(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104391068 B
(45)授权公告日 2016.04.13

(21)申请号 201410612516.1

(22)申请日 2014.11.05

(73)专利权人 中国烟草总公司四川省公司
地址 611130 四川省成都市槐树街1号娇子大厦

(72)发明人 陶晓秋 熊巍 庞夙 韶济民 黄玫

(74)专利代理机构 四川君士达律师事务所 51216
代理人 杨宜付 苟忠义

(51)Int.Cl.
G01N 30/88(2006.01)
G01N 30/06(2006.01)

审查员 肖锡峰

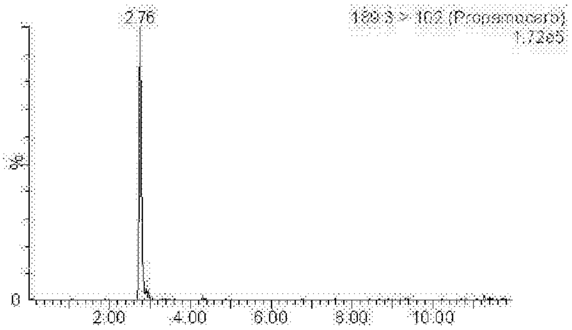
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法

(57)摘要

本发明公开一种测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，所述常用杀菌剂为霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵，包括以下步骤：提取烟草中的目标物、N-丙基乙二胺纯化、标准储备液和标准工作液的配制、超高效液相色谱-串联质谱测定。本发明针对烟草中常施用的6种杀菌剂，利用超高效液相色谱-串联质谱仪，同位素内标定量法，建立UPLC-MS/MS同时快速分析烟草中6种杀菌剂残留的方法，与标准方法相比，合并了两个标准方法的检测指标，并加入了霜霉威，提高了方法的灵敏度，缩短了分析时间和检测成本。



CN 104391068 B

1.一种测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，所述常用杀菌剂为霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵，其特征在于，包括以下步骤：

(1)提取烟草中的目标物：

称取烘干磨好的烟叶样品于离心管中，加入超纯水浸润，依次加入氘代内标和乙腈，涡漩混合振荡；放入冰箱冷冻后取出，依次加入无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠和柠檬酸二氢钠，涡旋振荡后离心；

(2)N-丙基乙二胺纯化：

移取上清液于新的离心管中，加入无水硫酸镁及PSA吸附剂，于漩涡振荡混合，然后高速离心；吸取上清液经有机相滤膜过滤，移取滤液，并用超纯水稀释后待测；

(3)标准储备液和标准工作液的配制：

用乙腈配制霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准储备液，储存于棕色玻璃瓶中，-20℃保存；取一定量的各化合物储备液进行混合，用乙腈稀释定容，制得5μg/mL混合标准储备液；

用乙腈准确配制多菌灵-d_4和甲基硫菌灵-d_6氘带内标标准储备液，储存于棕色玻璃瓶中，-20℃保存；取一定量的各内标储备液进行混合，用乙腈稀释定容，制得10μg/mL混合内标标准储备液；所有的储备液于-20℃保持，使用前将其恢复到室温；

用空白烟叶的萃取基质配制不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准工作溶液；

(4)超高效液相色谱-串联质谱测定：

吸取空白烟叶溶液和配制好的不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准工作溶液，注入串联质谱检测器，按内标法以峰面积计算出样品待测液中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵含量；

选取90％流动相A和10％流动相B为初始流动相体系，分析时间为12min，进样量为10μL；所述流动相A是体积分数为0.1％的甲酸水，流动相B是体积分数为0.1％的甲酸甲醇；

前述串联质谱检测器采用UPLC-MS/MS系统，选取的色谱柱为UPLC色谱柱：UPLCHSST3，规格为100mm×2.1mm、1.8μm，柱温35℃，进样量10μL；串联质谱检测的条件为：电喷雾离子源，喷雾电压(IS)：2.6kV；离子化温度350℃；雾化气流量：1000L/Hr；锥孔气流量50L/Hr；碰撞气流量为0.15ml/min；碰撞气为氩气，其余气体为氮气；驻留时间为30msec，正离子MRM模式采集；

色谱柱采用梯度洗脱，条件为：0～2min，90％A～50％A；2～2.4min，50％A～30％A；2.4～4.0min，30％A～20％A；4.0～6.0min，20％A～5％A，6.0～9.8min，5％A～5％A；9.8～10.0min，5％A～90％A，10.0～12.0min，90％A～90％A；流动相流速为0.3mL/min。

2.根据权利要求1所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(1)中，提取过程依次加入的超纯水、10μg/mL的氘代内标，乙腈的体积分别为10mL、20μL、10mL。

3.根据权利要求2所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(1)中，涡旋振荡时长1min，振荡的速率为2000rpm。

4.根据权利要求3所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(1)中，离心管在-10℃条件下保持10min。

5.根据权利要求4所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(1)

中，依次加入的无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠和柠檬酸二氢钠的质量分别为4g、1g、1g和0.5g。

6.根据权利要求5所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(1)中，涡漩混合振荡的速率为2000rpm，振荡时间为2min，离心10min、离心速率为4000rpm。

7.根据权利要求1所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(2)中，加入无水硫酸镁及PSA吸附剂的质量分别为150mg和25mg。

8.根据权利要求7所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，步骤(2)中，移取滤液体积为200μL，加入超纯水定容到1mL。

9.根据权利要求1所述的测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，其特征在于，所述步骤(4)中，测定烟草中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵含量的具体操作为:吸取标准空白烟草和配制好的不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准工作溶液，注入UPLC-MS/MS系统，绘制霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的线性回归方程，对纯化稀释后的样品待测液进行测定，测得分析物与内标峰面积的比值，代入一元线性回归方程，求得样品待测液中分析物的含量。

一种测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于农药残留检测领域，涉及烟草中农药残留量检测技术，特别涉及烟草中常用杀菌剂残留量的测定方法，具体是检测烟草中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的残留量。

背景技术

[0002] 霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵都为是烟草生产上常用的杀菌剂，能防治烟草叶、茎、根多种真菌病害，具有对高效、低毒，兼有保护和治疗作用等特点。除多菌灵外，其它5个指标均被列入《中国烟叶公司2013年度烟草上推荐使用农药名单》，在各个烟区都有施用。由于施用广泛，杀菌剂在烟叶中较大残留量会对吸烟者产生健康风险，因此，这6个指标均被列入国际烟草科学研究合作中心(Cooperation Centre for Scientific Research Relative to Tobacco，CORESTA)2008年提出对烟草中的118种农药指导性残留限量名单。鉴于这些杀菌剂的施用广泛性和潜在影响烟叶的安全性，快速、准确的对其定量分析显得较为重要。

[0003] 烟草常施用低毒类农药有可能会超出指导限量，因此监测烟草常施用农药的残留量尤为重要。烟叶农药残留量的分析方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)和液相色谱-质谱法(LC-MS/MS)。2012年，杨飞等利用LC-MS/MS同时检测了烟草及烟草制品中6种杀菌剂，此方法选取基质分散固相萃取处理样样品。陈晓水等利用GC-MS/MS同时测定了烟草中的氟节胺等132种农药残留，此方法适合于有机磷、有机氯和菊酯类农药的检测。2011年，烟草行业制定一系列多农残检测标准，而这6种常用农药分列于两个检测标准，三种不同的检测方法，这使得检测过程较为复杂、繁琐。

发明内容

[0004] 鉴于此，本发明目的在于提供一种快速、准确的烟草中常用杀菌剂残留量的测定方法，该方法可同时测定烟草中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的残留量。

[0005] 为解决以上技术问题，本发明提供的技术方案是，提供一种测定烟草中常用杀菌剂残留量的方法，所述常用杀菌剂为霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵，包括以下步骤：

[0006] (1)提取烟草中的目标物：

[0007] 称取烘干磨好的烟叶样品，加入纯水浸润，依次加入氘代内标和乙腈，涡漩混合振荡；放入冰箱冷冻后取出，依次加入无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠和柠檬酸二氢钠，涡旋振荡后离心；

[0008] (2)N-丙基乙二胺(PSA)纯化：

[0009] 移取上清液于新的离心管中，加入无水硫酸镁及PSA吸附剂，于漩涡振荡混合，然后高速离心；吸取上清液经有机相滤膜过滤，移取滤液，并用超纯水稀释后待测；

[0010] (3)标准储备液和标准工作液的配制：

[0011] 用乙腈配制霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准储备液，储存于棕色玻璃瓶中，-20℃保存；取一定量的各化合物储备液进行混合，用乙腈稀释定容，制得5μg/mL混合标准储备液；

[0012] 用乙腈准确配制多菌灵-d4和甲基硫菌灵-d6氘带内标标准储备液，储存于棕色玻璃瓶中，-20℃保存；取一定量的各内标储备液进行混合，用乙腈稀释定容，制得10μg/mL混合内标标准储备液；所有的储备液于-20℃保存，使用前将其恢复到室温；

[0013] 用空白烟叶的萃取基质配制不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准工作溶液；

[0014] (4)超高效液相色谱-串联质谱测定：

[0015] 吸取空白烟叶溶液和配制好的不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准工作溶液，注入串联质谱检测器，按内标法以峰面积计算出样品待测液中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵含量；

[0016] 选取90%流动相A和10%流动相B为初始流动相体系，分析时间为12min，进样量为10μL；所述流动相A是体积分数为0.1%的甲酸水，流动相B是体积分数为0.1%的甲酸甲醇；

[0017] 前述串联质谱检测器采用UPLC-MS/MS系统，选取的色谱柱为UPLC色谱柱：UPLCHSST3，规格为100mm×2.1mm、1.8μm，柱温35°C，进样量10μL；串联质谱检测的条件为：电喷雾离子源，喷雾电压(IS)：2.6kV；离子化温度350℃；雾化气流量：1000L/Hr；锥孔气流量50L/Hr；碰撞气流量为0.15ml/min；碰撞气为氩气，其余气体为氮气；驻留时间为30msec，正离子MRM模式采集。

[0018] 优选地，步骤(1)中，提取过程依次加入的超纯水、10μg/mL的氘代内标，乙腈的体积分别为10mL、20μL、10mL。

[0019] 优选地，步骤(1)中，速率涡旋振荡时长1min，振荡的速率为2000rpm。

[0020] 优选地，步骤(1)中，离心管在-10℃条件下保持10min。

[0021] 优选地，步骤(1)中，依次加入的无水硫酸镁、氯化钠、柠檬酸钠和柠檬酸二氢钠的质量分别为4g、1g、1g和0.5g。

[0022] 优选地，步骤(1)中，漩涡混合振荡的速率为2000rpm，振荡时间为2min，离心10min、离心速率为4000rpm。

[0023] 优选地，步骤(2)中，加入无水硫酸镁及PSA吸附剂的质量为150mg和25mg。

[0024] 优选地，步骤(2)中，移取滤液体积为200μL，加入超纯水定容到1mL。

[0025] 优选地，步骤(4)中，色谱柱采用梯度洗脱，条件为：0~2min，90%A~50%A；2~2.4min，50%A~30%A；2.4~4.0min，30%A~20%A；4.0~6.0min，20%A~5%A，6.0~9.8min，5%A~5%A；9.8~10.0min，5%A~90%A，10.0~12.0min，90%A~90%A；流动相流速为0.3mL/min。

[0026] 优选地，所述步骤(4)中，测定烟草中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵含量的具体操作为：吸取标准空白烟草和配制好的不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准工作溶液，注入UPLC-MS/MS系统，绘制霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的线性回归方程，对纯化稀释后的样品待测液进行测定，测得分析物与内标峰面积的比值，代入一元线性回归方程，求得样品待测液中分析物的含量。

[0027] 本发明克服了现有技术样品处理方法的不足，针对烟草样本优化了提取、净化条件，选择了UPLC-MS/MS，并对UPLC-MS/MS的相关检测条件进行了优化，主要优化了离子源条件，色谱柱以及流动相体系。与现有技术相比，上述技术方案中的一个技术方案具有如下优点：

[0028] 1、本发明针对烟草中常施用的6种杀菌剂，利用超高效液相色谱-串联质谱仪，同位素内标定量法，建立UPLC-MS/MS同时快速分析烟草中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵等农药残留的方法，与标准方法相比，合并了两个标准方法的检测指标，并加入了霜霉威，提高了方法的灵敏度，缩短了分析时间和检测成本。与报道的LC-MS/MS方法相比，应用氘代内标定量，有效降低基质效应，提高了检测准确性；应用了小粒径UPLC色谱柱，提高分离能力，节省分析时间。

[0029] 2、与传统的气相色谱比较，采用基质分散固相萃取法来检测霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵。简化了前处理过程，提高了分析灵敏度。

[0030] 3、由于选取了超高效液相色谱柱，使得柱子的分离度明显提高，分析时间显著缩短。串联质谱的使用使得方法的选择性和灵敏度提高，更有利于低含量的杀菌剂残留的测定。

[0031] 4、选取了2个化合物的氘代标准品对霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵进行定量，使得方法的准确性更高，有效消除基质干扰和前处理过程中引起的误差。

[0032] 5、本方法具有操作简便、快速、准确、灵敏度及重复性好的优点。

附图说明

[0033] 图1为霜霉威的选择离子流色谱图。

[0034] 图2为多菌灵的选择离子流色谱图。

[0035] 图3为多菌灵氘代内标的选择离子流色谱图。

[0036] 图4为恶霜灵的选择离子流色谱图。

[0037] 图5为甲霜灵的选择离子流色谱图。

[0038] 图6为稻瘟灵的选择离子流色谱图。

[0039] 图7为甲基硫菌灵的选择离子流色谱图。

[0040] 图8为甲基硫菌灵氘代内标的选择离子流色谱图。

具体实施方式

[0041] 下面结合一个具体实施例进行说明。

[0042] 本发明依次采用超纯水浸润样品，乙腈萃取分析物，N-丙基乙二胺(PSA)净化样品，超高效液相色谱-串联质谱仪等步骤进行测定，可快速、准确、同时检测出烟草中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的残留含量。

[0043] 实验例1

[0044] 1.仪器与试剂：Waters Xevo TQ 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国Waters公司)，配备电喷雾电离源(ESI)；VtexMixer 230VeU振荡器(美国Labnet公司)； Sigma 3K15离心机(德国Sigma公司)。

[0045] 甲酸为HPLC级(浓度为49-51%,德国Sigma公司);乙腈、甲醇均为色谱纯(美国Thermo-Fisher公司);霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准品来自于Labor Dr. Ehrenstorfer-Schafers(化学纯度:98.5%,Augsburg,德国),内标多菌灵-d_4来自于加拿大TRC(化学纯度:98%,同位素纯度:98.9%和99.2%,多伦多,加拿大),甲基硫菌灵-d_6购自CDN Isotopes Inc.(化学纯度:98%,同位素纯度:99.9%,Quebec Canada)。试剂包和N-丙基乙二胺(PSA)购自安捷伦公司(美国),水为超纯水。N-丙基乙二胺(PSA)吸附剂、末尾封端碳18(C18E)吸附剂,水为超纯水。

[0046] 2.提取烟草中的分析物

[0047] 准确称取2.00g样品于50mL具盖离心管中,加入10mL水,振荡直至样品被水充分浸润。冷冻10min后移取10mL乙腈至离心管中,然后将离心管置于涡旋混合振荡仪上,以2000rpm速率振荡1min。将离心管置于0℃条件下保持10min,然后向离心管中加入4g无水硫酸镁和1g氯化钠,1g柠檬酸钠和0.5g柠檬酸二氢钠,立即于旋涡混合振荡仪上,以2000rpm速率振荡2min,然后以4000rpm速率离心10min。

[0048] 3.PSA纯化

[0049] 移取上清液1.0mL于1.5mL离心管中,加入150mg无水硫酸镁及25mgPSA吸附剂,于漩涡混合振荡仪上以2000rpm速率振荡2min,以6000rpm速率离心2min。吸取上清液经0.22μm有机相滤膜过滤,移取200μL,用超纯水稀释至1.0mL,待测。

[0050] 4液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)测定

[0051] (1)UPLC-MS/MS条件:

[0052] 色谱条件:Atiantis UPLC HSS T3(100mm×2.1mm,1.8μm,美国Waters公司);流动相A:0.1%甲酸水溶液(体积分数),流动相B:0.1%甲酸甲醇溶液(体积分数);流速0.3mL/min;柱温35°C;进样量10μL。梯度洗脱条件:0~2min,90%A~50%A;2~2.4min,50%A~30%A;2.4~4.0min,30%A~20%A;4.0~6.0min,20%A~5%A;6.0~9.8min,5%A~5%A;9.8~10.0min,5%A~90%A;10.0~12.0min,90%A~90%A。

[0053] 质谱条件;电喷雾离子源,喷雾电压(IS):2.6kV;离子化温度350℃;雾化气流量:1000L/Hr;锥孔气(cone)流量50L/Hr;碰撞气流量为0.15ml/min;碰撞气为氩气,其余气体为氮气;驻留时间为30msec,正离子MRM模式采集,监测离子对及其相应的碰撞能量(CE)见表1。图1至图8是各杀菌剂的离子流色谱图。

[0054] 表1 多反应监测模式下6种杀菌剂及其氘代内标的部分质谱参数

[0055]

序号	保留时间(min)	化合物	母离子(Q1)(m/z)	子离子(Q3)(m/z)	锥孔电压(V)	碰撞能量(V)
1	2.76	霜霉威 Propamocarb	**189.3**①	**102**	27	19
			189.3	144.3		14
2	3.35	多菌灵 Carbendazim	**192.3**	**132.1**	26	30
			192.3	160.2		16
3	4.49	恶霜灵 Oxadixyl	**279.3**	**102.1**	23	14
			279.3	219.2		12
4	5.27	甲霜灵 Metalaxyl	**280.4**	**220.2**	22	13
			280.4	192.3		16
5	5.86	稻瘟灵 Isoprothiolane	**291.1**	**189.1**	18	22
			291.1	213.2		12
6	4.67	甲基硫菌灵 Thiophanate-methyl	**343.4**	**151**	22	20
			343.4	93		42
7	3.33	多菌灵-d_4 Carbendazim	**196.2**	**164.2**	18	36
8	4.67	甲基硫菌灵-d_6 Thiophanate-methyl	**349.4**	**151.2**	19	39

[0056] 注:①黑体字为定量离子对,非黑体字为辅助定性离子对。

[0057] (2)标准储备液的配制:

[0058] 用乙腈准确配置混合标准储备液(5μg/mL)储存于棕色玻璃瓶中,-20℃保存。

[0059] 用乙腈准确配置多菌灵-d_4(0.099mg/mL)和甲基硫菌灵-d_6(0.099mg/mL)氘带内标标准储备液,储存于棕色玻璃瓶中,-20℃保存。取一定量的各内标储备液进行混合,用乙腈稀释定容,制得混合内标标准储备液(10μg/mL)。所有的储备液于冰箱-20℃,使用前将其恢复到室温。

[0060] (3)霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵含量的测定:

[0061] 吸取配制好的不同浓度的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的混合标准工作溶液各10μL,注入UPLC-MS/MS;霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的线性回归方程和相关系数见表2,其中y代表分析物与内标峰面积的比值,x表示烟草中目标分析物的浓度。同样的方法检测实际样本,求得实际样本中霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵的含量。

[0062] (4)该方法的线性范围和检出限:

[0063] 分别移取混合标准储备液0μL,10μL,20μL,50μL,100μL1μg/mL混合标液和20μL,50μL及100μL10μg/mL混合标液到8个10mL容量瓶中,每个容量瓶移入20uL混合氘代内标工作液(1μg/mL),加入200μL空白烟叶样品萃取液,用纯水定容至1mL。各标准工作溶液的浓度分别为0ng/mL,1ng/mL,2ng/mL,5ng/mL,10ng/mL,20ng/mL,50ng/mL,100ng/mL。分别对这些标准溶液进行UPLC-MS/MS分析,并对各标样峰面积与内标的峰面积的比值(y)和其浓度(x)进行线性回归分析,得到标准曲线,结果见表2。结果表明,各种化合物线性关系良好(相关系数r≥0.99),可以满足定量分析的需要。以3倍信噪比确定方法的检出限,详见表2。

[0064] 表2 6种杀菌剂的线性范围、相关系数、检测限、保留时间及标准方法的检出限

[0065]

序号	农药名称	线性方程	相关系数	LOD	LOD[a]	LOD[b]
				(ng/g)		
1	霜霉威	y=0.0015x+0.0017	0.9967	1.135		
2	多菌灵	y=0.0004x-0.0006	0.9992	1.505	6	
3	恶霜灵	y=0.0005x+0.0014	0.9986	1.700	5	
4	甲霜灵	y=0.0004x-0.0015	0.9933	0.240		9
5	稻瘟灵	y=0.0026x+0.0056	0.9995	1.920	22	
6	甲基硫菌灵	y=0.0057x+0.1017	0.9899	0.825	13	

[0066] a:YC-T405.1-2011方法涉及指标的检出限,b:YC-T405.3-2011方法涉及指标的检出限。

[0067] (5)本发明方法的重复性和加标回收率:

[0068] 在空白的烤烟样品中添加一定量的霜霉威、多菌灵、恶霜灵、甲霜灵、稻瘟灵和甲基硫菌灵标准溶液,然后提取、测定,计算回收率。本实验选用高、中、低3种不同浓度的加标回收实验来考察方法的准确度,计算5次结果的平均值为83.9%~113.7%。方法的精密度以回收率的相对标准偏差(RSD)来评价,对同一样品平行测定5次,6种杀菌剂回收率的RSD范围为3.5%~13.8%,结果见表3。

[0069] 表3 烟草中6中杀菌剂的回收率和精密度(n=5)

[0070]

农药名称	空白样品(ng/g)	测定值(ng/g)	回收率(%) 低	RSD(%)	测定值(ng/g)	回收率(%) 中	RSD(%)	测定值(ng/g)	回收率(%) 高	RSD(%)
霜霉威	0.00	21.19	84.7	10.2	195.13	97.6	8.5	472.44	94.5	8.7
多菌灵	1.03	26.43	101.6	8.3	214.82	106.9	13.8	554.60	110.7	5.0
恶霜灵	0.00	20.98	83.9	12.1	194.10	97.0	4.8	523.85	104.8	4.8
甲霜灵	4.10	30.72	106.5	6.7	221.61	108.8	9.4	543.71	107.9	6.7
稻瘟灵	1.10	33.46	129.4	11.7	224.81	111.9	4.1	569.52	113.7	3.5
甲基硫菌灵	0.00	25.84	103.3	13.8	191.18	95.6	8.5	481.93	96.4	5.3

[0071] 以上仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,上述优选实施方式不应视为对本发明的限制,本发明的保护范围应当以权利要求所限定的范围为准。对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明的精神和范围内,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

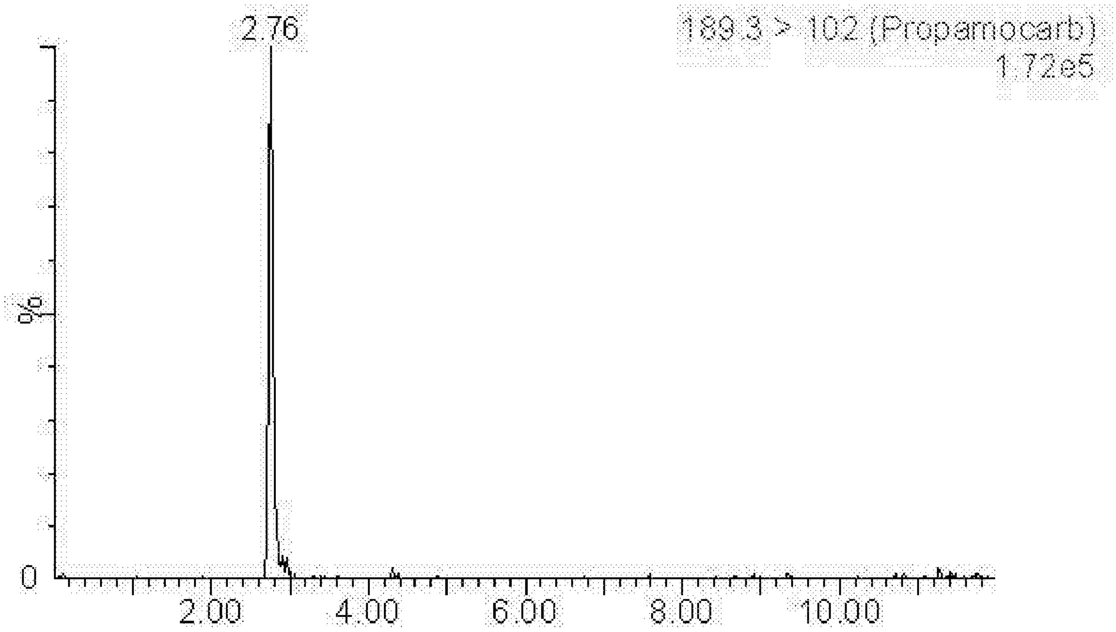

2.76
189.3 > 102 (Propamocarb)
1.72e5
%
0
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图1

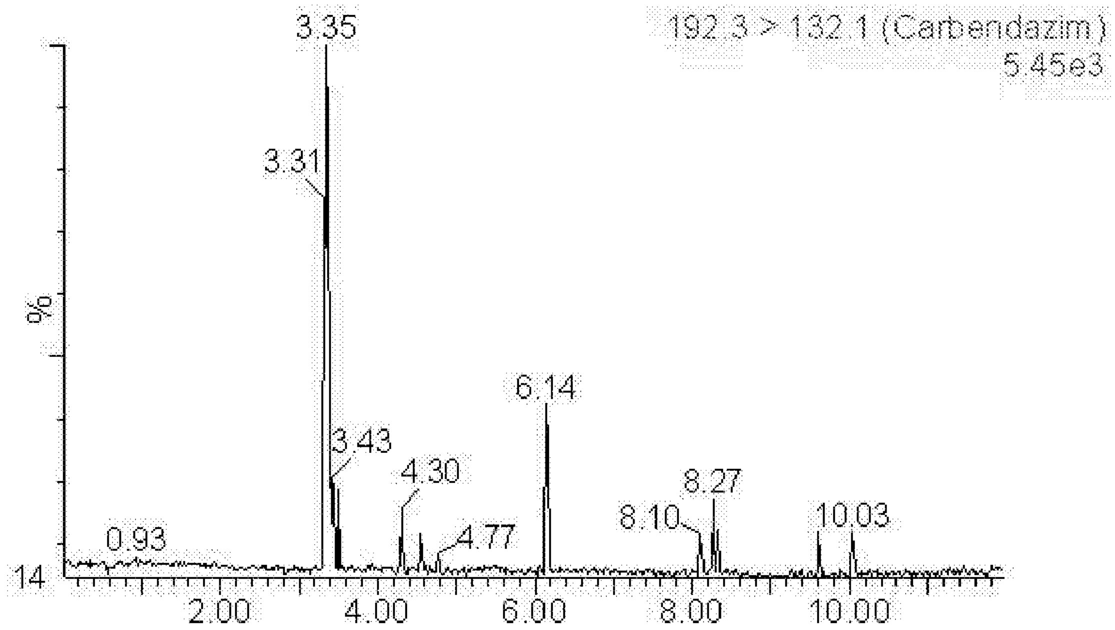

3.35
192.3 > 132.1 (Carbendazim)
5.45e3
3.31
%
6.14
3.43
4.30
8.27
8.10
10.03
4.77
0.93
14
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图2

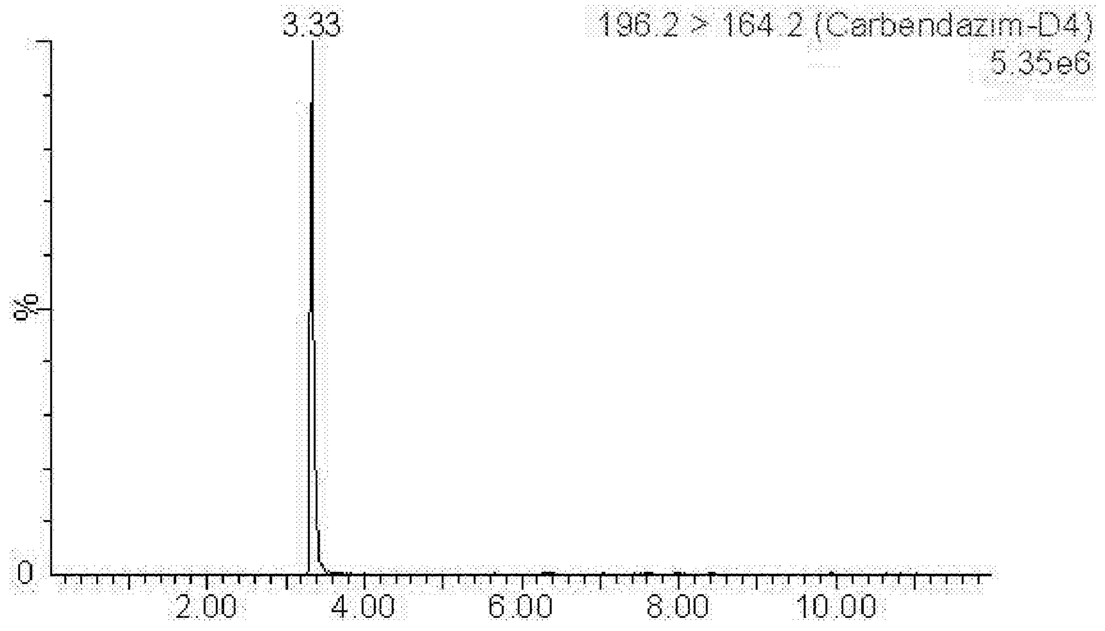

3.33
196.2 > 164.2 (Carbendazim-D4)
5.35e6
%
0
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图3

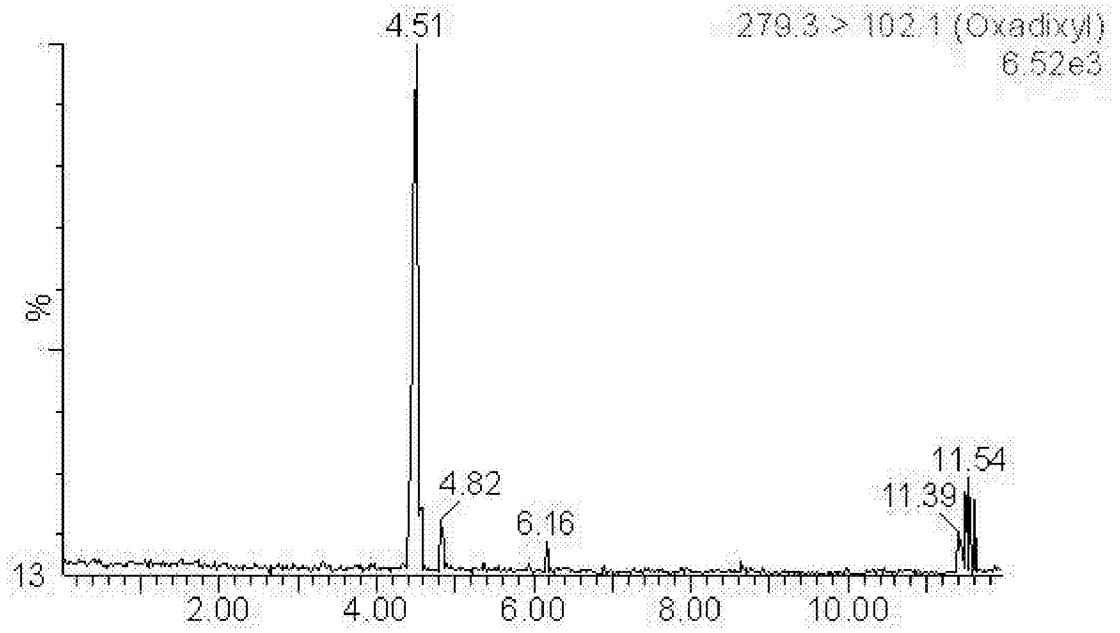

4.51
279.3 > 102.1 (Oxadixyl)
6.52e3
%
13
4.82
6.16
11.54
11.39
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图4

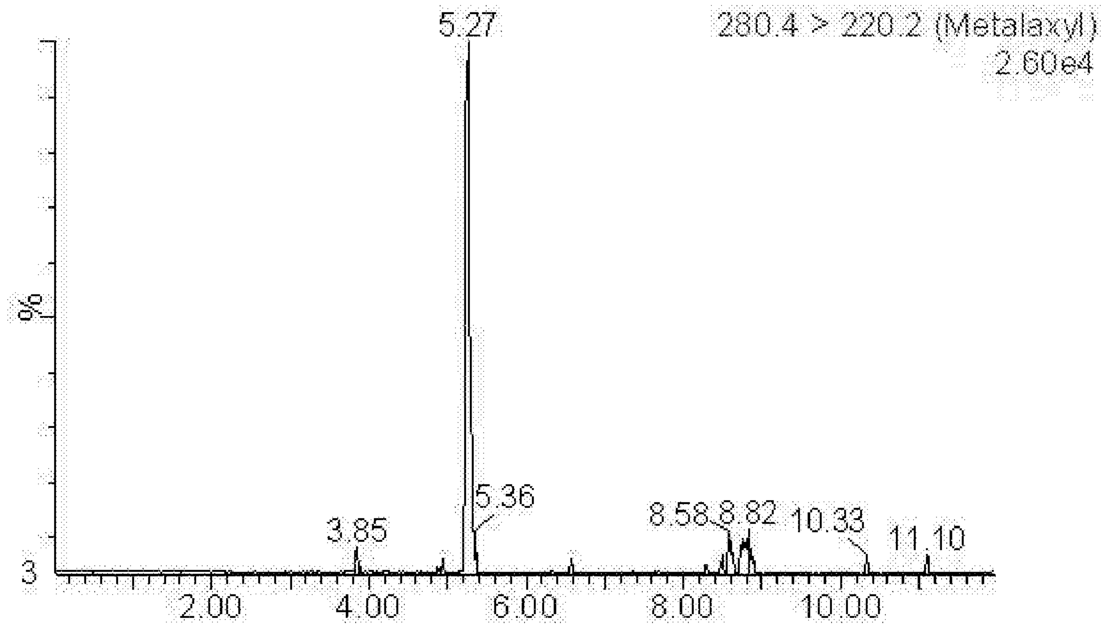

5.27
280.4 > 220.2 (Metalaxyl)
2.60e4
%
5.36
3.85
8.58
8.82
10.33
11.10
3
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图5

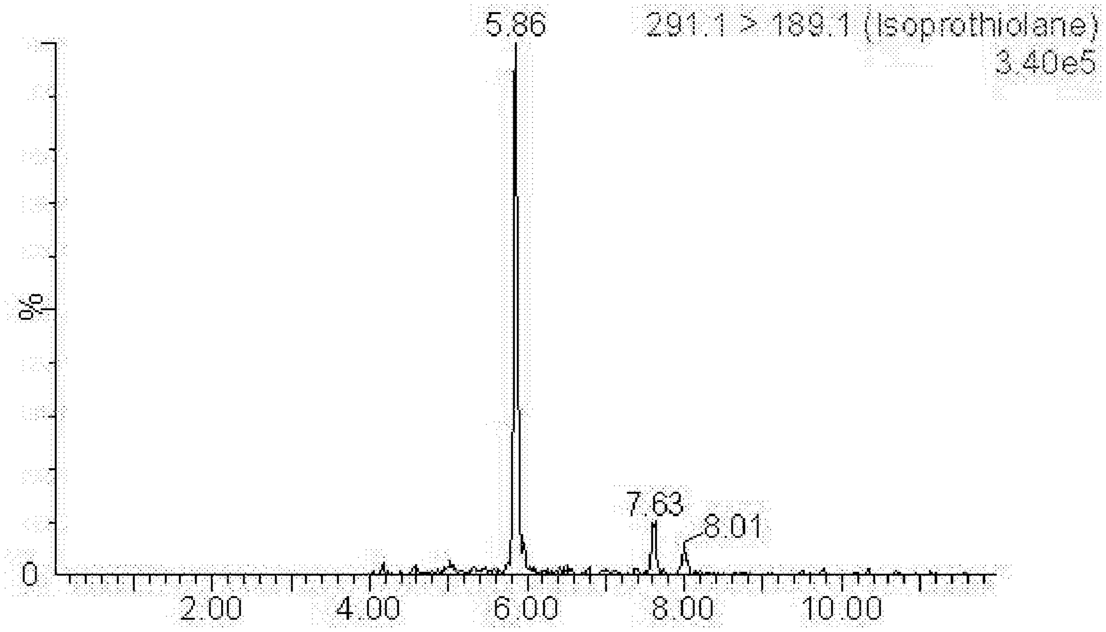

5.86
291.1 > 189.1 (Isoprothiolane)
3.40e5
%
7.63
8.01
0
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图6

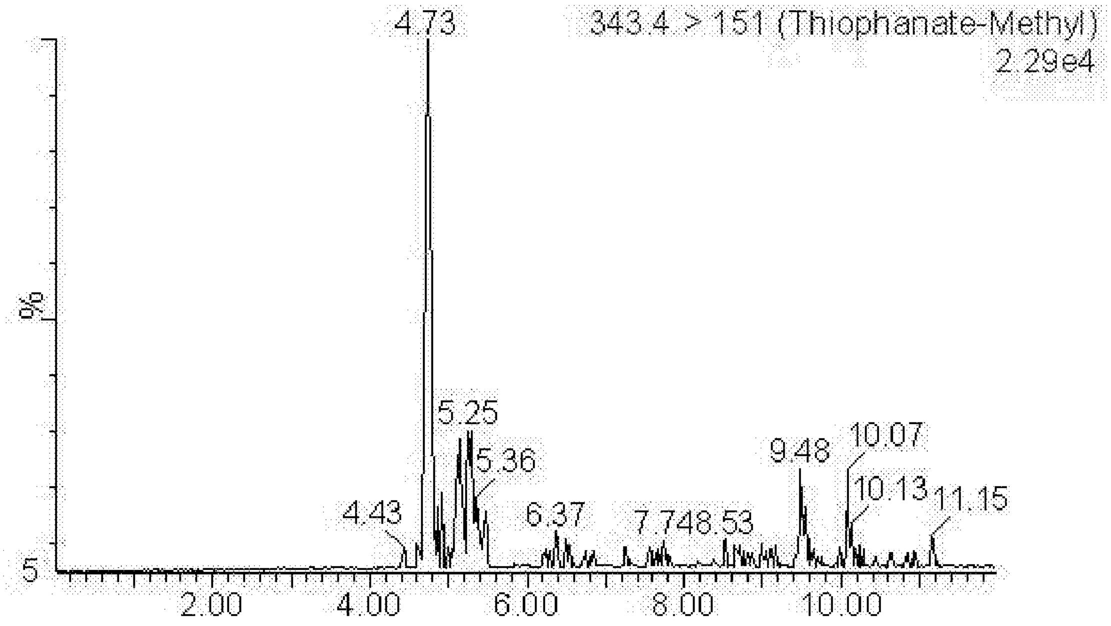

4.73
343.4 > 151 (Thiophanate-Methyl)
2.29e4
%
5.25
5.36
4.43
6.37
7.748.53
9.48
10.07
10.13
11.15
5
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图7

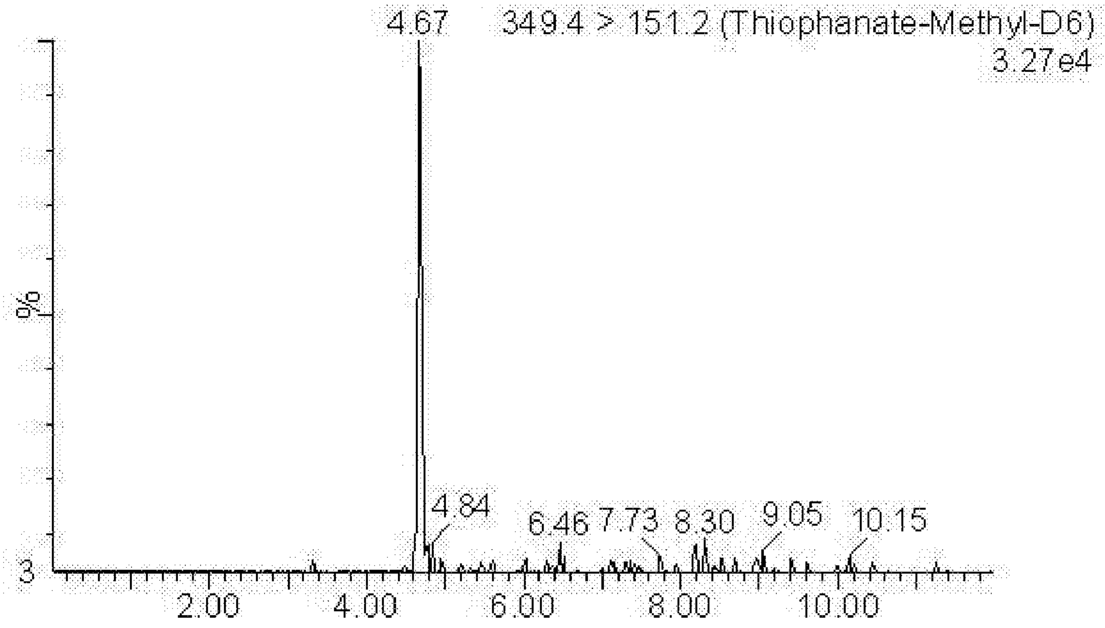

4.67
349.4 > 151.2 (Thiophanate-Methyl-D6)
3.27e4
%
4.84
6.46
7.73
8.30
9.05
10.15
3
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00

图8