

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1434—2007

蔬菜中2,4-D等13种除草剂多残留的测定 液相色谱质谱法

Multi-residue Determination of 2,4-D and Other 12 Herbicides in
Vegetable by LC/MS

2007-09-14 发布

2007-12-01 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 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：农业部稻米及制品质量监督检验测试中心、中国水稻研究所、浙江大地农作物产品质量安全检测中心。

本标准主要起草人：牟仁祥、陈铭学、章林平、陈能、朱智伟。

蔬菜中 2,4-D 等 13 种除草剂多残留的测定

液相色谱质谱法

1 范围

本标准规定了用液相色谱质谱法测定蔬菜中 2,4-D 等 13 种除草剂多残留(参见附录 A)的方法。本标准适用于蔬菜中 2,4-D 等 13 种除草剂残留量的测定。本标准方法检出限为 0.000 4 mg/kg~0.01 mg/kg(参见附录 A)。

2 原理

试样经乙腈匀浆提取,提取液在酸性条件下经盐析,乙二胺基-N-丙基(PSA)分散固相萃取净化后,用液相色谱质谱仪检测。根据选择离子丰度比和保留时间定性,外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和去离子水或相当纯度的水。

- 3.1 乙腈:色谱纯。
- 3.2 甲醇:色谱纯。
- 3.3 1.0 mol/L 盐酸溶液。吸取 8.4 mL 盐酸加入 50 mL 水中,稀释至 100 mL。
- 3.4 氯化钠:140℃ 烘烤 4 h,在干燥器内冷却至室温,贮于干燥器中备用。
- 3.5 乙酸铵。
- 3.6 流动相 A 液:准确称取 0.385 g 乙酸铵,溶解在 1 000 mL 甲醇中,过 0.22 μm 滤膜。
- 3.7 流动相 B 液:准确称取 0.385 g 乙酸铵,溶解在 1 000 mL 水中,过 0.22 μm 滤膜。
- 3.8 乙二胺基-N-丙基(PSA):40 μm ,6.0 nm。
- 3.9 农药标准品:纯度 \geq 95%。
- 3.10 农药标准溶液。

单一农药标准溶液:分别准确称取某农药标准品,用乙腈溶解稀释,逐一配成 1 000 mg/L 的单一农药标准储备溶液,-18℃ 以下贮存。使用时根据各农药在质谱中的响应值,吸取适量的标准储备液,用甲醇稀释配制成所需的标准工作溶液。

混和农药标准溶液:根据各农药在质谱中的响应值,逐一吸取一定体积的农药标准储备液分别注入同一容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配制成农药混和标准储备溶液。使用前用甲醇稀释成所需的标准工作液。混合标准工作溶液质量浓度见附录 A。

4 仪器

- 4.1 液相色谱质谱仪:附电喷雾离子源(ESI)。
- 4.2 高速分散机:转速不低于 20 000 r/min。
- 4.3 离心机。
- 4.4 氮吹仪。

5 试样的制备

将采集的样品去除其中杂物,取可食部分,切碎混匀后密封,于 4℃ 冷藏保存。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 提取

称取 15 g 试样(精确到 0.01 g)于 100 mL 离心管中,加入 30.0 mL 乙腈,在高速分散机中高速匀浆 2 min。将离心管放入离心机,以 4 000 r/min 离心 5 min,取上清液 10 mL,加入 1.0 mL 盐酸溶液(3.3),振摇。加入 2.5 g 氯化钠,振摇,静置 10 min。

6.1.2 净化

取上述 1 mL 上层提取液于 2 mL 离心管中,加入 50 mg PSA,放入离心机中,以 7 000 r/min 离心 5 min。取 0.5 mL 于 50℃ 用氮气缓慢吹干后,加入 0.5 mL 甲醇,过 0.22 μm 滤膜,用于液相色谱质谱测定。

6.2 测定

6.2.1 仪器参考条件

- a. 色谱柱:C18 柱,3.0 μm,150 mm×2.1 mm;
- b. 柱温:40℃;
- c. 进样量:10 μL;
- d. 离子源:电喷雾 ESI;
- e. 扫描方式:多信号扫描;
- f. 雾化气、窗帘气均为高纯氮气;使用前应根据仪器状况调节各气体流量,以使质谱灵敏度达到要求;
- g. 离子源温度:350℃;
- h. 电喷雾电压:3 000 V;
- i. 监测定性定量离子对、碰撞电压参见附录 B;
- j. 流动相及流速见表 1。

表 1 流动相及流速

时间 min	流速 mL/min	A 液 %	B 液 %
0.00	0.300	10.0	90.0
30.00	0.300	80.0	20.0
30.50	0.300	90.0	10.0
35.50	0.300	90.0	10.0
36.00	0.300	10.0	90.0
45.00	0.300	10.0	90.0

6.2.2 定性和定量测定

样品中未知组分的色谱保留时间与标准品一致,且相应的定性离子和定量离子的丰度比同标准相一致则可认定为该农药。

采用外标法单离子定量,各农药的定量离子参见附录 B。

7 结果计算

样品中被测农药残留量以质量分数 W 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按公式(1)计算:

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

式中:

c ——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 ——样品提取时加入乙腈的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果精确到二位有效数字。样品含量超过 1 mg/kg 时精确到三位有效数字。

8 精密度

按照 GB/T 6379.2—2004 的规定,对 2,4-D 等 13 种除草剂在 3 种蔬菜上添加 0.10 mg/kg、0.20 mg/kg 和 0.40 mg/kg 三个浓度水平进行实验室间的方法的精密度试验,重复性限在 0.001 7 mg/kg~0.090 0 mg/kg 之间,再现性限在 0.003 6 mg/kg~0.194 8 mg/kg 之间。

9 标样选择离子监测图

参见附录 C。

附 录 A
(资料性附录)

表 A.1 给出了用液相色谱质谱仪分析的 2,4-D 等 13 种除草剂的中英文名称、保留时间、检测限和混和标准溶液质量浓度。

表 A.1 2,4-D 等 13 种除草剂农药的中英文名称、保留时间、混和标准溶液质量浓度、方法检测限

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	标准溶液的浓度 mg/L	方法检测限 mg/kg
1	二氯吡啶酸	clopyralid	2.967	0.1	0.01
2	麦草畏	dicamba	10.337	0.2	0.009
3	氟草烟	fluroxypyr	12.171	0.1	0.008
4	4-氯苯氧乙酸	4-CPA	13.276	0.05	0.004
5	2,4-滴	2,4-D	19.519	0.05	0.003
6	2甲4氯	MCPA	19.727	0.1	0.004
7	三氯吡氧乙酸	triclopyr	21.508	0.1	0.01
8	2甲4氯丙酸	mecoprop	22.712	0.05	0.001
9	2,4-滴丙酸	dichloroprop	22.842	0.05	0.001
10	2,4,5-涕	2,4,5-T	24.061	0.05	0.002
11	2,4-滴丁酸	2,4-DB	25.798	0.1	0.002
12	2甲4氯丁酸	MCPB	25.993	0.05	0.001
13	氟吡甲禾灵	haloxyfop-methyl	34.658	0.005	0.0004

附录 B
(资料性附录)

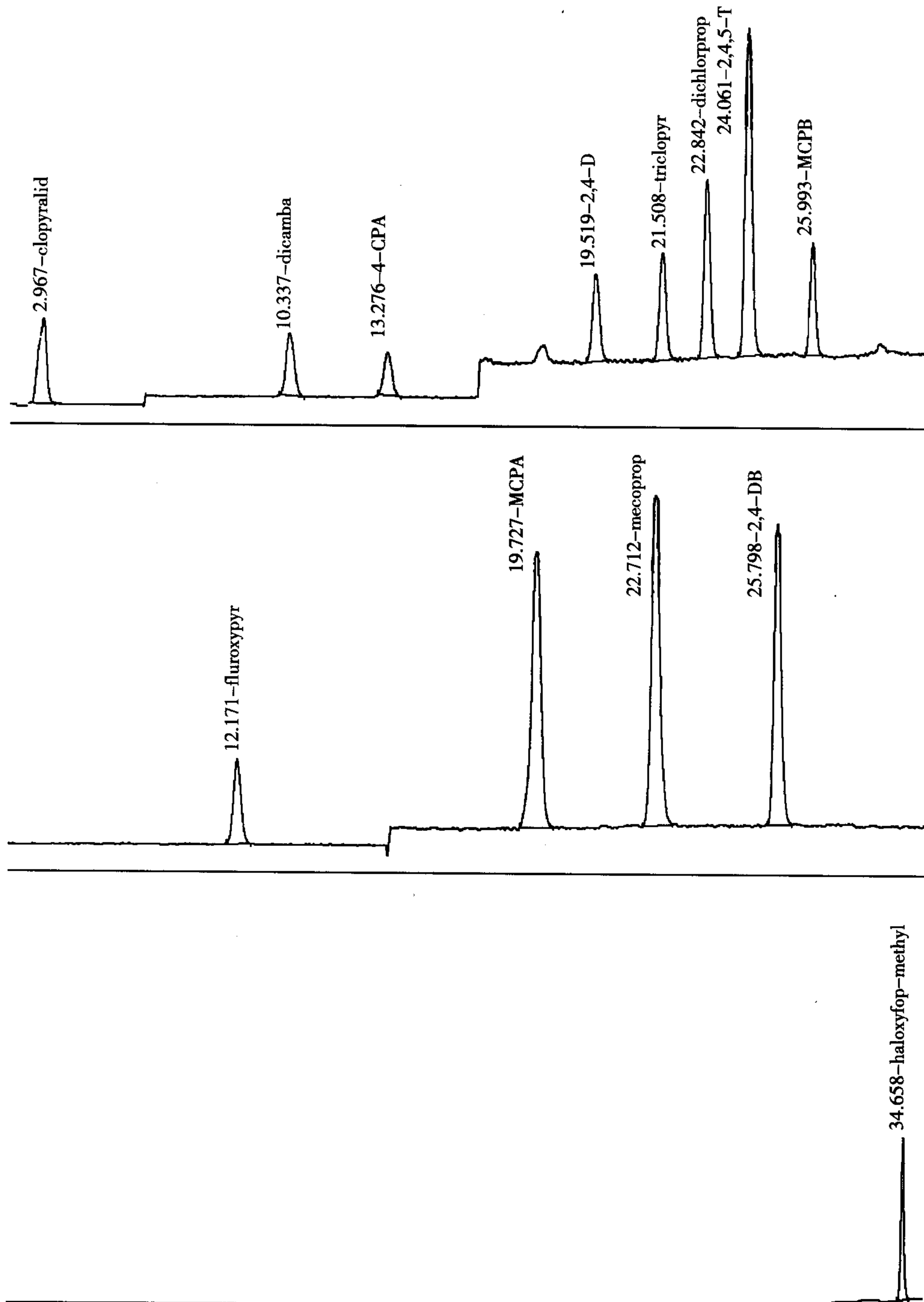
表 B.1 给出了用液相色谱质谱仪分析的 2,4-D 等 13 种除草剂农药的中英文名称、碰撞电压、扫描方式、定性离子、定量离子及定量离子与定性离子的丰度比值。

表 B.1 2,4-D 等 13 种除草剂农药的中英文名称、碰撞电压、扫描方式、定性离子、定量离子及定量离子与定性离子的丰度比值表

序号	中文名称	英文名称	碰撞电压	离子正负性	定量离子	定性离子
1	二氯吡啶酸	clopyralid	110	负	190(100)	192(66)
2	麦草畏	dicamba	110	负	219(100)	221(67)
3	氟草烟	fluroxypyr	110	负	253(100)	255(82)
4	4-氯苯氧乙酸	4-CPA	110	负	185(100)	1871(35)
5	2,4-滴	2,4-D	110	负	219(100)	221(68)
6	2 甲 4 氯	MCPA	150	负	199(100)	201(46)
7	三氯吡氧乙酸	triclopyr	110	负	254(100)	256(99.5)
8	2 甲 4 氯丙酸	mecoprop	110	负	213(100)	215(33)
9	2,4-滴丙酸	dichloroprop	110	负	233(100)	2359(63)
10	2,4,5-涕	2,4,5-T	150	负	195(100)	197(95.5)
11	2,4-滴丁酸	2,4-DB	150	负	161(100)	163(66)
12	2 甲 4 氯丁酸	MCPB	110	负	227(100)	229(33.6)
13	氟吡甲禾灵	haloxyfop-methyl	110	正	376(100)	378(41.3)

附录 C
(资料性附录)

2,4-D 等 13 种除草剂标准物质选择离子监测图



中华人民共和国
农业行业标准
蔬菜中 2,4-D 等 13 种除草剂多残留的测定
液相色谱质谱法

NY/T 1434—2007

* * *

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码: 100026 网址: www.ccap.com.cn)

中国农业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 7 千字

2007 年 11 月第 1 版 2007 年 11 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·1345 印数: 1~500 册

定价: 10.00 元

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 65005894



NY/T 1434-2007