

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 23200.31—2016

代替SN/T 1983—2007

食品安全国家标准

食品中丙炔氟草胺残留量的测定
气相色谱—质谱法

National food safety standards—

Determination of flumioxazin 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 1983-2007 《进出口食品中丙炔氟草胺残留量检测方法 气相色谱-质谱法》。

本标准与SN/T 1983-2007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 1983-2007。

食品安全国家标准

食品中丙炔氟草胺残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中丙炔氟草胺残留量的制样和气相色谱-质谱联用检测方法。

本标准适用于苹果、菠菜、姜、鱼、鸡肉、猪肉、大豆、大米、杏仁和猪肝中丙炔氟草胺残留量的定量测定，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

试样经乙腈或乙酸乙酯提取，氨基固相萃取柱净化，洗脱液浓缩后定容，采用气相色谱-质谱选择离子监测模式进行测定，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 (CH₃CN)：色谱纯。

4.1.2 甲苯 (C₇H₈)：色谱纯。

4.1.3 乙酸乙酯 (C₄H₈O₂)：色谱纯。

4.1.4 正己烷 (C₆H₁₄)：色谱纯。

4.1.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：650 °C灼烧 4 h，贮于密封容器中备用。

4.2 试剂配制

4.2.1 乙腈饱和正己烷：取少量乙腈加入正己烷中，剧烈振摇，并继续加入乙腈至出现明显分层，静置备用。

4.2.2 乙腈-甲苯 (3+1)：取 300 mL 乙腈，加入 100 mL 甲苯，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 丙炔氟草胺 (Flumioxazin, CH₁₅FN₂O₄, CAS.No: 103361-09-7) 标准品：纯度>99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 丙炔氟草胺标准溶液：准确称取适量的丙炔氟草胺标准品，用乙腈配制成浓度为 100 μg/mL 的标准储备液，此溶液保存在棕色容量瓶中，在 0 °C~4 °C 条件下保存。根据需要再用乙腈稀释储备液，配制成适当浓度的标准工作液，在 0 °C~4 °C 条件下保存。

4.4.2 基质标准工作溶液：基质标准工作溶液是将适量的丙炔氟草胺标准使用液，用空白基质提取液配成适当浓度的基质标准工作溶液。基质标准工作溶液应现用现配。

4.5 材料

4.5.1 LC-NH₂氨基固相萃取柱：3 mL，0.5 g 或相当者。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源 (EI)。

5.2 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

5.3 旋转蒸发器。

5.4 固相萃取装置。

5.5 吹氮浓缩仪。

5.6 旋涡混合器。

5.7 离心机。

- 5.8 高速组织捣碎机。
 5.9 浓缩瓶：250 mL。
 5.10 离心管：15 mL，50 mL。
 5.11 微量注射器：10 μ L。

6 试样制备与保存

6.1 大豆、大米及杏仁

取代表性样品 500 g，粉碎并使其全部通过孔径为 2.0 mm 的样品筛。混合均匀后均分成两份，装入洁净容器内，密封并标识；在-4 $^{\circ}$ C 避光保存。

6.2 菠菜、苹果和姜

取代表性样品至少 500 g，将其切成小块，用组织捣碎机将样品匀浆，混合均匀后分成两份，装入洁净的样品袋内，密闭并标识；在-18 $^{\circ}$ C 避光保存。

6.3 鱼、鸡肉、猪肉和猪肝

取代表性样品至少 500 g，切碎并用组织捣碎机将样品匀浆，混合均匀后分成两份，装入洁净的样品袋内，密闭并标识；在-18 $^{\circ}$ C 避光保存。

在制样的操作过程中，必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

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 大豆、大米及杏仁

称取 5 g 试样（精确到 0.01 g）于 50 mL 离心管中，用 15 mL 乙腈提取，充分振荡 3 min，于 4 000 r/min 离心 3 min，将提取液移入另一离心管中，分别用 15 mL，10 mL 乙腈重复上述操作一次，合并提取液到离心管中，加入 5 mL 乙腈饱和正己烷，振荡 2 min，于 4 000 r/min 离心 3 min 后，弃去正己烷层。将乙腈层转移至 250 mL 浓缩瓶中，在 45 $^{\circ}$ C 水浴中减压浓缩至近干，加入 2 mL 乙腈-甲苯（3+1）溶解残渣，待净化。

7.1.2 菠菜、苹果和姜

称取 5 g 试样（精确到 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 5 g 无水硫酸钠，用 15 mL 乙酸乙酯提取，充分振荡 3 min，于 5 000 r/min 离心 3 min，重复上述操作两次，合并上层清液到 250 mL 浓缩瓶中，在 45 $^{\circ}$ C 水浴中减压浓缩至近干，加入 2 mL 乙腈-甲苯（3+1）溶解残渣，待净化。

7.1.3 鱼肉、鸡肉、猪肉和猪肝

称取 5 g 试样（精确到 0.01 g）于 50 mL 离心管中，加入 5 g 无水硫酸钠，用 15 mL 乙腈提取，充分振荡 3 min，于 4 000 r/min 离心 3 min，将提取液移入另一离心管中，分别用 15 mL 和 10 mL 乙腈重复上述操作一次，合并提取液，在离心管中加入 5 mL 乙腈饱和正己烷，振荡 2 min，于 4 000 r/min 离心 3 min 后，弃去正己烷层。将溶液转移至 250 mL 茄形瓶中，用 5 mL 乙腈洗涤离心管两次，并将洗涤液合并至浓缩瓶中，在 45 $^{\circ}$ C 水浴中减压浓缩至近干，加入 2 mL 乙腈-甲苯（3+1）溶解残渣，待净化。

7.2 净化

用 5 mL 乙腈-甲苯（3+1）预淋洗 LC-NH₂ 氨基固相萃取柱，将提取液全部倾入萃取柱中，再用 12 mL 乙腈-甲苯（3+1）分次注入萃取柱中进行洗脱，收集洗脱液。于 45 $^{\circ}$ C 水浴中用氮气吹去溶剂，用甲苯溶解并定容至 1.0 mL，供气相色谱-质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱：DB-5MS 石英毛细管柱，30 m \times 0.25 mm (id) \times 0.25 μ m，或相当者；
- 载气：氦气，纯度大于等于 99.995%；恒流模式，流速 1.0 mL/min；
- 色谱柱程序升温条件：60 $^{\circ}$ C (2 min) $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 $^{\circ}$ C (10 min)；
- 进样口温度：320 $^{\circ}$ C。
- 进样方式：无分流进样。1 min 后打开分流阀。
- 进样量：2 μ L。

7.3.2 质谱参考条件

- 离子源温度：230 $^{\circ}$ C

- b) 传输线温度: 300 °C
 c) 电离方式: EI
 d) 电离能量: 70eV
 e) 选择监测离子 (m/z): 259, 287, 325, 354。

7.3.3 定性测定

在上述色谱条件下, 丙炔氟草胺的保留时间约为 19.9 min, 待测样品中化合物色谱峰的保留时间与标准溶液相比变化范围应在 ± 0.25 min 之内。

在扣除背景后的样品质谱图中, 选择监测离子的丰度比与丙炔氟草胺标准样品相关离子的相对丰度应一致, 相似度在允差之内, 见表 1。丙炔氟草胺标准品的谱图见附录 A 中图 A. 1, A. 2。

表1 丙炔氟草胺定性离子相对丰度比和最大允许偏差

化合物定性离子 (m/z)	相对丰度比 (%)	允许的相对偏差 (%)
354.00	100	/
325.00	10	± 50
287.00	33	± 25
259.00	18	± 30

7.3.4 定量测定

本方法采用外标法定量, 定量离子为 m/z 354; 为减少基质对定量影响, 需用空白样液来配制所使用的基质标准工作溶液, 根据样液中丙炔氟草胺出峰情况, 选定响应值相近的基质标准工作溶液进行定量, 标准工作液和样液等体积参插进样测定, 标准工作溶液和样液中丙炔氟草胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

7.4 空白实验

除不加试样外, 按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱工作站或按下式 (1) 计算试样中丙炔氟草胺的含量, 计算结果须扣除空白值:

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

式中:

X — 试样中丙炔氟草胺含量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A — 试样中丙炔氟草胺峰面积;

A_s — 基质标准溶液中丙炔氟草胺峰面积;

c — 基质标准溶液浓度, 单位毫克每升 (mg/L);

V — 样品溶液最终定容体积, 单位毫升 (mL);

m — 样品称样量, 单位克 (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

本方法的定量限为：0.01 mg/kg。

10.2 回收率

丙炔氟草胺添加浓度及回收率的实验数据见附录 B。

附录 A
(资料性附录)
标准品离子流色谱图

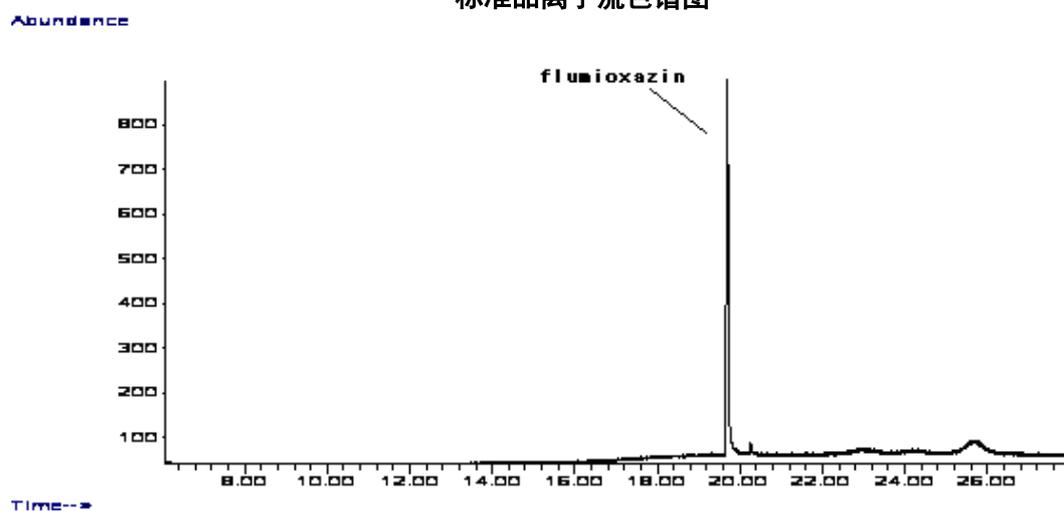


图 A.1 丙炔氟草胺标准品离子流色谱图

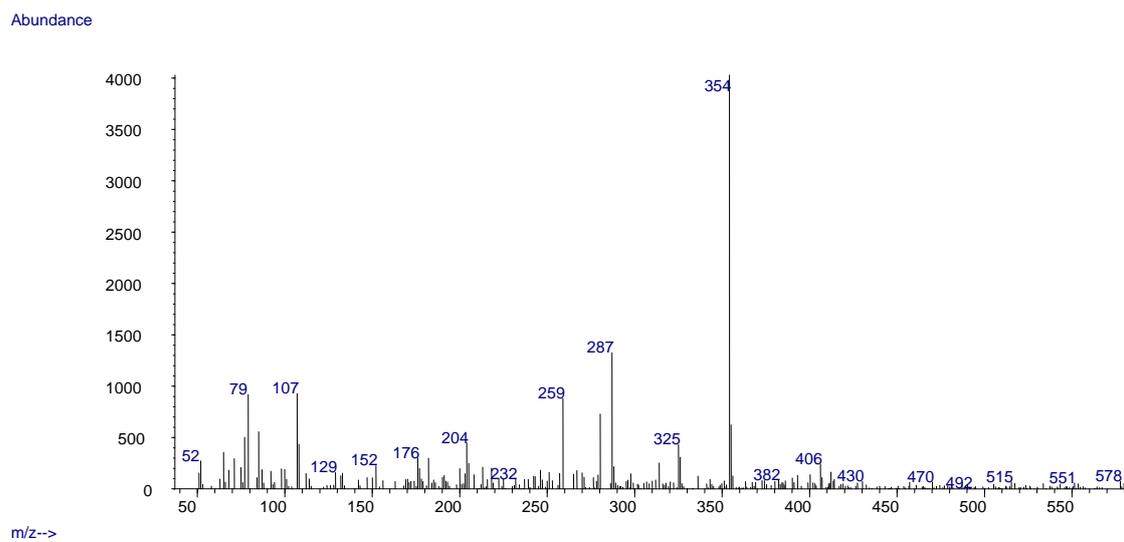


图 A.2 丙炔氟草胺标准品 EI 全扫描质谱图

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

样品名称	添加浓度, $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率 (%)
大米	10	84.5~98.6
	20	91.0~102.0
	200	95.0~102.5
大豆	10	80.3~88.6
	20	83.5~95.5
	200	88.0~94.5
菠菜	10	73.4~89.6
	20	94.0~100.5
	200	88.0~100.5
苹果	10	88.1~99.6
	20	91.5~97.0
	200	90.5~99.5
杏仁	10	78.5~92.2
	20	87.5~95.0
	200	86.0~92.0
猪肉	10	87.8~94.3
	20	92.5~105.0
	200	86.0~93.5
鸡肉	10	85.6~94.1
	20	90.5~107.0
	200	88.5~94.0
鱼	10	75.8~92.8
	20	96.5~105.5
	200	94.5~100.0
猪肝	10	74.1~82.1
	20	82.5~91.5
	200	87.0~95.0
姜	10	73.4~82.3
	20	82.5~90.5
	200	78.5~87.5

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≤0.01	46
>0.01≤0.1	34
>0.1≤1	25
>1	19
