

# 《肥料中植物生长调节剂的测定 气相色谱-质谱联用法》

## 国家标准编制说明

(征求意见稿)

山东省产品质量检验研究院  
上海化工院检测有限公司等

二〇二二年二月

# 目录

一、工作简况 .....	1
1、任务来源.....	1
2、标准制定的主要工作过程 .....	1
3、标准制定的背景和意义 .....	1
二、标准编制原则和主要内容的论据 .....	2
1、标准编制原则.....	2
2、胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的检验方法论 据.....	2
3、技术参数.....	2
4、解决的主要问题.....	3
三、主要试验（或验证）的分析及预期的经济效果 .....	3
1 色谱条件的选择.....	3
2 样品前处理条件的确立 .....	4
3 线性范围.....	5
4 方法检出限.....	5
5 精密性实验.....	6
6 方法回收率.....	6
7 预期的经济效果.....	10
四、采用国际标准和国外先进标准的程度 .....	10
五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系 .....	10
六、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	10
七、标准性质的建议说明 .....	11
八、贯彻标准的要求和措施建议 .....	11
九、废止现行相关标准的建议 .....	11
十、其它应予说明的事项 .....	11

# 一、工作简况

## 1、任务来源

本标准根据国标委发〔2020〕48号《国家标准化委员会关于下达2020年第三批推荐性国家标准制修订计划的通知》（项目编号为20203784-T-606）的要求，由山东省产品质量检验研究院、上海化工院检测有限公司等起草单位完成该标准试验研究内容，并已形成征求意见稿和编制说明，本文件为首次制定。

## 2、标准制定的主要工作过程

国家标准《肥料中植物生长调节剂的测定 气相色谱-质谱联用法》制定任务下达后，山东省产品质量检验研究院、上海化工院检测有限公司、云南化工产品质量监督检验站、山东农大肥业科技有限公司、四川国光农化股份有限公司等单位共同成立标准起草工作组，制定了工作方案，查阅了大量文献资料，进行了样品收集和实验验证工作，在此基础上编写了本标准的文本和编制说明。主要工作过程如下：

2020年11月~2021年5月：资料调研与收集，包括国家及行业有关政策法规、国内肥料产业现状调研及现有国家标准、行业标准等，形成《肥料中植物生长调节剂的测定 气相色谱-质谱联用法》草案；

2021年6月~2022年1月：收集相关实验样品，依据实验结果优化了实验条件，及时编写了《肥料中植物生长调节剂的测定 气相色谱-质谱联用法》工作组讨论稿及编制说明；

2022年2月，对标准征求意见稿及编制说明进行意见征求。

## 3、标准制定的背景和意义

在肥料产品中隐形添加该植物生长调节剂，使用过程中极易造成与植物生长调节剂制剂产品重复使用的现象，对农作物造成潜在危害。我国对植物生长调节剂按照农药登记的要求进行管理，若在肥料中添加植物生长调节剂，应与药肥的登记方式相同，即按照农药进行登记，但由于农药登记时间长、费用高，一些不法厂商出现在肥料中违禁添加植物生长调节剂的现象屡见不鲜，影响了肥料行业的健康发展，

阻碍了药肥产业的发展秩序。因此，对肥料产品中植物生长调节剂的监测十分重要。

针对肥料中植物生长调节剂的检测，我国已陆续制定了肥料中植调剂的检测技术标准，但氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺等尚无检测标准。制定肥料中植调剂的气-质联用检测技术标准，可进一步完善肥料中植物生长调节剂检测技术体系，为保障农作物质量安全，保护农民的合法权益，促进肥料行业健康发展，加速药肥这一新兴产业的崛起提供技术支撑，为政府监管提供技术依据。

## **二、标准编制原则和主要内容的论据**

### **1、标准编制原则**

标准编制遵循“先进性，实用性，统一性，规范性”的原则，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》进行编制。

起草小组在充分收集、认真研究相关标准及资料的基础上，结合本实验室的条件及方法的技术特点，对肥料中胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的检测方法进行试验，在论证了方法的灵敏度、准确性、线性范围和应用范围的前提下，通过反复研究和分析，建立肥料中胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的气相色谱-质谱联用测定的方法，对本方法进行回收率和重复性实验均符合要求。

### **2、胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的检验方法论据**

本标准在制定过程中，通过查阅相关技术文献资料，确定实验前处理过程及仪器参数，按规定条件测定样品和标准溶液，根据样液中组分的含量，选定响应值最适宜的标准工作液进行色谱分析，标准工作液应至少有五个浓度水平，待测样液中组分的响应值均应在仪器检测的工作范围曲线内。

### **3、技术参数**

采用气相色谱法测定肥料中植物生长调节剂的含量，需要测定的技术参数如下：

- (1) 确定实验最优实验参数，包括样品前处理、仪器条件以及溶液浓度等；
- (2) 对试剂和肥料样品进行初测，了解试剂和肥料中各组分的大概含量，以此

确定称样量和样品稀释倍数；

(3) 进行方法曲线线性、重复性、精密度、回收率、检出限等实验。确立平行测定结果允许差；

(4) 选择若干家实验室，进行不同实验室间方法验证和比对试验，确立不同实验室间允许差。

## 4、解决的主要问题

根据目前肥料中违禁添加或过量添加植物生长调节剂的现状，研究肥料中违禁添加的胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的性质，筛选、优化肥料产品中各违禁组分的前处理方法，对产品中的胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的进行测定，提高检测以及监管信息反馈工作效率，确定了稳定性好、准确度高、回收率高、易于操作的检测方法，为打击违法添加肥料产品工作以及肥料产品质量安全风险评估提供技术支撑。

## 三、主要试验（或验证）的分析及预期的经济效果

### 1 色谱条件的选择

#### 1.1 色谱柱的选择

通过对胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺性质的了解及相关文献的查询，多使用 HP-5MS 色谱柱或固定相类似的色谱柱 [固定相为聚乙二醇(PEG)]。本方法中拟使用 HP-5MS 色谱柱对胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺进行同时检测，经试验验证，该色谱柱对胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺的分离效果较好，可以达到同时检测的目的。

#### 1.2 色谱条件

通过以上试验验证，推荐的气相色谱条件如下：

色谱柱：30 m×0.32 mm (i.d.) 石英毛细管，内壁涂 HP-5MS (5%二苯基+95%二甲基聚硅氧烷)，膜厚 0.25 μm；柱室温度（程序升温）：初始温度 60 °C，保持 1 min，以 20°C/min 升到 280 °C，保持 5min；气化室温度：280 °C；分流比：不分流；进样量：1 μL。

### 1.3 质谱条件

GC-MS 接口温度：280℃；电子轰击源：70eV；电离方式：EI；离子源温度：230℃；四级杆温度：150℃；溶剂延迟 5min；扫描方式：选择离子监测（SIM）模式，选择监测离子（m/z）、保留时间见表 1。

表 1 胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺保留时间及定性、定量离子

化合物名称	相对保留时间	定量离子	定性离子
胺鲜酯	6.62	86	100、143
氯苯胺灵	8.07	127	171、213
噻节因	8.65	54	53、76
仲丁灵	9.97	266	224、267
氟节胺	10.49	143	145、404

通过该色谱条件获得的典型的胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺标准物质总离子流图见图 1。

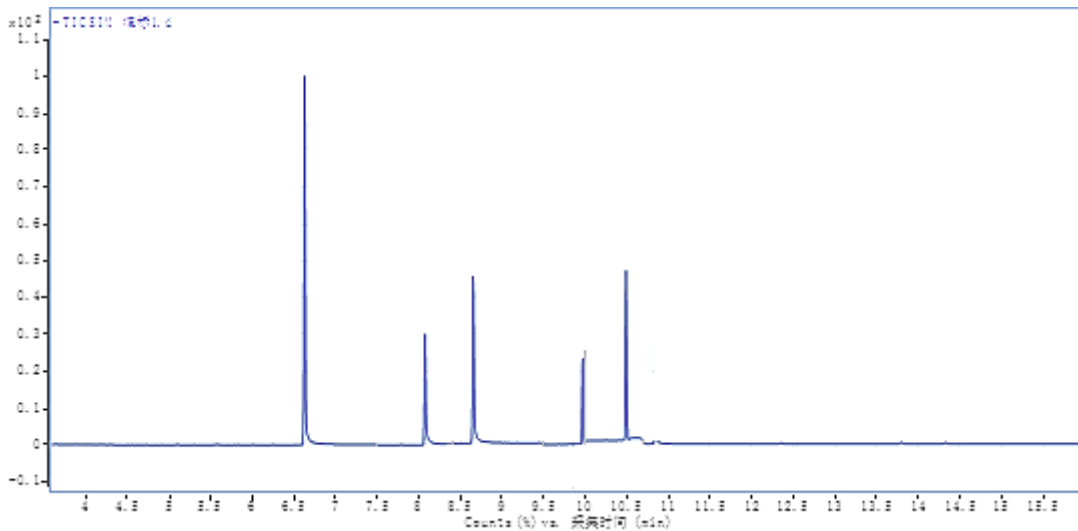


图 1 胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺标准物质总离子流图

## 2 样品前处理条件的确立

### 2.1 提取溶剂的选择

本方法中使用甲醇、丙酮分别对不同肥料样品进行提取，经提取、检测发现，以丙酮为溶剂其提取效果更稳定。

### 2.2 提取方式的选择

超声和振荡是目前提取较常用的手段，超声提取可以使溶剂快速地进入固体物质中，将其物质所含的有机成分尽可能完全地溶于溶剂之中，得到多成分混合提取液，相对于机械振荡而言，超声提取效率更高。

考虑到不同肥料样品对提取液的溶解性不同，为了更好地提取样品中的待测物，使样品充分浸润分散，试验中使用超声提取，经测试，回收率可以达到检测要求。

确定提取试剂后，对提取时超声时间进行选择，分别超声萃取 10min、15min、20min、25min、30min，同时在 6000rpm 离心 5min，过 0.45 $\mu$ m 滤膜，经气相色谱检测后，发现在五组的重复性、加标回收率均可满足要求。其中 15min、20min、25min、30min 的平均回收率更接近 100%，几乎没有差别，故确定其超声萃取时间为 15min。

### 3 线性范围

对胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺在 0.1 $\mu$ g/mL~2  $\mu$ g/mL 一系列质量浓度的标准溶液按浓度从低到高依次分析测定，其线性范围、线性回归方程、相关系数见表 2。

表 2 胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺线性范围、线性方程、相关系数

项目名称	标准溶液系列( $\mu$ g /mL)	标准曲线回归方程	相关系数
胺鲜酯	0.1、0.2、0.5、1、2	$y=8968.84x+81.96$	0.998
氯苯胺灵		$y=2426.89x-9.74$	0.999
噻节因		$y=3685.27x-80.89$	0.999
仲丁灵		$y=1577.48x+47.59$	0.999
氟节胺		$y=2664.21x+64.29$	0.999

### 4 方法检出限

本方法中，基于实际空白样品中添加胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺标准品分析结果，按 3 倍信噪比计算对应的浓度为方法检出限；按 10 倍信噪比计算对应的浓度为方法定量限。

分别对固体肥料产品、液体肥料产品的空白样品中分别添加 0.3 $\mu$ g 胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺标准品，按照该检测方法进行检测，三种不同类

型肥料样品均可检出，信噪比可达到相应空白样品信噪比的 3 倍；分别添加 1 $\mu$ g 胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺标准品，按照该检测方法进行检测，三种不同类型肥料样品均可检出，信噪比可达到相应空白样品信噪比的 10 倍。按照本方法中定容体积 10mL，最终确定胺鲜酯方法检出限为 0.2mg/kg，定量限为 0.8mg/kg；噻节因、氟节胺方法检出限为 0.5mg/kg，定量限为 1.5mg/kg；氯苯胺灵、仲丁灵方法检出限为 0.5mg/kg，定量限为 1.5mg/kg。

## 5 精密性实验

采用同样的色谱条件，同一样品连续进样六次，对精密性进行试验，试验结果见表 3。从表中可以看出，胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺 RSD 值在 1.69%~2.58%，符合一般色谱方法验证中对精密度的要求。

表 3 气相色谱-质谱联用检测方法精密度试验

项目名称	RSD (%， n=6)
胺鲜酯	1.93
氯苯胺灵	2.26
噻节因	2.58
仲丁灵	1.69
氟节胺	1.94

## 6 方法回收率

### 6.1 胺鲜酯回收率

称取空白样品，分别设高、低两个添加水平，每个水平六个重复。按该方法进行样品前处理，采用同样的色谱条件依次对样品进行检测。分别计算高、低两个浓度的加标回收率，实验数据见表 4，不同添加水平的平均添加回收率在 82.3%~100.4%之间，RSD 值在 1.29%~7.45%均符合分析要求。

表 4 胺鲜酯加标回收率数据表

平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu$ g	测定值/ $\mu$ g	添加量/ $\mu$ g	测定值/ $\mu$ g
1	1	1.003	20	16.344



平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$
2		1.096		16.804
3		1.076		16.504
4		0.994		16.357
5		0.963		16.192
6		0.892		16.556
平均/mg	/	1.004	/	16.460
回收率/%	100.4		82.3	
RSD/%	7.45		1.29	

## 6.2 氯苯胺灵回收率

称取空白样品，分别设高、低两个添加水平，每个水平六个重复。按该方法进行样品前处理，采用同样的色谱条件依次对样品进行检测。分别计算高、低两个浓度的加标回收率，实验数据见表 5，不同添加水平的平均添加回收率在 93.8%~114.6%之间，RSD 值在 3.40%~9.78%均符合分析要求。

表 5 氯苯胺灵加标回收率数据表

平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$
1	1	1.136	20	18.487
2		1.127		17.841
3		1.254		18.681
4		1.179		19.035
5		1.235		18.709
6		0.942		19.777
平均/mg	/	1.146	/	18.755
回收率/%	114.6		93.8	
RSD/%	9.78		3.40	

### 6.3 噻节因回收率

称取空白样品，分别设高、低两个添加水平，每个水平六个重复。按该方法进行样品前处理，采用同样的色谱条件依次对样品进行检测。分别计算高、低两个浓度的加标回收率，实验数据见表 6，不同添加水平的平均添加回收率在 91.9%~113.6%之间，RSD 值在 3.43%~4.47%均符合分析要求。

表 6 噻节因加标回收率数据表

平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$
1	1	1.159	20	18.11
2		1.139		17.876
3		1.154		18.403
4		1.111		17.703
5		1.202		18.738
6		1.052		19.415
平均/mg	/	1.136	/	18.374
回收率/%	113.6		91.9	
RSD/%	4.47		3.43	

### 6.4 仲丁灵回收率

称取空白样品，分别设高、低两个添加水平，每个水平六个重复。按该方法进行样品前处理，采用同样的色谱条件依次对样品进行检测。分别计算高、低两个浓度的加标回收率，实验数据见表 7，不同添加水平的平均添加回收率在 81.0%~90.9%之间，RSD 值在 1.87%~9.17%均符合分析要求。

表 7 仲丁灵加标回收率数据表

平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$
1	1	1.016	20	16.323

平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$
2		1.006		16.036
3		0.901		16.131
4		0.843		16.467
5		0.859		16.539
6		0.826		15.723
平均/mg		/		0.909
回收率/%	90.9		81.0	
RSD/%	9.17		1.87	

### 6.5 氟节胺回收率

称取空白样品，分别设高、低两个添加水平，每个水平六个重复。按该方法进行样品前处理，采用同样的色谱条件依次对样品进行检测。分别计算高、低两个浓度的加标回收率，实验数据见表 8，不同添加水平的平均添加回收率在 82.3%~100.4%之间，RSD 值在 1.92%~7.45%均符合分析要求。

表 8 氟节胺加标回收率数据表

平行样编号	测定结果			
	低水平		高水平	
	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$	添加量/ $\mu\text{g}$	测定值/ $\mu\text{g}$
1	1	1.034	20	16.351
2		1.043		16.008
3		0.969		15.728
4		0.941		16.287
5		0.973		16.348
6		0.998		16.621
平均/mg	/	0.993	/	16.223
回收率/%	99.3		81.1	
RSD/%	7.45		1.92	

## 7 预期的经济效果

新型检测技术培训收益，承担上级下达的检测任务的事业收益，对社会上企业 and 个人的委托检测产生的直接收益，为企业和个人就产品质量问题产生的纠纷进行仲裁、维权的质量鉴定等收益。

通过肥料中胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺检测方法标准的建立，可以对肥料中隐形添加胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺现象提供检测依据，同时为药肥中该植物生长调节剂的检测提供依据，及时为监管部门提供相关的检测技术，从而为提升肥料产品质量安全风险监测及预警能力提供了强有力的技术支撑，为政府产品质量安全监管工作保驾护航。进而为促进肥料产品行业健康发展，促进药肥这一新兴行业的快速发展提供规范的行业环境，为保障农业生产安全，有效保护广大农民消费者的合法权益提供技术支撑。

## 四、采用国际标准和国外先进标准的程度

编制本标准前详细查阅了国内外标准发布部门的相关信息，至标准编制之日尚未发现与计划编制标准相类同或相似标准。本标准建立的肥料中植物生长调节剂胺鲜酯、氯苯胺灵、噻节因、仲丁灵、氟节胺定量检测技术方法，样品的前处理过程、实验条件的设定等均得到了其他具有检验能力的实验室的实验验证，能够快速定性定量的检验肥料中隐性添加的植物生长调节剂，为完善产品标准以及方法标准体系以及政府的肥料产品质量安全监管工作提供有力技术支撑。

## 五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准符合现行法律、法规和规章的要求，与其它相关标准之间不存在矛盾之处。本标准的制定会进一步推动肥料行业的规范与成熟，为行业的健康发展提供必要的依据。

## 六、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## **七、标准性质的建议说明**

本标准方法标准，标准属性建议为推荐性标准。

## **八、贯彻标准的要求和措施建议**

（包括组织措施、技术措施、过度办法、实施日期等）

为了贯彻好本标准，使其有效发挥作用，建议在标准发布后，在全国肥料行业进行宣传与贯彻，建议政府管理部门将该标准作为对肥料的质量保证和相关部门对肥料的检验和质量监管参考依据，以使肥料产业健康有序发展。

组织措施及技术措施：多形式开展培训活动，通过举办培训知识讲座，现场技术指导，邀请专家课堂讲授，资料函授和互联网等开展技术培训。

## **九、废止现行相关标准的建议**

该标准为首次制定，与现行国家标准和行业标准协调一致，不涉及标准废止的建议。

## **十、其它应予说明的事项**

无。