

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 23200.60—2016

代替SN/T 2433—2010

食品安全国家标准
食品中炔草酯残留量的检测方法

National food safety standards—

Determination of clodinafop-propargyl residue in foods

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 2433-2010 《进出口食品中炔草酯残留量的检测方法》。

本标准与SN/T 2433-2010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；

—标准名称中“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 2433-2010。

食品安全国家标准

食品中炔草酯残留量的检测方法

1 范围

本标准规定了食品中炔草酯残留量检测的气相色谱测定和气相色谱-质谱确证的方法。

本标准适用于芦笋、土豆、葱、梨、桃、玉米、荞麦、茶叶、食醋、蜂蜜、核桃仁、兔肉、鸡肝、虾仁、鸡肉中炔草酯残留量的检测，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

醋和蜂蜜用水溶解和稀释后，过固相萃取柱净化；葱和茶叶用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂提取，固相萃取净化；动物源性食品和含油量高的食品用乙腈提取，其他食品用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂提取，提取液用凝胶色谱仪（GPC），供带有电子捕获检测器的气相色谱仪测定，外标法定量，阳性样品用气相色谱-质谱法确证。

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 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ，CAS号141-78-6）：色谱纯。
- 4.1.2 环己烷（ C_6H_{12} ，CAS号110-82-7）：色谱纯。
- 4.1.3 乙腈（ C_2H_3N ，CAS号75-05-8）：色谱纯。
- 4.1.4 正己烷（ C_6H_{14} ，CAS号110-54-3）：色谱纯。
- 4.1.5 丙酮（ C_3H_6O ，CAS号67-64-1）：色谱纯。
- 4.1.6 无水硫酸钠（ Na_2O_4S ，CAS号15124-09-1）：650℃灼烧4h，贮于密封容器中备用。
- 4.1.7 氯化钠（ $NaCl$ ，CAS号7647-14-5）。

4.2 溶液配制

- 4.2.1 乙酸乙酯-环己烷混合溶剂（1+1，V/V）：量取500 mL乙酸乙酯和500 mL环己烷，混匀。
- 4.2.2 正己烷-丙酮混合溶剂（9+1，V/V）：量取90 mL正己烷和10 mL丙酮，混匀。
- 4.2.3 环己烷-乙酸乙酯混合溶剂（6+1，V/V）：量取10 mL乙酸乙酯和60 mL环己烷，混匀。

4.3 标准品

- 4.3.1 炔草酯标准物质：（clodinafop-propargyl；CAS：105512-06-9；分子式： $C_{17}H_{13}ClFN_4$ 分子量：349.8）纯度 $\geq 98.5\%$ 。

4.4 标准溶液配制

- 4.4.1 标准储备液（100 mg/L）：准确称取适量标准物质，用乙酸乙酯溶解，配制成浓度为100 mg/L的标准储备液，该溶液在0-4℃冰箱中保存。
- 4.4.2 标准工作液：根据需要再用乙酸乙酯稀释成适用浓度的标准工作溶液。标准工作液应现用现配。

4.5 材料

- 4.5.1 石墨化碳黑和PSA混合柱：1 mL，50 mg 石墨化碳黑+50 mg PSA，用3 mL环己烷-乙酸乙酯混合溶剂活化。
- 4.5.2 HLB固相萃取柱：3 mL，60 mg，或相当者，用2 mL正己烷-丙酮混合溶液，2 mL丙酮，5 mL蒸馏水预淋洗。
- 4.5.3 有机相滤膜：0.45 μm 。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱仪，配有电子捕获检测器。
- 5.2 气相色谱-质谱仪，配有电子轰击源（EI）。
- 5.3 分析天平：感量为0.01 g。
- 5.4 分析天平：感量为0.0001 g。
- 5.5 凝胶色谱仪，配有单元泵，馏分收集器。
- 5.6 离心机：4000 r/min。
- 5.7 旋转蒸发器。
- 5.8 无水硫酸钠柱：7.5 cm×1.5(i.d.)cm 玻璃柱，内装5 cm高无水硫酸钠。
- 5.9 涡旋混合器。
- 5.10 均质器。
- 5.11 氮吹仪。
- 5.12 具塞离心管：50 mL，聚四氟乙烯。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 粮谷及茶叶类

将样品按四分法缩分至500 g，用磨碎机全部磨碎。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样瓶内，密闭，标明标记。

6.1.2 水果及蔬菜类

抽取水果或蔬菜样品500 g，（不可用水洗涤），将其切碎后，依次用食品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，标明标记。

6.1.3 肉及肉制品类、坚果类

从所取全部样品中取出有代表性样品约1 kg，经捣碎机充分捣碎均匀，均分成两份，分别装入洁净容器内作为试样。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

粮谷类、茶叶类、坚果类、蜂蜜及蜂蜜制品类试样于0-4℃保存；其它类试样于-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 提取

7.1.1 蔬菜、水果、粮谷

蔬菜、水果，粮谷称取10 g(精确到0.01 g)均匀试样，置于50 mL具塞离心管中，加入20 mL乙酸乙酯-环己烷混合溶剂，10000 r/min匀浆60 s，4000 r/min离心3 min，收集上层有机相，残留物再用20 mL乙酸乙酯-环己烷混合溶剂重复提取一次，合并上层有机相，过无水硫酸钠柱脱水，收集于150 mL浓缩瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩至近干，准确加入10.0 mL乙酸乙酯-环己烷溶解残渣，并过0.45 μm滤膜，待凝胶色谱净化。

7.1.2 核桃仁、兔肉、鸡肝、虾、鸡肉

称取10 g(精确到0.01 g)均匀试样，置于50 mL具塞塑料离心管中，加入20 mL乙腈，10 mL蒸馏水，3 g氯化钠，10000 r/min匀浆60 s，4000 r/min离心3 min，收集上层有机相，残留物再用20 mL乙腈重复提取一次，合并上层有机相，过无水硫酸钠柱脱水，收集于150 mL浓缩瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩至近干，准确加入10.0 mL乙酸乙酯-环己烷溶解残渣，并过0.45 μm滤膜，待凝胶色谱净化。

7.1.3 茶叶、葱

称取2.5 g(精确到0.01 g)均匀试样，置于50 mL具塞塑料离心管中，加入15 mL蒸馏水，静置1 h，加入20 mL乙酸乙酯-环己烷混合溶剂，10000 r/min匀浆60 s，4000 r/min离心3 min，收集上层有机相，残留物再用20 mL乙酸乙酯-环己烷混合溶剂重复提取一次，合并上层有机相，过无水硫酸钠脱水，收集于150 mL浓缩瓶中，于40℃水浴中旋转浓缩至近干，用乙酸乙酯-环己烷混合溶剂准确定容到1.0 mL，过0.45 μm滤膜，待固相萃取净化。

7.2 净化

7.2.1 蔬菜、水果、粮谷、核桃仁、兔肉、鸡肝、虾、鸡肉凝胶色谱净化

7.2.1.1 凝胶色谱净化条件

- a) 凝胶净化柱：300 mm×10 mm (i.d.)，Bio Beads S-X3，60-100目，或相当者；
- b) 流动相：环己烷-乙酸乙酯 (1+1)；
- c) 流速：4.7 mL/min；
- d) 样品定量环：5 mL；
- g) 收集时间：7.5 min~12.5 min。

7.2.1.2 凝胶色谱净化步骤

将10mL待净化液按7.2.1条件净化，收集全部收集液于氮吹管中，于35℃水浴中氮吹至近干，用乙酸乙酯定容至1.0 mL，供气相色谱仪测定，气相色谱-质谱法确证。

7.2.2 醋、蜂蜜

称取2.5 g(精确到0.01 g)均匀试样，加入5 mL水旋涡振荡混匀30 s，将溶液全部过HLB固相萃取柱，流速控制在1 mL/min，再用2 mL蒸馏水淋洗柱子，弃去淋洗液，真空抽干2 min，再用4 mL正乙烷-丙酮混合溶液洗脱，收集洗脱液于离心管中，40℃下氮气吹干，0.5 mL乙酸乙酯定容，待测。

7.2.3 茶叶、葱

取0.5 mL待净化液上石墨化碳黑和PSA混合柱，用1.5 mL乙酸乙酯：环己烷混合溶剂洗脱，流速控制在1 mL/min，收集所有流出液于离心管中，40℃下氮气吹干，0.5 mL乙酸乙酯定容，待测。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：DB-1301 石英毛细管柱，30m×0.25 mm (i.d.)×0.25 μm，或性能相当者；
- b) 色谱柱温度：50℃ 20℃/min 200℃ 5℃/min 260℃ (10min)；
- c) 进样口温度：260℃；
- d) 检测器温度：300℃；
- e) 载气：氮气，纯度大于等于99.999%，柱流量2 mL/min；
- f) 进样方式：无分流，0.75 min后打开分流阀；
- g) 进样量：1 μL。

7.3.2 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱：HP-5MS 石英毛细管柱，30m×0.25 mm (i.d.)×0.25 μm，或性能相当者；
- b) 色谱柱温度：50℃ (1 min) 10℃/min 280℃ (10 min)；
- c) 进样口温度：250℃；
- d) 色谱-质谱接口温度：280℃；
- e) 电离方式：EI；
- f) 电离能量：70 eV；
- g) 载气：氮气，纯度大于等于99.999%，流速1 mL/min；
- h) 进样方式：无分流，0.75 min后打开分流阀；
- i) 进样量：1 μL；
- j) 测定方式：选择离子监测；
- k) 选择监测离子 (m/z)：349、267、238；
- l) 溶剂延迟：5.0 min。

7.3.3 色谱测定与确证

根据样液中炔草酯含量情况，选定峰面积相近的标准工作溶液，标准工作溶液和样液中炔草酯相应值均应在仪器检测线性范围内。标准工作溶液和样液等体积交替进样测定。在上述色谱条件下，炔草酯的保留时间约为16.1 min。标准品的色谱图见附录A中图A.1。

标准溶液及样液均按7.3.1的条件进行测定，如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行气相色谱-质谱确证。

经确证分析被测物质量色谱峰保留时间与标准品样品相一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，所选择的离子均出现；同时所选择离子的丰度比与标准样品相关离子的相对丰度一致，相似度再允许差之内(见表1)，则可判定样品为炔草酯阳性检出。炔草酯标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图和质谱图见附录A.2和附录A.3。

表1 定性确证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 %

7.4 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下式计算试样中炔草酯残留量：

$$X = \frac{A \times C_s \times V}{A_s \times M}$$

式中：

X——试样中炔草酯残留量，单位为毫克每千克，mg/kg；

A——样液中炔草酯的峰面积；

C_s——标准工作液中炔草酯的浓度，单位为微克每毫升，μg/mL；

V——样液最终定容体积，单位为毫升，mL；

A_s——标准工作液中炔草酯的峰面积；

M——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

本标准对桃、梨、芦笋、土豆、玉米、荞麦、蜂蜜、食醋、核桃仁、虾仁、鸡肉、兔肉、大葱、茶叶和鸡肝的定量限为0.01 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、2.0 mg/kg时。炔草酯在不同基质中的添加回收率参见附录B。

附录 A
(资料性附录)
炔草酯标准品色谱图

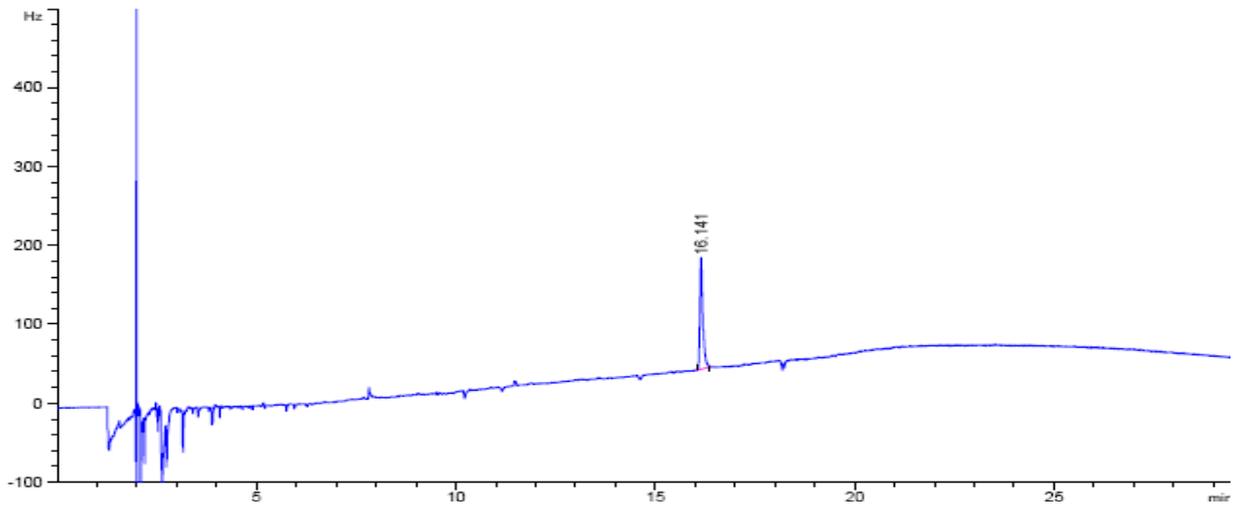


图 A.1 炔草酯标准品气相色谱图

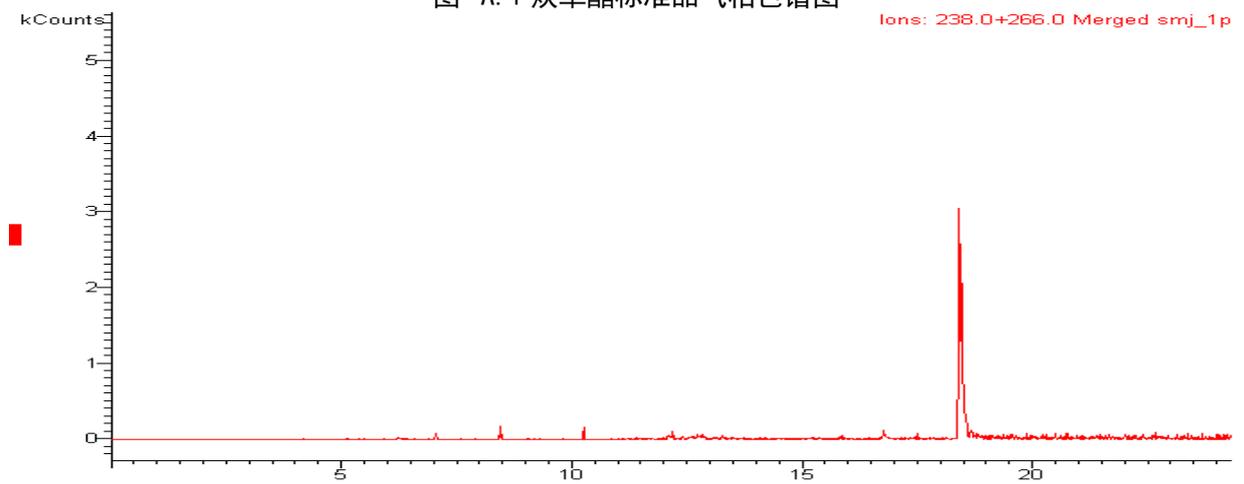


图 A.2 炔草酯气相色谱-质谱选择离子色谱图

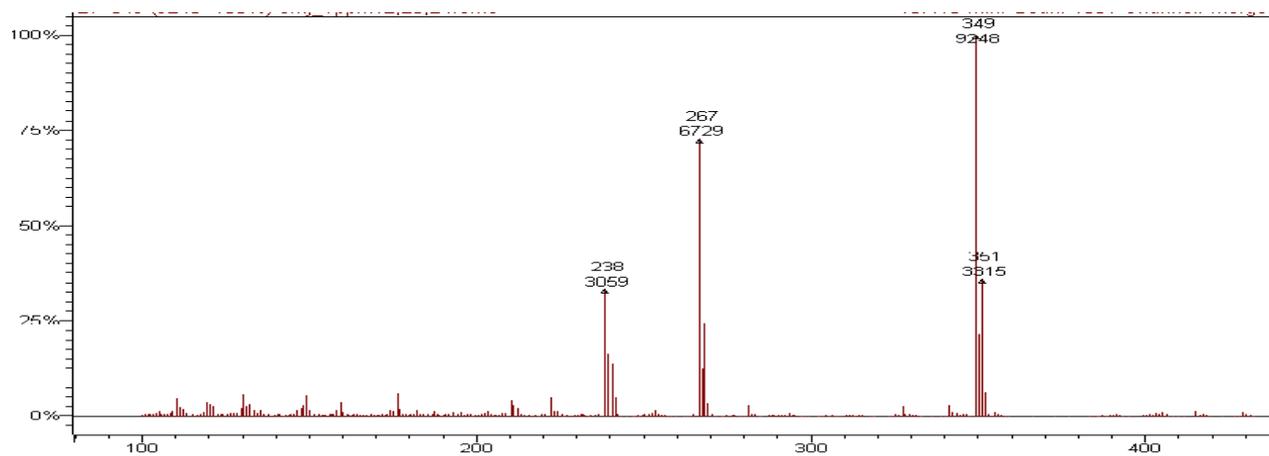


图 A.3 炔草酯标准品质谱图

附录 B
(资料性附录)

不同基质中炔草酯的添加回收率

表D.1 不同基质中炔草酯的添加回收率

样品	添加水平 mg/kg	回收率范围 (%)
桃	0.01	82.6~97.2
	0.05	82.6~96.4
	0.10	84.6~98.1
梨	0.01	84.2~97.8
	0.05	88.2~97.6
	0.10	85.5~98.7
芦笋	0.01	80.3~96.5
	0.05	86.4~96.2
	0.10	87.3~99.3
大葱	0.01	71.8~104
	0.05	72.8~96.5
	0.10	82.4~103.4
土豆	0.01	80.6~96.3
	0.05	83.0~95.2
	0.10	85.1~96.8
蜂蜜	0.01	76.8~95.4
	0.05	77.4~91.4
	0.10	84.6~97.8
荞麦	0.01	81.9~101.1
	0.05	82.6~96.0
	0.10	81.3~97.9
茶叶	0.01	78.2~103.4
	0.05	78.4~98.8
	0.10	85.6~104.9
玉米	0.01	77.5~101.6
	0.05	78.6~98.6
	0.10	84.6~99.3
食醋	0.01	80.2~94.6
	0.05	83.0~93.2
	0.10	84.1~96.5
核桃仁	0.01	79.8~98.1
	0.05	81.0~96.2
	0.10	85.3~97.6
兔肉	0.01	81.1~99.2
	0.05	82.2~98.8
	0.10	86.1~99.8
鸡肝	0.01	76.3~102.2
	0.05	79.2~102.3
	0.10	83.4~99.3
虾仁	0.01	77.9~104.1
	0.05	81.0~98.0
	0.10	82.4~97.8
鸡肉	0.01	81.9~98.1
	0.05	82.2~97.8
	0.10	81.6~98.9

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