

ICS
X

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.59—2016
代替 SN/T 2385—2009

食品安全国家标准
食品中敌草腈残留量的测定
气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of dichlobenil 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 2385-2009 《进出口食品中敌草腈残留量的测定气相色谱-质谱法》。

本标准与SN/T 2385-2009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 2385-2009。

食品安全国家标准

食品中敌草腈残留量的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中敌草腈残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于大米、大豆、栗子、菠菜、洋葱、香菇、番茄、芒果、橙子、黑莓、西瓜、猪肉以及牛奶中敌草腈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 方法原理

试样中残留的敌草腈用乙腈提取，经固相萃取（SPE）柱净化，用气相色谱-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（ CH_3CN ）。

4.1.2 甲苯（ C_7H_8 ）。

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

4.1.4 二甘醇（ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ ）：分析纯。

4.1.5 氯化钠（ NaCl ）：分析纯。

4.1.6 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：分析纯。经 650°C 灼烧 4 h，置于干燥器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 保护剂：2%二甘醇-丙酮溶液。取丙酮 100 mL，加入 2 mL 二甘醇，混匀。

4.2.2 淋洗液：乙腈-甲苯（3+1，V/V）。取乙腈 150 mL，加入 50 mL 甲苯，混匀。

4.3 标准品

4.3.1 敌草腈标准品（Dichlobenil）：CAS 号 1194-65-6，分子式： $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}$ ，分子量 172.02，纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 敌草腈标准储备溶液：准确称取适量的敌草腈标准品（精确至 0.1 mg），用甲苯溶解，配制成 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液， -18°C 下保存。

4.4.2 敌草腈标准工作溶液：根据需要用甲苯稀释成适当浓度的标准工作溶液。0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作溶液在 -18°C 下保存。

4.5 材料

- 4.5.1 石墨化碳固相萃取柱: ENVI-Carb, 6 mL, 500 mg, 或相当者。使用前上层加入 1~2 g 无水硫酸钠, 用 10 mL 乙腈-甲苯活化。
- 4.5.2 C₁₈ 固相萃取柱: C₁₈, 6 mL, 1000 mg, 或相当者。使用前上层加入 1~2 g 无水硫酸钠, 用 10 mL 乙腈-甲苯活化。
- 4.5.3 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: 配有电子轰击电离源 (EI)。
- 5.2 粉碎机。
- 5.3 组织捣碎机。
- 5.4 天平: 感量 0.01 g 和 0.0001 g。
- 5.5 超声波振荡器。
- 5.6 离心机: 转速大于 4 0 0 0 r/min。
- 5.7 旋涡混匀器。
- 5.8 自动快速浓缩仪 (氮吹仪)。
- 5.9 聚四氟乙烯离心管: 50mL, 具塞。

6 试样制备与保存

6.1 大米、大豆、栗子

取代表性样品 500 g, 用粉碎机粉碎。混匀, 均分成两份作为试样, 分装入洁净的盛样袋内, 密闭保存于 0~4℃。

6.2 芒果、黑莓、西瓜、番茄、洋葱、菠菜、橙子、香菇

取代表性样品 1000 g, (不可用水洗涤) 切碎后, 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, 分装入洁净的盛样袋内, 密闭。将试样于 -18℃ 以下冷冻保存。

6.3 猪肉

取猪肉及鸡肝样品 500 g, 将其切碎后, 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, 分装入洁净的盛样袋内, 密闭。将试样于 -18℃ 以下冷冻保存。

6.4 牛奶

取代表性样品约 500 g, 混匀, 均分成两份作为试样, 分装入洁净的盛样瓶内, 密闭。将试样于 0~4℃ 条件下保存。

注: 在制样的操作过程中, 应防止样品受到污染或发生敌草腈残留含量的变化。

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 牛奶、猪肉、大米、大豆

称取 5 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中, 加 5 mL 水混匀, 浸泡 10 min。加入乙腈 10 mL, 以 10000 r/min 均质 0.5 min, 加入 5 g 氯化钠, 摇匀, 在 40℃ 以下超声提取 20 min, 于 8000 r/min 离心 8 min, 移取上层有机相经装有 2~3 g 无水硫酸钠的漏斗至浓缩瓶中; 再加入乙腈 10 mL, 摇匀, 在 40℃ 以下超声提取 20 min, 于 8000 r/min 离心 8 min, 移取上层有机相经装有 2~3 g 无水硫酸钠的漏斗至浓缩瓶中, 合并两次提取的上层有机相, 然后用约 5 mL 乙腈冲洗漏斗, 在浓缩瓶中加入 2 mL 保护剂, 在 40℃ 以下浓缩至约 1 mL, 待净化。

7.1.2 芒果、黑莓、西瓜、橙子、番茄

称取5 g（精确至0.01 g）试样于50 mL聚四氟乙烯离心管中。准确加入乙腈10 mL，以下操作步骤同7.1.1。在40℃以下浓缩至约1mL，待净化。

7.1.3 洋葱、菠菜、香菇、栗子

称取5 g（精确至0.01 g）试样于50 mL聚四氟乙烯离心管中。准确加入乙腈10 mL，以下操作步骤同7.1.1。在40℃以下浓缩至约1mL，待净化。

7.2 净化

7.2.1 C₁₈固相萃取柱净化

将C₁₈固相萃取小柱安装在固相萃取柱的真空抽滤装置上，将“7.1.1和7.1.3”步骤得到的待净化液体上柱，上样后再用2 mL淋洗液反复清洗浓缩瓶，然后用8 mL淋洗液进行洗脱，整个固相萃取净化过程控制流速不超过6 mL/min。合并上样液及洗脱液约12 mL于试管中，40℃以下浓缩至近干。用甲苯溶解并定容至1.0 mL，并过0.45 μm有机相滤膜，供气相色谱-质谱仪测定。

7.2.2 石墨化碳固相萃取柱净化

将石墨化碳固相萃取小柱安装在固相萃取柱的真空抽滤装置上，将“7.1.2”步骤得到的待净化液体上柱，上样后再用2 mL淋洗液反复清洗浓缩瓶，然后用8 mL淋洗液进行洗脱，整个固相萃取净化过程控制流速不超过6 mL/min。收集上样液及洗脱液约12 mL于试管中，40℃以下浓缩至近干。用甲苯溶解并定容至1.0 mL，并过0.45 μm有机相滤膜，供气相色谱-质谱仪测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- a 色谱柱：DB-5 ms石英弹性毛细管柱，30 m × 0.25 mm(i.d)，膜厚 0.25 μm，或性能相当者。
- b 色谱柱温度：110℃保持1min，10℃/min 升温到160℃保持2min，20℃/min升温到200℃，最后在300℃后运行5min。
- c 进样口温度：280℃。
- d 色谱-质谱接口温度：280℃。
- e 载气：氦气，纯度大于等于99.999%，流量1.0 mL/min。
- f 进样量：2 μL。
- g 进样方式：不分流进样，开阀时间：1.5min。
- h 离子源：EI。
- i 电离能量：70 eV。
- j 离子源温度：230℃。
- k 四极杆温度：150℃。
- l 数据采集方式：选择离子监测方式（SIM）。
- m 选择监测离子(m/z)：定量离子：171；定性离子(丰度比)：173(62.4)，136(30.8),100(31.4)（对洋葱和番茄进行检测时只选择173和136作为定性离子）。
- n 溶剂延迟时间：5.8min。

7.3.2 定量测定

根据样液中敌草腈含量的情况，选定浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中敌草腈响应值应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下，敌草腈的保留时间约为6.0min，标准品的总离子流色谱图参见附录A中图A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按上述规定的条件进行检查，如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现，则对其进行质谱确证，在扣除背景后的样品谱图中，所选择离子全部出现，同时所选择的离子的

离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致，相对离子丰度偏差不超过表1的规定范围，可判定样品中存在敌草腈。敌草腈标准品的总离子流图和质谱图参见附录A中图A.1和图A.2。

表1 定性测定时相对离子丰度最大容许偏差

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 %

7.4 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

样品中敌草腈的残留量可由GC-MSD数据处理软件按外标法自动计算，也可按式（1）计算：

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

式中：

X — 试样中敌草腈残留量，单位为微克每千克（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；

A — 样液中敌草腈的峰面积（或峰高）；

A_s — 标准工作液中敌草腈定量离子色谱峰的峰面积（或峰高）；

c — 标准工作液中敌草腈的浓度，单位为纳克每毫升， ng/mL ；

V — 最终样液定容体积，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

本方法敌草腈的定量限为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

本方法添加浓度和回收率范围见附录B。

附录 A
(资料性附录)
敌草腈标准溶液谱图

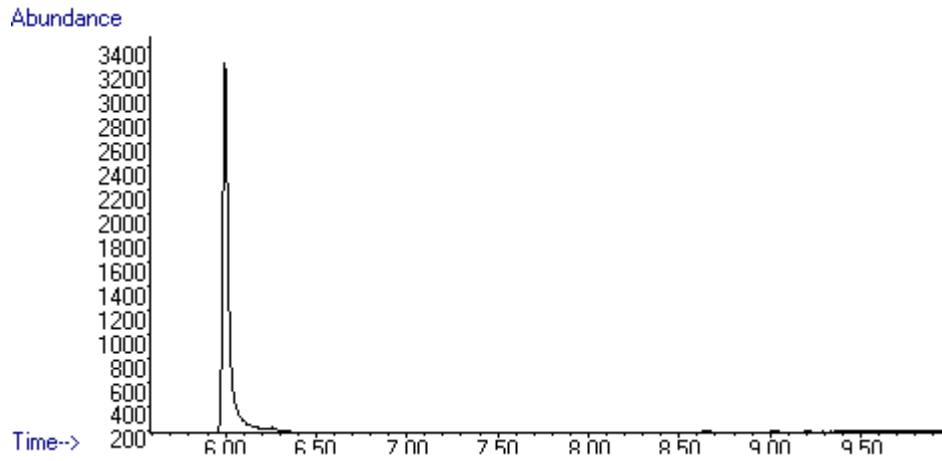
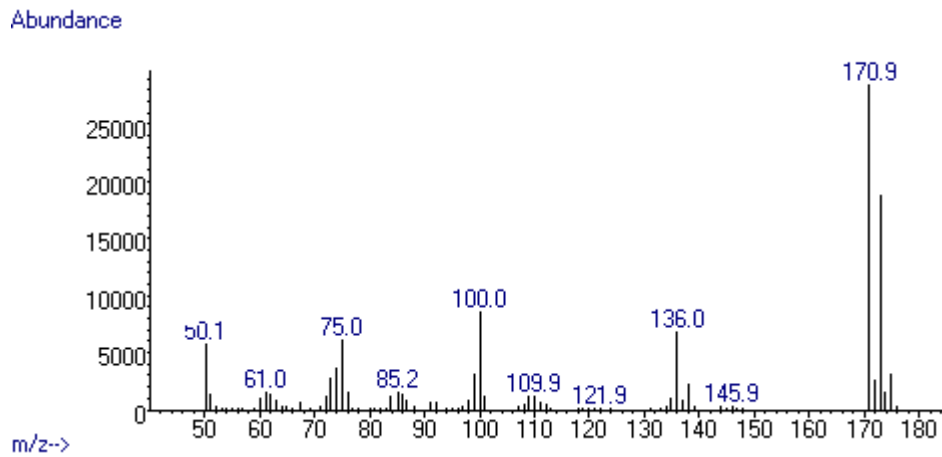


图 A.1 敌草腈标准溶液 GC-MS/EI 的选择离子监测总离子流色谱图



图A.2敌草腈标准溶液GC-MS/EI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 敌草腈在不同基质样品中的添加浓度及回收率范围 (%) (n=6)

样品	添加浓度 (μg/kg)	回收率范围 (%)
大米	5	83.2~103.3
	10	81.5~101.4
	50	72.9~102.2
大豆	5	80.6~101.2
	10	83.3~96.5
	50	70.6~102.5
菠菜	5	83.9~100.5
	10	72.9~101.6
	50	72.9~97.4
洋葱	5	64.1~94.4
	10	71.6~95.8
	50	71.1~102.1
香菇	5	81.7~100.1
	10	85.9~98.5
	50	71.6~95.0
猪肉	5	82.2~96.2
	10	75.7~103.9
	50	72.3~92.3
牛奶	5	77.1~99.2
	10	75.2~96.1
	50	75.2~97.4
番茄	5	73.9~103.3
	10	81.8~103.0
	100	80.4~92.1
芒果	5	81.6~107.8
	10	75.0~100.7
	200	80.1~97.1
西瓜	5	72.4~96.3
	10	70.5~108.3
	200	80.8~92.2
橙子	5	70.5~92.8
	10	71.4~105.0
	200	80.1~95.8

栗子	5	84.6~103.6
	10	72.6~104.7
	200	81.2~96.2
黑莓	5	71.8~94.8
	10	70.5~95.6
	200	80.2~93.5

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
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19
