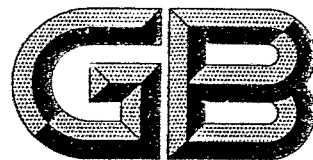


ICS 67.080
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 19648—2005

水果和蔬菜中 446 种农药多残留测定方法 气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法

Method for determination of 446 pesticides residues in fruits and vegetables—
GC-MS and LC-MS-MS

2005-02-04 发布

2005-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器	2
6 试样的制备与保存	2
7 测定步骤	2
8 结果计算	4
9 精密度	5
附录 A (资料性附录) 446 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	6
附录 B (资料性附录) GC-MS 测定的 383 种农药和内标化合物的保留时间、定量离子、定性离子 及定量离子与定性离子的比值	20
附录 C (资料性附录) GC-MS 测定的 A、B、C、D 四组农药选择离子监测分组表	32
附录 D (资料性附录) 标准物质在苹果基质中选择离子监测 GC-MS 图	36
附录 E (资料性附录) LC-MS-MS 测定的 E 组农药监测离子对、碰撞能量、去簇电压和保留时间	40
附录 F (资料性附录) 标准物质 LC-MS-MS 总离子流图	42
附录 G (资料性附录) 446 种农药精密度数据表	43
附录 H (资料性附录) 446 种农药英文中文名称对照索引	56

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E、附录 F、附录 G 和附录 H 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局提出。

本标准由中华人民共和国河北出入境检验检疫局归口。

本标准起草单位：中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：庞国芳、范春林、张进杰、刘永明、曹彦忠、李学民、吴艳萍、郭彤彤。

本标准系首次发布的国家标准。

水果和蔬菜中 446 种农药多残留测定方法

气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了水果和蔬菜中 446 种农药(参见附录 A)残留量气相色谱-质谱和液相色谱-串联质谱的测定方法。

本标准适用于苹果、梨、柑橘、香蕉、葡萄、菠萝、猕猴桃、甘蓝、西红柿、黄瓜、青椒、菠菜、菜花、芹菜、豆角、胡萝卜、土豆、菜笋等水果和蔬菜中 446 种农药残留量的测定。

本标准的方法检出限为 0.000 2 mg/kg~0.600 0 mg/kg(参见附录 A)。

2 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 6379 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性 (GB/T 6379—1986, neq ISO 5725:1981)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

GB/T 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法 (GB/T 8855—1988, eqv ISO 874:1980)

3 原理

试样用乙腈匀浆提取,盐析离心后,取上清液,经固相萃取柱净化,用乙腈+甲苯(B+1)洗脱农药,根据不同检测要求用气相色谱-质谱仪和液相色谱-串联质谱仪检测。

4 试剂和材料

除另有说明外,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 乙腈:色谱纯。
- 4.2 氯化钠:优级纯。
- 4.3 无水硫酸钠:分析纯。使用前在 650℃灼烧 4 h,置于干燥器中,冷却后备用。
- 4.4 甲苯:优级纯。
- 4.5 丙酮:分析纯,重蒸馏。
- 4.6 二氯甲烷:色谱纯。
- 4.7 甲醇:色谱纯。
- 4.8 正己烷:分析纯,重蒸馏。
- 4.9 Envi-18 柱¹⁾:12 mL,2.0 g 或相当者。
- 4.10 Envi-Carb¹⁾活性炭柱:6 mL,0.5 g 或相当者。
- 4.11 Sep-Pak²⁾ 氨基基固相萃取柱:3 mL,0.5 g 或相当者。

1) Envi-18 柱和 Envi-Carb 柱是由 SUPELCO 公司提供的产品的商品名。给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他产品能有相同的效果,则可使用这些等效的产品。

2) Sep-Pak 氨基基柱是由 Waters 公司提供的产品的商品名。给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他产品能有相同的效果,则可使用这些等效的产品。

4.12 农药标准物质:纯度 $\geq 95\%$ 。

4.13 农药标准溶液

4.13.1 标准储备溶液

分别称取适量(精确至0.1 mg)各种农药标准物分别于10 mL容量瓶中,根据标准物的溶解度选甲苯、甲苯+丙酮混合液、二氯甲烷或甲醇等溶剂溶解并定容至刻度(溶剂选择参见附录A)。

4.13.2 混合标准溶液(混合标准溶液A、B、C、D和E)

按照农药的性质和保留时间,将446种农药分成A、B、C、D、E五个组,并根据每种农药在仪器上的响应灵敏度,确定其在混合标准溶液中的浓度。本标准对446种农药的分组及其混合标准溶液的浓度参见附录A。

依据每种农药的分组号、混合标准溶液浓度及其标准储备液的浓度,移取一定量的单个农药标准储备液于100 mL容量瓶中,A、B、C、D组农药用甲苯,E组农药用甲醇定容至刻度。混合标准溶液避光4℃保存,可使用一个月。

4.13.3 内标溶液

准确称取3.5 mg环氧七氯于100 mL容量瓶中,用甲苯定容至刻度。

4.13.4 基质混合标准工作溶液

A、B、C、D组农药基质混合标准工作溶液是将40 μ L内标溶液(4.13.3)和50 μ L的混合标准溶液(4.13.2)分别加到1.0 mL的样品空白基质提取液中,混匀,配成基质混合标准工作溶液A、B、C、D。

E组农药基质混合标准工作溶液是用样品空白溶液配成不同浓度的基质混合标准工作溶液E,用于绘制标准工作曲线。

基质混合标准工作溶液应现用现配。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱仪:配有电子轰击源(EI)。

5.2 液相色谱-串联质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI)。

5.3 分析天平:感量0.1 mg和0.01 g各一台。

5.4 高速组织捣碎机:转速不低于20 000 r/min。

5.5 旋转蒸发器。

5.6 离心机:转速不低于4 000 r/min。

5.7 鸡心瓶:200 mL。

5.8 移液器:1 mL。

5.9 氮气吹干仪。

6 试样的制备与保存

6.1 试样的制备

按GB/T 8855抽取的水果、蔬菜样品取可食部分切碎,混匀,密封,作为试样,标明标记。

6.2 试样的保存

将试样于4℃冷藏箱保存。

7 测定步骤

7.1 提取

称取20 g试样(精确至0.01 g)于80 mL离心管中,加入40 mL乙腈,用高速组织捣碎机在15 000 r/min,匀浆提取1 min,加入5 g氯化钠,再匀浆提取1 min,将离心管放入离心机,在3 000 r/min离心5 min,取上清液20 mL(相当于10 g试样量),待净化。

7.2 净化

7.2.1 对 A、B、C、D 组农药:将 Envi-18 柱放入固定架上,加样前先用 10 mL 乙腈预洗柱,下接鸡心瓶,移入上述 20 mL 提取液,并用 15 mL 乙腈洗脱,将洗脱液在 40℃ 水浴中旋转浓缩至约 1 mL,备用。

7.2.2 对 E 组农药:将上述 20 mL 提取液在 40℃ 水浴中旋转浓缩至约 1 mL,备用。

7.2.3 在 Envi-Carb 柱中加入约 2 cm 高无水硫酸钠,将该柱连接在 Sep-Pak 氨丙基柱顶部,并将串联柱放入下接鸡心瓶的固定架上。加样前先用 4 mL 乙腈+甲苯(3+1)预洗柱,当液面到达硫酸钠的顶部时,迅速将样品浓缩液(7.2.1 或 7.2.2)转移至净化柱上,再每次用 2 mL 乙腈+甲苯(3+1)三次洗涤样液瓶,并将洗涤液移入柱中。在串联柱上加上 50 mL 贮液器,用 25 mL 乙腈+甲苯(3+1)洗脱农药,合并于鸡心瓶中,并在 40℃ 水浴中旋转浓缩至约 0.5 mL。对 A、B、C、D 组农药,每次加入 5 mL 正己烷在 40℃ 水浴中旋转蒸发,进行溶剂交换两次,最后使样液体积约为 1 mL,加入 40 μL 内标溶液,混匀,用于气相色谱-质谱测定;对 E 组农药,将浓缩液置于氮气吹干仪上吹干,并迅速用乙腈+水(3+2)定容 1 mL,混匀,用于液相色谱-串联质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱法

7.3.1.1 条件

- 色谱柱:DB-1701(30 m×0.25 mm×0.25 μm)石英毛细管柱或相当者;
- 色谱柱温度程序:40℃ 保持 1 min,然后以 30 °C/min 程序升温至 130℃,再以 5 °C/min 升温至 250℃,再以 10 °C/min 升温至 300℃,保持 5 min;
- 载气:氮气,纯度≥99.999%,流速为 1.2 mL/min;
- 进样口温度:290℃;
- 进样量:1 μL;
- 进样方式:无分流进样,1.5 min 后打开分流阀和隔垫吹扫阀;
- 电子轰击源:70 eV;
- 离子源温度:230℃;
- GC-MS 接口温度:280℃;
- 选择离子监测:每种化合物分别选择一个定量离子,2 个~3 个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序,分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值参见附录 B。每组检测离子的开始时间和住留时间参见附录 C。

7.3.1.2 定性测定

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,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,则可判断样品中存在这种农药化合物。如果不能确证,应重新进样,以扫描方式(有足够灵敏度)或采用增加其他确证离子的方式或用其他灵敏度更高的分析仪器来确证。

7.3.1.3 定量测定

本方法采用内标法单离子定量测定。内标物为环氧七氯。为减少基质的影响,定量用标准应采用基质混合标准工作溶液。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。本方法的 A、B、C、D 四组标准物质在苹果基质中选择离子监测 GC-MS 图参见附录 D。

7.3.2 液相色谱-串联质谱法

7.3.2.1 条件

- 色谱柱:Atlantis™ dC₁₈, 3 μm, 150 mm×2.1 mm 或相当者;
- 流动相及流速见表 1;
- 柱温:40℃;
- 进样量:20 μL;

- e) 扫描方式:正离子扫描;
- f) 检测方式:多反应监测;
- g) 电喷雾电压:5 500 V;
- h) 雾化气压力:0.076 MPa;
- i) 气帘气压力:0.083 MPa;
- j) 辅助气流速:6 L/min;
- k) 离子源温度:350℃;
- l) 监测离子对、碰撞能量和去簇电压参见附录 E。

表 1 流动相及流速

时间/min	流速/($\mu\text{L}/\text{min}$)	水/(%)	乙腈/(%)
0.00	200	70.0	30.0
10.00	200	60.0	40.0
15.00	200	40.0	60.0
30.00	200	50.0	95.0
40.00	200	50.0	95.0
40.01	200	70.0	30.0
55.00	200	70.0	30.0

7.3.2.2 定性测定

样品溶液按照液相色谱-串联质谱测定条件分别进行测定,进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与基质标准中某种农药相一致,并且所选择的两对离子对的丰度比相一致,则可判定为样品中存在这种农药残留。

7.3.2.3 定量测定

本方法中液相色谱-串联质谱采用外标校准曲线法定量测定。为减少基质对定量测定的影响,需用空白样液来配制所使用的一系列基质标准工作溶液,用基质标准工作溶液分别进样来绘制标准曲线,并且保证所测样品中农药的响应值均在仪器的线性范围内。本方法检测的 E 组标准物质 LC-MS-MS 总离子流图参见附录 F。

7.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.5 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

8 结果计算

8.1 气相色谱-质谱测定结果可由计算机按内标法自动计算,也可按式(1)计算:

$$X = \frac{A}{A'} \times \frac{A'_i}{A_i} \times \frac{c}{c_i} \times \frac{m}{m'} \times \frac{1\ 000}{1\ 000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X——试样中被测物残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A——样品溶液中被测物的峰面积;
- A'——基质混合标准工作溶液中被测物的峰面积;
- A_i'——基质混合标准工作溶液中内标物的峰面积;
- A_i——样品溶液中内标物峰面积;
- c——基质混合标准工作溶液中被测物浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_i ——基质混合标准工作溶液中内标物浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_i ——样品溶液中加入内标物的质量,单位为微克(μg);

m ——样品溶液所代表的试样质量,单位为克(g)。

8.2 液相色谱-串联质谱测定采用标准曲线法定量,标准曲线法定量结果按式(2)计算:

$$X = c \times \frac{V}{m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X ——试样中被测组分残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——从标准曲线上得到的被测组分溶液浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——样品溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样品溶液所代表试样的质量,单位为克(g)。

9 精密度

本标准精密度数据是按照 GB/T 6379 的规定确定的,获得重复性和再现性的值以 95% 的可信度来计算。本标准方法的精密度数据参见附录 G。

