



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.220—2008

粮谷中敌菌灵残留量的测定

Determination of the residues of anilazine in cereals

2008-12-03 发布

2009-03-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准参考了《日本食品中农药残留限量及检验方法》和 AOAC 988.04《农药制剂中的敌菌灵》，本标准与上述方法的一致性程度为非等效。

本标准附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中华人民共和国卫生部负责解释。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国烟台出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李立、隋涛、曹鹏、张化海、王洪兵、储晓刚。

粮谷中敌菌灵残留量的测定

1 范围

本标准规定了粮谷中敌菌灵残留量的测定方法。

本标准适用于玉米、大米中敌菌灵残留量的测定。

本标准在玉米、大米中检出限为 0.002 mg/kg, 线性范围为 0.010 mg/L~0.200 mg/L。

第一法 气相色谱法

2 原理

根据敌菌灵的溶解性用乙腈提取试样, 提取液经二氯甲烷反提取, 旋转蒸干后以正己烷溶解, 用配有电子俘获检测器的气相色谱仪(GC-ECD)测定, 外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明, 所用试剂均应为分析纯, 水为一级水(电导率_{25℃} ≤ 0.01 mS/m)。

- 3.1 乙腈(CH_3CN)。
- 3.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。
- 3.3 正己烷(C_6H_{14})。
- 3.4 饱和氯化钠溶液。
- 3.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 于 650 °C 灼烧 4 h, 冷却后贮于干燥器中备用。
- 3.6 敌菌灵标准品($\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}$): 纯度 ≥ 99%。
- 3.7 敌菌灵标准溶液: 准确称取适量的敌菌灵标准品, 精确至 0.000 1 g, 用少量丙酮溶解, 用正己烷定容成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液, 再根据需要用正己烷稀释成适当的不同浓度的标准工作溶液, 保存于 4 °C 冰箱中, 可使用 90 d。

4 仪器

- 4.1 气相色谱仪: 配有电子捕获检测器(ECD)。
- 4.2 旋转蒸发器。
- 4.3 振荡器。
- 4.4 分液漏斗: 500 mL。

5 分析步骤

5.1 提取净化

称取粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛的试样 10 g(精确至 0.1 g), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 70 mL 乙腈, 在振荡器上振荡 30 min, 过滤, 分别用 20 mL、15 mL 乙腈清洗锥形瓶, 过滤。合并滤液至装有 300 mL 水及 25 mL 饱和氯化钠溶液的 500 mL 分液漏斗中, 用二氯甲烷提取 3 次(每次用量 40 mL), 合并二氯甲烷溶液, 过装有 2 g 无水硫酸钠的玻璃柱, 收集流出液, 于 30 °C 旋转蒸发至干, 用正己烷溶解残渣并定容至 1.0 mL, 此溶液供气相色谱测定。

5.2 色谱分析

5.2.1 色谱参考条件

- a) 毛细管色谱柱: DB 1701, 30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)。
- b) 进样口温度: 260 ℃。
- c) 检测器温度: 300 ℃。
- d) 柱温: 100 ℃(0.5 min) $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 200 ℃ $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 230 ℃(5 min)。
- e) 载气: 氮气, 纯度≥99.99%。
- f) 进样量: 1 μL。

5.2.2 色谱测定

根据样液中被测物含量情况, 选定浓度相近的标准工作溶液, 按 5.2.1 条件进行色谱分析, 标准工作液和待测样液中敌菌灵的响应值均应在仪器的线性范围内, 敌菌灵标准物的气相色谱图参见图 A.1。

如果测试的样品较多, 应使标准工作液和样品溶液穿插进样。

5.2.3 空白试验

除不加试样外, 均按上述测定步骤进行。

6 结果计算

试样中敌菌灵含量按式(1)计算:

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中敌菌灵含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样液中敌菌灵的峰面积(或峰高);

c ——标准工作液中敌菌灵的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——样液定容体积, 单位为毫升(mL);

A_s ——标准工作液中敌菌灵的峰面积(或峰高);

m ——样品质量, 单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

7 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%。

第二法 气相色谱-质谱法

8 原理

根据敌菌灵的溶解性用乙腈提取试样, 提取液经二氯甲烷反提取, 旋转蒸干后以正己烷溶解, 用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC-MSD)测定, 外标法定量, 采用选择离子检测进行确证。

9 试剂和材料

除另有规定外, 所有试剂应为分析纯, 水为一级水(电导率_{25℃}≤0.01 mS/m)。

9.1 乙腈(CH₃CN)。9.2 二氯甲烷(CH₂Cl₂)。9.3 正己烷(C₆H₁₄)。

9.4 饱和氯化钠溶液。

9.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4):于 650 °C 灼烧 4 h,冷却后贮于干燥器中备用。

9.6 敌菌灵标准品($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}$):纯度 $\geq 99\%$ 。

9.7 敌菌灵标准溶液:准确称取适量的敌菌灵标准品,精确至 0.000 1 g,用少量丙酮溶解,用正己烷定容成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液,再根据需要用正己烷稀释成适当的不同浓度的标准工作溶液,保存于 4 °C 冰箱中,可使用 90 d。

10 仪器

10.1 气相色谱-质谱联用仪:配有电子轰击离子源(EI 源)。

10.2 旋转蒸发器。

10.3 振荡器。

10.4 分液漏斗:500 mL。

11 分析步骤

11.1 提取净化

称取粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛的试样 10 g,精确至 0.1 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 70 mL 乙腈,在振荡器上振荡 30 min,过滤,分别用 20 mL、15 mL 乙腈清洗锥形瓶,过滤。合并滤液至装有 300 mL 水及 25 mL 饱和氯化钠溶液的 500 mL 分液漏斗中。用二氯甲烷提取 3 次(每次用量 40 mL),合并二氯甲烷溶液,过装有 2 g 无水硫酸钠的玻璃柱,收集流出液,于 30 °C 旋转蒸发至干,用正己烷溶解残渣并定容到 1.0 mL,此溶液供气相色谱-质谱测定。

11.2 色谱分析

11.2.1 色谱-质谱条件

- a) 色谱柱:30 m $\times$ 0.25 mm(内径) $\times$ 0.25 μm (膜厚),HP-5 石英毛细管柱。
- b) 柱温:50 °C(2 min) $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230 °C(9 min)。
- c) 进样口温度:250 °C。
- d) 色谱-质谱接口温度:280 °C。
- e) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,1 mL/min。
- f) 电离方式:EI。
- g) 电离能量:70 eV。
- h) 测定方式:选择离子监测方式。
- i) 选择监测离子(m/z):178、239、241。
- j) 进样方式:无分流进样,1.5 min 后开阀。
- k) 进样量:1 μL 。

11.2.2 气相色谱-质谱测定及阳性结果确证

根据样液中被测物含量情况,选择浓度相近的标准工作溶液,标准工作溶液和待测样液中敌菌灵的反应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液与样液等体积穿插进样测定。在上述气相色谱-质谱条件下,敌菌灵的保留时间约为 13.2 min。如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间有色谱峰出现,则根据选择离子 m/z 178、239、241(其丰度比 30:100:67)对其确证。敌菌灵标准物的气相色谱-质谱图参见图 B.1 和图 B.2。

11.2.3 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

12 结果计算

试样中敌菌灵含量按式(2)计算:

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X——试样中敌菌灵含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A——样液中敌菌灵的峰面积(或峰高);
- c——标准工作液中敌菌灵的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V——样液定容体积,单位为毫升(mL);
- A_s——标准工作液中敌菌灵峰面积(或峰高);
- m——样品质量,单位为克(g)。

计算结果保留小数点后两位。

13 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 %。

附录 A
(资料性附录)
敌菌灵标准物气相色谱图

敌菌灵标准物的气相色谱图见图 A.1。

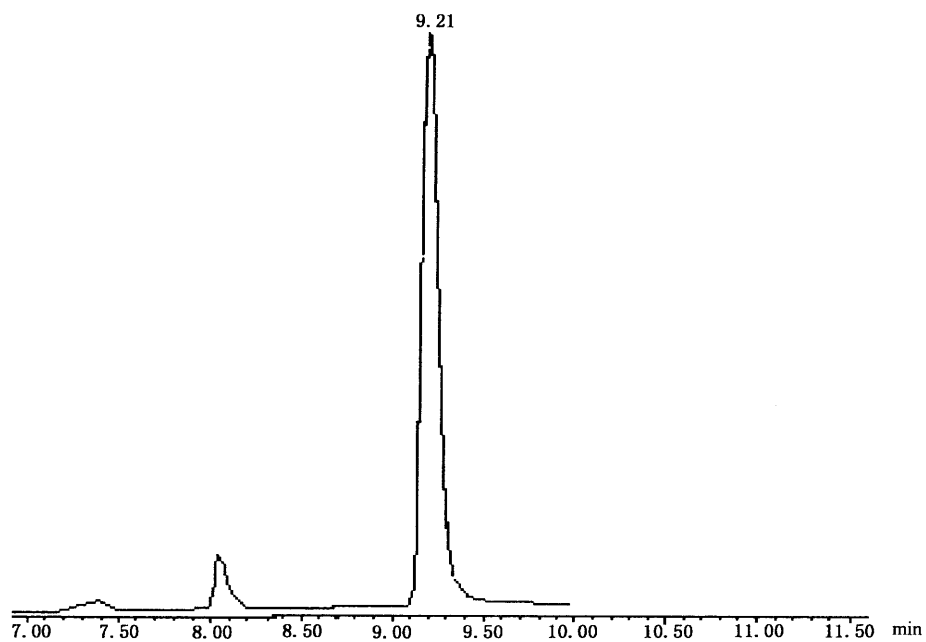


图 A.1 敌菌灵标准物气相色谱图

附录 B
(资料性附录)

敌菌灵标准物气相色谱-质谱图

敌菌灵标准物的气相色谱-质谱图见图 B.1～图 B.2。

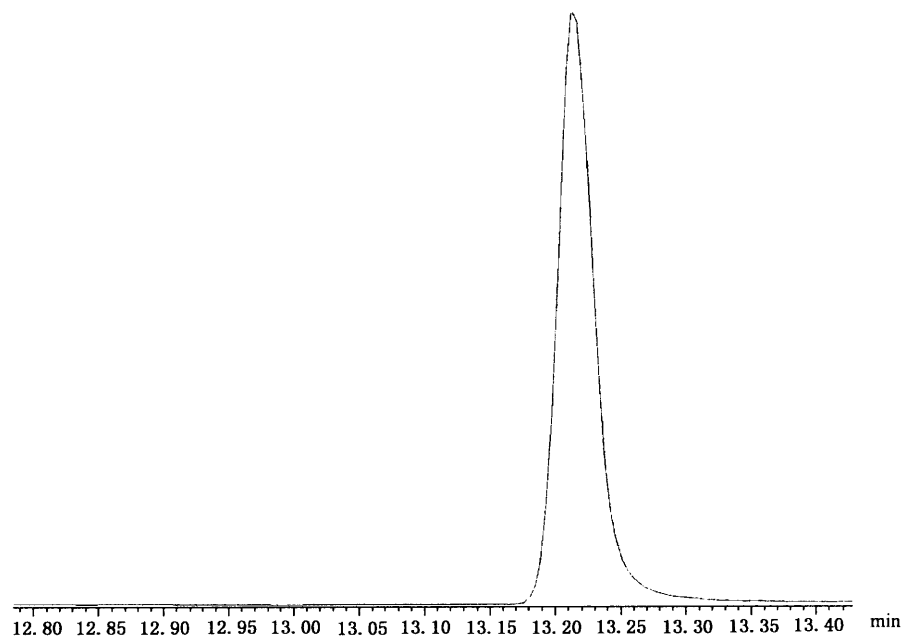


图 B.1 敌菌灵标准物的选择离子色谱图

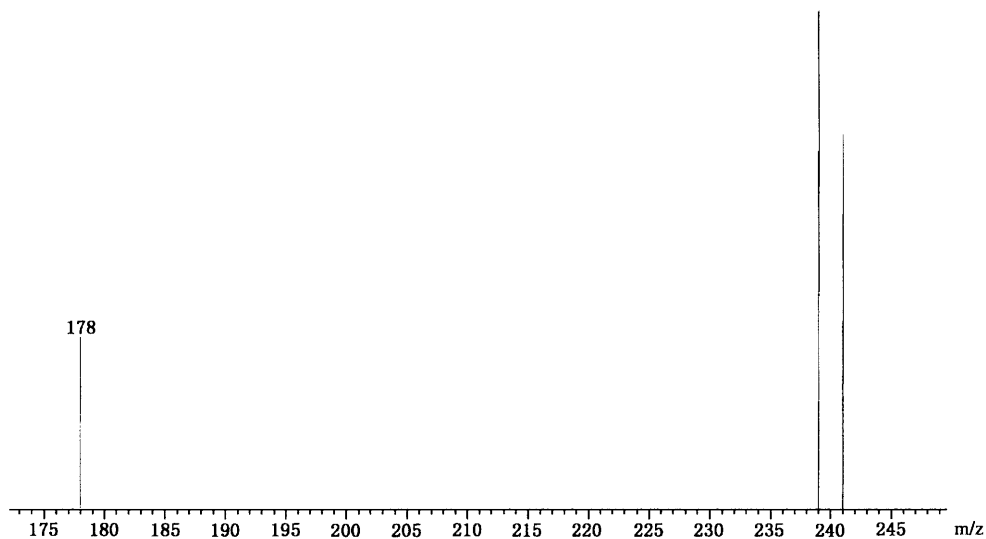


图 B.2 敌菌灵标准物的选择离子质谱图