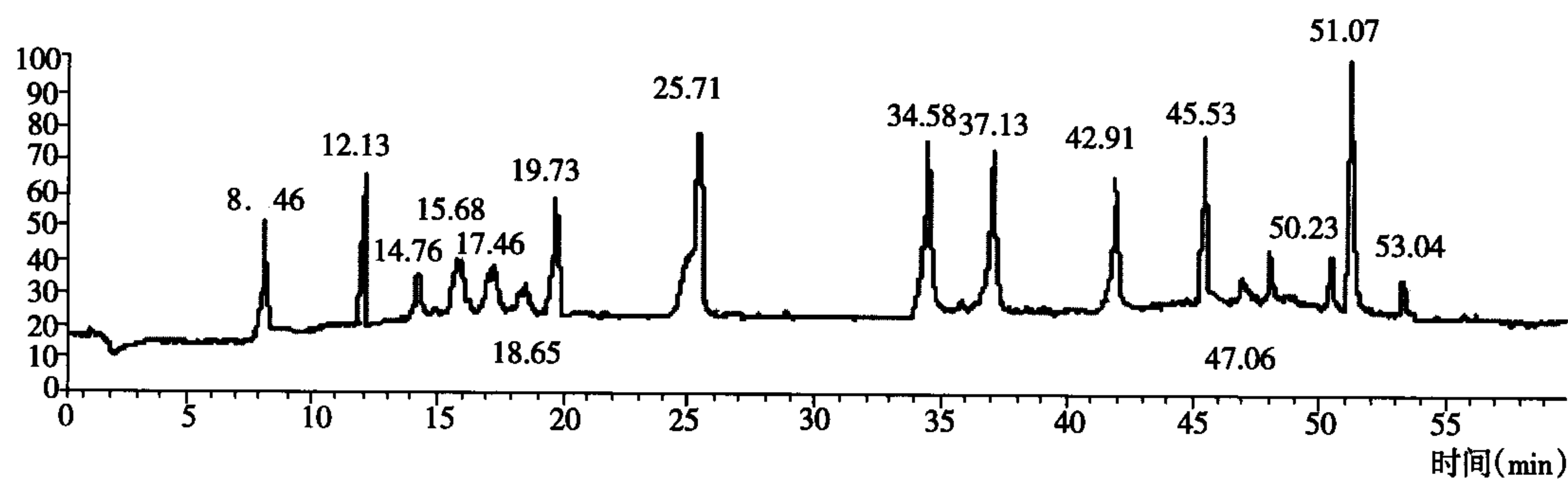


图 C.1 16 种农药的质谱图示例