

ICS 点击此处添加 ICS 号
点击此处添加中国标准文献分类号

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.62—2016

代替SN/T 2459—2010

食品安全国家标准
食品中氟烯草酸残留量的测定
气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of flumiclorac-pentyl residue 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 2459-2010 《进出口食品中氟烯草酸残留量的测定气相色谱-质谱法》。

本标准与SN/T 2459-2010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；
- 标准名称和范围中“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 2459-2010。

食品安全国家标准

食品中氟烯草酸残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中氟烯草酸残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于玉米、芹菜、苹果、花生、茶叶、牛肉、鸡肝、鱼、蜂蜜、大豆和牛奶中氟烯草酸残留量的检测和确证，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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

样品中残留的氟烯草酸用乙酸乙酯或乙腈提取。提取后的有机相蒸干，残渣用乙酸乙酯-环己烷（1+1）溶解后用凝胶渗透色谱仪（GPC）净化，洗脱液蒸干定容，用气相色谱-质谱仪选择离子检测，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 丙酮（ C_3H_6O ）：农残级。

4.1.2 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）。

4.1.3 环己烷（ C_6H_{12} ）。

4.1.4 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱级。

4.1.5 正己烷（ C_6H_{14} ）。

4.1.6 氯化钠（ $NaCl$ ）。

4.1.7 无水硫酸钠：于 650 °C 灼烧 4 h，储于密封容器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙腈饱和正己烷。

4.2.2 正己烷饱和乙腈。

4.2.3 乙酸乙酯-环己烷（1+1，V/V）：将乙酸乙酯和环己烷等体积混合均匀，备用。

4.2.4 氯化钠溶液：200 g/L，取 200 gNaCl，定容至 1 L。

4.3 标准品

4.3.1 氟烯草酸标准品：英文名称：flumiclorac-pentyl，CAS：87546-18-7，纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 氟烯草酸标准储备溶液：准确称取适量的氟烯草酸标准品，用丙酮配制成 100 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液。

4.4.2 氟烯草酸标准中间溶液：1 $\mu\text{g/mL}$ 。准确吸取 1 mL 标准储备溶液放入 100 mL 容量瓶中，用丙酮定容至刻度，该溶液在 0~4°C 保存。

4.4.3 基质标准工作溶液：根据需要，用空白样品按照样品处理步骤得到的提取液，配不同浓度的基质标准工作溶液，基质标准工作溶液要现用现配。

4.5 材料

4.5.1 凝胶渗透色谱柱：填料为 S-X3 BioBeads，22g。

4.5.2 无水硫酸钠柱：在 150 mm×10 mm(内径)层析柱中，依次加入脱脂棉和 5 cm 无水硫酸钠。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪：配电子轰击离子源。

5.2 分析天平：感量 0.0001 g。

5.3 分析天平：感量0.01 g。

5.4 均质器。

5.5 离心机。

5.6 旋转蒸发器。

5.7 凝胶渗透色谱（以下简称 GPC）。

5.8 涡旋混合器。

5.9 离心管，50 mL，聚丙烯。

6 试样的制备与保存

制样操作过程中必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.1 水果、蔬菜

取样品约 500 g，用粉碎机粉碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识，于-18 °C 冰箱内保存。

6.2 坚果

取约500 g，用粉碎机粉碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识，于4 °C 冰箱内保存。

6.3 粮谷、茶叶

取样品约 500 g，用粉碎机粉碎至全部通过 20 目筛，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识，室温保存。

6.4 肉类及水产品

取样品约500 g，用粉碎机粉碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识，于-18 °C 冰箱内保存。

6.5 蜂蜜

取有代表性样品约500 g，未结晶样品将其用力搅拌均匀，有结晶析出样品可将样品瓶盖塞紧后，置于不超过60 °C 的水浴中，待样品全部溶化后搅匀，迅速冷却至室温。制备好的样品装入洁净容器内密封并做好标识，室温保存。

6.6 奶

取约500 g样品，混匀，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识，-18 °C 保存。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 水果、蔬菜

称取试样约10 g(精确到0.01 g)于50 mL离心管中，加10 g无水硫酸钠和20 mL乙酸乙酯，20000 r/min 均质提取2 min，4000 r/min离心10 min，上层有机相通过无水硫酸钠柱过滤入心型瓶中。残渣用20 mL 乙酸乙酯重复提取一次，离心过滤后，合并二次提取液，将提取液于45°C水浴用旋转蒸发器浓缩至近干，待GPC净化。

7.1.2 茶叶、粮谷、大豆、花生

称取试样约10 g(精确到0.01 g)于150 mL具塞三角瓶中,加入50 mL乙腈,20000 r/min均质提取2 min,上层有机相过滤入分液漏斗中。残渣用50 mL乙腈重复提取一次,过滤后,合并提取液于分液漏斗中。

7.1.3 畜、禽、水产品

称取试样约10 g(精确到0.01 g)于50 mL离心管中,10 g氯化钠,混匀,再加20 mL乙腈,20000 r/min均质2 min,以4000 r/min离心5 min。取上层有机相过无水硫酸钠柱转入分液漏斗。再每次用20 mL乙腈分两次按上述步骤提取残渣,合并有机相于分液漏斗中。

7.1.4 蜂蜜

称取10 g(精确到0.01 g)蜂蜜样品于150 mL三角瓶中,加入20 mL水溶解,在平板摇床上振摇30 min,转入250 mL分液漏斗中,再分别用30 mL水和50 mL乙酸乙酯分两次洗原三角瓶,均转入分液漏斗中,振摇2 min,静置分层(如果发生乳化,可将上层及乳化层以4000 r/min的速度离心5 min,取上层转入分液漏斗),有机相过无水硫酸钠柱于心型瓶中。下层水相再分两次每次加入20 mL乙酸乙酯,轻轻振摇1 min,静置分层,转入上述心形瓶中,于45°C水浴用旋转蒸发器浓缩至近干,待GPC净化。

7.1.5 牛奶

称取10 g(精确到0.01 g)牛奶样品于50 mL具塞离心管中,加入20 mL乙腈,涡旋振荡1 min,沉降蛋白,4000 r/min离心5 min,上层清液过滤入心型瓶中,于45°C水浴上抽真空缓慢旋转蒸发至约10 mL,溶液转入250 mL分液漏斗中,并加入10 mL氯化钠溶液,混匀,加入20 mL乙酸乙酯,振摇2 min,静置分层。乙酸乙酯层转入150 mL心型瓶中,下层水相再加入20 mL乙酸乙酯液液萃取,弃去水相,乙酸乙酯层合并入上述心型瓶中,于45°C水浴旋转蒸发器浓缩至近干,待GPC净化。

7.2 净化

7.2.1 畜、禽、水产品、花生、粮谷、茶叶、大豆

对7.1.2和7.1.3获得的有机相溶液,加入40 mL乙腈饱和正己烷,振荡2 min,静置分层,乙腈层转入心型瓶,正己烷层每次再用正己烷饱和乙腈15 mL洗两次,乙腈层合并入同一心型瓶中,于45°C水浴上抽真空旋转蒸发至干。用乙酸乙酯-环己烷定容10 mL,待GPC净化。

7.2.2 水果、蔬菜、蜂蜜、牛奶

用乙酸乙酯-环己烷溶解7.1.1、7.1.4和7.1.5获得的残渣,并定容到10 mL,以下按7.2.3操作。

7.2.3 凝胶渗透色谱净化

7.2.3.1 条件

- 净化柱: 400 mm(长)×25 mm(内径),内装BIO-Beads S-X3 填料或相当者。
- 流动相: 乙酸乙酯-环己烷(1+1)。
- 流速: 4.7 mL/min。
- 进样量: 5 mL。
- 开始收集时间: 9.5 min。
- 结束收集时间: 14.0 min。

7.2.3.2 净化

将7.2.1和7.2.2获得的溶液,进样5 mL,用凝胶渗透色谱仪净化,收集9.5~14 min的馏分于心型瓶中,并在45°C水浴旋转蒸发至干,用丙酮定容至1 mL,供气相色谱-质谱仪测定。

7.3 空白基质溶液的制备

分别称取各种基质的阴性样品10 g,按7.1和7.2操作。

7.4 测定

7.4.1 气相色谱-质谱参考条件

- 色谱柱: DB-5MS, 30 m(长)×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)或相当者。
- 色谱柱升温程序: 200 °C(保持1 min),以10 °C/min的速率升温到280 °C(保持12 min)。
- 进样口温度: 280 °C。
- 载气: 氦气,纯度99.999%。

- e) 载气流速：恒流模式 1 mL/min。
 f) 进样方式：不分流。
 g) 进样量：2 μL。
 h) 接口温度：280 °C。
 i) 离子源：电子轰击源（EI）。
 j) 电离电压：70eV。
 k) 离子源温度：230 °C。
 l) 检测方式：SIM。
 m) 选择离子及相对丰度：见表1。

表1 选择离子及相对丰度

被测组分	定量离子	定性离子		
选择离子 (m/z)	423	308	318	280
相对丰度 (%)	100	49	26	12

7.4.2 定量测定

对样品及标准工作液等体积参差进样测定。实际应用的标准工作液和待测样液中，氟烯草酸的响应值均应在仪器的线性范围之内。在上述气相色谱-质谱条件下，氟烯草酸的保留时间约为15.9 min。标准品气相色谱-质谱图参见附录A。

7.4.3 定性测定

进行样品测定时，如果检出的质量色谱峰保留时间与标准样品一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，各定性离子的相对丰度与浓度接近的同样条件下得到的标准溶液谱图相比，误差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在对应的被测物。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

相对丰度（基峰）	>50 %	>20 %至 50 %	>10 %至 20 %	≤10 %
允许的相对偏差	±20 %	±25 %	±30 %	±50 %

7.5 空白试验

除不加样品外，按上述相同条件和步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理仪或按式（1）计算，计算结果需扣除空白值。

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

式中：

- X 一试样中氟烯草酸残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；
 A 一样液中氟烯草酸的峰面积；单位为平方毫米（mm²）；
 c 一标准溶液中氟烯草酸的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；
 V 一样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；
 A_s 一标准溶液中氟烯草酸的峰面积；单位为平方毫米（mm²）；
 m 一最终样液所代表的试样量，单位为克（g）。

注：计算结果须扣除空白值，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C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 D 的要求。

10 定量限和回收率

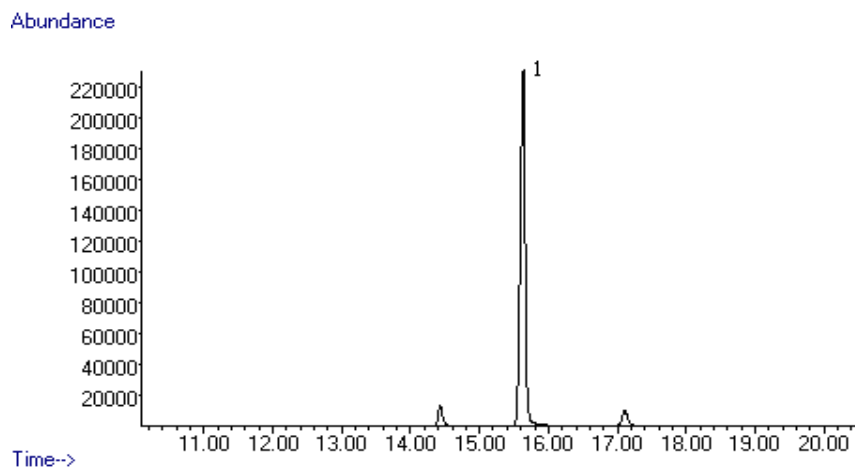
10.1 定量限

本方法氟烯草酸的定量限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率

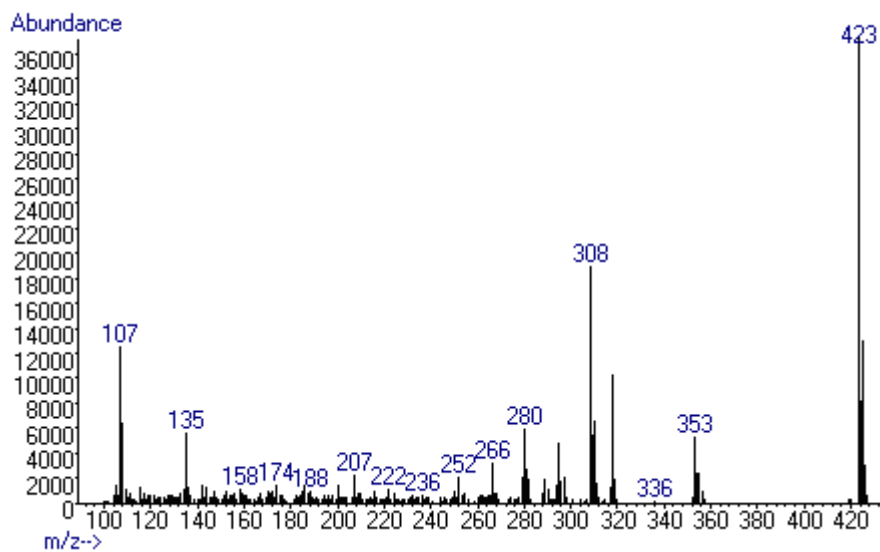
当添加水平为 0.005 mg/kg、0.01 mg/kg、0.05 mg/kg 时，氟烯草酸的添加回收率参见附录 B。

附录 A
(资料性附录)
氟烯草酸标准物的气相色谱-质谱图



图A.1 氟烯草酸标准物的气相色谱-质谱图(TIC)

1 一氟烯草酸



图A.2 氟烯草酸标准物的全扫描质谱图

附 录 B
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表B.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

基质	添加水平/(mg/kg)	回收率/(%)
玉米	0.005	71.6~102.0
	0.010	78.8~94.1
	0.050	85.6~101.0
芹菜	0.005	79.6~96.8
	0.010	82.2~100.3
	0.050	81.8~100.2
苹果	0.005	77.6~99.0
	0.010	75.4~96.3
	0.050	81.2~95.6
花生	0.005	77.2~94.2
	0.010	78.3~96.7
	0.050	80.0~97.8
茶叶	0.005	79.8~99.0
	0.010	79.5~97.2
	0.050	79.4~97.0
牛肉	0.005	76.4~99.2
	0.010	79.6~95.3
	0.050	81.2~99.4
鸡肝	0.005	77.4~93.6
	0.010	76.1~98.2
	0.050	82.2~94.8
鱼	0.005	79.8~97.0
	0.010	79.2~100.6
	0.050	82.6~99.2
蜂蜜	0.005	81.4~97.6
	0.010	86.8~101.8
	0.050	84.4~100.2
大豆	0.005	77.2~94.2
	0.010	78.3~96.7
	0.050	80.0~97.8
牛奶	0.005	80.4~98.2
	0.010	82.6~92.4
	0.050	85.6~95.8

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 C.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 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 D.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
