

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1679—2009

植物性食品中 氨基甲酸酯类农药残留的测定 液相色谱—串联质谱法

Determination of carbamate pesticide residues in
vegetable foods by LC-MS/MS

2009-03-09 发布

2009-05-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准的附录 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、黄凯、杨秀娟。

植物性食品中氨基甲酸酯类农药残留的测定

液相色谱—串联质谱法

1 范围

本标准规定了植物性食品中抗蚜威、硫双威、灭多威、克百威、甲萘威、异丙威、仲丁威和甲硫威残留的液相色谱—串联质谱联用测定方法。

本标准适用于蔬菜、水果中上述 8 种氨基甲酸酯类农药残留量的测定。

本标准方法检出限：抗蚜威为 0.001 mg/kg、硫双威为 0.003 mg/kg、灭多威为 0.020 mg/kg、克百威为 0.001 mg/kg、甲萘威为 0.010 mg/kg、异丙威为 0.005 mg/kg、仲丁威为 0.005 mg/kg、甲硫威为 0.003 mg/kg。

2 原理

试样用乙腈提取，提取液过滤后浓缩，以固相萃取柱净化，采用电喷雾离子源—液相色谱—串联质谱测定，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

GB/T 8855 新鲜水果和蔬菜的取样方法

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 乙腈。
- 4.3 二氯甲烷。
- 4.4 甲醇（色谱纯）。
- 4.5 氯化钠。
- 4.6 甲醇+二氯甲烷溶液（1+99）。
- 4.7 乙酸铵。
- 4.8 无水硫酸钠。
- 4.9 固相萃取柱：氨基柱，容积 6 mL，填充物 500 mg。
- 4.10 氨基甲酸酯类农药标准品（纯度 \geq 95.0%）：8 种农药的中英文名称和分子量参见附录 A。
- 4.11 流动相 A：称取 0.385 g 乙酸铵（4.7）溶解于 1 000 mL 的水中，配成浓度为 5 mmol/L 的乙酸铵溶液，过 0.45 μ m 水相滤膜。
- 4.12 流动相 B：色谱纯甲醇过 0.45 μ m 有机相滤膜。
- 4.13 标准储备液：分别称取 10 mg（精确到 0.1 mg）氨基甲酸酯类农药标准品（4.10），用甲醇（4.4）溶

解并定容至 10 mL, 配制成为 1 g/L 的标准储备液。该储备液在避光、4℃条件下可保存 6 个月。

4.14 标准工作溶液: 按照每种农药在仪器上的响应强度, 配制相应质量浓度的标准工作溶液。

5 仪器设备

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 旋转蒸发器。

5.5 离心机: 最大转速 5 000 r/min。

6 分析步骤

6.1 试样制备

按 GB/T 8855 抽取蔬菜、水果样品, 取可食部分, 经缩分后, 将其切碎, 充分混匀放入食品加工器粉碎, 制成待测样, 放入分装容器中-16℃~-20℃条件下保存, 备用。

6.2 提取

称取 10.00 g 试样于 150 mL 高型烧杯中, 加入 40 mL 乙腈, 用匀浆机 15 000 r/min 匀浆 2 min, 用滤纸过滤, 收集滤液于底部放有 5 g 氯化钠的 100 mL 离心管中涡旋 1 min, 静置片刻, 离心 2 min(4 000 r/min), 使乙腈相与水相分离, 吸取 20 mL 乙腈相, 40℃旋转蒸发至近干, 残渣用 2 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)溶液溶解, 待净化。

6.3 净化

将固相萃取柱用 4.0 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)溶液预淋洗, 当溶剂液面到达柱吸附层面时, 立刻加入样品溶液, 用 15 mL 离心管收集滤液, 用 2 mL 甲醇+二氯甲烷(1+99)溶液洗烧杯后过柱, 并重复一次, 将离心管置于氮吹仪上, 50℃水浴条件下蒸发近干, 用甲醇准确定容至 2.5 mL。在混合器上混匀后, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 待测。8 种氨基甲酸酯类农药检测离子和保留时间参见附录 B。

6.4 测定

6.4.1 参考条件

- a) 色谱柱: 色谱柱为 Atlantis™¹⁾ dC₁₈(5 μm, 2.1 mm×150 mm)或相当者;
- b) 洗脱程序见表 1;
- c) 进样量: 10 μL;
- d) 扫描方式: 分段多事件扫描(正离子);
- e) 检测方法: 多反应监测;
- f) 毛细管电压 3.50 kV;
- g) 离子源温度 120℃;
- h) 脱溶剂温度 350℃;
- i) 多反应监测(MRM)方式定量。

6.4.2 液相色谱洗脱程序

液相色谱洗脱程序见表 1。

1) Atlantis™ dC₁₈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, 如果其他等效产品具有相同的效果, 则可以使用这些等效产品。

表 1 液相色谱洗脱程序

时间 min	流速 mL/min	流动相 A %	流动相 B %
0.00	0.250	95	5
2.00	0.250	50	50
3.00	0.250	25	75
6.00	0.250	5	95
8.00	0.250	95	5

6.4.3 定性

进行样品测定时,如果检出的农药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不超过±20%,则可以判断样品中存在这种农药化合物。

6.4.4 定量

本方法采用外标法定量,通过与添加到空白样品的标准工作液中各已知质量浓度氨基甲酸酯类农药的定量离子进行比较,确定试样溶液中各自农药的含量。定量用的标准工作溶液应采用基质配制。

6.5 空白试验

不加试样,均按上述步骤进行操作。

6.6 结果计算

试样中氨基甲酸酯类农药的残留量以质量分数(w)表示,单位为毫克每千克(mg/kg),按公式(1)计算:

$$w = \rho \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

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)。

计算结果保留到小数点后三位。

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%情况不超过5%为前提。

附录 A

(资料性附录)

氨基甲酸酯类农药中英文名称、方法检出限

氨基甲酸酯类农药中英文名称、方法检出限见表 A. 1。

表 A. 1 氨基甲酸酯类农药中英文名称、方法检出限

序号	中文名称	英文名称	分子量	碰撞电压 V	去簇电压 V	检出限 mg/kg
1	抗蚜威	pirimicarb	238.3	35	35	0.001
2	硫双威	thiodicarb	354.5	35	30	0.003
3	灭多威	methomyl	162.2	30	35	0.020
4	克百威	carbofuran	221.3	35	35	0.001
5	甲萘威	carbaryl	201.2	30	35	0.010
6	异丙威	isoprocarb	193.2	30	35	0.005
7	仲丁威	fenobucarb	207.3	30	30	0.005
8	甲硫威	methiocarb	225.3	35	30	0.003

附 录 B
(资料性附录)

氨基甲酸酯类农药监测离子和保留时间表

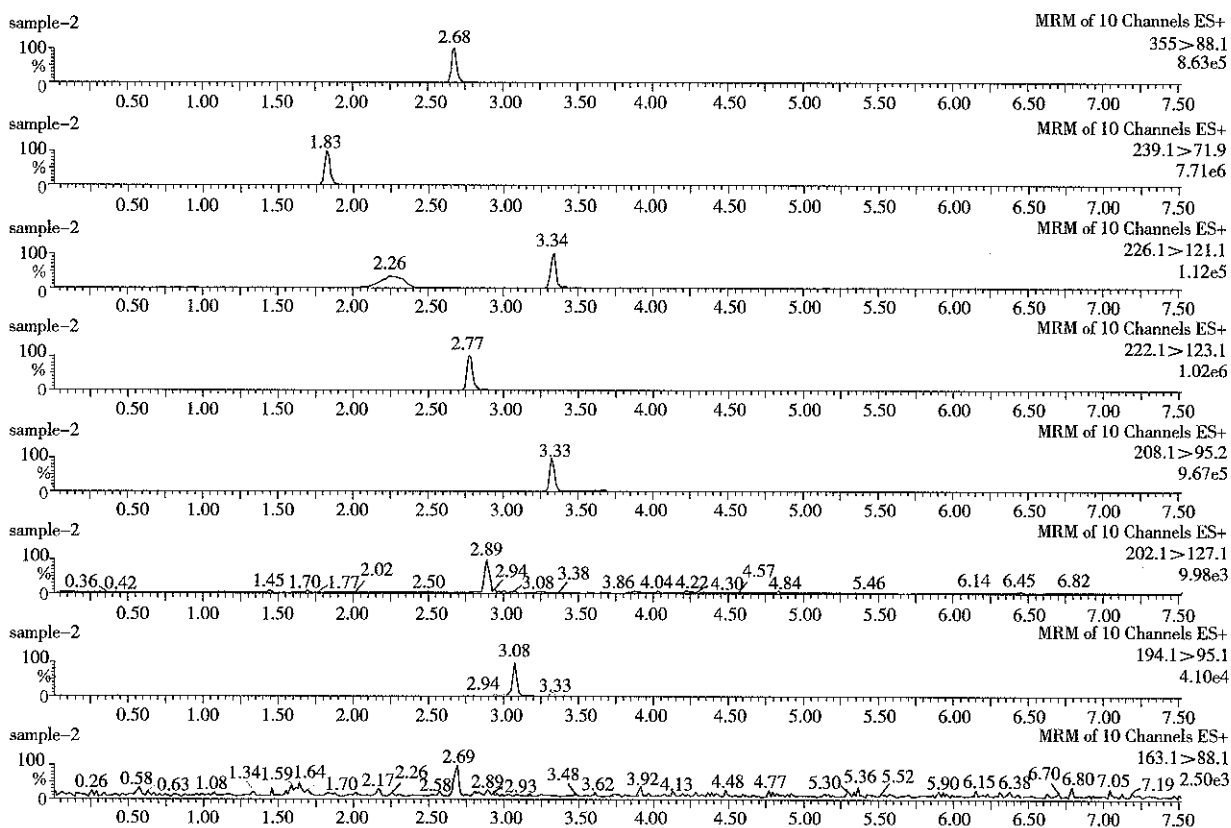
氨基甲酸酯类农药监测离子和保留时间见表 B. 1。

表 B. 1 氨基甲酸酯类农药监测离子和保留时间

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	抗蚜威	1.83	+	239.1	239.1/71.9; 239.1/182.4	239.1/71.9
2	硫双威	2.68	+	355.0	355.0/88.1; 355.0/108.1	355.0/88.1
3	灭多威	2.69	+	163.1	163.1/88.1; 163.1/106.2	163.0/88.1
4	克百威	2.77	+	222.1	222.1/165.5; 222.1/123.1	222.1/123.1
5	甲萘威	2.89	+	202.1	202.1/127.1; 202.1/117.2	202.1/127.1
6	异丙威	3.08	+	194.1	194.1/95.1; 194.1/137.4	194.1/95.1
7	仲丁威	3.33	+	208.1	208.1/95.2; 208.1/152.3	208.1/95.2
8	甲硫威	3.34	+	226.1	226.1/169.4; 226.1/121.1	226.1/121.1

附录 C
(资料性附录)

8 种氨基甲酸酯类农药的离子流色谱图



(1-8 图为 8 种氨基甲酸酯类农药的特征离子扫描图谱)

图 C.1 8 种氨基甲酸酯类农药的离子流色谱图