

T/GXAS

团 体 标 准

T/GXAS 668—2023

沃柑中溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑残留量 的测定 气相色谱-质谱联用法

Determination of bromothalonil, fluopyram, imibenconazole residues in
orah—Gas chromatography-mass spectrometry method

2023 - 12 - 29 发布

2024 - 01 - 04 实施

广西标准化协会 发 布

前 言

本文件参照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广西分析测试协会提出、归口并宣贯。

本文件起草单位：广西博测检测技术服务有限公司、广西壮族自治区产品质量检验研究院、广西益谱检测技术有限公司、广西绿保环境监测有限公司、农业农村部亚热带果品蔬菜质量检验检测中心、广西壮族自治区分析测试研究中心、百色市检验检测中心、广西众晟生物科技有限公司、广西东盟食品检验检测中心、广西壮族自治区林业科学研究院、南宁市武鸣区经济作物技术服务中心、横州市综合检验检测中心、广西工商学校、北海市农业技术服务中心、金秀瑶族自治县食品药品与计量检验检测中心、凭祥市农业农村局。

本文件主要起草人：苏丽梅、曾永明、何京明、朱玉连、韦东、秦小猛、梁群清、陈海燕、甘志勇、刘守廷、黄巍、刘淑兰、黄艳娇、陈俊杰、潘艳锋、邓汉新、李楠、黄丽娟、宁晓君、李治尧、农建谦、黎德全、张志、陈德程、黄丽娥、农振炼、江秋霞、薛越文、谢振、陶柳秀、唐文婷、衡龙、陈泽龙、卢星宇、韦光烽。

沃柑中溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑残留量的测定 气相色谱-质谱联用法

1 范围

本文件规定了沃柑中溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑残留量的气相色谱-质谱联用法测定方法。

本文件适用于沃柑中溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑残留量的测定。

本文件溴菌腈、氟吡菌酰胺和亚胺唑的检出限分别为0.023 mg/kg、0.0003 mg/kg和0.006 mg/kg；定量限分别为0.076 mg/kg、0.001 mg/kg和0.02 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

样品中残留物加入乙酸乙酯，超声或涡旋振荡提取，盐析离心后，取上清液，经分散固相萃取净化，气相色谱-质谱联用法检测，外标法定量。

5 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂为分析纯以上试剂。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（ CH_3CN ，CAS 号：75-05-8）：色谱纯。

5.1.2 甲醇（ CH_3OH ，CAS 号：67-56-1）：色谱纯。

5.1.3 乙酸乙酯，（ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，CAS 号：141-78-6）：色谱纯。

5.1.4 氯化钠（ NaCl ，CAS 号：7647-14-5）：优级纯。

5.1.5 硫酸镁（ MgSO_4 ，CAS 号：7487-88-9）。用前在 500 °C 下煅烧 5 h，取出，冷却近室温，贮存于干燥器备用。

5.2 标准品

5.2.1 溴菌腈标准品（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2$ ，CAS 号 35691-65-7）：纯度 $\geq 99\%$ ，或有标准物质证书的溴菌腈标准溶液。

5.2.2 亚胺唑标准品（ $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{S}$ ，CAS 号：86598-92-7）：纯度 $\geq 99\%$ ，或有标准物质证书的亚胺唑标准溶液。

5.2.3 氟吡菌酰胺标准品（ $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}$ ，CAS 号：658066-35-4）：纯度 $\geq 99\%$ ，或有标准物质证书的氟吡菌酰胺标准溶液。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 溴菌腈标准储备溶液（1 000 mg/L）

准确称取10mg（精确至0.1mg）溴菌腈标准品（5.2.1）于10mL容量瓶中，用甲醇（5.1.2）溶解，定容至10 mL，避光于-18℃及以下条件保存，有效期6个月。

5.3.2 亚胺唑标准储备溶液（1 000 mg/L）

准确称取10mg（精确至0.1mg）亚胺唑标准品（5.2.2）于10mL容量瓶中，用甲醇（5.1.2）溶解，定容至10 mL，避光-18℃及以下条件保存，有效期6个月。

5.3.3 氟吡菌酰胺标准储备溶液（1 000 mg/L）

准确称取10 mg（精确至0.1 mg）氟吡菌酰胺标准品（5.2.3）于10 mL容量瓶中，用乙腈（5.1.1）溶解，定容至10 mL，避光于-18℃及以下条件保存，有效期6个月。

5.3.4 混合标准溶液

分别移取1.0 mL上述标准储备溶液（5.3.1~5.3.3）于10 mL容量瓶中，于40℃水浴氮吹近干，冷却至室温，用乙酸乙酯定容，配制成100mg/L的混合标准溶液；再用乙酸乙酯稀释，配制10mg/L的混合标准溶液，避光于-18℃及以下条件保存，有效期1个月。

5.4 材料

5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶(PSA)：40 μm~60 μm。

5.4.2 微孔过滤膜（有机相）：0.22 μm或相当者。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。

6.2 分析天平：感量 0.01 mg 和感量 0.01 g。

6.3 组织捣碎仪。

6.4 涡旋振荡仪。

6.5 超声波清洗器。

6.6 离心机：转速不低于 4 500 r/min，配聚丙烯离心管。

6.7 氮吹仪。

7 样品制备

沃柑样品取样部位按照GB 2763的规定执行。随机取样2kg，每个果实（去柄）十字对称切开为4片，取对角2片放入组织捣碎机中捣碎成匀浆，分取400 g~500 g放入带盖的无色聚乙烯容器内，贴好标签。若不能立即检验，于-18℃及以下条件储存。

8 试验步骤

8.1 提取

称取10 g（精确至0.01 g）样品置于50 mL离心管中，加入10.0 mL乙酸乙酯（5.1.3）超声或涡旋振荡提取25 min，加入5 g NaCl，涡旋3 min，于4 500 r/min离心5 min，待净化。

8.2 净化

移取8.1中上清液5.0 mL于内含1 000 mg无水硫酸镁（5.1.5）、200 mg PSA（5.4.1）的离心管中，旋涡2 min，于4 500 r/min下离心5 min得到净化液。准确移取3.0 mL净化液于15 mL离心管中，40℃水浴氮吹至约0.8 mL，冷却至室温，用乙酸乙酯定容至1.0 mL，涡旋振荡1 min，过0.22 μm滤膜备用。

8.3 测定

8.3.1 仪器参考条件

仪器参考条件如下：

- 色谱柱：5%苯基-95%甲基聚硅氧烷石英毛细管柱；30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者；
- 色谱柱温度升温程序：40℃保持2 min，然后以20℃/min 程序升温至180℃，保持2 min；再以10℃/min 升温至280℃，保持5 min；
- 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速1.0 mL/min；
- 进样口温度：280℃；
- 进样量：1 μL；
- 进样方式：不分流进样；
- 电子轰击源：70 eV；
- 离子源温度：230℃；
- GC-MS 接口温度：250℃；
- 检测方式：选择离子监测，溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑的保留时间、定量离子、定性离子及离子丰度比值，参见表1。

表1 溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑的保留时间、定量离子、定性离子及离子丰度比值

序号	中文名	英文名	保留时间(min)	定量离子	定性离子1	定性离子2	定性离子3
1	溴菌腈	bromothalonil	6.527	66.0 (100)	52.0 (15)	106.0 (30)	
2	氟吡菌酰胺	fluopyram	15.994	173.0 (100)	145.0 (39.5)	195.0 (28.0)	208.0 (13.6)
3	亚胺唑	imibenconazole	27.362	125.0 (100)	55.0 (19.3)	82.0 (53.4)	253.0 (27.4)

8.3.2 标准工作曲线

空白样品按照8.1、8.2进行前处理得到空白基质溶液。精确吸取一定量的混合标准溶液(5.3.4)，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.010mg/L、0.100mg/L、0.200mg/L、0.400mg/L、0.800mg/L、1.000mg/L的基质匹配标准系列工作溶液，或逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度与样液中浓度相近的标准品工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点。以定量离子的质量色谱图面积为纵坐标、相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

8.3.3 定性

被测样品中目标物色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。且检测到的离子相对丰度，应当与浓度相当的校正标准溶液相对丰度一致，其允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在目标物。溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑标准溶液的GC-MS选择离子监测质量色谱图参见附录A。

表2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

单位为百分比				
离子丰度比	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差	±20	±25	±30	±50

8.3.4 定量

将基质匹配标准工作溶液和样品溶液经由气相色谱-质谱仪中测定，根据保留时间、离子丰度比进行定性；测得定量离子离子的质量色谱图峰面积与标准图峰面积比较进行定量。同时进行空白试验。

9 试验数据处理

样品中各残留量以质量分数W计，按公式(1)计算。

$$W = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_3 \times V_1}{m \times V_2} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

W ——样品中各被测物残留量的数值, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

ρ ——从基质匹配标准工作曲线中得到的样品溶液中被测物的质量浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

ρ_0 ——从基质匹配标准工作曲线中得到的空白试验样品溶液中被测物的质量浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

V_3 ——样液最终定容体积, 单位为毫升 (mL);

V_1 ——样品提取液的总体积, 单位为毫升 (mL);

m ——样品质量的数值, 单位为克 (g);

V_2 ——氮吹时移取净化液的体积, 单位为毫升 (mL)。

计算结果 <1 mg/kg保留2位有效数字, 当结果 ≥ 1 mg/kg保留3位有效数字。

10 精密度

10.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对标准偏差, 应符合表3的要求。

10.2 在再现性条件下获得的两次独立测定结果的相对标准偏差, 应符合表3的要求。

表3 目标分析物质量分数范围内的重复性、再现性相对标准偏差的要求

质量分数 (ρ)	重复性相对标准偏差	再现性相对标准偏差
$\rho \leq 0.001$ mg/kg	$\leq 30\%$	$\leq 40\%$
0.001 mg/kg $< \rho \leq 0.01$ mg/kg	$\leq 20\%$	$\leq 30\%$
0.01 mg/kg $< \rho \leq 0.1$ mg/kg	$\leq 15\%$	$\leq 20\%$
0.1 mg/kg $< \rho \leq 10\,000$ mg/kg	$\leq 10\%$	$\leq 15\%$

中华人民共和国团体标准
沃柑中溴菌腈、氟吡菌酰胺、亚胺唑残留量的测定
气相色谱-质谱联用法
T/GXAS 668—2023
广西标准化协会统一印制
版权专有 侵权必究