

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 2992—2019

人参中噻菌灵等 20 种农药及相关化学品 残留量的测定 超高效液相色谱串联质谱 法

Determination of 20 pesticides residues including thiabendazole etc in ginseng -Ultra
high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry

地方标准信息服务平台

2019 - 05 - 27 发布

2019 - 06 - 17 实施

吉林省市场监督管理厅 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 和 GB/T 20001.4-2015 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。

本标准主要起草人：许煊炜、赵丹、梁爽、孟欣欣、逯洲、张敏、陈颖、朱艳萍、李月茹。

地方标准信息服务平台

人参中噻菌灵等 20 种农药及相关化学品残留量的测定 超高效液相色谱串联质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了人参中噻菌灵等 20 种农药及相关化学品残留量的超高效液相色谱串联质谱检测方法。

本标准适用于生晒参和红参中噻菌灵、涕灭威亚砷、涕灭威砷、灭多威、噻虫嗪、吡虫啉、3-羟基克百威、啶虫脒、涕灭威、克百威、甲萘威、乙霉威、烯酰吗啉、除虫脲、灭幼脲、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、二甲戊灵、氟啶脲、哒螨灵和阿维菌素 20 种农药及相关化学品残留量的测定。

本标准方法检出限及定量限参见附录 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

样品采用乙腈—水均质提取，经氨基柱净化，超高效液相色谱串联质谱仪测定，外标法定量。

4 试验条件

环境条件温度在 18℃～25℃，湿度在 25%～75%。

5 试剂或材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.1 试剂

5.1.1 水，GB/T 6682，一级。

5.1.2 乙腈（CH₃CN，75-05-8）。

5.1.3 甲醇（CH₃OH，67-56-1），色谱纯。

5.1.4 二氯甲烷（CH₂Cl₂，75-09-2）。

5.1.5 甲酸铵（HCOONH₄，540-69-2），色谱纯。

5.1.6 氯化钠 (NaCl, 7647-14-5)。

5.2 溶液配制

5.2.1 5 mmol/L 甲酸铵水溶液, 称取 0.315 g 甲酸铵, 用水溶解后稀释至 1000 mL。

5.2.2 二氯甲烷-甲醇混合液 (95+5, V_1+V_2), 950 mL 二氯甲烷和 50 mL 甲醇充分混匀。

5.2.3 甲醇-水混合液 (50+50, V_1+V_2), 500 mL 甲醇与 500 mL 水混匀后超声脱气 15 min。

5.3 标准品

20 种农药及相关化学品标准物质信息见附录 A。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液

分别准确称取一定量 (精确至 0.1 mg) 农药及相关化学品标准物质, 用甲醇溶解, 逐一配成 100 $\mu\text{g/mL}$ 的单一标准储备溶液, 低于 -18 $^{\circ}\text{C}$ 条件下密封保存, 使用期为 6 个月。

5.4.2 标准中间溶液

分别准确吸取 1 mL 20 种标准储备溶液 (5.4.1) 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 逐一配制成浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 20 种农药及相关化学品的标准中间溶液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下避光保存, 使用期为 1 个月。

5.4.3 混合标准使用溶液

根据表 A.1 中标准溶液浓度, 用甲醇-水混合液 (5.2.3) 将 20 种农药及相关化学品稀释成系列混合标准使用溶液, 需现用现配, 此标准溶液用于配制基质混合标准溶液。

5.5 材料

5.5.1 氨基固相萃取小柱, 500 mg/6 mL (或性能相当的其它固相萃取柱)。

5.5.2 微孔滤膜 (尼龙), 0.22 μm 。

6 仪器设备

6.1 超高效液相色谱-串联质谱仪, 配有电喷雾离子源。

6.2 电子天平, 感量 0.01 g 和 0.0001 g。

6.3 离心机, 不低于 4000 r/min。

6.4 高速粉碎机。

6.5 均质机, 不低于 20000 r/min。

6.6 恒温水浴锅。

6.7 旋转蒸发仪。

6.8 氮吹仪。

6.9 涡旋仪。

6.10 具塞离心管, 50 mL。

6.11 样品筛, 孔径 250 μm 。

6.12 浓缩管, 50 mL。

6.13 刻度离心管，15 mL。

7 样品

取不少于 100 g 生晒参或红参样品用高速粉碎机（6.4）制成粉末，过 250 μm 筛（6.11），充分混匀后装入样品密封盒中低于 -18 ℃密封保存，备用。

8 试验步骤

8.1 样品预处理

8.1.1 提取

称取 2 g 样品，精确至 0.01 g，于 50 mL 具塞离心管（6.10）中，加入 10 mL 水摇匀，浸泡 30 min，加入 20 mL 乙腈，于均质机中高速均质（20000 r/min）1 min，向离心管中加入 2.5 g 氯化钠（5.1.6），继续均质 1 min，密封后置于离心机（4000 r/min）离心 10 min。吸取 10 mL 上层有机相于 50 mL 浓缩管（6.12）中，60 ℃ 水浴中氮气吹至近干，用 2 mL 二氯甲烷-甲醇混合液（5.2.2）溶解残渣，盖上铝箔，待净化。

8.1.2 净化

氨基柱固相萃取小柱（5.5.1）用 5 mL 二氯甲烷-甲醇混合液进行预淋洗，当溶剂液面下降至填料表面时，再倒入上述浓缩管中待净化溶液（8.1.1），用刻度离心管（6.13）接收，待液面下降至上层填料表面，用 10 mL 二氯甲烷-甲醇混合液分 2 次冲洗浓缩管并洗脱小柱，将刻度离心管中洗脱液于 40 ℃ 水浴中氮吹至近干，用甲醇-水混合液（5.2.3）定容至 2 mL，涡旋混匀过 0.22 μm 滤膜（5.5.2）后转移至进样瓶中待测。

8.1.3 基质混合标准工作溶液的制备

称取 7 份空白样品，按 8.1.1 和 8.1.2 规定的方法处理，待洗脱液吹至近干后，分别用 7 个浓度的标准工作液（表A.1）定容至 2 mL，过滤膜转移至进样瓶，用于建立基质标准曲线。

8.2 仪器参考条件

8.2.1 超高效液相色谱条件

- 8.2.1.1 色谱柱：XB-C₁₈ 柱，100 mm × 2.1 mm (id)，2.6 μm 或相当者。
- 8.2.1.2 流动相：A. 5 mmol/L 甲酸铵水溶液（5.2.1），B. 甲醇（5.1.3），梯度洗脱条件见表 1。

表1 超高效液相色谱梯度洗脱条件

步骤	总时间/min	流速/ mL/min	流动相 A (5 mmol/L 甲酸铵水) /%	流动相 B(甲醇)/%
1	0	0.4	95	5
2	6	0.4	20	80
3	6.1	0.4	5	95
4	8	0.4	5	95
5	8.1	0.4	95	5
6	11	0.4	95	5

8.2.1.3 柱温：40 ℃。

8.2.1.4 进样量：5.0 μL。

8.2.2 质谱参考条件

8.2.2.1 离子化方式：电喷雾离子化。

8.2.2.2 离子化极性：正模式。

8.2.2.3 电离电压：5500 V。

8.2.2.4 雾化气压力：0.38 MPa。

8.2.2.5 辅助加热气压力：0.41 MPa。

8.2.2.6 气帘气压力：0.2 MPa。

8.2.2.7 扫描模式：多反应监测（MRM）。

8.2.2.8 监测离子对、碰撞气能量和锥孔电压参见附录 C。

8.3 标准工作曲线的绘制

分别吸取 5.0 μL 基质混合标准工作液（8.1.3），以 8.2 规定的仪器条件由低浓度到高浓度依次进行测定。分别以质量浓度（ng/mL）为横坐标，以定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

8.4 测定

准确移取 5.0 μL 制备好的样品溶液（8.1.2），按照与绘制校准曲线相同的仪器参考条件进行测定，20 种农药及相关化学品色谱图参见附录 B。

8.5 空白试验

除不加样品外，均按 8.1 ～ 8.4 同步进行测定。

8.6 平行试验

对同一样品进行 2 次平行测定。

9 试验数据处理

9.1 定性分析

进行样品测定时，如果被测组分质量色谱的保留时间与相应标准溶液保留时间误差在 ± 2.5%之内，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品的离子丰度比相一致，且不超过表 2 规定的范围，则可判断样品中存在此农药或相关化学品，如果不能确证，应重新进样，以增加其他确证离子的方式或联合其他分析仪器辅助确证。

表2 定性分析时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20% 至 50%	>10% 至 20%	<10%
允许的相对偏差	± 20%	± 25%	± 30%	± 50%

9.2 定量分析

做两份样品的平行测定。根据样液中被测组分的含量情况,用标准曲线对其进行分析,对于高浓度样品须适当进行系列稀释。标准工作液和样液中被测组分的响应值均应在仪器线性响应范围内。在上述色谱条件下 20 种农药及相关化学品的保留时间和多反应监测质量色谱图参见附录 B,外标法定量,同时做空白试验。

9.3 定量计算

样品中各种农药或化学品的残留量以质量分数 (ω_i) 计,数值以毫克每千克 (mg/kg) 表示,按公式 (1) 计算:

$$\omega_i = \frac{V_1 \times V_3}{V_2 \times m \times 1000} \times \rho \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——标准曲线校正后所测定该种农药或化学品的质量浓度,单位为纳克每毫升 (ng/mL);

V_1 ——提取液中有机溶剂总体积,单位为毫升 (mL);

V_2 ——用于检测的提取溶液的体积,单位为毫升 (mL);

V_3 ——样品溶液定容体积,单位为毫升 (mL);

m ——称取样品的质量,单位为克 (g)。

结果保留 2 位有效数字,

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 D 要求。

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 E 的要求。

11 质量保证和质量控制

11.1 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)样品应至少进行一个空白试验,空白值应低于方法检出限。

11.2 校准曲线的相关系数应不低于 0.995。

11.3 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)样品应测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液,其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于 20%,否则应重新绘制校准曲线。

11.4 每 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)应至少进行一次样品加标回收试验,回收率应在 80%~120%。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 试验对象；
- 所使用的标准（包括发布或出版年号）；
- 所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；
- 结果；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

13 特殊情况

如果 8.4 所测定样品含量超出方法线性范围，则用甲醇-水混合液（5.2.3）将待测样品稀释至线性范围以内，再进行测定。

地方标准信息服务平台

附 录 A
(资料性附录)

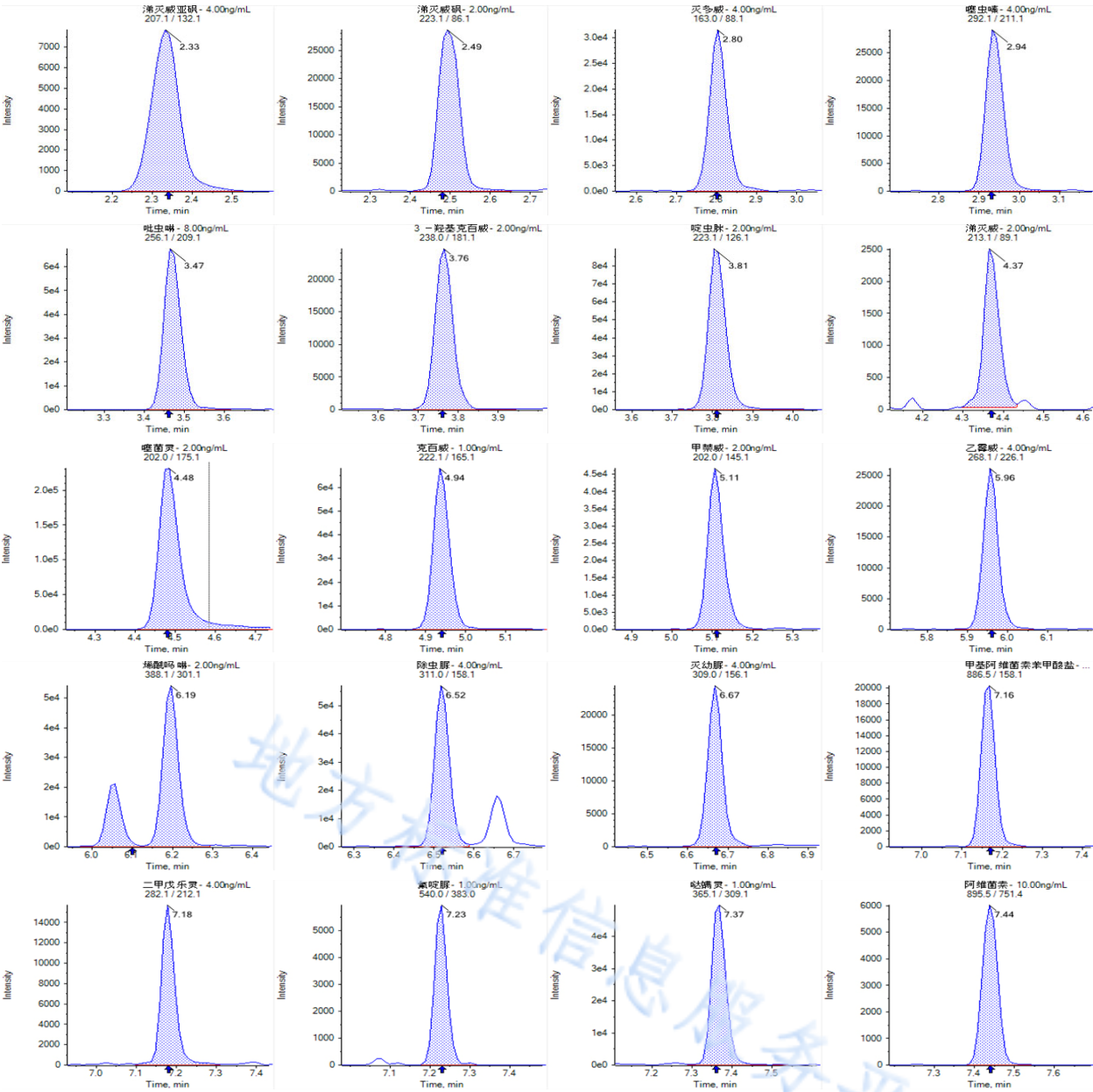
标准物质信息、检出限和定量限

表 A.1 20 种农药及相关化学品标准工作液浓度、检出限及定量限

农药或化学品名称	英文名称	化学方程式	检出限 μg/kg	定量限 μg/kg	标准曲线浓度 ng/mL
噻菌灵	Thiabendazole	$C_{10}H_7N_3S$	1	4	1、2、4、10、20、40、100
涕灭威亚砷	Aldicarb-sulfoxide	$C_7H_{14}N_2O_3S$	1.5	8	2、4、8、20、40、80、200
涕灭威砷	Aldicarb-sulfone	$C_7H_{14}N_2O_4S$	1.2	4	1、2、4、10、20、40、100
灭多威	Methomyl	$C_5H_{10}N_2O_2S$	1.5	8	2、4、8、20、40、80、200
噻虫嗪	Thiamethoxam	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	2	8	2、4、8、20、40、80、200
吡虫啉	Imidacloprid	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	5	16	4、8、16、40、80、160、400
3-羟基克百威	3-Hydroxycarbofuran	$C_{12}H_{15}NO_4$	1	4	1、2、4、10、20、40、100
啉虫脒	Acetamiprid	$C_{10}H_{11}ClN_4$	1	4	1、2、4、10、20、40、100
涕灭威	Aldicarb	$C_7H_{14}N_2O_2S$	1.5	4	1、2、4、10、20、40、100
克百威	Carbofuran	$C_{12}H_{15}NO_3$	0.4	2	0.5、1、2、5、10、20、50
甲萘威	Carbaryl	$C_{12}H_{11}NO_2$	1	4	1、2、4、10、20、40、100
乙霉威	Diethofencarb	$C_{14}H_{21}NO_4$	1.6	8	2、4、8、20、40、80、200
烯酰吗啉	Dimethomorph	$C_{21}H_{22}ClNO_4$	1	4	1、2、4、10、20、40、100
除虫脲	Diflubenzuron	$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$	2	8	2、4、8、20、40、80、200
灭幼脲	Chlorbenzuron	$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$	2	8	2、4、8、20、40、80、200
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	Emamectin Benzoate B1a	$C_{56}H_{81}NO_{15}$	0.6	2	0.5、1、2、5、10、20、50
二甲戊灵	Pendimethalin	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	2	8	2、4、8、20、40、80、200
氟啶脲	Chlorfluazuron	$C_{20}H_9Cl_3F_5N_3O_3$	0.5	2	0.5、1、2、5、10、20、50
吡蚜灵	Pyridaben	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	0.4	2	0.5、1、2、5、10、20、50
阿维菌素	Avermectin B1a	$C_{48}H_{72}O_{14}$	4	20	5、10、20、50、100、200、500
注：20种农药及相关化学品标准物质纯度应不低于95%					

附录 B
(资料性附录)

20 种农药及相关化学品多反应监测质量色谱图



图B.1 20 种农药及相关化学品多反应监测 (MRM) 质量色谱图

附 录 C
(规范性附录)

20 种农药及相关化学品保留时间及参考质谱条件

表C.1 20 种农药及相关化学品的保留时间及质谱条件

序号	农药或相关化学品名称	保留时间 /min	离子对信息 (带 * 标识为定量离子对)	锥孔电压 /V	碰撞气 能量/V	
1	噻菌灵	4.48	202.0 / 175.1*; 202.0 / 131.1	95	35	44
2	涕灭威亚砷	2.33	207.1 / 132.1*; 207.1 / 89.0	52	8	18
3	涕灭威砷	2.49	223.1 / 86.1*; 223.1 / 148.1	62	18	14
4	灭多威	2.8	163.0 / 88.1*; 163.0 / 106.1	40	13	15
5	噻虫嗪	2.94	292.1 / 211.1*; 292.1 / 181.1	60	19	30
6	吡虫啉	3.46	256.1 / 209.1*; 256.1 / 175.1	65	22	29
7	3-羟基克百威	3.76	238.0 / 181.1*; 238.0 / 163.1	58	16	21
8	啶虫脒	3.8	223.1 / 126.1*; 223.1 / 99.0	70	31	49
9	涕灭威	4.37	213.1 / 89.1*; 213.1 / 116.1	62	22	15
10	克百威	4.94	222.1 / 165.1*; 222.1 / 123.1	60	16	27
11	甲萘威	5.11	202.0 / 145.1*; 202.0 / 127.2	50	15	37
12	乙霉威	5.96	268.1 / 226.1*; 268.1 / 180.2	60	13	24
13	烯酰吗啉	6.19	388.1 / 301.1*; 388.1 / 165.0	110	29	43
14	除虫脲	6.52	311.0 / 158.1*; 311.0 / 141.1	67	20	45
15	灭幼脲	6.67	309.0 / 156.1*; 309.0 / 139.1	75	22	44
16	甲基阿维菌素苯甲酸盐	7.16	886.5 / 158.1*; 886.5 / 302.2	130	40	40
17	二甲戊灵	7.18	282.1 / 212.1*; 282.1 / 194.1	60	15	26
18	氟啶脲	7.23	540.0 / 383.0*; 540.0 / 158.0	95	27	27
19	哒螨灵	7.37	365.1 / 309.1*; 365.1 / 147.2	70	19	35
20	阿维菌素	7.44	895.5 / 751.4*; 895.5 / 449.3	220	59	65

附 录 D
(规范性附录)

20 种农药及相关化学品的重现性

表D.1 20 种农药及相关化学品实验室内重现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

地方标准信息服务平台

附 录 E
(规范性附录)
20 种农药及相关化学品的再现性

表E. 1 20 种农药及相关化学品实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19

地方标准信息服务平台