



中华人民共和国国家标准

GB 23200.36—2016

食品安全国家标准 植物源性食品中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、 氟吡草腓和噻唑烟酸除草剂残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

National food safety standards—
Determination of fluroxypyr, dithiopyr, diflufenzopyr and thiazopyr
residues in plant-derived 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 发布
国家食品药品监督管理总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 2214—2008《进出口植物源食品中氟草烟、氟硫草啶、氟吡草胺和噻草啶除草剂残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法》。与 SN/T 2214—2008 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“进出口植物源食品”改为“植物源性食品”;
- 标准范围中增加“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- SN/T 2214—2008。

食品安全国家标准

植物源性食品中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸除草剂残留量的测定 液相色谱—质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了植物源性食品中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸 4 种吡啶类除草剂的液相色谱—质谱/质谱方法。

本标准适用于大白菜、玉米和橙中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸 4 种吡啶类除草剂残留的确证和定量测定,其他食品可参照执行。

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

试样中残留的氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸用乙腈提取,经 Supelclean C₁₈ 固相萃取柱净化,用液相色谱—质谱/质谱检测和确证,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 甲醇(CH₃OH):色谱纯。

4.1.3 甲酸(HCOOH):色谱纯。

4.1.4 氯化钠(NaCl)。

4.2 溶液配制

4.2.1 0.1%甲酸的水溶液:准确吸取 1 mL 甲酸,转移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混合均匀。

4.2.2 0.1%甲酸—甲醇(50+50,体积比):量取 0.1%甲酸的水溶液 500 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,混合均匀。

4.3 标准品

4.3.1 吡啶类除草剂标准品:参见附录 A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液:准确称取适量的氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、噻唑烟酸,分别用甲醇溶解并定容至棕色容量瓶中,浓度相当于 500 mg/L,储备液可在 0℃~4℃ 条件下避光存放 6 个月。

4.4.2 混合标准中间溶液:准确吸取适量氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、噻唑烟酸标准储备溶液于棕色容量

瓶中,并加入与其他吡啶类除草剂等质量浓度的氟吡草胺,用甲醇定容至刻度,各种吡啶类除草剂的浓度为1 mg/L,此中间溶液可在0℃~4℃条件下避光存放1个月。

4.4.3 混合标准工作溶液:根据需要,使用前吸取一定量的混合标准中间溶液,用空白样品基质溶液配制。

4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱:Supelclean C₁₈,3 mL/500 mg,或相当者。使用前用5 mL乙腈处理,保持柱体湿润。

4.5.2 微孔滤膜:0.22 μm,有机相。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱—质谱/质谱仪,配ESI离子源。

5.2 天平:感量0.0001 g和0.01 g。

5.3 粉碎机。

5.4 聚丙烯离心管:15 mL和50 mL,具塞。

5.5 离心机:5 000 r/min。

5.6 涡旋振荡器。

5.7 吹氮浓缩仪。

5.8 固相萃取装置。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按GB 2763的规定执行。在取样和制样的操作过程中,应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6.2 试样制备

6.2.1 大白菜和橙

取代表性样品500 g(不可用水洗),切碎后用捣碎机将样品加工成浆状,混匀,装入洁净容器,密封并标明标记。

6.2.2 玉米

取代表性样品500 g,充分粉碎,混匀,装入洁净容器内,密封并标明标记。

6.3 试样保存

试样于0℃~4℃冷藏保存。

7 测定步骤

7.1 提取

称取5 g(精确至0.01 g)样品于50 mL的离心管中,加入适量去离子水浸润片刻。加入10 mL乙腈,在涡旋振荡器上混合3 min,于5 000 r/min离心5 min,将上层清液转移至另一支离心管中。分别用10 mL、5 mL乙腈重复以上提取过程,合并提取液。加入适量氯化钠,充分振荡,于5 000 r/min离心3 min。取上层乙腈提取液5 mL至15 mL离心管中,于40℃吹氮浓缩至2 mL,充分混匀。

7.2 净化

将样品提取液转入C₁₈固相萃取柱中。用4 mL乙腈洗脱,从上样开始收集全部流出液(约6 mL),整个固相萃取净化过程控制流速不超过1滴/s。流出液于40℃氮气吹至近干,用0.1%甲酸—甲醇溶

液(50+50,体积比)定容至1.0 mL,涡旋混匀后,过0.22 μm微孔滤膜,供液相色谱—质谱/质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱:ACQUITY BEH C₁₈色谱柱,50 mm×2.1 mm(内径),膜厚1.7 μm,或相当者。
- 柱温:40℃。
- 流速:0.3 mL/min。
- 进样量:20 μL。
- 流动相及梯度洗脱条件见表1。

表1 流动相及梯度洗脱条件

时间 min	流速 mL/min	0.1%甲酸的水溶液 %	甲醇 %
0	0.3	80	20
6	0.3	0	100
7.5	0.3	80	20

7.3.2 质谱参考条件

- 离子化模式:电喷雾电离正离子模式(ESI⁺)；
- 分辨率:单位质量分辨率；
- 毛细管电压(kV):3.00；
- 源温度(℃):105；
- 脱溶剂气温度(℃):350；
- 脱溶剂气流速(L/h):750；
- 监测方式:多反应监测(MRM),设定条件见表A.1。

7.3.3 色谱测定与确证

7.3.3.1 按照上述条件测定样品和混合基质标准溶液,样品中待测物质的保留时间与基质标准溶液的保留时间偏差在±2.5%之内;定性离子对的相对丰度与浓度相当的混合基质标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不得超过表2的规定,则可判断样品中存在相应的被测物。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

单位为百分率

相对离子丰度	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤10
允许的最大偏差	±20	±25	±30	±50

7.3.3.2 在仪器最佳工作条件下,对基质混合标准工作溶液进样,以峰面积为纵坐标、基质混合工作溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线,用标准工作曲线对样品进行定量,样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内。在上述液相色谱—质谱/质谱条件下,氯氟吡氧乙酸、氟吡草胺、氟硫草定和噻唑烟酸的保留时间参见表A.1。4种吡啶类除草剂标准物质的总离子流色谱及多反应监测(MRM)色谱图参见图B.1、图B.2。

7.4 空白实验

除不加试样外,均按7.1~7.3的规定执行。

8 结果计算和表述

按式(1)计算试样中4种吡啶类除草剂的含量。

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

式中:

X ——样品中 4 种吡啶类除草剂的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

A ——样液中吡啶类除草剂的峰面积;

A_s ——标准工作溶液中吡啶类除草剂的峰面积;

C_s ——从标准工作曲线所得 4 种吡啶类除草剂的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——最终样液代表的试样质量,单位为克(g)。

计算结果需扣除空白值,测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 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 2 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

10.1.1 大白菜和橙基质

氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草胺和噻唑烟酸的定量限均为 $5\mu\text{g}/\text{kg}$;

10.1.2 玉米基质

氯氟吡氧乙酸和氟吡草胺的定量限为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$,氟硫草定和噻唑烟酸的定量限为 $5\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

在 $0.005\text{ mg}/\text{kg}\sim 0.04\text{ mg}/\text{kg}$ 添加浓度范围内,4 种吡啶类除草剂的添加回收率参见附录 E。

附 录 A

(资料性附录)

4 种吡啶类除草剂的基本信息、保留时间和质谱参数

4 种吡啶类除草剂的基本信息、保留时间和质谱参数见表 A.1。

表 A.1 4 种吡啶类除草剂的基本信息、保留时间和质谱参数

序号	农药中文名称	农药英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量	保留时间 min	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	滞留时间 s	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
1	氯氟吡氧乙酸	fluroxypyr	C ₇ H ₅ Cl ₂ FN ₂ O ₃	69377-81-7	255.03	2.85	255	209 ^a	0.2	30	15
								181	0.2	30	20
2	氟吡草腈	diflufenzopyr	C ₁₅ H ₁₂ F ₂ N ₄ O ₃	109293-97-2	334.28	3.50	335	206 ^a	0.2	30	15
								162	0.2	30	15
3	氟硫草定	dithiopyr	C ₁₅ H ₁₆ F ₅ NO ₂ S ₂	97886-45-8	401.41	5.25	402	354 ^a	0.05	30	18
								272	0.05	30	30
4	噻唑烟酸	thiazopyr	C ₁₆ H ₁₇ F ₅ N ₂ O ₂ S	117718-60-2	396.37	4.81	397	377 ^a	0.2	30	21
								335	0.2	30	29
^a 为定量检测离子。对于不同质谱仪器,仪器参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。											

附录 B
(资料性附录)

标准品的总离子流色谱图与多反应监测(MRM)色谱图

B.1 5 $\mu\text{g/L}$ 吡啶类除草剂标准品的总离子流色谱图

见图 B.1。

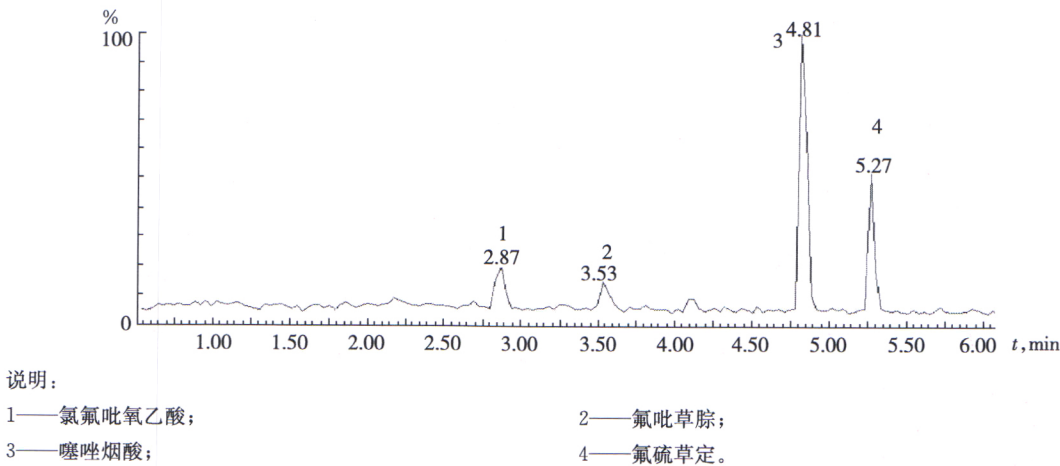


图 B.1 5 $\mu\text{g/L}$ 吡啶类除草剂标准品的总离子流色谱图

B.2 5 $\mu\text{g/L}$ 吡啶类除草剂标准品的多反应监测(MRM)色谱图

见图 B.2。

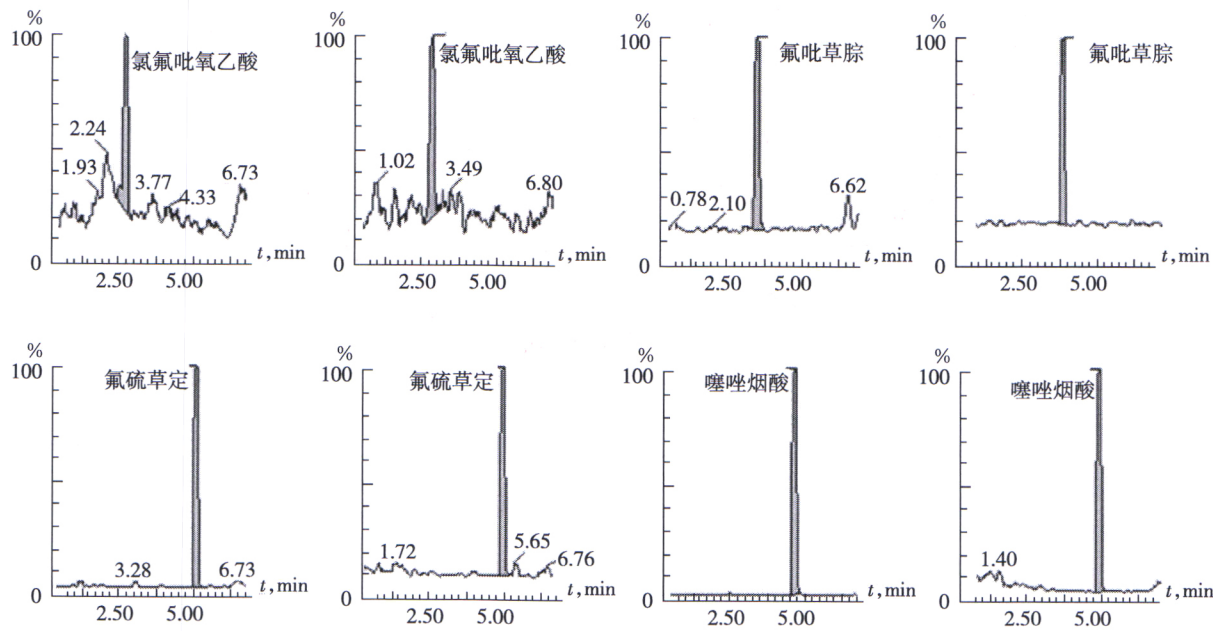


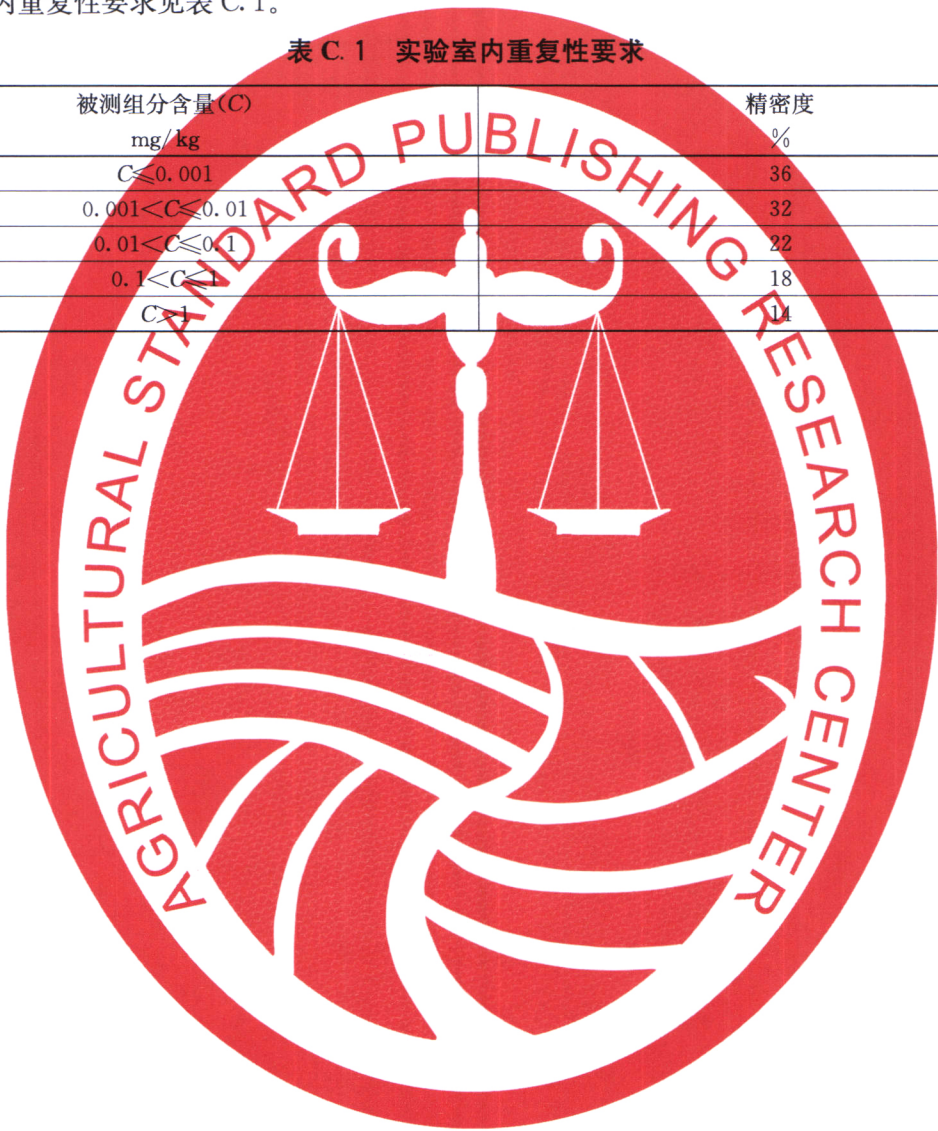
图 B.2 5 $\mu\text{g/L}$ 吡啶类除草剂标准品的多反应监测(MRM)色谱图

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 C.1。

表 C.1 实验室内重复性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14



附 录 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 D. 1。

表 D. 1 实验室间再现性要求

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

附 录 E
(资料性附录)
不同基质中 4 种吡啶类除草剂的添加回收率

不同基质中 4 种吡啶类除草剂的添加回收率见表 E.1。

表 E.1 不同基质中 4 种吡啶类除草剂的添加回收率 单位为百分率

序号	农药名称	样品基质		
		大白菜	橙	玉米
1	氯氟吡氧乙酸	89.4~117.8	86.4~119.4	63.5~117.5
2	氟吡草胺	79.8~120.0	71.4~112.2	65.7~122.3
3	氟硫草定	60.5~94.0	78.4~115.7	76.7~118.0
4	噻唑烟酸	98.0~112.0	80.4~103.0	84.6~111.0

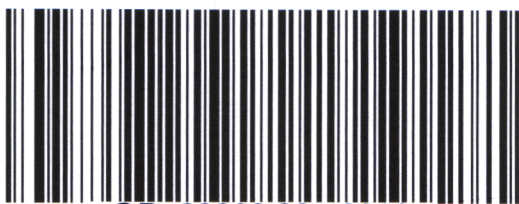
中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
植 物 源 性 食 品 中 氯 氟 吡 氧 乙 酸、氟 硫 草 定、
氟 吡 草 胺 和 噻 唑 烟 酸 除 草 剂 残 留 量 的 测 定
液 相 色 谱—质 谱/质 谱 法
GB 23200.36—2016

* * *

中 国 农 业 出 版 社 出 版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码: 100125 网址: www.ccap.com.cn)
北 京 印 刷 一 厂 印 刷
新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行 各 地 新 华 书 店 经 销

* * *

开 本 880mm×1230mm 1/16 印 张 1 字 数 20 千 字
2017 年 6 月 第 1 版 2017 年 6 月 北 京 第 1 次 印 刷
书 号: 16109·4150
定 价: 24.00 元



GB 23200.36—2016

版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话: (010) 65005894