

中华人民共和国国家标准

GB 23200.35—2016

代替SN/T 2213—2008

食品安全国家标准
植物源性食品中取代脲类农药残留量的测定
液相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of substituted ureas pesticides residue 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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 2213-2008《进出口植物源性食品中取代脲类农药残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。

本标准与SN/T 2213-2008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；
- 标准名称中“进出口植物源性食品”改为“植物源性食品”；
- 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/T 2213-2008。

食品安全国家标准

植物源性食品中取代脲类农药残留量的测定 液相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了植物源性食品中15种取代脲类农药(见附录A)残留量的液相色谱-质谱联用检测方法。

本标准适用于玉米、大豆、橙子、大米和大白菜中15种取代脲类农药残留的定量测定,其他食品可参照执行,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

试样用乙腈提取,HLB固相萃取柱净化,液相色谱-质谱联用仪测定和确证,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 甲醇(CH₃OH, 67-56-1): 色谱纯。

4.1.2 乙腈(CH₃CN, 75-05-8): 色谱纯。

4.1.3 氯化钠(NaCl, 7647-14-5): 。

4.1.4 乙酸(CH₃COOH, 64-19-7): 色谱纯。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸-水溶液(1→1000): 准确吸取1 mL乙酸于1 000 mL容量瓶中,加水定容至刻度线,摇匀备用。

4.2.2 乙酸-甲醇溶液(7+3): 准确量取70 mL乙酸-水溶液(1→1000)和30 mL甲醇,摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 取代脲类农药标准物质: 参见附录A,纯度大于99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 取代脲类农药标准储备溶液(100 mg/L): 分别准确称取10.0mg取代脲类农药标准物质,用乙腈溶解,转移至100 mL容量瓶中,用乙腈定容。标准溶液避光于-18℃保存,保存期为6个月。

4.4.2 取代脲类农药标准中间液(1.0 mg/L): 分别准确吸取1.00 mL各取代脲类标准储备溶液(100 mg/L)至100 mL容量瓶中,用乙腈定容。4℃避光保存,保存期为1个月。

4.5 材料

4.5.1 HLB固相萃取柱: 6 mL 500 mg,或相当者。

4.5.2 微孔滤膜: 0.22 μm,有机相型。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱联用仪, 带电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平: 感量0.01 g和0.0001 g。

5.3 粉碎机。

5.4 组织捣碎机。

5.5 离心机: 5 000 r/min。

5.6 均质器。

5.7 吹氮浓缩仪。

5.8 涡旋混匀器。

- 5.9 固相萃取装置，带真空泵。
 5.10 移液器：10–100 μL ，100–1000 μL 。
 5.11 聚丙烯离心管：15mL，50 mL，具塞。
 5.12 容量瓶：25 mL，100 mL。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 玉米、大豆、大米

取有代表性样品500 g，用粉碎机充分粉碎，样品全部过425 μm 的标准网筛。混匀，制备好的试样均分为两份，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

6.1.2 橙子、大白菜

取有代表性样品100 g，将其切碎后（不可用水洗），用捣碎机将样品加工成匀浆。制备好的试样均分为两份，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 试样保存

玉米、大豆和大米样品常温保存；橙子、大白菜等试样于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻保存。

在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

对玉米、大豆、大米样品，称取5 g试样（精确至0.01 g）于50 mL具塞离心管中，加入10 mL水，混匀后放置1 h；对橙子、大白菜样品，称取5 g试样（精确至0.01 g）于50 mL具塞离心管中。加入过量氯化钠，使水溶液达到饱和，再加入15 mL乙腈高速均质提取3 min，5 000 r/min离心5 min，将乙腈层转移至25 mL容量瓶中。残渣再用10 mL乙腈重复提取一次，合并提取液，并用乙腈定容至25 mL。取5 mL提取液于15 mL离心管中， $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮气吹至2 mL待净化。

7.2 净化

将HLB固相萃取柱安装在固相萃取的真空抽滤装置上，先用5 mL乙腈预淋洗萃取柱，弃去全部预淋洗液。将提取液转入HLB固相萃取柱中，以约1 滴/s的流速使样液全部通过固相萃取柱，再用2 mL乙腈淋洗并抽干固相萃取柱，收集全部流出液于15 mL离心管中， $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下用氮气吹至近干，残渣用乙酸-甲醇溶液定容至1.0 mL。旋涡混匀后，过微孔滤膜，供液相色谱-质谱联用仪测定。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱：Acquity BEH C_{18} 色谱柱，50 mm \times 2.1 mm (i.d.)，1.7 μm ，或相当者；
- 柱温： $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 进样量：10 μL ；
- 流动相、流速及梯度洗脱条件见表1。

表1 流动相、流速及梯度洗脱条件

时间 min	流速 mL/min	乙酸-水溶液 (1 \rightarrow 1000) %	甲醇 %
0	0.3	70	30
6	0.3	0	100
7.5	0.3	70	30

7.3.2 质谱条件

- 离子化模式：电喷雾离子源；
 - 扫描方式：正离子扫描；
 - 检测方式：多反应监测 (MRM)；
 - 分辨率：单位分辨率；
- 其它参考质谱条件见附录B。

7.4 标准工作曲线

准确吸取适量的取代脲类农药标准中间液(1.0 mg/L),用空白试样提取液配成浓度为0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 μg/L的基质混合标准工作溶液。临用配制。供液相色谱—质谱联用仪测定,以峰面积为纵坐标,基质混合标准工作溶液浓度为横坐标绘制标准工作曲线。

7.5 测定

7.5.1 定性测定

每种被测组分选择1个母离子,2个以上子离子,在相同实验条件下,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;且样品中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的基质混合标准工作溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表2规定的范围,则可判定为样品中存在对应的待测物。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%至50%	>10%至20%	≤10%
允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.5.2 定量测定

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,基质混合标准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。15种取代脲类农药标准物质的多反应监测(MRM)色谱图参见附录C中的图C.1。

7.6 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

按下式(1)计算试样中各取代脲类农药的含量:

$$X_i = \frac{c_i \times V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i —— 试样中各取代脲类农药的残留含量,单位为微克每千克(μg/kg);

c_i —— 从标准工作曲线得到的被测组分溶液浓度,单位为微克每升(μg/L);

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

本方法对15种取代脲类农药的定量限为10.0 μg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为10.0、20.0、50.0 μg/kg时,15种取代脲类农药在不同基质中的添加回收率参见附录D。

附录 A
(资料性附录)
15 种取代脲类农药的基本信息

表 A.1 15 种取代脲类农药的基本信息

农药名称	英文名	CAS 号	分子式	分子量
非草隆	fenuron	101-42-8	C ₉ H ₁₂ N ₂ O	164.20
甲氧隆	metoxuron	19937-59-8	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	228.68
灭草隆	monuron	150-68-5	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O	198.68
绿麦隆	chlorotoluron	15545-48-9	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212.70
甲基苯噻隆	methabenzthiazuron	18691-97-9	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	221.28
氟草隆	fluometuron	2164-17-2	C ₁₀ H ₁₁ F ₃ N ₂ O	232.20
敌草隆	diuron	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.09
环莠隆	cycluron	2163-69-1	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O	198.31
异丙隆	isoproturon	34123-59-6	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.28
异草完隆	isonoruron	28805-78-9	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O	222.33
环草隆	siduron	1982-49-6	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	232.32
炔草隆	buturon	3766-60-7	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O	236.70
利谷隆	linuron	330-55-2	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	249.09
枯莠隆	difenoxuron	14214-32-5	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₃	286.33
枯草隆	chloroxuron	1982-47-4	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	290.74

附录 B
(资料性附录)
参考质谱条件¹

- B.1 电喷雾电压：3000 V；
 B.2 辅助气流速：700 L/h；
 B.3 碰撞气：氦气；
 B.4 幕帘气流速：50 L/h；
 B.5 离子源温度：105℃；
 B.6 辅助气温度：350℃；
 B.7 定性离子对、定量离子对，采集时间、锥孔电压及碰撞能量见表B.1。

表 B.1 取代脲类农药测定的质谱参数

质谱分段采集时间设置	分析物	参考保留时间/min	母离子	子离子	采集时间/s	锥孔电压/V	碰撞能量/eV	
0 ~ 2 min	非草隆	1.22	165	72*	0.05	34	13	
				92			21	
	甲氧隆	1.81	229	72*	0.05	50	15	
				156			25	
灭草隆	2.17	199	199	72*	0.05	44	17	
				126			27	
2 ~ 3.5 min	绿麦隆	2.81	213	72*	0.05	42	21	
				140			20	
	甲基苯噻隆	2.89	222	222	150	0.05	34	32
					165*			17
	氟草隆	2.77	233	233	72*	0.05	24	17
					160			25
	敌草隆	3.09	233	233	72*	0.05	24	17
					160			25
	环莠隆	3.14	199	199	69*	0.05	40	21
					72			23
异丙隆	3.05	207	207	72*	0.05	44	17	
				165			15	
2.8 ~ 6min	异草完隆	3.50	223	72*	0.05	52	25	
				89			19	
	环草隆	3.53	233	233	94	0.05	40	21
					137*			17
	炔草隆	3.05	237	237	84*	0.05	48	21
					126			37
利谷隆	3.51	249	249	160*	0.05	30	20	
				182			20	

¹非商业性声明：附录A所列参考质谱条件是在Waters Quattro Premier型液质联用仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

枯莠隆	3.08	287	72 [*]	0.05	58	19
			123			19
枯草隆	3.97	291	72 [*]	0.05	22	17
			164			17

*为定量离子，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 C
(资料性附录)
标准的多反应监测 (MRM) 色谱图

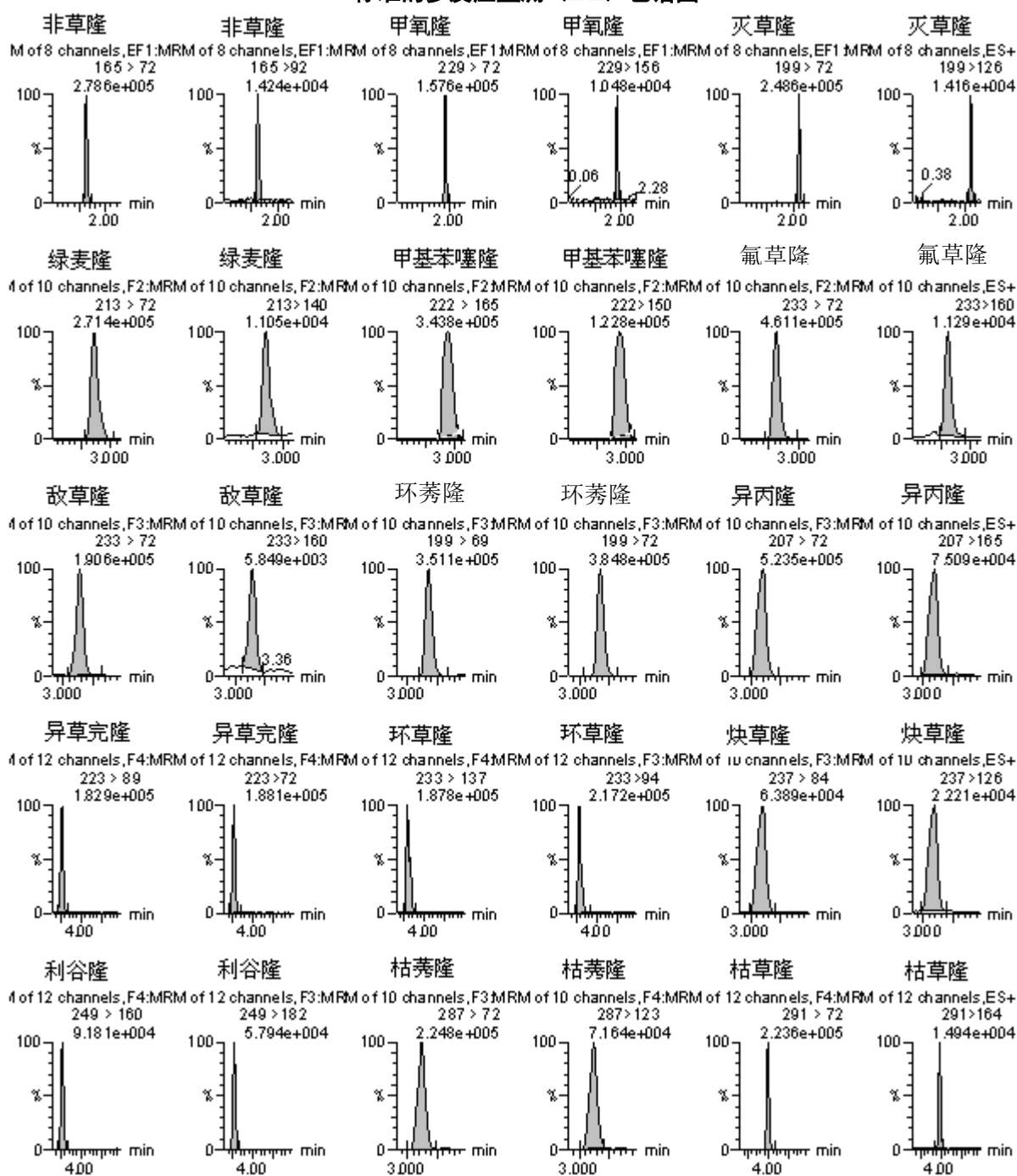


图 C.1 10.0 µg/L 取代脲类农药标准溶液多反应监测 (MRM) 色谱图

附 录 D
(资料性附录)
不同基质中 15 种取代脲类农药的添加回收率

表 D.1 不同基质中 15 种取代脲类农药的添加回收率

化合物名称	添加水平 μg/kg	玉米 回收率范围 %	大豆 回收率范围 %	橙子 回收率范 围%	大米 回收率范围 %	大白菜 回收率范围 %
非草隆	10.0	73.2~78.9	85.1~91.4	87.6~104	69.3~77.4	68.2~78.4
	20.0	73.5~84.5	80.5~94.0	99.5~110	70.2~76.1	68.7~74.9
	50.0	83.0~89.4	85.2~95.6	94.2~101	76.6~87.0	62.7~67.5
甲氧隆	10.0	79.3~91.7	81.2~86.8	90.5~102	69.3~76.5	76.1~80.4
	20.0	90.5~104	79.0~83.5	94.5~108	68.7~74.2	73.1~80.6
	50.0	87.0~102	77.4~83.2	86.0~92.6	74.2~93.1	66.4~69.7
灭草隆	10.0	76.7~88.9	78.0~86.9	85.1~106	72.2~77.8	69.5~75.8
	20.0	80.5~87.0	72.5~81.0	94.0~109	65.3~74.6	74.2~80.8
	50.0	84.2~94.4	71.4~78.6	85.4~103	73.3~88.4	74.9~78.0
绿麦隆	10.0	77.0~88.0	78.3~86.9	90.4~97.6	75.2~80.1	69.6~75.8
	20.0	80.0~87.0	75.5~82.0	91.0~103	72.2~84.3	73.9~82.1
	50.0	81.0~96.6	74.0~84.4	77.6~90.2	77.3~86.6	63.9~69.4
甲基苯噻隆	10.0	73.3~82.9	71.0~77.5	80.1~95.6	64.8~76.4	70.1~74.4
	20.0	77.5~88.5	77.0~85.0	82.5~100	67.9~73.2	71.3~83.7
	50.0	80.4~86.6	71.4~78.6	81.0~85.4	72.0~80.9	74.7~82.7
氟草隆	10.0	76.4~87.8	77.1~84.7	86.7~96.3	84.2~96.8	82.8~86.8
	20.0	79.5~92.0	74.0~88.5	92.0~102	83.2~98.5	82.6~87.0
	50.0	83.4~92.0	76.6~81.8	83.6~86.8	75.2~85.7	77.3~81.7
敌草隆	10.0	66.7~81.4	70.7~84.2	81.0~94.4	82.6~92.2	71.9~82.6
	20.0	84.5~95.0	75.0~84.0	86.0~102	77.8~96.7	75.5~85.6
	50.0	81.6~91.6	76.2~82.2	84.0~91.8	76.2~87.7	62.1~75.0
环莠隆	10.0	79.8~89.1	77.6~89.0	86.3~104	73.2~76.6	71.2~77.3
	20.0	83.0~94.5	77.0~88.0	92.0~102	70.9~78.0	78.7~84.8
	50.0	83.6~93.6	80.6~88.2	88.0~93.4	76.9~87.6	68.6~73.8
异丙隆	10.0	70.8~82.4	72.6~80.1	84.1~96.9	78.1~83.3	68.1~71.6
	20.0	90.5~98.5	81.0~85.0	86.0~94.5	72.1~81.1	71.0~78.6
	50.0	87.4~94.0	78.0~82.4	82.2~89.6	75.7~87.6	68.9~75.8
异草完隆	10.0	70.0~80.3	79.2~87.2	81.3~93.2	70.4~75.8	71.7~80.0
	20.0	90.5~98.0	83.0~86.5	85.5~95.0	69.8~76.4	74.2~82.0
	50.0	87.8~99.2	79.8~85.6	79.2~84.4	80.6~90.8	75.9~81.8
环草隆	10.0	69.7~75.7	84.9~95.5	89.5~104	67.5~81.7	70.7~81.6
	20.0	83.5~92.5	82.5~92.0	93.5~98.0	71.8~84.6	77.7~80.9

	50.0	86.0~92.0	88.0~95.4	86.6~93.6	76.4~85.6	67.6~79.5
炔草隆	10.0	74.7~86.8	72.0~84.5	75.9~99.8	70.7~82.7	60.8~77.2
	20.0	84.0~95.0	75.5~85.5	89.0~97.0	74.5~89.1	72.3~80.5
	50.0	84.6~95.2	75.6~84.2	83.0~88.0	75.7~87.6	68.0~77.5
利谷隆	10.0	68.8~86.5	65.7~82.0	78.2~88.9	68.3~77.6	72.2~77.6
	20.0	76.0~86.0	70.5~77.0	84.5~99.0	70.3~84.7	64.3~71.5
	50.0	76.2~83.6	70.6~79.2	81.4~86.8	71.2~75.8	60.1~69.0
枯莠隆	10.0	69.6~83.0	70.7~77.3	92.2~112	68.1~74.8	64.4~73.9
	20.0	82.0~91.0	75.0~83.0	91.5~107	69.3~76.2	60.9~70.5
	50.0	80.2~90.8	72.2~79.6	89.0~103	70.3~87.6	61.4~76.9
枯草隆	10.0	68.7~75.5	71.5~79.2	70.6~82.7	60.9~73.6	67.6~74.2
	20.0	73.0~79.5	69.5~82.0	74.0~82.0	70.1~84.9	64.1~75.7
	50.0	70.4~75.6	71.4~77.8	68.8~73.8	70.1~75.1	62.3~78.5

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≤0.01	46
>0.01≤0.1	34
>0.1≤1	25
>1	19