

ICS 67.050
B20

团体标准

T/ NAIA XXX—2025

枸杞中杂环类杀菌剂的测定 气相色谱-串联质谱法

Determination of Heterocyclic Fungicides in Wolfberry by
GC-MS/MS

2025-XX-XX 发布

2025-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：标准化文件的结构和起草规则》规定编写。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院（国家市场监督管理总局重点实验室（枸杞及葡萄酒质量安全））、宁夏回族自治区药品检验研究院、宁夏职业技术大学、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：张瑶、王泽岚、龚慧、张芦燕、张茹、董川、张赫宇、王香瑜、许俊婷、严茹、张小飞。

本文件于 2025 年 XX 月 XX 日首次发布。

枸杞中杂环类杀菌剂的测定 气相色谱串联质谱法

1 范围

本文件规定了枸杞中丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑 8 种杂环类杀菌剂残留量的气相色谱-串联质谱法测定方法。

本文件适用于枸杞中丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑 8 种杂环类杀菌剂的测定。

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

样品经有机试剂提取，固相萃取柱净化，供气相色谱-串联质谱仪测定，以基质匹配外标法定量。

5 试剂和材料

本方法所用的试剂，除另有规定外，均为色谱纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂和材料

5.1.1 乙腈：色谱纯。

5.1.2 乙酸乙酯：优级纯。

5.1.3 NH_2 氨基固相萃取柱（200mg/6 mL）

5.1.4 微孔过滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm 。

5.2 标准品

丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑标准品名称、化学分子式、CAS 号和纯度见附表 A。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备液（10.0 $\mu\text{g/mL}$ ）：分别准确移取质量浓度为100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑标准物质各1.0mL，用乙酸乙酯（5.1.2）溶解并定容至10.0mL容量瓶中，得到10.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液，于4℃避光保存，保存期限为3个月。

5.3.2 混合标准工作溶液 分别准确吸取1mL上述标准储备液，用乙酸乙酯定容至10mL，得1.0 $\mu\text{g/mL}$

的混合标准溶液。分别准确吸取不同体积标准工作液，用乙酸乙酯制成丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑浓度为0.01μg/mL、0.02μg/mL、0.05μg/mL、0.10μg/mL、0.20μg/mL、0.50μg/mL的混合标准工作溶液（临用现配）。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电子轰击源（EI）。

6.2 天平：感量 0.1mg 和 0.01g。

6.3 涡旋振荡器。

6.4 离心机：最大转速 9000r/min。

6.5 氮吹仪：可控温。

6.6 高速匀浆机。

7 分析步骤

7.1 试样制备

样品混合均匀，取有代表性试样，密封保存。

7.2 试液的提取与净化

7.2.1 试液的提取

称取 2.00g（精确至 0.01g）均质后的样品于 50mL 聚四氟乙烯离心管中，加入 8mL 超纯水，静置 30min，加入 10mL 乙腈，匀浆振荡提取 15min，8000r/min 离心 5min，取上清液，将上清液全部转移至经乙腈活化的氨基柱，用乙腈洗脱，氮吹至近干，加入 2mL 乙酸乙酯复溶，供气相色谱-串联质谱仪测定。

7.3 仪器参考条件

a) 色谱柱：Rtx-5MS 柱(30m×0.25mm×0.25μm)；

b) 色谱柱温度：40℃保持 1min，然后以 40℃/min 程序升温至 120℃，再以 5℃/min 升温至 240℃，再以 12℃/min 升温至 300℃，保持 6min；

c) 载气：氮气，纯度>99.999%，流速 1.0mL/min；

d) 进样口温度：280℃；

e) 进样量：1μL。

f) 进样方式：不分流进样；

g) 电离能量：70 eV；

h) 离子源温度：280℃；

i) 传输线温度：280℃；

j) 溶剂延迟：5 min；

k) 多反应监测：每种农药分别选择一对定量离子、一对定性离子。每组所有需要检测离子对按照出峰顺序，分时段分别检测。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压，参见附录 B。

7.4 标准曲线的制作

精确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用乙酸乙酯稀释成浓度为 0.01μg/mL、0.02μg/mL、

0.05µg/mL、0.10µg/mL、0.20µg/mL、0.50µg/mL 的标准工作溶液。空白基质溶液氮气吹干，分别加入 1mL 上述标准工作溶液复溶，通过微孔滤膜（5.1.3）配制成系列基质混合标准工作溶液，供气相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量离子峰面积和内标物定量离子峰面积的比值为纵坐标、农药标准溶液质量浓度和内标物质量浓度的比值为横坐标，绘制标准曲线。

7.5 定性确证

7.5.1 保留时间

被测物质色谱峰保留时间与标准物质色谱峰保留时间相比较，相对误差应在±2.5%以内。

7.5.2 离子丰度比

相同实验条件下进行样品测定时，如果检出色谱峰的保留时间与标准样品相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现。而且样品化合物的离子丰度比与质量浓度相当的标准溶液相比，相似度的允许偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定样品中存在目标组分。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至 50%	>10%至 20%	≤10%
允许的相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.6 定量测定

将基质标准溶液与试液依次注入气相色谱-串联质谱仪中，采用基质标准溶液校准曲线外标法定量，待测试液中目标物的响应值均应在仪器检测的定量线性范围内，超过线性范围时应进行适当倍数稀释后再进行分析。在上述气相色谱-串联质谱条件下，丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑标准溶液的特征离子质量色谱图见附录 C。

7.6 空白试验

除不加试样外，均按上述步骤进行。

8 结果与表达

试样中各种农药残留量按式（1）进行计算：

$$X = \frac{C \times V \times 1000}{m \times 1000} \times f \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- X ——试样中化合物含量，单位为微克每千克（µg/kg）；
 C ——由标准曲线计算出的试样溶液浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
 V ——试样的最终定容体积，单位为毫升（mL）；
 m ——试样质量，单位为克（g）；
 f ——稀释倍数。

注：测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留三位有效数字。

9 精密度

在重复性测定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 定量限

丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑的定量限为 0.01mg/kg。

附录 A
(资料性附录)

表 A.1 丙环唑、三唑酮、多效唑、己唑醇、腈菌唑、戊唑醇、氟环唑、腈苯唑
标准品名称、化学分子式和 CAS 号

序号	中文名	英文名	化学分子式	CAS 号
1	丙环唑	Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	60207-90-1
2	三唑酮	Triadimefon	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	43121-43-3
3	戊唑醇	Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	107534-96-3
4	氟环唑	Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	106325-08-0
5	己唑醇	Hexaconazole	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	79983-71-4
6	腈菌唑	Myclobutanil	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	88671-89-0
7	腈苯唑	Fenbuconazole	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	114369-43-6
8	多效唑	Paclobutrazol	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	76738-62-0

附录 B
(资料性附录)

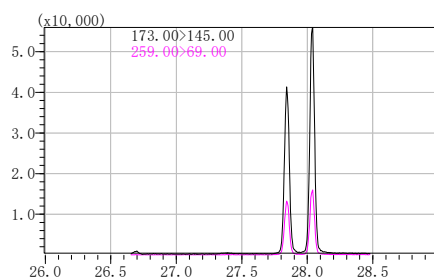
图 B.1 丙环唑、三唑酮、多效唑、己唑醇、腈菌唑、戊唑醇、氟环唑、腈苯唑
保留时间、定量离子对和定性离子对

中文名	英文名	保留时间	定量离子对	定性离子对
丙环唑	Propiconazole	28.039	173.00>145.00	259.00>69.00
三唑酮	Triadimefon	21.785	208.10>181.00	208.10>111.00
多效唑	Paclobutrazol	24.166	236.10>125.00	236.10>167.00
己唑醇	Hexaconazole	24.857	214.00>159.00	214.00>172.00
腈菌唑	Myclobutanil	25.497	179.10>125.00	179.10>152.00
戊唑醇	Tebuconazole	28.566	250.10>125.10	125.10>89.00
氟环唑	Epoxiconazole	28.914	192.00>138.00	192.00>111.00
腈苯唑	Fenbuconazole	32.330	198.10>129.10	129.10>102.10

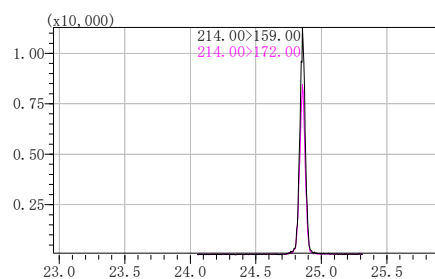
附录 C (资料性附录)

图 C.1 丙环唑、三唑酮、戊唑醇、氟环唑、己唑醇、腈菌唑、腈苯唑、多效唑
多反应监测 (MRM) 色谱图

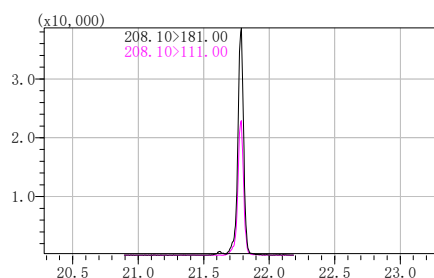
丙环唑



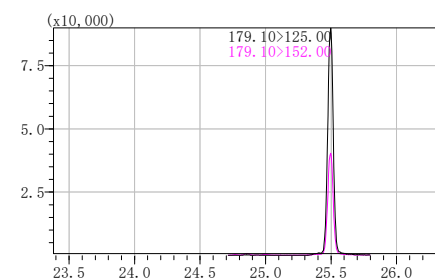
己唑醇



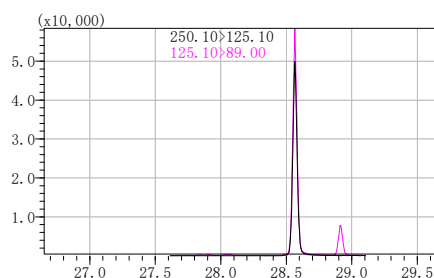
三唑酮



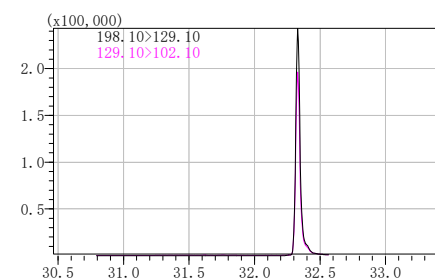
腈菌唑



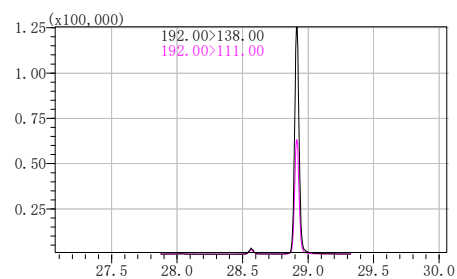
戊唑醇



腈苯唑



氟环唑



多效唑

