

中华人民共和国国家标准

GB 23200.28—2016

代替SN/T 3541—2013

食品安全国家标准 食品中多种醚类除草剂残留量的测定 气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of multiple ether herbicides residues in foods

Gas chromatography - mass spectrometry

2016-12-18 发布

2017-06-18 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
中华人民共和国农业部
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 3541-2013 《进出口食品中多种醚类除草剂残留量的检测方法 气相色谱-负化学离子源-质谱法》。

本标准与SN/T 3541-2013相比，主要变化如下：

—标准文本格式修改为食品安全国家标准文本格式；

—标准名称中“进出口食品”改为“食品”；

—标准范围中增加“其它食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

—SN/T 3541-2013。

食品安全国家标准

食品中多种醚类除草剂残留量的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中苯醚类除草剂的气相色谱-负化学离子源-质谱检测方法。

本标准适用于大米、大豆、菠菜、大葱、辣椒、草莓、甜豌豆、绿茶、龙虾仁、鳗鱼、猪肉、蜂蜜、等 12 种食品中醚类除草剂残留量的测定和确证，其它食品可参照执行。

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，仅所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试验方法

GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

3 原理

试样经正己烷饱和过的乙腈（含1%冰醋酸）提取，分散固相萃取净化，气相色谱-负化学离子源质谱法进行测定与确证，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯，水为符合GB/T 6682中规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

4.1.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

4.1.3 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）：色谱纯。

4.1.4 冰醋酸（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ）。

4.1.5 无水硫酸镁（ MgSO_4 ）。

4.1.6 无水乙酸钠（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa}$ ）。

4.2 溶液配制

4.2.1 提取溶剂（含 1%冰醋酸的经正己烷饱和过的乙腈溶液）：加 10 mL 冰醋酸到 990 mL 的乙腈（事先用正己烷饱和过）。

4.3 标准品

4.3.1 标准物质：三氟硝草醚（Fluorodifen, CAS: 15457-05-3）、乙氧氟草醚（Oxyfluorfen, CAS: 42874-03-3）、除草醚（Nitrofen, CAS:1836-75-5）、苯草醚（Aclonifen, CAS: 74070-46-5）、吡草醚（Pyraflufen-ethyl, CAS: 129630-19-9）、啶氧灵（Quinoxifen, CAS: 124495-18-7）、氟乳醚（Ethoxyfen-ethyl, CAS: 131086-42-5）、甲氧除草醚（Chlomethoxyfen, CAS: 32861-85-1）、甲羧除草醚（Bifenox, CAS: 42576-02-3）、乳氟禾草灵（Lactofen, CAS:77501-63-4）和乙羧氟草醚（Fluoroglycofen-ethyl, CAS:77501-90-7）：纯度 $\geq 98.0\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 各种农药标准储备溶液：分别准确称取适量的上述标准品，用丙酮稀释配制成 1.00 mg/mL 的单种标准储备液，4 °C 下保存（有效期为 6 个月）。

4.4.2 混合标准储备液：分别准确移取适量的上述单种标准储备液，用丙酮稀释配制成 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准储备液，4 °C 下保存（有效期为 6 个月）。

4.4.3 混合标准工作液：根据需要用丙酮稀释成适当浓度的标准工作溶液，4 °C 下保存（有效期为 3 个月）。

4.5 材料

- 4.5.1 石墨化碳黑填料：40 μm。
 4.5.2 PSA(N-2 氨基)填料：40 μm。
 4.5.3 C₁₈填料：40 μm。
 4.5.4 微孔滤膜：0.45 μm，有机相。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱仪：配置负化学离子源(NCI源)。
 5.2 分析天平：感量0.1 mg和0.01 g。
 5.3 旋转蒸发器。
 5.4 组织捣碎机
 5.5 粉碎机。
 5.6 均质器。
 5.7 振荡器。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 菠菜、大葱、辣椒、草莓和甜豌豆

取代表性样品500 g，切碎后(不可用水洗涤)，依次用捣碎机将样品加工成浆状。混匀，均分成两份作为试样，分装入容器内，密闭并标明标记。

6.1.2 绿茶、大米和大豆

取代表性样品500 g，用粉碎机粉碎并通过2.0 mm圆孔筛。混匀，分装入容器内，密闭并标明标记。

6.1.3 龙虾仁、鳊鱼和猪肉

取代表性样品500 g，将其切碎后，依次用绞碎机将样品绞碎，混匀，分装入容器内，密封并标明标记。

6.1.4 蜂蜜

取有代表性样品量500g，对无结晶的蜂蜜样品将其搅拌均匀；对有结晶析出的蜂蜜样品，在密闭情况下，将样品瓶置于不超过60℃的水浴中温热，振荡，待样品全部融化后搅匀，迅速冷却至室温，在融化时必须注意防止水分挥发。制备好的试样均分成两份，分别装入样品瓶中，密封，并标明标记。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 试样保存

大米、大豆、绿茶、蜂蜜等试样于0~4℃保存；菠菜、大葱、辣椒、草莓、甜豌豆、龙虾仁、鳊鱼和猪肉等试样于-18℃以下冷冻保存。

在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 称样

7.1.1 大豆、龙虾仁、鳊鱼和猪肉等试样

称取5 g试样(精确至0.01 g)。

7.1.2 菠菜、大葱、辣椒、草莓和甜豌豆等试样

称取10 g试样(精确至0.01 g)。

7.1.3 大米、绿茶和蜂蜜等试样

称取5 g试样(精确至0.01 g)，并加入4 mL水，混匀，浸泡或溶解。

茶叶需浸泡30 min。

7.2 提取

将称取的样品置于250 mL的具塞锥形瓶中，加入20 mL提取溶剂，加入15 g无水硫酸镁和6 g无水醋酸钠，振荡提取40 min(牛肉、鳊鱼、龙虾仁、鸡肾等肉制品应均质提取5 min)，过滤于150 mL浓缩瓶中。再加入20 mL提取溶剂重复提取一次，合并提取液，40℃下旋转浓缩至干。用2 mL乙腈溶解残渣，待净化。

7.3 固相分散萃取净化

7.3.1 菠菜、大葱、辣椒、草莓、甜豌豆和绿茶提取液

将 7.2 相应样品提取液转移到事先装有 50 mg PSA 填料和 200 mg 石墨化碳黑填料的小试管中，充分涡旋 1 min，待色素完全消除后，过滤膜，供气相色谱-质谱测定和确证。

7.3.2 大米、大豆、龙虾仁、鳗鱼、猪肉和蜂蜜提取液

将 7.2 相应样品提取液转移到事先装有 100 mg PSA 填料，50 mg 石墨化碳黑填料和 100 mg C₁₈ 填料的小试管中，充分涡旋 1 min，过滤膜，供气相色谱-质谱测定和确证。

7.4 测定

7.4.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱：DB-17ms 石英弹性毛细管柱，30 m×0.25 mm(i. d.)，膜厚 0.25 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：90℃ $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270℃ $\xrightarrow{2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 276℃ $\xrightarrow{48\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃ (2.5 min)；
- c) 进样口温度：300℃；
- d) 色谱-质谱接口温度：250℃；
- e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.999%；流速，1.0 mL/min；
- f) 进样量：1 μL；
- g) 进样方式：不分流进样，1.5 min 后开阀；
- h) 电离方式：NCI；
- i) 电离能量：184 eV；
- j) 离子源温度：150℃；
- k) 四极杆温度：150℃；
- l) 反应气：甲烷，纯度大于等于 99.99%，反应气流速：2 mL/min；
- m) 检测方式：分时段选择离子监测方式(SIM)，参见表 1；
- n) 溶剂延迟时间：5.5 min。

表1 分段选择离子表

农药	保留时间窗口(min)	保留时间(min)	定性离子(m/z)
三氟硝草醚	5.50—7.10	6.50	138*, 190, 298
乙氧氟草醚		6.64	296,361*,363
除草醚		6.83	283*, 284, 285
苯草醚		7.02	211*,228,264
吡草醚	7.11—7.85	7.26	349, 376, 412*
喹氧灵		7.29	271*,272,273
氟乳醚		7.64	378*, 415, 450
甲氧除草醚		7.72	262,313*,315
甲羧除草醚	7.86—End	8.04	341*,342,343
乳氟禾草灵		8.66	461*,462,463
乙羧氟草醚		8.68	294,447*,449

注：标“*”者为定量离子。

7.4.2 色谱测定与确证

根据样液中待测农药残留量的情况，选定峰面积相近的标准工作溶液，对标准工作液和样液等体积参插进样。标准工作溶液和样液中待测农药的相应值均应在仪器的线性范围内。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中，在相同保留时间处有色谱峰出现，并且在扣除背景后的样品质量色谱图中，所选离子均出现，所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比，其值在允许范围内（允许范围见表 2）。根据定量离子（见表 1 标*碎片）对其进行外标法定量。二苯醚类农药混合标准溶液的气相色谱-质谱总离子流色谱图见附录 A 中图 A.1。

表 2 使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大容许误差

相对丰度（基峰）	>50 %	>20 %至 50 %	>10 %至 20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±10 %	±15 %	±20 %	±50 %

7.5 空白实验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按(1)式计算试样中待测农药残留量:

$$X = \frac{A_x \times C_s \times V_x}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X —— 样液中待测农药残留量的含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A_x —— 样液中待测农药的定量离子峰面积;

C_s —— 标准工作液中待测农药的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V_x —— 样液最后定容体积, 单位为毫升 (mL);

A_s —— 标准工作液中待测农药定量离子的峰面积;

m —— 最终样液所代表的试样质量, 单位为克 (g)。

注: 计算结果需将空白值扣除, 测定结果用平行测定的算术平均值表示, 保留两位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率), 应符合附录D的要求。

9.2 在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率), 应符合附录E的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法各种基质的11种二苯醚类农药的定量限均为0.01 mg/kg。

10.2 回收率

不同基质中添加浓度水平下的回收率范围参见附录C。

附录 A
(资料性附录)

图 A.1 醚类除草剂标准溶液 GC-MSD/NCI 选择离子流色谱图

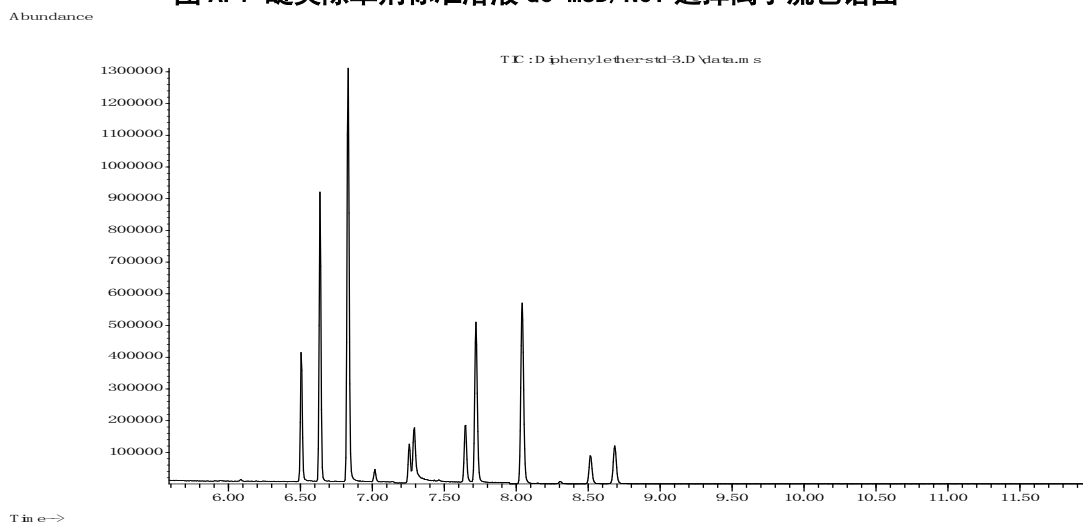
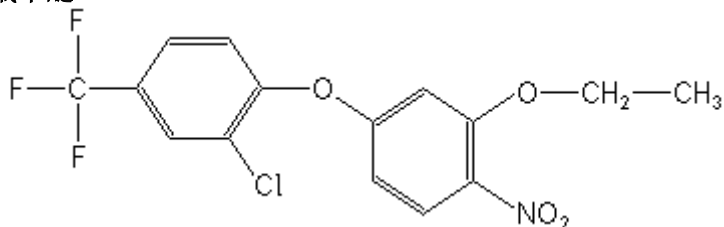


图 A.1 醚类除草剂混合标准溶液 GC-MS/NCI 总离子流图

其中, 1 三氟硝草醚; 2 乙氧氟草醚; 3 除草醚; 4 苯草醚; 5 吡草醚; 6 啶氧灵; 7 氟乳醚;
8 甲氧除草醚; 9 甲羧除草醚; 10 乳氟禾草灵; 11 乙羧氟草醚.

附 录 B
(资料性附录)
待测农药的分子结构式信息

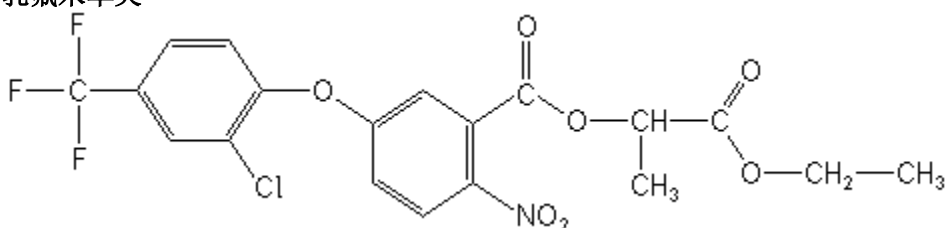
1 Oxyfluorfen 乙氧氟草醚



CAS 号: 42874-03-3

分子式: $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$

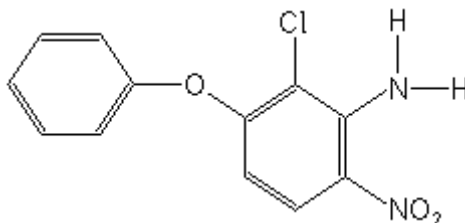
2 Lactofen 乳氟禾草灵



CAS 号: 77501-63-4

分子式: $C_{19}H_{15}ClF_3NO_7$

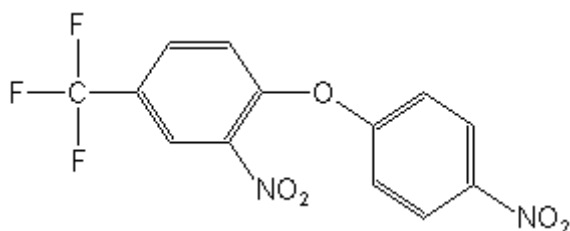
3 aclonifen 苯草醚



CAS 号: 74070-46-5

分子式: $C_{12}H_9ClN_2O_3$

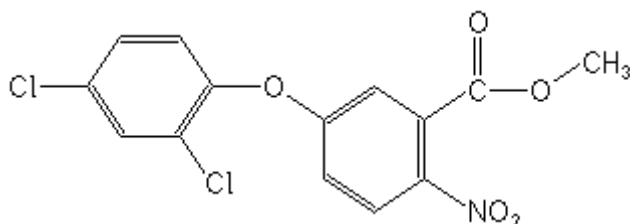
4 Fluorodifen 三氟硝草醚



CAS 号: 15457-05-3

分子式: $C_{13}H_7F_3N_2O_5$

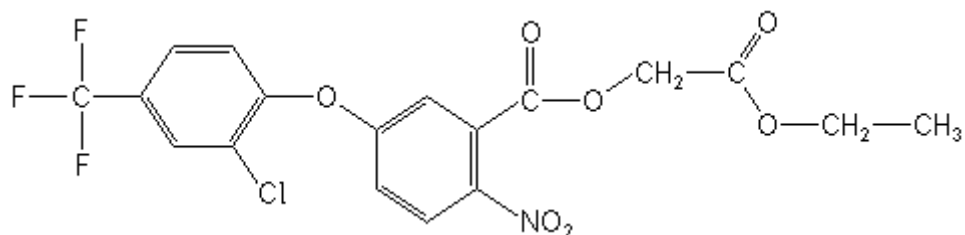
5 Bifenox 甲羧除草醚



CAS 号: 42576-02-3

分子式: $C_{14}H_9Cl_2NO_5$

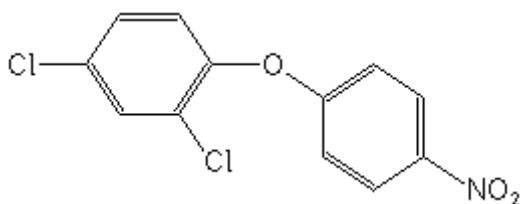
6 Fluoroglycofen ethyl 乙羧氟草醚



CAS 号: 77501-90-7

分子式: $C_{18}H_{13}ClF_3NO_7$

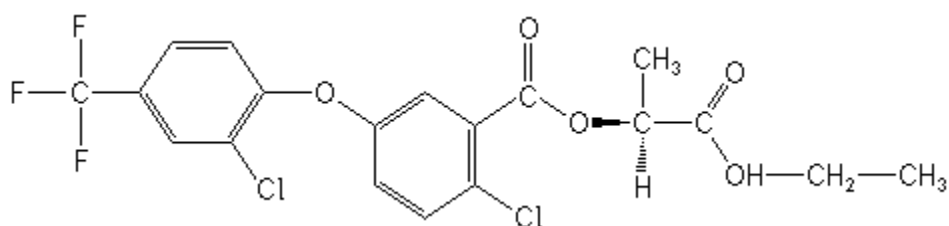
7 Nitrofen 除草醚



CAS 号: 1836-75-5

分子式: $C_{12}H_7Cl_2NO_3$

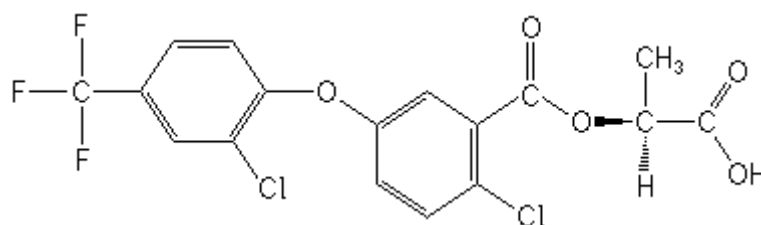
8 Ethoxyfen ethyl 氟乳醚



CAS 号: 131086-42-5

分子式: $C_{19}H_{15}Cl_2F_3O_5$

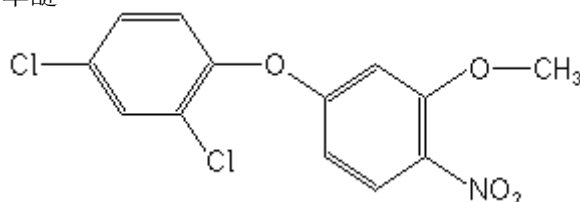
9 Ethoxyfen



CAS 号: 188634-90-4

分子式: $C_{17}H_{11}Cl_2F_3O_5$

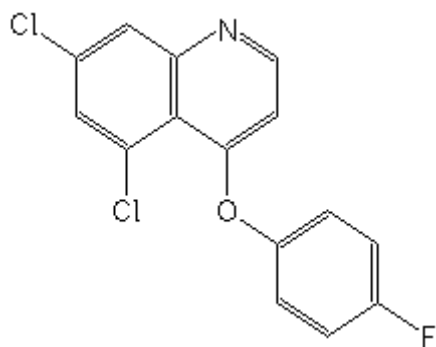
10 Chlormethoxyfen 甲氧除草醚



CAS 号: 32861-85-1

分子式: $C_{13}H_9Cl_2NO_4$

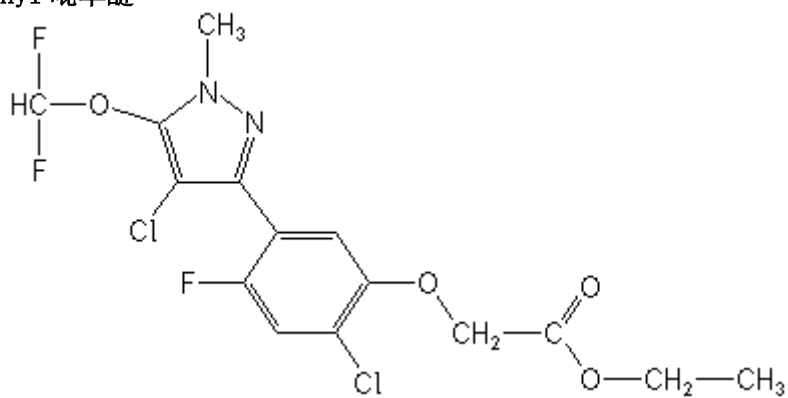
11 quinoxifen



CAS 号: 124495-18-7

分子式: $C_{15}H_8Cl_2FNO$

12 Paraflufen ethyl 吡草醚



CAS 号: 129630-19-9

分子式: $C_{15}H_{13}Cl_2F_3N_2O_4$

附 录 C
(资料性附录)

不同基质中添加浓度水平下各种二苯醚类农药的回收率范围

表C.1 三个添加水平下食品中各种二苯醚类农药的平均回收率范围

样品名称	0.01 mg/kg	0.02 mg/kg	0.04 mg/kg	0.10 mg/kg	RSD (%)
	回收率范围 (%)	回收率范围 (%)	回收率范围 (%)	回收率范围 (%)	
大米	80.6~87.8	96.9~106.1	87.8~100.4	97.3~109.1	5.2~10.2
大豆	91.1~114.5	87.4~97.3	85.3~99.0	88.7~107.6	3.2~10.7
菠菜	86.3~105.4	98.3~108.6	91.3~99.4	86.7~104.1	4.0~10.2
大葱	92.1~106.7	101.4~116.4	90.2~103.7	84.5~96.5	3.7~10.6
辣椒	94.4~102.3	96.2~106.9	93.3~106.0	87.5~117.8	5.0~10.6
草莓	95.0~114.3	105.2~111.1	92.0~101.7	87.7~103.9	5.7~10.4
甜豌豆	99.0~119.4	79.3~92.2	97.4~102.2	94.4~101.3	5.8~10.7
绿茶	96.5~118.9	114.3~121.5	98.8~118.9	93.9~101.8	4.1~10.6
龙虾仁	105.7~109.8	97.6~109.1	98.3~105.9	95.1~106.0	2.6~10.6
鳗鱼	92.5~113.5	92.1~108.7	87.6~99.0	94.4~102.7	2.2~9.7
猪肉	99.7~108.5	94.4~101.6	97.8~100.3	92.6~111.0	2.9~10.8
蜂蜜	93.8~103.3	100.3~108.5	98.6~106.2	104.0~117.2	4.1~10.3

附 录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 D.1 实验室内重复性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	36
$> 0.001 \leq 0.01$	32
$> 0.01 \leq 0.1$	22
$> 0.1 \leq 1$	18
> 1	14

附 录 E
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 E.1 实验室间再现性要求

被测组分含量 mg/kg	精密度 %
≤ 0.001	54
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19