

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

GB23200.24—2016

代替SN/T 0712—2010

食 品 安 全 国 家 标 准
粮 谷 和 大 豆 中 11 种 除 草 剂 残 留 量 的 测 定
气 相 色 谱 - 质 谱 法

National food safety standards—

Determination of 11 herbicide residues in cereals and soybean

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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 0712-2010《进出口粮谷和大豆中11种除草剂残留量的测定 气相色谱-质谱法》。

本标准与SN/T 0712-2010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“进出口粮谷”改为“粮谷”。

—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 0712-1997

—SN/T 0712-2010。

食品安全国家标准

粮谷和大豆中 11 种除草剂残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了粮谷和大豆中11种除草剂残留量的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于大米、玉米、小麦和大豆中乙草胺、戊草丹、甲草胺、异丙甲草胺、二甲戊灵、丁草胺、氟酰胺、丙草胺、灭锈胺、吡氟酰草胺和苯噻酰草胺残留量的测定和确证，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

试样中残留的除草剂用正己烷和丙酮提取，提取液浓缩后，经中性氧化铝固相萃取柱或氟罗里硅土固相萃取柱净化，用气相色谱-质谱仪检测和确证，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 丙酮（ C_3H_6O ）：色谱纯。

4.1.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

4.1.3 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

4.1.4 氯化钠（ $NaCl$ ）。

4.1.5 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：经 650℃灼烧 4 h，置于干燥器内备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 正己烷-丙酮溶液（2+1，体积比）：取 200 mL 正己烷，加入 100 mL 丙酮，摇匀备用。

4.2.2 正己烷-丙酮溶液（9+1，体积比）：取 900 mL 正己烷，加入 100 mL 丙酮，摇匀备用。

4.2.3 正己烷-丙酮溶液（8+2，体积比）：取 800 mL 正己烷，加入 200 mL 丙酮，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 11 种除草剂标准品：纯度 $\geq 95.0\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液：分别准确称取农药标准品（见附录A），用正己烷分别配制成浓度为 100 $\mu g/mL$ ~1000 $\mu g/mL$ 的标准储备液。标准储备液于-18℃条件下储存；根据需要再用正己烷稀释成适当浓度的标准工作液，于 0℃~4℃条件下储存。

4.5 材料

4.5.1 中性氧化铝固相萃取柱：1000 mg，6 mL。使用前预先依次用 3 mL 丙酮、5 mL 正己烷活化，备用。

4.5.2 氟罗里硅土固相萃取柱：500 mg，6 mL。使用前预先依次用 3 mL 丙酮、5 mL 正己烷活化，备用。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MSD）：配有电子轰击电离离子源（EI）。

5.2 电子天平：感量为 0.0001 g 和 0.01g。

5.3 固相萃取装置。

5.4 粉碎机。

- 5.5 离心机, 5000r/min。
- 5.6 旋涡混合器。
- 5.7 旋转蒸发器。
- 5.8 均质器, 20000r/min。
- 5.9 浓缩瓶: 100 mL。
- 5.10 具塞离心管: 15 mL、50 mL。
- 5.11 无水硫酸钠柱: 8.0 cm: min. 01g 内径)玻璃柱, 内装 5 cm 高无水硫酸钠。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

将样品按四分法缩分至 500g, 取样部位按 GB 2763 附录 A 执行, 用粉碎机全部磨碎, 并通过 2.0 mm 的圆孔筛, 混匀, 均分成两份作为试样, 分装至洁净的盛样瓶内, 密封并标明标记。

6.2 试样保存

试样于 0℃~4℃ 以下保存。在制样的操作过程中, 应防止样品污染或发生残留物含量的变化。

7 测定步骤

7.1 提取

7.1.1 大米、玉米和小麦

称取试样约 5 g (精确到 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 3 g 氯化钠、10 mL 水和 20 mL 正己烷-丙酮, 用均质器以 10 000r/min 均质 2 min, 在 4 000 r/min 下离心 5 min。将上清液通过无水硫酸钠柱脱水于 100 mL 浓缩瓶中。再用 20 mL 正己烷-丙酮重复提取一次, 合并提取液于同一 100 mL 浓缩瓶中, 在 35℃ 水浴中用旋转蒸发器浓缩至近干, 再用氮气流吹干。加入 2 mL 正己烷溶解残渣待净化。

7.1.2 大豆

称取试样约 5 g (精确到 0.01 g) 于 50 mL 离心管中, 加入 5 g 无水硫酸钠和 20 mL 乙腈, 用均质器以 10 000r/min 均质 2 min, 在 4 000 r/min 下离心 5 min。将上清液转移至 100 mL 浓缩瓶中。再用 20 mL 乙腈重复提取一次, 合并提取液于同一 100 mL 浓缩瓶中, 在 35℃ 水浴中用旋转蒸发器浓缩至近干, 再用氮气流吹干。加入 2 mL 正己烷溶解残渣待净化。

7.2 净化

7.2.1 玉米

将上述样液全部转移到中性氧化铝固相萃取柱中, 控制流速在 1 mL/min~2 mL/min, 弃去流出液。加入 10 mL 正己烷-丙酮溶液洗脱, 控制流速在 1 mL/min~2 mL/min, 收集洗脱液。洗脱液经 60℃ 氮吹仪吹干后, 用 5 mL 正己烷溶解, 供气相色谱-质谱仪测定。

7.2.2 大米、大豆和小麦

将中性氧化铝固相萃取柱(柱内填约 1 cm 高的无水硫酸钠层)安装在固相萃取的真空抽滤装置上, 先用 6 mL 丙酮-正己烷混合液预淋洗萃取柱, 弃去全部预淋洗液。将提取液加入到中性氧化铝固相萃取柱中, 待提取液全部流出后, 再用 5 mL 丙酮-正己烷混合液洗脱萃取柱, 保持流速 1.5 mL/min, 收集全部流出液, 45℃ 下氮气流吹至近干。用正己烷定容至 0.5 mL, 供 GC-MS 测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱: DB-5ms 石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm(i. d), 膜厚 0.25 μm 或性能相当者;
- b) 色谱柱温度: 初始温度 100℃ 保持 1 min, 以 15℃/min 升至 260℃, 保持 15 min;
- c) 进样口温度: 250℃;
- d) 色谱-质谱接口温度: 280℃;
- e) 载气: 氦气, 纯度大于 99.999%, 恒流模式, 流速 1.0 mL/min;
- f) 进样量: 1 μL;
- g) 进样方式: 不分流进样, 0.75 min 后开阀;
- h) 电离方式: EI;
- i) 电离能量: 70 eV
- j) 离子源温度: 230℃;
- k) 四极杆温度: 150℃;
- l) 测定方式: 选择离子监测方式;

- m) 选择监测离子 (m/z): 参见表 1 和附录 B;
n) 溶剂延迟: 5.0 min。

表 1 选择离子监测方式的质谱参数表。

通道	时间/min	选择离子 (amu)	驻留时间/ms
1	5.00	223、269、160、188、237、222、151、265、162、238、240、146	40
2	9.20	252、162、253、281、176、311、237、160、173、145、323、262、238	30
3	10.60	119、91、269、120、266、394、267、245、192、136、148、298	40

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中被测物的含量情况, 选定浓度与样液相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中每种除草剂的响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参插进样测定。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中, 在相同保留时间有色谱峰出现, 则根据附录B中每种除草剂选择离子的种类及其丰度比进行确证。在上述气相色谱-质谱条件下, 样品中待测物质保留时间与标准工作液中对应的保留时间的偏差在 $\pm 2.5\%$, 且样品中被测物质的相对离子丰度与浓度相当标准工作溶液的相对离子丰度进行比较, 相对丰度允许相对偏差不超过表2规定的范围, 则可确定样品中存在对应的被测物。11种除草剂标准物的参考保留时间和气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录B和附录C中的C.1。

使用气相色谱-质谱定性时相对离子丰度最大容许误差

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

试样中每种除草剂残留量按式 (1) 计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_{is} \times V \times 1000}{A_{is} \times m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中 X_i 试样中每种除草剂残留量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

A_i 样液中每种除草剂的峰面积;

c_{is} 标准工作液中每种除草剂的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

A_{is} 标准工作液中每种除草剂的峰面积;

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)。

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E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F的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

采用本方法对大米、小麦、玉米和大豆中 11 种除草剂残留进行测定, 各种农药的定量限均为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

本方法添加浓度及回收率范围见附录D。

附录 A
(规范性附录)

11 种除草剂标准物质基本信息 表 A. 1

序号	除草剂名称	英文名称	CAS 编号	化学分子式
1	乙草胺	acetochlor	34256-82-1	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
2	甲草胺	alachlor	15972-60-8	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
3	戊草丹	esprocarb	85785-20-2	C ₁₅ H ₂₃ NOS
4	异丙甲草胺	metolachlor	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂
5	二甲戊灵	pendimethalin	40487-42-1	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄
6	丁草胺	butachlor	23184-66-9	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂
7	氟酰胺	flutolanil	66332-96-5	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂
8	丙草胺	pretilachlor	51218-49-6	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂
9	灭锈胺	mepronil	55814-41-0	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂
10	吡氟酰草胺	diflufenican	83164-33-4	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂
11	苯噻酰草胺	mefenacet	73250-68-7	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S

附录 B
(资料性附录)

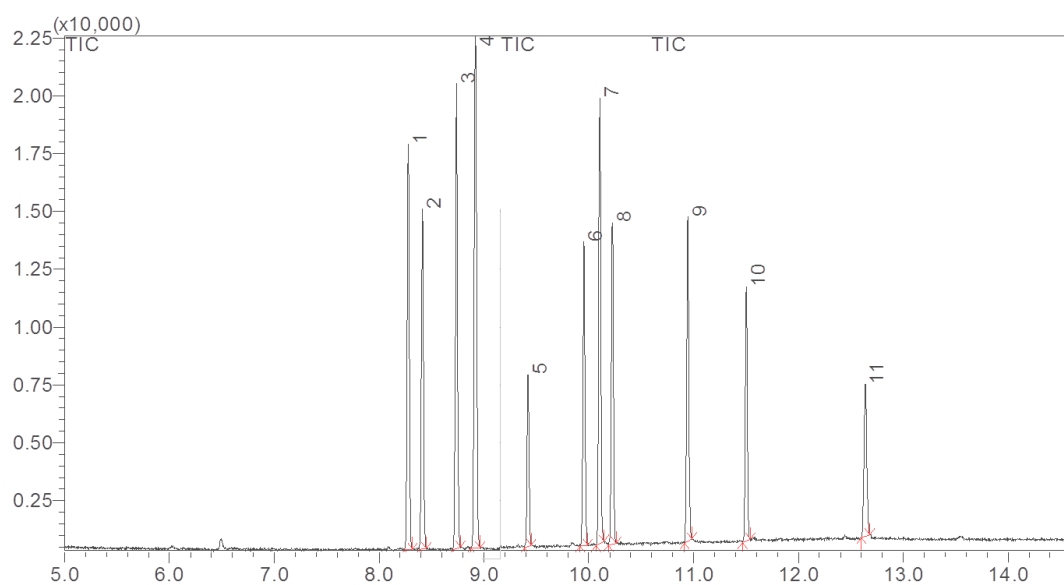
11种除草剂的保留时间、定量和定性选择离子及测定低限表

表 B.1 11种除草剂的保留时间、定量和定性选择离子及测定低限表

序号	农药名称	保留时间/min	特征碎片离子 (amu)		
			定量	定性	丰度比
1	乙草胺	8.268	223	146、162、269	63: 100: 75: 9
2	甲草胺	8.405	160	188、237、269	100: 84: 24: 9
3	戊草丹	8.731	222	162、151、265	100: 67: 25: 12
4	异丙甲草胺	8.910	162	238、240、146	100: 45: 14: 11
5	二甲戊灵	9.408	252	162、253、281	100: 22: 10: 14
6	丁草胺	9.945	176	311、237、160	90: 100: 24: 7
7	氟酰胺	10.098	173	145、281、323	100: 27: 26: 13
8	丙草胺	10.220	262	162、176、238	46: 100: 92: 73
9	灭锈胺	10.937	119	91、269、120	100: 26: 18: 9
10	吡氟酰草胺	11.493	266	394、267、245	100: 21: 16: 13
11	苯噻酰草胺	12.629	192	136、148、298	100: 25: 19: 8

附录 C
(资料性附录)

11种除草剂标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图



1——乙草胺；2——戊草丹；3——甲草胺；4——异丙甲草胺；5——二甲戊灵；6——丁草胺；7——氟酰胺；8——丙草胺；9——灭锈胺；10——吡氟酰草胺；11——苯噻酰草胺

图 C.1 11种除草剂标准物气相色谱-质谱选择离子色谱图

附录D
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表D.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

序号	中文通用名	添加回收率及精密度范围/% (添加水平为 0.01mg/kg~2.0 mg/kg)							
		大米		小麦		玉米		大豆	
		回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度	回收率	精密度
1	乙草胺	87.1~ 98.6	2.1~ 8.5	79.4~ 100.7	1.7~8.4	82.5~ 108.7	5.3~ 12.4	87.1~ 105.2	4.2~ 8.9
2	甲草胺	85.3~ 106.5	1.8~ 12.1	83.1~ 111.0	3.5~ 4.2.1	80.0~ 108.3	2.5~8.7	75.3~ 101.2	2.4~ 12.1
3	戊草丹	80.5~ 102.1	4.2.1~ 5.5	76.5~ 104.0	2.8~3.9	84.3~ 101.6	1.1~5.8	81.6~ 108.1	1.5~ 11.0
4	异丙甲 草胺	85.3~ 111.8	5.2~ 9.4	85.6~ 110.6	5.6~ 10.1	84.7~ 100.9	2.2~7.9	88.0~ 111.1	0.85~ 8.5
5	二甲戊 灵	86.6~ 104.1	8.3~ 10.5	77.3~ 117.2	2.9~ 4.2.1	84.2~ 107.1	5.5~8.8	85.6~ 110.6	1.5~ 5.4
6	丁草胺	80.5~ 94.7	4.2.1~ 6.9	85.3~ 106.7	5.4~6.9	86.8~ 104.2	2.7~5.1	80.0~ 101.2	0.92~ 1.8
7	氟酰胺	84.9~ 102.5	8.1~ 9.5	88.2~ 107.6	1.7~5.6	82.4~ 101.2	2.1~ 10.1	82.7~ 105.3	1.1~ 5.9
8	丙草胺	85.9~ 110.6	2.8~ 7.6	82.1~ 106.3	1.5~5.8	87.3~ 107.1	4.2.1~ 7.9	79.5~ 105.3	2.3~ 4.5
9	灭锈胺	80.5~ 99.7	8.1~ 10.2	89.4~ 101.7	2.6~7.7	80.3~ 101.1	2.4~6.2	75.3~ 103.2	5.1~ 10.1
10	吡氟酰 草胺	76.7~ 104.9	2.3~ 5.6	74.2.3~ 102.5	3.3~ 10.2	72.4~ 107.1	4.4~6.8	78.1~ 102.7	8.7~ 10.3
11	苯噻酰 草胺	85.3~ 107.2	4.2.1~ 8.9	79.3~ 112.5	2.5~8.4	75.8~ 100.3	5.9~ 10.1	85.3~ 107.2	6.6~ 9.7

附录E
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 E.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F
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 F.1 实验室间再现性要求

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