



中华人民共和国国家标准

GB 23200.62—2016

食品安全国家标准 食品中氟烯草酸残留量的测定 气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of flumiclorac-pentyl 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 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 2459—2010《进出口食品中氟烯草酸残留量的测定 气相色谱—质谱法》。与 SN/T 2459—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 2459—2010。

食品安全国家标准

食品中氟烯草酸残留量的测定 气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了食品中氟烯草酸残留量的气相色谱—质谱法。

本标准适用于玉米、芹菜、苹果、花生、茶叶、牛肉、鸡肝、鱼、蜂蜜、大豆和牛奶中氟烯草酸残留量的检测和确证,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

样品中残留的氟烯草酸用乙酸乙酯或乙腈提取。提取后的有机相蒸干,残渣用乙酸乙酯—环己烷(1+1)溶解后用凝胶渗透色谱仪(GPC)净化,洗脱液蒸干定容,用气相色谱—质谱仪选择离子检测,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 丙酮(C_3H_6O):农残级。

4.1.2 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。

4.1.3 环己烷(C_6H_{12})。

4.1.4 乙腈(CH_3CN):液相色谱级。

4.1.5 正己烷(C_6H_{14})。

4.1.6 氯化钠($NaCl$)。

4.1.7 无水硫酸钠:于 650℃灼烧 4 h,储于密封容器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙腈饱和正己烷。

4.2.2 正己烷饱和乙腈。

4.2.3 乙酸乙酯—环己烷(1+1,体积比):将乙酸乙酯和环己烷等体积混合均匀,备用。

4.2.4 氯化钠溶液:200 g/L,取 200 g $NaCl$,定容至 1 L。

4.3 标准品

氟烯草酸标准品:英文名称 flumiclorac-pentyl,CAS 号:87546-18-7,纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 氟烯草酸标准储备溶液:准确称取适量的氟烯草酸标准品,用丙酮配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液。

4.4.2 氟烯草酸标准中间溶液:1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。准确吸取 1 mL 标准储备溶液放入 100 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,该溶液在 0℃~4℃ 保存。

4.4.3 基质标准工作溶液:根据需要,用空白样品按照样品处理步骤得到的提取液,配制成不同浓度的基质标准工作溶液,基质标准工作溶液要现用现配。

4.5 材料

4.5.1 凝胶渗透色谱柱:填料为 S-X3 BioBeads,22 g。

4.5.2 无水硫酸钠柱:在 150 mm×10 mm(内径)层析柱中,依次加入脱脂棉和 5 cm 无水硫酸钠。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱—质谱联用仪:配电子轰击离子源。

5.2 分析天平:感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3 均质器。

5.4 离心机。

5.5 旋转蒸发器。

5.6 凝胶渗透色谱(以下简称 GPC)。

5.7 涡旋振荡器。

5.8 离心管,50 mL,聚丙烯。

6 试样的制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。在取样和制样操作过程中必须防止样品受到污染或使残留物含量发生变化。

6.2 水果、蔬菜

取样品 500 g,用粉碎机粉碎,装入洁净容器内作为试样,密封并做好标识,于-18℃冰箱内保存。

6.3 坚果

取样品 500 g,用粉碎机粉碎,装入洁净容器内作为试样,密封并做好标识,于 4℃ 冰箱内保存。

6.4 粮谷、茶叶

取样品 500 g,用粉碎机粉碎至全部通过 20 目筛,装入洁净容器内作为试样,密封并做好标识,室温保存。

6.5 肉类及水产品

取样品 500 g,用粉碎机粉碎,装入洁净容器作为试样,密封并做好标识,于-18℃冰箱内保存。

6.6 蜂蜜

取有代表性样品 500 g,未结晶样品将其用力搅拌均匀,有结晶析出样品可将样品瓶盖塞紧后,置于不超过 60℃ 的水浴中,待样品全部溶化后搅匀,迅速冷却至室温。制备好的样品装入洁净容器内密封并做好标识,室温保存。

6.7 奶

取样品 500 g,混匀,装入洁净容器内作为试样,密封并做好标识,-18℃ 保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 水果、蔬菜

称取试样 10 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 g 无水硫酸钠和 20 mL 乙酸乙酯,20 000 r/min 均质提取 2 min,4 000 r/min 离心 10 min,上层有机相通过无水硫酸钠柱过滤入鸡心瓶中。残渣用 20 mL 乙酸乙酯重复提取一次,离心过滤后,合并 2 次提取液,将提取液于 45℃ 水浴用旋转蒸发器浓缩至近干,待 GPC 净化。

7.1.2 茶叶、粮谷、大豆、花生

称取试样 10 g(精确到 0.01 g)于 150 mL 具塞三角瓶中,加入 50 mL 乙腈,20 000 r/min 均质提取 2 min,上层有机相过滤入分液漏斗中。残渣用 50 mL 乙腈重复提取一次,过滤后,合并提取液于分液漏斗中。

7.1.3 畜、禽、水产品

称取试样 10 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 10 g 氯化钠,混匀,再加 20 mL 乙腈,20 000 r/min 均质 2 min,4 000 r/min 离心 5 min。取上层有机相过无水硫酸钠柱转入分液漏斗。再用 20 mL 乙腈分 2 次按上述步骤提取残渣,合并有机相于分液漏斗中。

7.1.4 蜂蜜

称取 10 g(精确到 0.01 g)蜂蜜样品于 150 mL 三角瓶中,加入 20 mL 水溶解,在平板摇床上振摇 30 min,转入 250 mL 分液漏斗中,分别用 30 mL 水和 50 mL 乙酸乙酯清洗原三角瓶,洗液均转入分液漏斗中,振摇 2 min,静置分层(如果发生乳化,可将上层及乳化层以 4 000 r/min 的速度离心 5 min,取上层转入分液漏斗),有机相过无水硫酸钠柱于鸡心瓶中。下层水相加入乙酸乙酯 2 次,每次 20 mL,轻轻振摇 1 min,静置分层,上层转入上述鸡心瓶中,于 45℃ 水浴用旋转蒸发器浓缩至近干,待 GPC 净化。

7.1.5 牛奶

称取 10 g(精确到 0.01 g)牛奶样品于 50 mL 具塞离心管中,加入 20 mL 乙腈,涡旋振荡 1 min,沉降蛋白,4 000 r/min 离心 5 min,上层清液过滤入鸡心瓶中,于 45℃ 水浴上抽真空缓慢旋转蒸发至 10 mL,溶液转入 250 mL 分液漏斗中,并加入 10 mL 氯化钠溶液,混匀,加入 20 mL 乙酸乙酯,振摇 2 min,静置分层。乙酸乙酯层转入 150 mL 鸡心瓶中,下层水相加入 20 mL 乙酸乙酯液萃取,弃去水相,乙酸乙酯层合并入上述鸡心瓶中,于 45℃ 水浴旋转蒸发器浓缩至近干,待 GPC 净化。

7.2 净化

7.2.1 畜、禽、水产品、花生、粮谷、茶叶、大豆

对 7.1.2 和 7.1.3 获得的有机相溶液,加入 40 mL 乙腈饱和正己烷,振荡 2 min,静置分层,乙腈层转入鸡心瓶,再用正己烷饱和乙腈洗正己烷层两次,每次 15 mL,乙腈层合并入同一鸡心瓶中,于 45℃ 水浴上抽真空旋转蒸发至干。用乙酸乙酯—环己烷定容 10 mL,待 GPC 净化。

7.2.2 水果、蔬菜、蜂蜜、牛奶

用乙酸乙酯—环己烷溶解 7.1.1、7.1.4 和 7.1.5 获得的残渣,并定容至 10 mL,以下按 7.2.3 操作。

7.2.3 凝胶渗透色谱净化

7.2.3.1 条件

- 净化柱:400 mm(长)×25 mm(内径),内装 BIO-Beads S-X3 填料或相当者。
- 流动相:乙酸乙酯—环己烷(1+1)。
- 流速:4.7 mL/min。
- 进样量:5 mL。
- 开始收集时间:9.5 min。
- 结束收集时间:14.0 min。

7.2.3.2 净化

将 7.2.1 和 7.2.2 获得的溶液,进样 5 mL,用凝胶渗透色谱仪净化,收集 9.5 min~14 min 的馏分于鸡心瓶中,并在 45℃ 水浴旋转蒸发至干,用丙酮定容至 1 mL,供气相色谱—质谱仪测定。

7.3 空白基质溶液的制备

分别称取已知各种基质的阴性样品 10 g,按 7.1 和 7.2 操作。

7.4 测定

7.4.1 气相色谱—质谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-5MS,30 m(长)×0.25 mm(内径),膜厚 0.25 μm,或相当者;
- b) 色谱柱升温程序:200℃(保持 1 min),以 10℃/min 的速率升温到 280℃(保持 12 min);
- c) 进样口温度:280℃;
- d) 载气:氦气,纯度 99.999%;
- e) 载气流速:恒流模式 1 mL/min;
- f) 进样方式:不分流;
- g) 进样量:2 μL;
- h) 接口温度:280℃;
- i) 离子源:电子轰击源(EI);
- j) 电离电压:70 eV;
- k) 离子源温度:230℃;
- l) 检测方式:SIM;
- m) 选择离子及相对丰度:见表 1。

表 1 选择离子及相对丰度

被测组分	定量离子		定性离子	
选择离子, m/z	423	308	318	280
相对丰度,%	100	49	26	12

7.4.2 定量测定

对样液及标准工作液等体积穿插进样测定。实际应用的标准工作液和待测样液中,氟烯草酸的响应值均应在仪器的线性范围之内。在上述气相色谱—质谱条件下,氟烯草酸的保留时间约为 15.9 min。标准品气相色谱—质谱图参见附录 A。

7.4.3 定性测定

进行样品测定时,如果检出的质量色谱峰保留时间与标准样品一致,并且在扣除背景后的样品谱图中各定性离子的相对丰度与浓度接近的同样条件下得到的标准溶液谱图相比,误差不超过表 2 规定的范围,则可判断样品中存在对应的被测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

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	±20	±25	±30	±50

7.5 空白试验

除不加样品外,均按 7.1~7.4 的规定执行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理仪或按式(1)计算。

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

式中:

X —— 试样中氟烯草酸残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A —— 样液中氟烯草酸的峰面积;

c —— 标准溶液中氟烯草酸的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_s —— 标准溶液中氟烯草酸的峰面积;

m —— 最终样液所代表的试样量,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 B 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 C 的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

氟烯草酸的定量限为 0.005 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.005 mg/kg、0.01 mg/kg、0.05 mg/kg 时,氟烯草酸的添加回收率参见附录 D。

附录 A

(资料性附录)

氟烯草酸标准物的气相色谱—质谱图 and 全扫描质谱图

氟烯草酸标准物的气相色谱—质谱图 and 全扫描质谱图见图 A.1 和图 A.2。

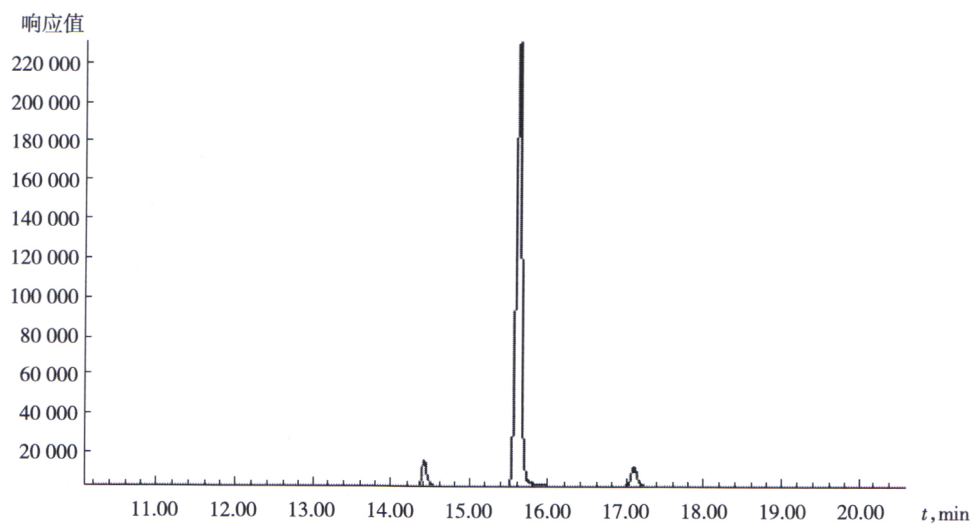


图 A.1 氟烯草酸标准物的气相色谱—质谱图

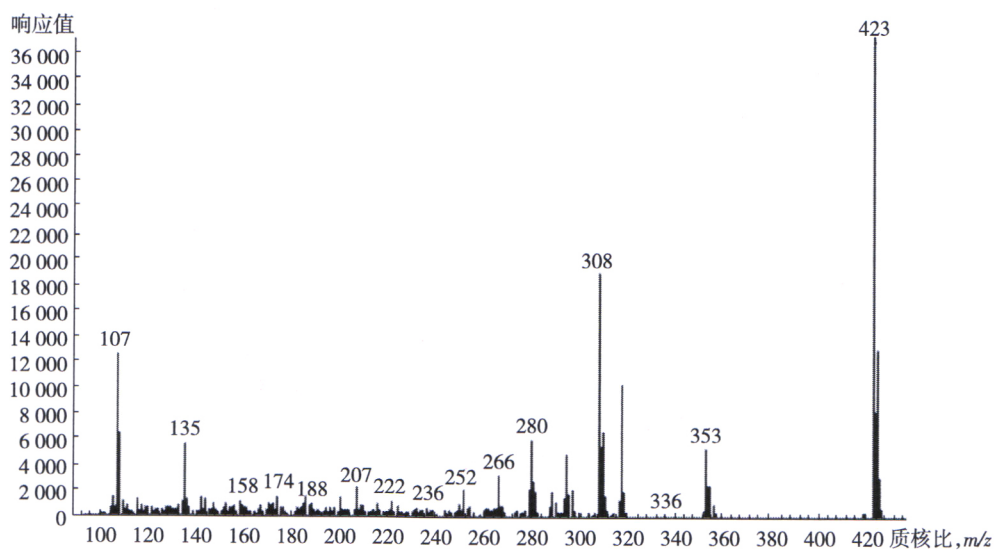


图 A.2 氟烯草酸标准物的全扫描质谱图

附 录 B
(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 B.1。

表 B.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 C
(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 C.1。

表 C.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 D
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率

样品的添加浓度及回收率见表 D.1。

表 D.1 样品的添加浓度及回收率

基质	添加水平,mg/kg	回收率, %
玉米	0.005	71.6~102.0
	0.010	78.8~94.1
	0.050	85.6~101.0
芹菜	0.005	79.6~96.8
	0.010	82.2~100.3
	0.050	81.8~100.2
苹果	0.005	77.6~99.0
	0.010	75.4~96.3
	0.050	81.2~95.6
花生	0.005	77.2~94.2
	0.010	78.3~96.7
	0.050	80.0~97.8
茶叶	0.005	79.8~99.0
	0.010	79.5~97.2
	0.050	79.4~97.0
牛肉	0.005	76.4~99.2
	0.010	79.6~95.3
	0.050	81.2~99.4
鸡肝	0.005	77.4~93.6
	0.010	76.1~98.2
	0.050	82.2~94.8
鱼	0.005	79.8~97.0
	0.010	79.2~100.6
	0.050	82.6~99.2
蜂蜜	0.005	81.4~97.6
	0.010	86.8~101.8
	0.050	84.4~100.2
大豆	0.005	77.2~94.2
	0.010	78.3~96.7
	0.050	80.0~97.8
牛奶	0.005	80.4~98.2
	0.010	82.6~92.4
	0.050	85.6~95.8

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 安 全 国 家 标 准
食 品 中 氟 烯 草 酸 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 — 质 谱 法

GB 23200.62—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 · 4159

定 价: 24.00 元



GB 23200.62—2016

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