



中华人民共和国国家标准

GB 23200.28—2016

食品安全国家标准 食品中多种醚类除草剂残留量的测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of multiple ether herbicide 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 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 3541—2013《出口食品中多种醚类除草剂残留量检测方法 气相色谱—负化学离子源—质谱法》。与 SN/T 3541—2013 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 3541—2013。

食品安全国家标准

食品中多种醚类除草剂残留量的测定

气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了食品中苯醚类除草剂的气相色谱—负化学离子源—质谱检测方法。

本标准适用于大米、大豆、菠菜、大葱、辣椒、草莓、甜豌豆、绿茶、龙虾仁、鳎、猪肉和蜂蜜 12 种食品中醚类除草剂残留量的测定和确证,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

试样经正己烷饱和过的乙腈(含 1%冰醋酸)提取,分散固相萃取净化,气相色谱—负化学离子源质谱法进行测定与确证,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(CH_3CN):色谱纯。

4.1.2 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

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

4.1.4 冰醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)。

4.1.5 无水硫酸镁(MgSO_4)。

4.1.6 无水乙酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{ONa}$)。

4.2 溶液配制

提取溶剂(含 1%冰醋酸的经正己烷饱和过的乙腈溶液):加 10 mL 冰醋酸到 990 mL 的乙腈(事先用正己烷饱和过)。

4.3 标准品

标准物质:三氟硝草醚(Fluorodifen, CAS 号:15457-05-3)、乙氧氟草醚(Oxyfluorfen, CAS 号:42874-03-3)、除草醚(Nitrofen, CAS 号:1836-75-5)、苯草醚(Aclonifen, CAS 号:74070-46-5)、吡草醚(Pyraflufen-ethyl, CAS 号:129630-19-9)、喹氧灵(Quinoxifen, CAS 号:124495-18-7)、氟乳醚(Ethoxyfen-ethyl, CAS 号:131086-42-5)、甲氧除草醚(Chlomethoxyfen, CAS 号:32861-85-1)、甲羧除草醚(Bifenox, CAS 号:42576-02-3)、乳氟禾草灵(Lactofen, CAS 号:77501-63-4)和乙酸氟草醚(Fluoroglycofen-ethyl, CAS 号:77501-90-7):纯度 $\geq 98.0\%$ 。具体待测农药的分子结构式信息参

见附录 A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 各种农药标准储备溶液:分别准确称取适量的上述标准品,用丙酮稀释配制成 1.00 mg/mL 的单种标准储备液,4℃下保存(有效期为 6 个月)。

4.4.2 混合标准储备液:分别准确移取适量的上述单种标准储备液,用丙酮稀释配制成 50 μg/mL 的混合标准储备液,4℃下保存(有效期为 6 个月)。

4.4.3 混合标准工作液:根据需要用丙酮稀释成适当浓度的标准工作溶液,4℃下保存(有效期为 3 个月)。

4.5 材料

4.5.1 石墨化炭黑填料:40 μm。

4.5.2 PSA(N-2 氨基乙基)填料:40 μm。

4.5.3 C₁₈ 填料:40 μm。

4.5.4 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:配置负化学离子源(NCI 源)。

5.2 分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g。

5.3 旋转蒸发器。

5.4 组织捣碎机。

5.5 粉碎机。

5.6 均质器。

5.7 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 菠菜、大葱、辣椒、草莓和甜豌豆

取代表性样品 500 g,切碎后(不可用水洗涤),依次用捣碎机将样品加工成浆状。混匀,均分成 2 份作为试样,分装入容器内,密闭并标明标记。

6.2.2 绿茶、大米和大豆

取代表性样品 500 g,用粉碎机粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀,分装入容器内,密闭并标明标记。

6.2.3 龙虾仁、鳗和猪肉

取代表性样品 500 g,将其切碎后,依次用绞碎机将样品绞碎,混匀,分装入容器内,密封并标明标记。

6.2.4 蜂蜜

取有代表性样品量 500 g,对无结晶的蜂蜜样品将其搅拌均匀;对有结晶析出的蜂蜜样品,在密闭情况下,将样品瓶置于不超过 60℃的水浴中温热,振荡,待样品全部融化后搅匀,迅速冷却至室温,在融化时必须注意防止水分挥发。制备好的试样均分成 2 份,分别装入样品瓶中,密封,并

标明标记。

6.3 试样保存

大米、大豆、绿茶和蜂蜜等试样于 0℃~4℃ 保存；菠菜、大葱、辣椒、草莓、甜豌豆、龙虾仁、鳗和猪肉等试样于 -18℃ 以下冷冻保存。

7 分析步骤

7.1 称样

7.1.1 大豆、龙虾仁、鳗和猪肉等试样

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g)。

7.1.2 菠菜、大葱、辣椒、草莓和甜豌豆等试样

称取 10 g 试样(精确至 0.01 g)。

7.1.3 大米、绿茶和蜂蜜等试样

称取 5 g 试样(精确至 0.01 g),并加入 4 mL 水,混匀,浸泡或溶解。

茶叶需浸泡 30 min。

7.2 提取

将称取的样品置于 250 mL 的具塞锥形瓶中,加入 20 mL 提取溶剂,加入 15 g 无水硫酸镁和 6 g 无水醋酸钠,振荡提取 40 min(牛肉、鳗、龙虾仁和鸡肾等肉制品应均质提取 5 min),过滤于 150 mL 浓缩瓶中。再加入 20 mL 提取溶剂重复提取一次,合并提取液,40℃ 下旋转浓缩至干。用 2 mL 乙腈溶解残渣,待净化。

7.3 固相分散萃取净化

7.3.1 菠菜、大葱、辣椒、草莓、甜豌豆和绿茶提取液

将 7.2 相应样品提取液转移到事先装有 50 mg PSA 填料和 200 mg 石墨化炭黑填料的小试管中,充分涡旋 1 min,待色素完全消除后,过滤膜,供气相色谱—质谱测定和确证。

7.3.2 大米、大豆、龙虾仁、鳗、猪肉和蜂蜜提取液

将 7.2 相应样品提取液转移到事先装有 100 mg PSA 填料,50 mg 石墨化炭黑填料和 100 mg C₁₈ 填料的小试管中,充分涡旋 1 min,过滤膜,供气相色谱—质谱测定和确证。

7.4 测定

7.4.1 气相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-17 ms 石英弹性毛细管柱,30 m×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者;
- b) 色谱柱温度:90℃ $\xrightarrow{15^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270℃ $\xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 276℃ $\xrightarrow{48^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃(2.5 min);
- c) 进样口温度:300℃;
- d) 色谱—质谱接口温度:250℃;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.999%,流速 1.0 mL/min;
- f) 进样量:1 μL;
- g) 进样方式:不分流进样,1.5 min 后开阀;
- h) 电离方式:NCI;
- i) 电离能量:184 eV;
- j) 离子源温度:150℃;
- k) 四极杆温度:150℃;
- l) 反应气:甲烷,纯度≥99.99%,流速 2 mL/min;
- m) 检测方式:分时段选择离子监测方式(SIM),参见表 1;
- n) 溶剂延迟时间:5.5 min。

表 1 分段选择离子表

农 药	保留时间窗口 min	保留时间 min	定性离子 <i>m/z</i>
三氟硝草醚	5.50~7.10	6.50	138 ^a ,190,298
乙氧氟草醚		6.64	296,361 ^a ,363
除草醚		6.83	283 ^a ,284,285
苯草醚		7.02	211 ^a ,228,264
吡草醚	7.11~7.85	7.26	349,376,412 ^a
啶氧灵		7.29	271 ^a ,272,273
氟乳醚		7.64	378 ^a ,415,450
甲氧除草醚		7.72	262,313 ^a ,315
甲羧除草醚	7.86~End	8.04	341 ^a ,342,343
乳氟禾草灵		8.66	461 ^a ,462,463
乙羧氟草醚		8.68	294,447 ^a ,449
^a 为定量离子。			

7.4.2 色谱测定与确证

根据样液中待测农药残留量的情况,选定峰面积相近的标准工作溶液,对标准工作液和样液等体积参插进样。标准工作溶液和样液中待测农药的相应值均应在仪器的线性范围内。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间处有色谱峰出现,并且在扣除背景后的样品质量色谱图中,所选离子均出现,所选择离子的丰度比与标准品对应离子的丰度比,其值在允许范围内(见表 2)。根据定量离子(见表 1)对其进行外标法定量。二苯醚类农药混合标准溶液的气相色谱—质谱总离子流色谱图参见图 B.1。

表 2 使用气相色谱—质谱定性时相对离子丰度最大容许误差

				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	±10	±15	±20	±50

7.5 空白实验

除不加试样外,均按 7.1~7.4 的规定执行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中待测农药残留量。

$$X = \frac{A_x \times C_s \times V_x}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X——样液中待测农药残留量的含量,单位为毫克每千克 (mg/kg);
 - A_x——样液中待测农药的定量离子峰面积;
 - C_s——标准工作液中待测农药的浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
 - V_x——样液最后定容体积,单位为毫升(mL);
 - A_s——标准工作液中待测农药定量离子的峰面积;
 - m——最终样液所代表的试样质量,单位为克(g)。
- 计算结果须将空白值扣除,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

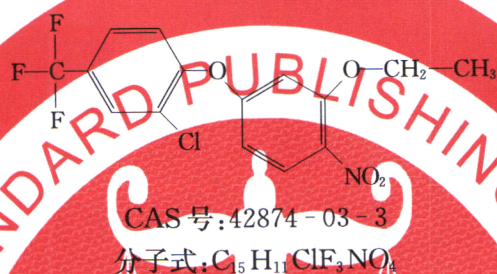
本方法各种基质的 11 种二苯醚类农药的定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

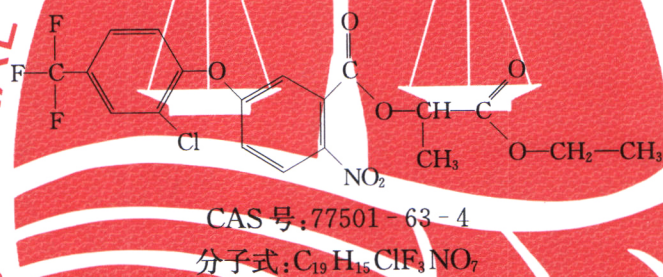
不同基质中添加浓度水平下的回收率参见附录 E。

附录 A
(资料性附录)
待测农药的分子结构式信息

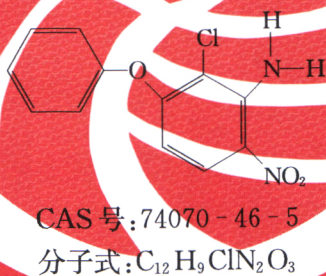
A.1 Oxyfluorfen 乙氧氟草醚



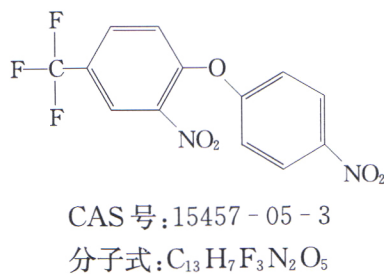
A.2 Lactofen 乳氟禾草灵



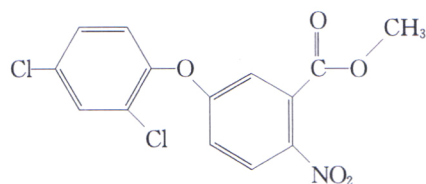
A.3 aclonifen 苯草醚



A.4 Fluorodifen 三氟硝草醚



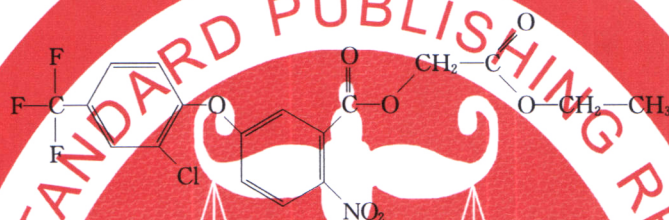
A.5 Bifenox 甲羧除草醚



CAS 号: 42576-02-3

分子式: $C_{14}H_9Cl_2NO_3$

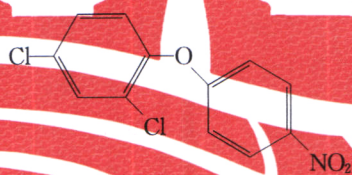
A.6 Fluoroglyphen ethyl 乙羧氟草醚



CAS 号: 77501-90-7

分子式: $C_{18}H_{13}ClF_3NO_7$

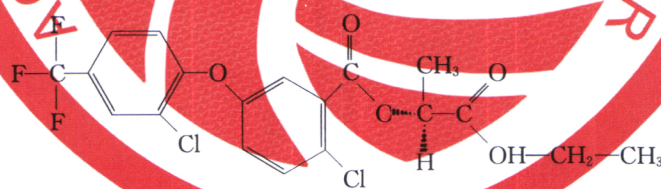
A.7 Nitrofen 除草醚



CAS 号: 1836-75-5

分子式: $C_{12}H_7Cl_2NO_3$

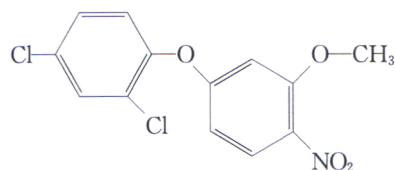
A.8 Ethoxyfen ethyl 氟乳醚



CAS 号: 131086-42-5

分子式: $C_{19}H_{15}Cl_2F_3O_5$

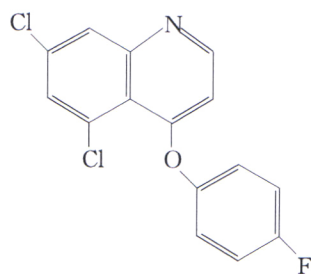
A.9 Chlormethoxyfen 甲氧除草醚



CAS 号: 32861-85-1

分子式: $C_{13}H_9Cl_2NO_4$

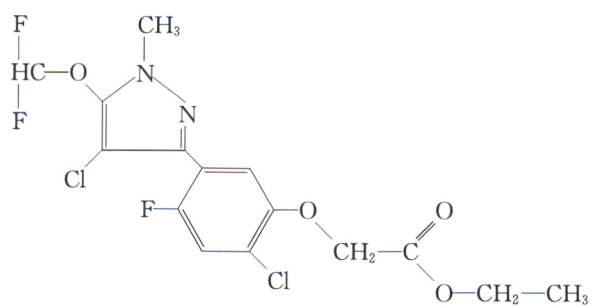
A. 10 quinoxifen 喹氧灵



CAS 号:124495 - 18 - 7

分子式: $C_{15}H_8Cl_2FNO$

A. 11 Paraflufen ethyl 吡草醚



CAS 号:129630 - 19 - 9

分子式: $C_{15}H_{13}Cl_2F_3N_2O_4$

附录 B
(资料性附录)

醚类除草剂混合标准溶液 GC-MS/NCI 选择离子流色谱图

醚类除草剂混合标准溶液 GC-MS/NCI 选择离子流色谱图见图 B.1。

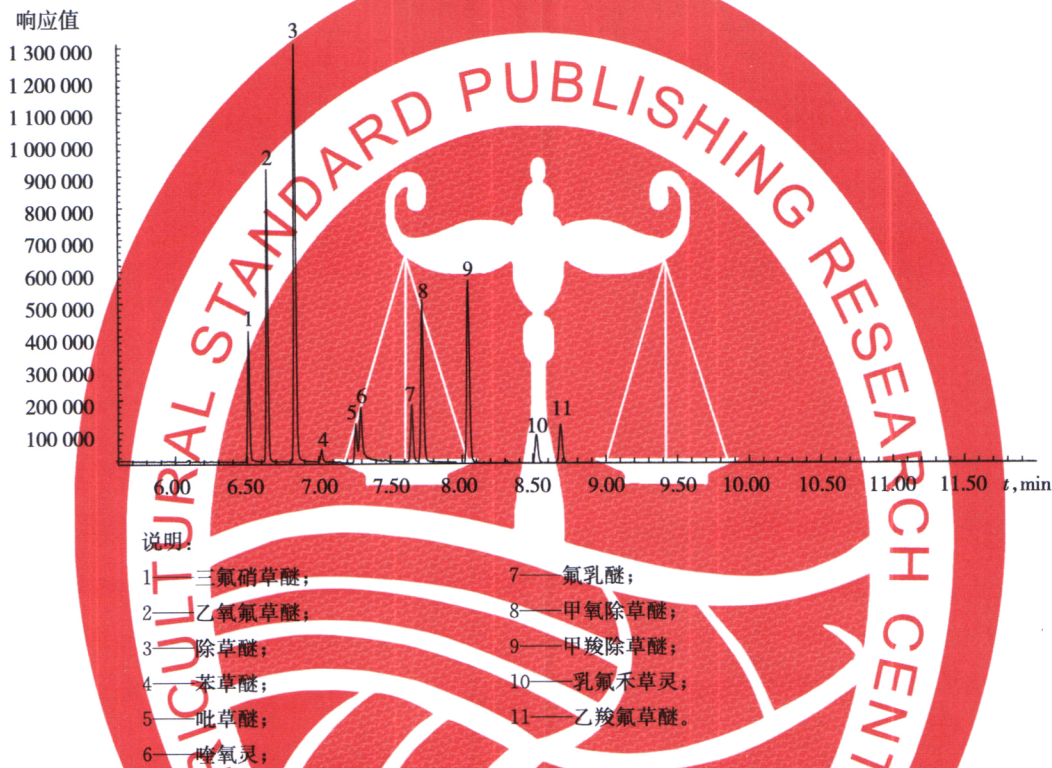


图 B.1 醚类除草剂混合标准溶液 GC-MS/NCI 选择离子流色谱图

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

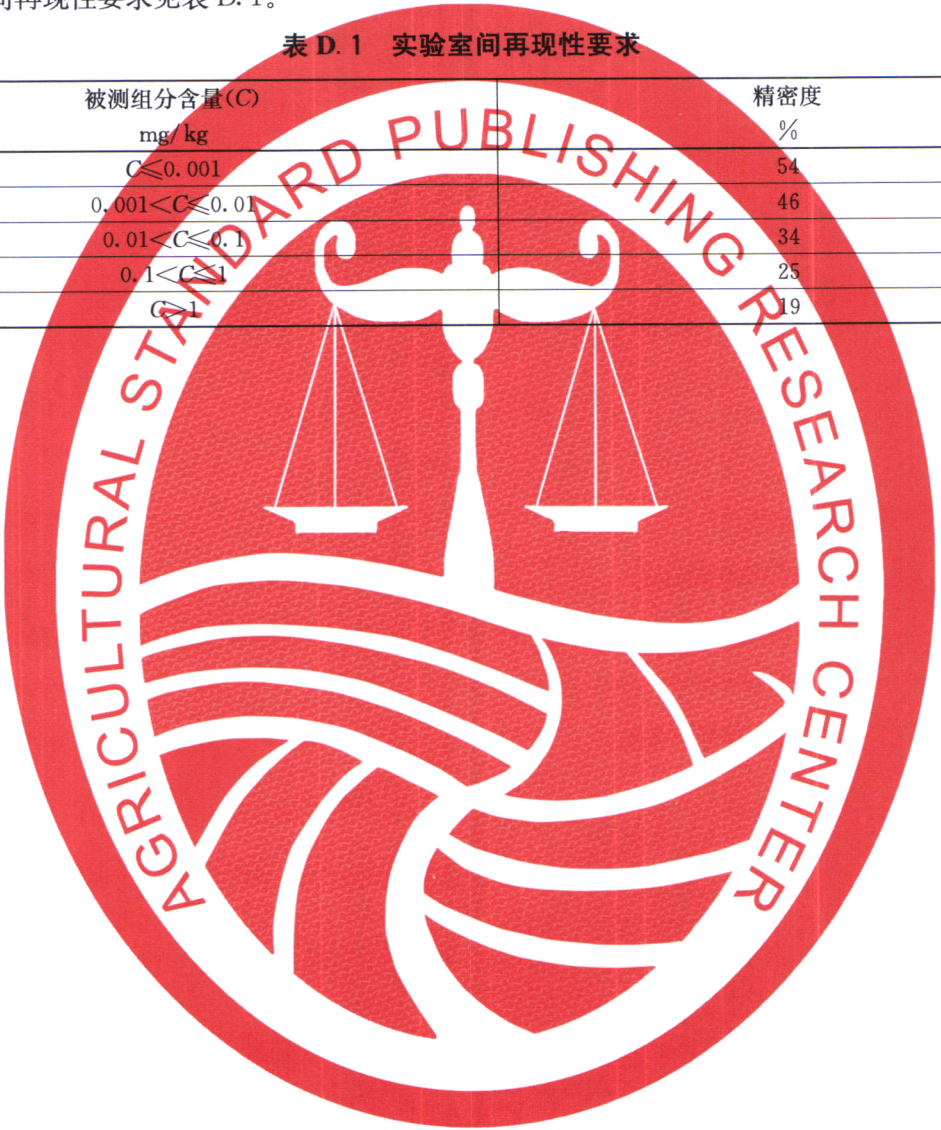
被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leq 0.001$	36
$0.001 < C \leq 0.01$	32
$0.01 < C \leq 0.1$	22
$0.1 < C \leq 1$	18
$C > 1$	14

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 个添加浓度下各种二苯醚类农药的回收率

表 E.1 不同基质中 4 个添加浓度下各种二苯醚类农药的回收率

样品名称	添加水平,mg/kg				精密度 (RSD),%
	0.01	0.02	0.04	0.10	
大米	80.6~87.8	96.9~106.1	87.8~100.4	97.3~109.1	5.2~10.2
大豆	91.1~114.5	87.4~97.3	85.3~99.0	88.7~107.6	3.2~10.7
菠菜	86.3~105.4	98.3~108.6	91.3~99.4	86.7~104.1	4.0~10.2
大葱	92.1~106.7	101.4~116.4	90.2~103.7	84.5~96.5	3.7~10.6
辣椒	94.4~102.3	96.2~106.9	93.3~106.0	87.5~117.8	5.0~10.6
草莓	95.0~114.3	105.2~111.1	92.0~101.7	87.7~103.9	5.7~10.4
甜豌豆	99.0~119.4	79.3~92.2	97.4~102.2	94.4~101.3	5.8~10.7
绿茶	96.5~118.9	114.3~121.5	98.8~118.9	93.9~101.8	4.1~10.6
龙虾仁	105.7~109.8	97.6~109.1	98.3~105.9	95.1~106.0	2.6~10.6
鳗	92.5~113.5	92.1~108.7	87.6~99.0	94.4~102.7	2.2~9.7
猪肉	99.7~108.5	94.4~101.6	97.8~100.3	92.6~111.0	2.9~10.8
蜂蜜	93.8~103.3	100.3~108.5	98.6~106.2	104.0~117.2	4.1~10.3

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
食 品 中 多 种 醚 类 除 草 剂 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 — 质 谱 法

GB 23200.28—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 1.25 字 数 25 千 字
2017 年 6 月 第 1 版 2017 年 6 月 北 京 第 1 次 印 刷
书 号: 16109·4117
定 价: 30.00 元



GB 23200.28—2016

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