ICS 67.050
B20

团 体 标 准

T/ NAIA XXXX—2022

枸杞中 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的测定 气相色谱-质谱法

2022-XX-XX 发布 2022-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发 布

前　言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》规定编写。

本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的起草和发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由宁夏回族自治区食品检测研究院提出。

本文件由宁夏化学分析测试协会归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院（国家市场监管重点实验室（枸杞和葡萄酒质量安全））、宁夏大学农学院、宁夏化学分析测试协会、银川智慧食品安全检验检测中心（有限公司）、宁夏回族自治区药品检验研究院。

本文件主要起草人：张瑶、吴龙国、李竹岩、高琳、张芦燕、田碧桃、龚慧、王鹏、谢芳、张小飞。

本文件为首次发布。

枸杞中 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了枸杞中 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀虫剂的气相色谱-质谱联用(GC-MS)的测定法。

本文件适用于枸杞中中啶氧菌酯、*E*-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟嘧菌酯、吡唑醚菌酯、嘧菌酯含量的外标法测定和确证。

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实验方法。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样用乙腈高速匀浆提取，试样用有机溶剂超声提取，经固相萃取柱净化，洗脱液浓缩并定容后，气相色谱质谱仪测定，外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，水为 GB/T 6682 规定的二级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 乙酸乙酯：色谱纯。

5.1.3 乙酸乙酯：色谱纯。

5.1.4 甲苯：色谱纯。

5.1.5 N-丙基二乙胺固相分散吸附剂（PSA）：粒径为 40μm 或 120μm，孔径为 6nm。

5.1.6 氯化钠：分析纯。

5.2 材料

5.2.1 聚四氟乙烯管:50mL。

5.2.2 梨型瓶：100 mL。
5.2.3 氨基柱：500mg/6 mL。

5.3 标准品

啶氧菌酯、*E*-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟嘧菌酯、吡唑醚菌酯、嘧菌酯标准品信息、纯度见附录 A。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 10 种甲氧基丙烯酸酯标准储备液(1.0mg/mL)：将啶氧菌酯、*E*-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、醚菌胺、肟醚菌酯、氟嘧菌酯、吡唑醚菌酯、嘧菌酯的标准品用甲苯配置成 1.0mg/mL 标准储备液。
5.4.2 10 种甲氧基丙烯酸酯标准溶液(1.0mg/mL)：准确吸取 10 种甲氧基丙烯酸酯标准储备液(1.0mg/mL)，用基质溶液，配制成浓度为 15ng/mL、 50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL 的标准系列溶液，临用时配制。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/MS)。
6.2 分析天平:精度 0.0001g。
6.3 涡旋混合器。
6.4 离心机:转速≥4000r/min。
6.5 数显型分散机。
6.6 旋转蒸发仪。

7 分析步骤

7.1 试样处理

分别称取15.00 g制备好试样于50 mL塑料离心管中，加入5 g氯化钠，加入15 mL乙腈溶液，先10 000 r/min高速匀浆2 min，以4 000 r/min离心6 min，转移上清液于梨形瓶中，加入30 mL乙腈，重复提取1次，合并2次上清液，40 ℃浓缩至近干，用2 mL环己烷—乙酸乙酯溶解鸡心瓶中残留物。将浓缩液过氨基固相萃取柱，以乙酸乙酯/环己烷为洗脱液，收集洗脱液，在40 ℃下旋蒸，用2 mL乙酸乙酯/环己烷定容，加入PSA，混匀，0.22 μm滤膜过滤，供GC-MS/MS测定。

7.2 空白试验

除不加试样外,均按 7.2 测定步骤进行。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 气相色谱参考条件

a) 色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱，柱长:30 m，内径:0.25 mm，膜厚: 0.25μm，或性能相当者。
b) 进样口温度:300 ℃。
c) 程序升温：初始柱温 160℃，保持 1 min；以 15℃/min 升温至 280℃，保持 2min；再以 10℃/min 升温至 300℃, 保持 10min 。
d) 进样方式：不分流进样。
e) 进样量：1μL。

7.4.2 质谱参考条件

a) 电离方式：电子轰击电离源(EI)；
b) 传输线温度：280 ℃；
c) 离子源温度：230 ℃；
d) 监测方式：多反应监测模式(MRM), 监测离子见附录 B。
e) 溶剂延迟：6min。

7.5 标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱联用仪中，甲氧基丙烯酸酯各组分峰面积为纵坐标，以系列标准溶液中各组分含量(ng/mL)为横坐标, 绘制标准曲线。

7.6 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱联用仪中，得到相应的甲氧基丙烯酸酯的峰面积，根据标准曲线得到待测液中甲氧基丙烯酸酯的浓度。

7.7 定性确认

试样待测液和甲氧基丙烯酸酯的目标化合物在相同保留时间处(±0.5%) 出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品的质谱图一致，其丰度比与标准品相比应符合表 1，可定性目标化合物。邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图见附录 C。

表 1 定性测定时相对离子丰度最大允许偏差

相对丰度(基峰)	>50%	20%～50%(含)	10%～20%(含)	<10%
允许的相对偏差	±10%	±15%	±20%	±50%

8. 分析结果的表述

试样中甲氧基丙烯酸酯的含量按以下公式计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times v}{m} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

X ——试样中甲氧基丙烯酸酯的含量, 单位：mg/kg；
C ——从标准曲线上查出试样溶液中甲氧基丙烯酸酯的含量, 单位：μg/mL；
C_0 ——从标准曲线上查出空白中甲氧基丙烯酸酯含量，单位：μg/mL
v ——试样定容体积,单位为毫升(mL)；
m ——试样的质量,单位为克(g)。
结果保留三位有效数字。

9. 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

10. 其他

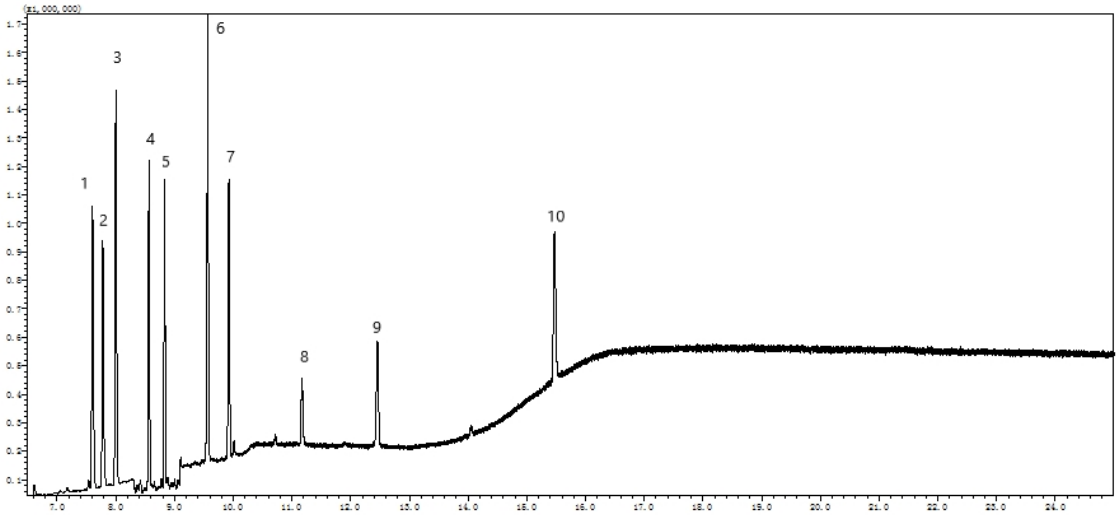
醚菌胺的定量限为 1.5 μg/kg，啶氧菌酯、E-苯氧菌酯、醚菌酯、嘧螨酯、肟菌酯、肟醚菌酯、氟嘧菌酯、吡唑醚菌酯、嘧菌酯定量限均为 0.9 μg/kg。

附录 A
（资料性附录）

表 A　甲氧基丙烯酸酯的保留时间、定性和定量离子

序号	化合物名称	保留时间/min	定量离子对	定性离子对 1	定性离子对 2
1	啶氧菌酯	7.560	335.1＞115.2	303.0＞157.0	335.0＞173.1
2	E-苯氧菌胺	7.731	238.0＞195.0	238.0＞210.0	226.0＞195.1
3	醚菌酯	7.957	205.0＞116.1	205.0＞116.1	282.0＞205.2
4	嘧螨酯	8.518	204.0＞101.1	204.0＞129.1	204.0＞189.1
5	肟菌酯	8.783	190.0＞130.1	222.0＞130.1	222.0＞190.1
6	醚菌胺	9.511	204.0＞101.1	204.0＞129.1	204.0＞189.1
7	肟醚菌胺	9.866	190.0＞130.1	222.0＞190.1	222.0＞130.1
8	氟嘧菌酯	11.092	363.0＞230.0	363.0＞313.1	363.0＞305.1
9	吡唑醚菌酯	12.355	132.0＞51.1	132.0＞77.1	164.0＞132.1
10	嘧菌酯	15.363	344.0＞329.1	344.0＞156.1	344.0＞172.1

附录 B
(资料性附录)



1. 啶氧菌酯　2. E-苯氧菌酯　3. 醚菌酯　4. 嘧螨酯　5. 肟菌酯　6. 醚菌胺　7. 肟醚菌酯　8. 氟嘧菌酯　9. 吡唑醚菌酯　10. 嘧菌酯

图 B　10 种甲氧基丙烯酸酯总离子流图