

## 中华人民共和国国家标准

GB 23200.36—2016

代替SN/T 2214—2008

---

### 食品安全国家标准 植物源食品中氟氟吡氧乙酸、氟硫草定、 氟吡草腓和噻唑烟酸除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

National food safety standards—

Determination of fluroxypyr, dithiopyr, diflufenzopyr and thiazopyr  
residues 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 2214-2008 《进出口植物源食品中氟草烟、氟硫草啶、氟吡草腓和噻草啶除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。

本标准与SN/T 2214-2008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“进出口植物源食品”改为“植物源食品”；
- 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 2214-2008。

# 食品安全国家标准

## 植物源食品中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草腓和噻唑烟酸除草剂残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

### 1 范围

本标准规定了植物源食品中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草腓和噻唑烟酸 4 种吡啶类除草剂的液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于大白菜、玉米和橙子中氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草腓和噻唑烟酸 4 种吡啶类除草剂残留的确证和定量测定，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

试样中残留的氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草腓和噻唑烟酸用乙腈提取，经 Supelclean C<sub>18</sub> 固相萃取柱净化，用液相色谱-质谱/质谱检测和确证，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 乙腈(CH<sub>3</sub>CN)：色谱纯。

4.1.2 甲醇(CH<sub>3</sub>OH)：色谱纯。

4.1.3 甲酸(HCOOH)：色谱纯。

4.1.4 氯化钠(NaCl)。

#### 4.2 溶液配制

4.2.1 0.1% 甲酸的水溶液：准确吸取 1 mL 甲酸，转移入 1 000 mL 容量瓶，用水定容至刻度，混合均匀。

4.2.2 0.1% 甲酸-甲醇(50+50, V/V)：量取 0.1% 甲酸的水溶液 500 mL 至 1 000 mL 容量瓶，用甲醇定容至刻度，混合均匀。

#### 4.3 标准品

4.3.1 吡啶类除草剂标准品：参见附录 A。

#### 4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备溶液：准确称取适量的氯氟吡氧乙酸，氟硫草定，噻唑烟酸分别用甲醇溶解并定容至棕色容量瓶中，浓度相当于 500 mg/L，储备液可在 0℃ ~ 4℃ 避光存放 6 个月。

4.4.2 混合标准中间溶液：准确吸取适量氯氟吡氧乙酸，氟硫草定，噻唑烟酸标准储备溶液于棕色容量瓶中，并加入与其它吡啶类除草剂等质量浓度的氟吡草腓，用甲醇定容至刻度，各种吡啶类除草剂的浓度为 1 mg/L，此中间溶液可在 0℃~4℃ 避光存放 1 个月。

4.4.3 混合标准工作溶液：根据需要，使用前吸取一定量的混合标准中间溶液，用空白样品基质溶液配制。

#### 4.5 材料

4.5.1 固相萃取柱：Supelclean C<sub>18</sub>，500 mg/3 mL，或相当者。使用前用 5 mL 乙腈处理，保持柱体湿润。

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/质谱仪，配 ESI 离子源。
- 5.2 天平：感量 0.0001 g 和 0.01 g。
- 5.3 粉碎机。
- 5.4 聚丙烯离心管：15 mL 和 50 mL，具塞。
- 5.5 离心机：5 000 r/min。
- 5.6 涡旋混合器。
- 5.7 吹氮浓缩仪。
- 5.8 固相萃取装置。

## 6 试样制备与保存

### 6.1 试样制备

#### 6.1.1 大白菜和橙子

取代表性样品约 500 g，（不可用水洗）切碎后，用捣碎机将样品加工成浆状，混匀，装入洁净容器，密封并标明标记。

#### 6.1.2 玉米

取代表性样品约 500 g，充分粉碎，混匀，装入洁净容器内，密封并标明标记。

### 6.2 试样保存

试样于 0℃~4℃ 冷藏保存。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。

注：以上样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行。

## 7. 测定步骤

### 7.1 提取

称取 5 g（精确至 0.01 g）样品于 50 mL 的离心管中，加入适量去离子水浸润片刻。加入 10 mL 乙腈，在涡旋混合器上混匀 3 min，于 5000 r/min 离心 5 min，将上层清液转移至另一支离心管。分别用 10 mL，5 mL 乙腈重复以上提取过程，合并提取液。加入适量氯化钠，充分振荡，于 5000 离心 3 min。取上层 5 mL 乙腈提取液至 15 mL 离心管，于 40℃ 吹氮浓缩至约 2 mL，充分混匀。

### 7.2 净化

将样品提取液转入 C<sub>18</sub> 固相萃取柱。用 4 mL 乙腈洗脱，从上样开始收集全部流出液（约 6 mL），整个固相萃取净化过程控制流速不超过 1 d/s。流出液于 40℃ 氮气吹至近干，用 0.1% 甲酸-甲醇（50+50，V/V）定容至 1.0 mL，旋涡混匀后，过 0.22 μm 微孔滤膜，供液相色谱-质谱/质谱测定。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 液相色谱色质谱参考条件

- a) 色谱柱：ACQUITY BEH C<sub>18</sub> 色谱柱，50×2.1 mm（内径），1.7 μm，或相当者。
- b) 柱温：40℃。
- c) 流速：0.3 mL/min。
- d) 进样量：20 μL。
- e) 流动相及梯度洗脱条件见表 1。

表 1 流动相及梯度洗脱条件

时间 min	流速 mL/min	0.1% 甲酸的水溶液 %	甲醇 %
0	0.3	80	20
6	0.3	0	100
7.5	0.3	80	20

#### 7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子化模式：电喷雾电离正离子模式（ESI<sup>+</sup>）。
- b) 分辨率：单位质量分辨率。
- c) 毛细管电压(kv)：3.00。
- d) 源温度(℃)：105。

- e) 脱溶剂气温度(°C): 350。  
 f) 脱溶剂气流速(L/hr): 750。  
 g) 监测方式: 多反应监测(MRM), 设定条件见附录A表A.1。

### 7.3.3 色谱测定与确证

按照上述条件测定样品和混合基质标准溶液, 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; 定性离子对的相对丰度与浓度相当的混合基质标准溶液的相对丰度一致, 相对丰度偏差不超过表2的规定, 则可判断样品中存在相应的被测物。

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。在上述液相色谱-质谱/质谱条件下, 氯氟吡氧乙酸、氟吡草腓、氟硫草定和噻唑烟酸的保留时间见附录A表A.1。四种吡啶类除草剂标准物质的总离子流色谱及多反应监测(MRM)色谱图参见附录B图B.1和图B.2。

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%

### 7.4 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

按下式(1)计算试样中四种吡啶类除草剂的含量。

$$X = \frac{A \times C_s \times V}{A_s \times m} \quad (1)$$

式中:

$X$ —样品中四种吡啶类除草剂的含量, 单位为微克每千克,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

$A$ —样液中吡啶类除草剂峰面积;

$A_s$ —标准工作溶液中吡啶类除草剂峰面积;

$C_s$ —从标准工作曲线所得四种吡啶类除草剂浓度, 单位为微克每升,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ;

$V$ —样液最终定容体积, 单位为毫升,  $\text{mL}$ ;

$m$ —最终样液代表的试样质量, 单位为克,  $\text{g}$ 。

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D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E的要求。

## 10 定量限和回收率

### 10.1 定量限

大白菜和橙子基质: 氯氟吡氧乙酸、氟硫草定、氟吡草腓和噻唑烟酸的定量限均为  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ;

玉米基质: 氯氟吡氧乙酸和氟吡草腓的定量限为  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 氟硫草定和噻唑烟酸的定量限为  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 10.2 回收率

在  $0.005 \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $0.04 \text{ mg}/\text{kg}$  添加浓度范围内, 4种吡啶类除草剂的添加回收率参见附录C。

**附录 A**  
**(资料性附录)**  
**4 种吡啶类除草剂的基本信息、保留时间和质谱参数**

**表 A.1 4 种吡啶类除草剂的基本信息、保留时间和质谱参数**

序号	农药中文名称	农药英文名称	CAS 号	分子式	分子量	保留时间 min	母离子 m/z	子离子 m/z	滞留时间 s	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
1	氯氟吡氧乙酸	fluroxypyr	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69377-81-7	255.03	2.85	255	209*	0.2	30	15
								181	0.2	30	20
2	氟吡草腓	diflufenzopyr	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	109293-97-2	334.28	3.50	335	206*	0.2	30	15
								162	0.2	30	15
3	氟硫草定	dithiopyr	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	97886-45-8	401.41	5.25	402	354*	0.05	30	18
								272	0.05	30	30
4	噻唑烟酸	thiazopyr	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	117718-60-2	396.37	4.81	397	377*	0.2	30	21
								335	0.2	30	29

注：\*为定量检测离子。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 B**  
**(资料性附录)**  
**标准品的总离子流色谱图与多反应监测 (MRM) 色谱图**

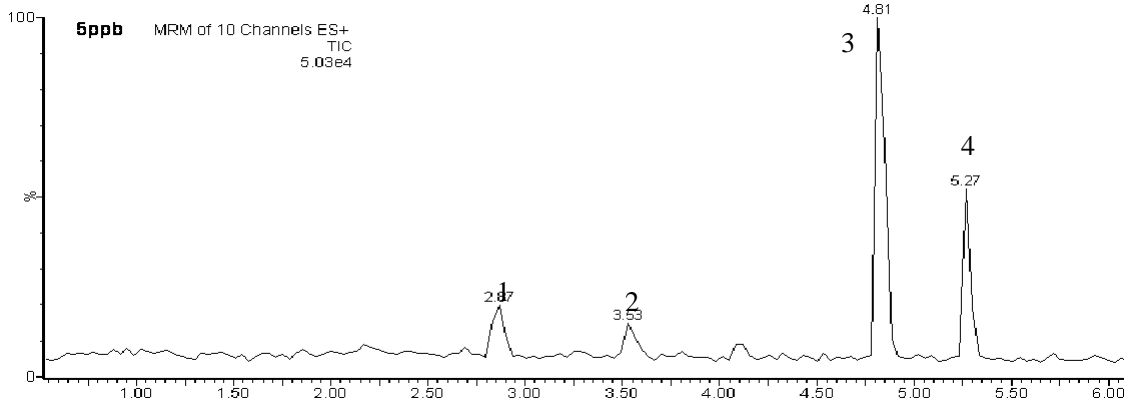


图 B.1 5 µg/L 吡啶类除草剂标准总离子流色谱图  
1: 氯氟吡氧乙酸; 2: 氟吡草胺; 3: 噻唑烟酸; 4: 氟硫草定。

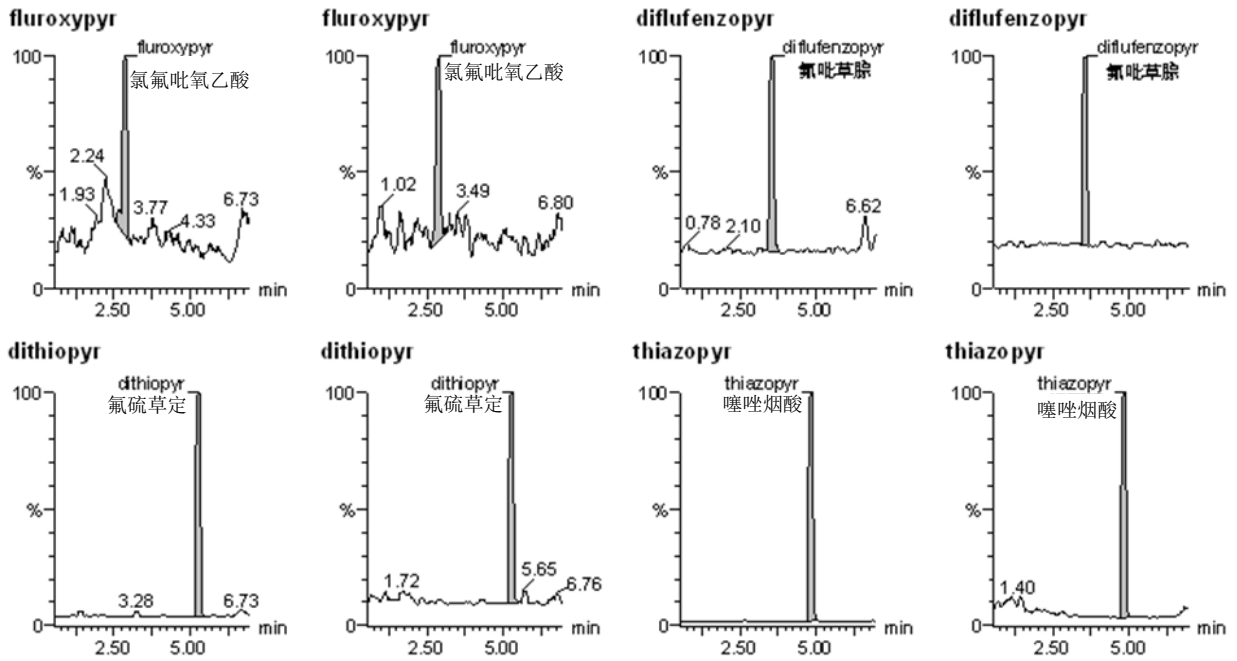


图 B.2 5 µg/L 吡啶类除草剂标准多反应监测 (MRM) 色谱图

**附录 C**  
**(资料性附录)**  
**不同基质中4种吡啶类除草剂的添加回收率**

**表C.1 不同基质中4种吡啶类除草剂的添加回收率**

序号	农药名称	样品基质		
		大白菜	橙子	玉米
1	氯氟吡氧乙酸	89.4%~117.8%	86.4%~119.4%	63.5%~117.5%
2	氟吡草胺	79.8%~120.0%	71.4%~112.2%	65.7%~122.3%
3	氟硫草定	60.5%~94.0%	78.4%~115.7%	76.7%~118.0%
4	噻唑烟酸	98.0%~112.0%	80.4%~103.0%	84.6%~111.0%



**附 录 D**  
**(规范性附录)**  
**实验室内重复性要求**

**表 D.1 实验室内重复性要求**

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

附 录 E  
(规范性附录)  
实验室间再现性要求

表 E.1 实验室间再现性要求

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