



中华人民共和国国家标准

GB 23200.70—2016

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 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 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》。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 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

大豆、大米和糙米试样加水浸泡后用乙腈振荡提取,其他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(CH_3CN):高效液相色谱级。

4.1.2 甲醇(CH_3OH):高效液相色谱级。

4.1.3 甲酸(HCOOH)。

4.1.4 氯化钠(NaCl)。

4.1.5 无水硫酸钠(Na_2SO_4):使用前在 650°C 灼烧 4 h,储于干燥器中,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 1 000 mL 水中,摇匀备用。

4.2.3 定容溶液:(甲酸—水溶液)—乙腈(1+9,体积比)。

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

标准物质:三氟羧草醚(acifluorfen,CAS 号: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 $100\ \mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液, -18°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℃~4℃冷藏避光保存, 有效期 1 个月。

4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱: C_{18} 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 μm , 有机相。

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 0.000 1 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 涡旋振荡器。

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。

6.2 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。混合均匀, 装入洁净的容器内, 密封并标识, 于 0℃~4℃避光保存。

6.3 毛豆、苹果和猪肉

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

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, 涡旋振荡后放置 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, 涡旋振荡后, 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℃ 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℃ 以下用氮气吹干。残留物用 1.0 mL 定容溶液溶解,涡旋混匀后,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

- 色谱柱: C₁₈, 150 mm×2.1 mm(内径), 膜厚 5 μm, 或相当者;
- 柱温: 40℃;
- 流速: 0.2 mL/min;
- 进样量: 10 μL;
- 流动相: A 相乙腈; B 相甲酸—水溶液(90+10, 体积比)。

7.3.2 质谱参考条件

参见附录 A。

7.3.3 定性测定

按照 7.1~7.3 的规定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

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>50	20~50(含)	10~20(含)	≤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。

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

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。

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

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);
- 1 000 —— 换算系数。

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 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

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、0.02 mg/kg、0.1 mg/kg 时,三氟羧草醚的添加回收率参见附录 E。



附录 A
(资料性附录)
质谱条件¹⁾及多反应监测条件

A.1 质谱条件

见表 A.1。

表 A.1 质谱条件

离子源	ESI 源负离子模式
毛细管电压	4.0 kV
干燥气体温度	350℃
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)

A.2 多反应监测条件

见表 A.2。

表 A.2 多反应监测条件

中文名称	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	驻留时间 s	碎裂电压 V	碰撞能量 eV
三氟羧草醚	360.1	316.1 ^a	0.20	80	3
		286.1	0.20	80	10
^a 用于定量。					

¹⁾ 非商业性声明:附录 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)
标准品多反应监测质量色谱图

标准品多反应监测质量色谱图见图 B.1。

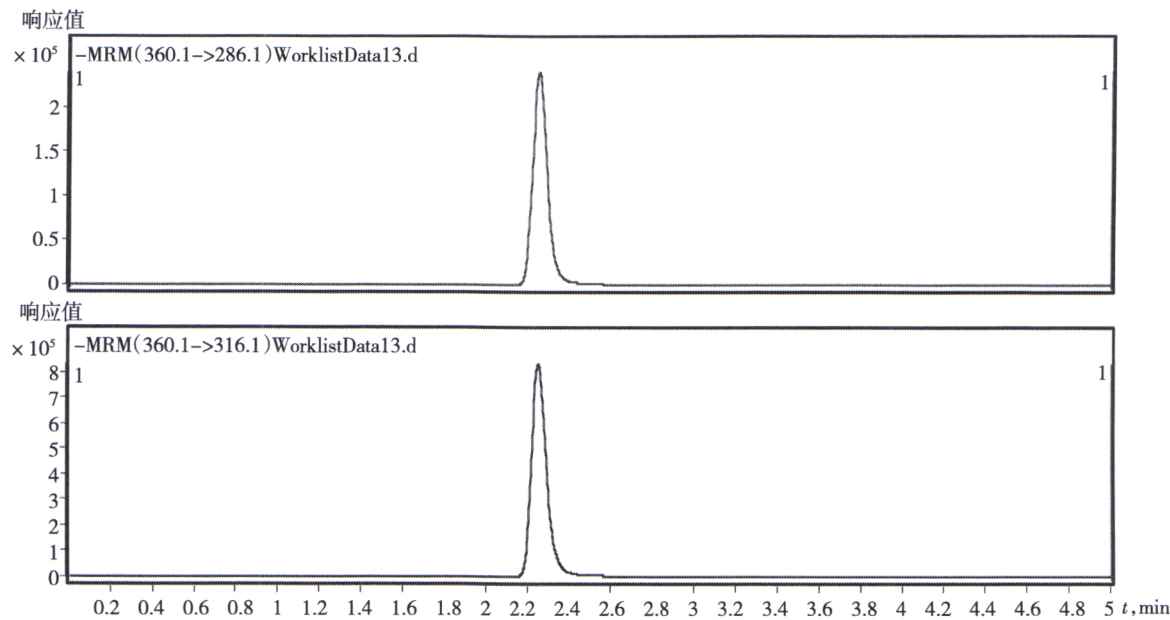


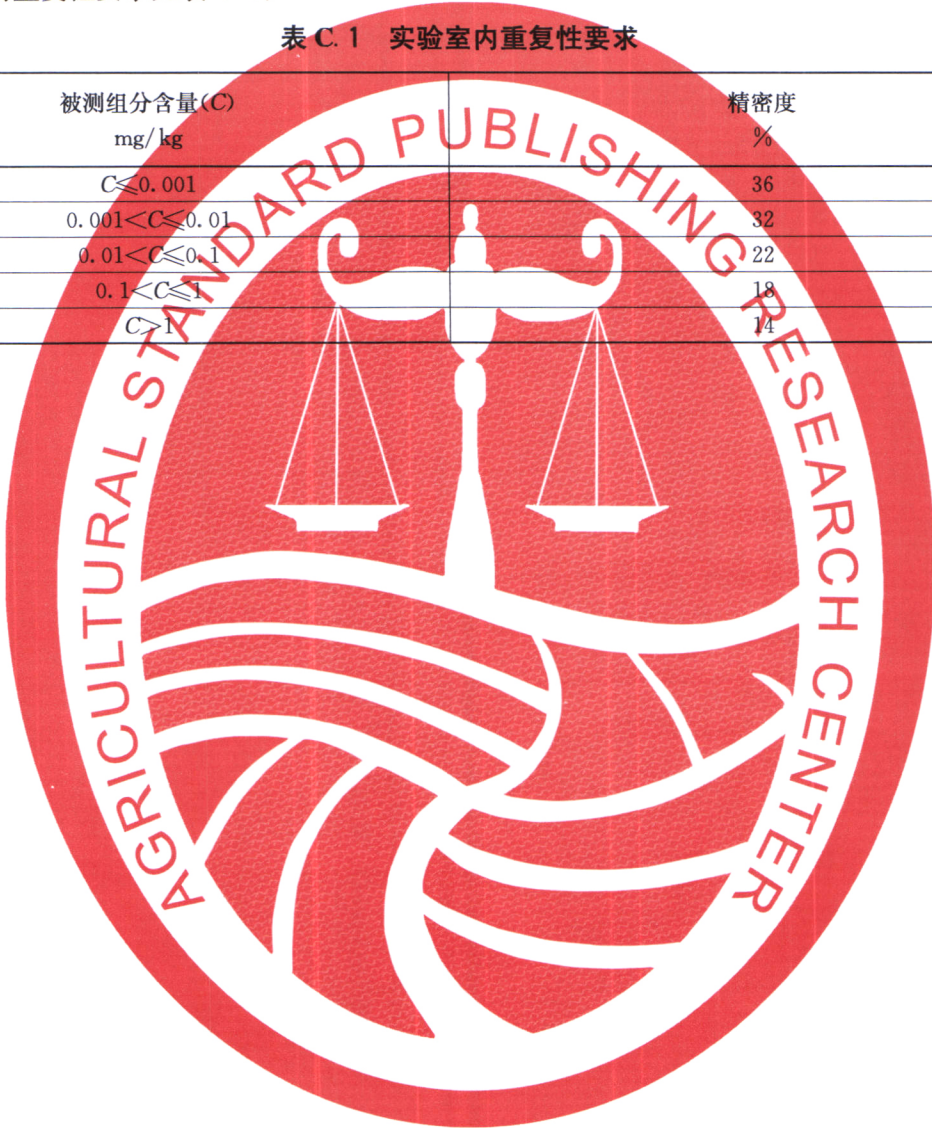
图 B.1 标准品多反应监测质量色谱图

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)
添加浓度及回收率

添加浓度及回收率见表 E. 1。

表 E. 1 添加浓度及回收率

样品名称	添加浓度 mg/kg	回收率 %
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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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

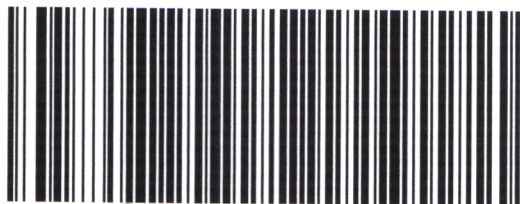
GB 23200.70—2016

* * *

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 · 4198
定 价: 24.00 元



GB 23200.70—2016

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