

中华人民共和国国家标准

GB 23200.70—2016

代替SN/T 2807—2011

食品安全国家标准  
食品中三氟羧草醚残留量的测定  
液相色谱-质谱/质谱法

National food safety standards—

Determination of acifluorfen residue in foods

Liquid 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 2807-2011 《进出口食品中进出口食品中三氟羧草醚残留量的检测 液相色谱-质谱 / 质谱法》。

本标准与 SN/T 2807-2011 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 2807-2011。

# 食品安全国家标准

## 食品中三氟羧草醚残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

### 1 范围

本标准规定了食品中三氟羧草醚残留量检测的液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于大豆、大米、糙米、毛豆、苹果和猪肉中三氟羧草醚残留量的测定。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

大豆、大米和糙米试样加水浸泡后用乙腈振荡提取，其它样品直接用乙腈振荡提取，用然后依次通过液液分配和固相萃取对提取液进行净化，用液相色谱-质谱/质谱仪检测，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 乙腈（ $\text{CH}_3\text{CN}$ ）：高效液相色谱级。

4.1.2 甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）：高效液相色谱级。

4.1.3 甲酸（ $\text{HCOOH}$ ）。

4.1.4 氯化钠（ $\text{NaCl}$ ）。

4.1.5 无水硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）：使用前在  $650^\circ\text{C}$  灼烧 4 小时，贮于干燥器中，冷却后备用。

#### 4.2 溶液配制

4.2.1 甲酸-乙腈溶液：将 0.5 mL 甲酸加入 500 mL 乙腈中，摇匀备用。

4.2.2 甲酸-水溶液：将 1.0 mL 甲酸加入 1000 mL 水中，摇匀备用。

4.2.3 定容溶液：（甲酸-水溶液）-乙腈（1+9, V/V）

4.2.4 正己烷：加入适量乙腈并充分摇匀后备用。

#### 4.3 标准品

4.3.1 标准物质：三氟羧草醚（acifluorfen, CAS:50594-66-6），纯度  $\geq 99\%$ 。

#### 4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液：准确称取适量标准品（精确至 0.1 mg），用甲醇溶解，配制成浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准储备溶液， $-18^\circ\text{C}$  以下冷冻避光保存，有效期 3 个月。

4.4.2 标准中间溶液：准确移取 1 mL 标准储备液于 10 mL 容量瓶中，用定容溶液定容至刻度，配制成浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准中间溶液， $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$  冷藏避光保存，有效期 1 个月。

#### 4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱：碳十八小柱，3 mL，或相当者，使用前用 10 mL 甲酸-乙腈溶液预淋洗。

4.5.2 微孔滤膜：0.20  $\mu\text{m}$ ，有机相型。

4.5.3 氮气：纯度  $\geq 99.999\%$ 。

## 5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱-质谱/质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
- 5.2 样品粉碎机：配 20 目样品筛。
- 5.3 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。
- 5.4 塑料离心管：50 mL，具塞。
- 5.5 振荡器。
- 5.6 离心机。
- 5.7 旋转浓缩仪。
- 5.8 氮吹仪。
- 5.9 涡旋混合器。

## 6 试样制备与保存

### 6.1 大豆、大米和糙米样品

取代表性试样 500 g，用粉碎机粉碎并使其全部通过 20 目的样品筛。混和均匀，装入洁净的容器内，密封并标识，于 0 °C~4 °C 避光保存。

### 6.2 毛豆、苹果和猪肉

取代表性试样 500 g，用粉碎机粉碎并混和均匀，装入洁净的容器内，密封并标识，于 -18 °C 以下冷冻避光保存。

在抽样及制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

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

称取试样 5 g（精确至 0.01 g），置于 50 mL 具塞塑料离心管中。对于大豆、大米和糙米样品，加入 10 mL 水，涡旋混合后放置 30 min 后加入 20 mL 乙腈；对于毛豆、苹果和猪肉样品，直接加入 20 mL 乙腈。振荡提取 30 min 后，以 4 000 r/min 离心 3 min，将上清液转移至另一 50 mL 具塞塑料离心管中，用 15 mL 乙腈重复提取残渣一次，合并上清液。向上清液中加入 3 g 氯化钠，涡旋混合后，以 4 000 r/min 离心 1 min，将上层溶液转移至分液漏斗中。再加入 15 mL 乙腈重复提取一次，合并上层溶液，待净化。

### 7.2 净化

#### 7.2.1 液液分配净化

将 20 mL 正己烷加入待净化溶液，振荡 5 min 后静置分层。将下层溶液过无水硫酸钠漏斗后收集于浓缩瓶中。于 40 °C 以下水浴旋转浓缩至近干，再用氮气吹干。用 1 mL 甲酸-乙腈溶液溶解残渣。

#### 7.2.2 固相萃取净化

将甲酸-乙腈溶液转入 ENVI-18 固相萃取柱的同时就开始收集流出液。再用 5 mL 甲酸-乙腈溶液进行洗脱，收集全部流出液。整个固相萃取净化过程控制流速不超过 2 mL/min。流出液在 40 °C 以下用氮气吹干。残留物用 1.0 mL 定容溶液溶解，旋涡混匀后，过 0.2 μm 微孔滤膜，供仪器检测。

#### 7.2.3 基质标准工作溶液的配制

称取 5 份空白试样，按照 7.1 步骤进行操作。在 7.2 步骤中，分别移取一定体积的标准溶液并添加至经固相萃取净化的流出液，其余步骤同 7.2。基质标准工作溶液应现用现配。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 液相色谱参考条件

- a) 色谱柱：C<sub>18</sub>，150 mm×2.1 mm (i.d.)，5 μm，或相当者。

- b) 柱温：40 ℃。
- c) 流速：0.2 mL/min。
- d) 进样量：10 μL。
- e) 流动相：乙腈：甲酸-水（%）（90+10，体积比）

**7.3.2 质谱参考条件**

参见表A.1和表A.2。

**7.3.3 定性测定**

按照上述条件测定样品和基质标准溶液，如果样品的质量色谱峰保留时间与混合基质标准溶液一致；定性离子对的相对丰度与浓度相当的基质标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表1的规定，则可判断样品中存在相应的被测物。

**表1 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差**

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 %

**7.3.4 定量测定**

按照外标法进行定量计算。按浓度由小到大的顺序，依次分析基质标准工作溶液，得到浓度与峰面积的工作曲线。样品溶液中分析物的响应值应在工作曲线范围内。在上述液相色谱-质谱/质谱条件下，三氟羧草醚的保留时间为2.3 min。基质标准溶液的液相色谱-质谱/质谱多反应监测（MRM）色谱图参见附录B。

**8 结果计算**

试样中分析物的残留含量，按式（1）或用检测仪器的数据处理机计算：

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1000} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- X— 试样中分析物的含量，单位为毫克每千克，mg/kg；
- c— 从基质标准曲线上得到的样液中分析物的含量，单位为纳克每毫升，ng/mL；
- V — 样液最终定容体积，单位为毫升，mL；
- m— 最终样液所代表的试样质量，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**

本方法三氟羧草醚的定量限为 0.002 mg/kg。

**10.2 回收率**

当添加水平为0.002 mg/kg、0.004 mg/kg、0.02mg/kg 、0.1mg/kg时，三氟羧草醚的添加回收率参见附录C。

**附录A**  
**(资料性附录)**

**表A.1 质谱条件**

离子源	ESI-
毛细管电压	4.0 kV
干燥气体温度	350 °C
雾化器压力	40 psi
干燥气体流速	氮气, 流速 8 L/min
碰撞气	氮气
扫描方式	负离子扫描
监测方式	多反应监测 (MRM)

**表 A.2 多反应监测条件**

中文名称	母离子	子离子	驻留时间	碎裂电压	碰撞能量
三氟羧草醚	360.1	316.1*	0.20 s	80 V	3 eV
		286.1	0.20 s	80 V	10 eV
注: 加“*”的离子用于定量。					

- 
- 1) 非商业性声明: 附录表 A 所列参数是在 Agilent 6410 QQQ 质谱仪上完成的, 此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 B  
(资料性附录)  
多反应监测质量色谱图

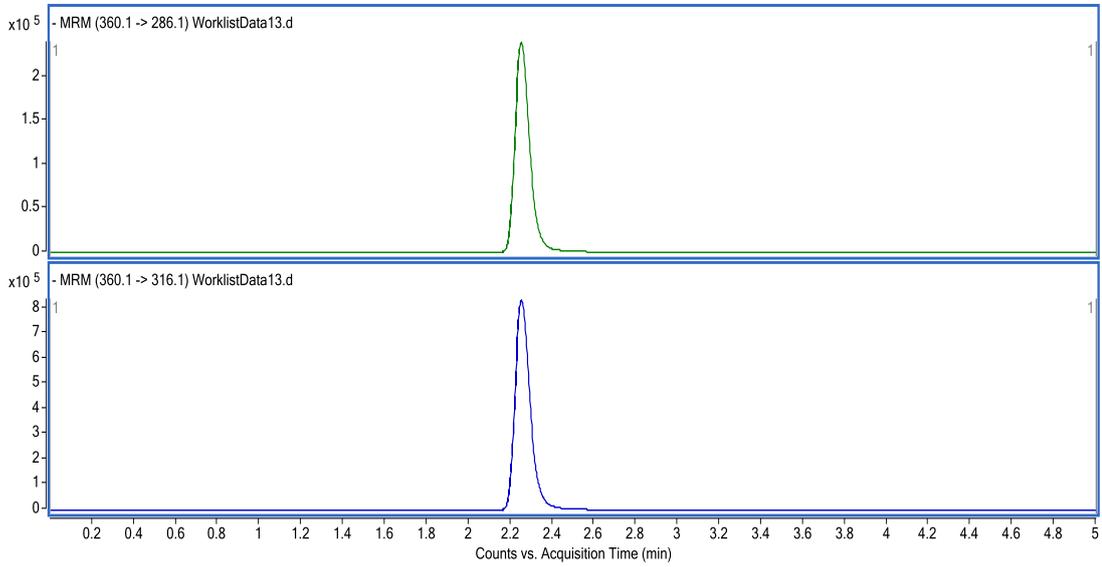


图 B.1 标准品多反应监测质量色谱图

**附录 C**  
**(资料性附录)**  
**添加浓度及回收率范围**

**表 C.1 添加浓度及回收率范围**

样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率范围 %
大豆	0.002	81.1~91.8
	0.004	80.4~97.3
	0.02	81.4~97.1
	0.1	84.4~98.0
大米	0.002	80.1~94.2
	0.004	81.0~97.5
	0.02	81.0~95.3
	0.1	84.1~97.3
糙米	0.002	82.8~94.2
	0.004	80.1~97.3
	0.02	80.1~96.7
	0.1	85.3~97.1
毛豆	0.002	84.3~92.7
	0.004	80.5~94.7
	0.02	81.8~94.9
	0.1	86.2~96.6
苹果	0.002	80.7~95.0
	0.004	80.7~96.5
	0.02	81.8~96.2
	0.1	86.1~96.1
猪肉	0.002	80.7~94.6
	0.004	84.6~97.0
	0.02	84.6~96.0
	0.1	85.9~97.5

**附 录 D**  
**(规范性附录)**  
**实验室内重复性要求**

**D.1 实验室内重复性要求**

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