

中华人民共和国国家标准

GB 23200.48—2016
代替SN/T 1742—2006

食品安全国家标准
食品中野燕枯残留量的测定
气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of difenzoquat 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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准将代替 SN/T 1742-2006 《进出口食品中野燕枯残留量的检测方法 气相色谱串联质谱法》

本标准与 SN/T 1742-2006 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 1742-2006。

食品安全国家标准

食品中野燕枯残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中野燕枯残留量（见附录 A）的气相色谱-质谱检测方法。
本标准适用于小麦、玉米、猪肉、牛肉中野燕枯残留量的测定，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 6882 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样用水-丙酮振荡提取，经二氯甲烷液-液分配，以凝胶色谱柱净化，再经氟罗里硅土（Florisil）固相柱净化，洗脱液浓缩并溶解定容后，供气相色谱-质谱仪检测，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6882 中规定的一级水。

4.1 试剂

- 4.1.1 丙酮（ CH_3COCH_3 ，CAS 号：67-64-1）：色谱纯。
- 4.1.2 二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ，CAS 号：75-09-2）：色谱纯。
- 4.1.3 环己烷（ C_6H_{12} ，CAS 号：110-82-7）：色谱纯。
- 4.1.4 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ，CAS 号：141-78-6）：色谱纯。
- 4.1.5 正己烷（ C_6H_{14} ，CAS 号：110-54-3）：色谱纯。
- 4.1.6 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ，CAS 号：15124-09-1）：650℃灼烧4 h，贮于密封容器中备用。

4.2 溶液配制

- 4.2.1 硫酸钠水溶液（20 g/L）：取 20g 无水硫酸钠，用水定容至 1000mL，摇匀备用。

4.3 标准品

- 4.3.1 野燕枯标准物质：参见附录 A。

4.4 标准溶液配制

- 4.4.1 野燕枯标准储备溶液：准确称取适量的野燕枯标准物质，用丙酮配制成浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液，标准储备溶液避光于 0℃~4℃保存，保存期为 6 个月。
- 4.4.2 野燕枯标准工作溶液：根据检测要求，分别吸取上述标准储备溶液于容量瓶中，用丙酮稀释到刻度配制成适当质量浓度的标准工作溶液，标准工作溶液避光于 0℃~4℃保存，保存期为一个月。

4.5 材料

- 4.5.1 氟罗里硅土（Florisil）固相萃取柱：1.0 g，或相当者。

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪：配质量选择检测器。
- 5.2 凝胶色谱仪：配单元泵和馏份收集器。
- 5.3 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

- 5.4 旋转蒸发器。
- 5.5 无水硫酸钠柱：7.5 cm×1.5 cm (i.d.)，内装 5 cm 高无水硫酸钠。
- 5.6 具塞锥型瓶：250 mL。
- 5.7 分液漏斗：250 mL。
- 5.8 浓缩瓶：50 mL、250 mL。
- 5.9 滤膜：0.45 μm
- 5.10 振荡器。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 粮谷类

将样品按四分法缩分至 1 kg，用磨碎机全部磨碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样瓶内，密闭并标明标记。

6.1.2 肉及肉制品类

从所取全部样品中取出有代表性样品约 1 kg，经捣碎机充分捣碎均匀，均分成两份，分别装入洁净容器内作为试样。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

粮谷和油籽类试样于 0-4℃ 保存；肉及肉制品类试样于-18℃ 以下冷冻保存。在抽样及制样的操作过程中，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

称取试样约 20 g（精确至 0.1 g）于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 100 mL 水-丙酮（1+4），振荡提取 30 min，将提取液抽滤于 250 mL 浓缩瓶中。残渣再用 50 mL 丙酮重复提取一次，合并滤液，于 40℃ 水浴中旋转浓缩至约 20 mL。

将浓缩提取液转移至 250 mL 分液漏斗中，加入 150 mL 硫酸钠水溶液和 50 mL 二氯甲烷，振摇 3 min，静置分层，收集二氯甲烷相。水相再用 2×50 mL 二氯甲烷重复提取两次，合并二氯甲烷相。经无水硫酸钠柱脱水，收集于 250 mL 浓缩瓶中，于 40℃ 水浴中旋转浓缩至近干，加入 5 mL 环己烷-乙酸乙酯（1+1）以溶解残渣，并用 0.45 μm 滤膜过滤，待净化。

7.2 净化

7.2.1 凝胶色谱净化（GPC）

7.2.1.1 凝胶色谱条件

- a) 净化柱：700 mm×25 mm，Bio Beads S-X3，或相当者。
- b) 流动相：环己烷-乙酸乙酯（1+1）。
- c) 流速：5.0 mL/min。
- d) 样品定量环：5.0 mL。
- e) 预淋洗体积：50 mL。
- f) 洗脱体积：150 mL。
- g) 收集体积：75 mL -105 mL。

7.2.1.2 凝胶色谱净化步骤

将 5 mL 待净化液按 7.2.1.1 规定的条件进行净化，合并馏份收集器中的收集液于 50 mL 浓缩瓶

中，于 40℃ 水浴中旋转浓缩至近干，加入 2 mL 正己烷以溶解残渣，待净化。

7.2.2 固相萃取净化 (SPE)

使用前用 5 mL 正己烷预淋洗氟罗里硅土 (Florisil) 固相萃取柱，将样液倾入柱中，然后用 8 mL 正己烷-乙酸乙酯 (4+1) 进行洗脱。收集全部洗脱液于 50 mL 浓缩瓶中，于 40℃ 水浴中旋转浓缩至干。用丙酮溶解并定容至 2 mL，供气相色谱-质谱测定和确证。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱：DB-5 MS 石英毛细管柱，30 m×0.25 mm (i.d.)，膜厚 0.25 μm，或相当者。
- b) 色谱柱温度：50℃ (保持 2 min) 20℃/min 180℃ (保持 1 min) 10℃/min 270℃ (保持 10 min)。
- c) 进样口温度：280℃。
- d) 色谱-质谱接口温度：270℃。
- e) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速 1.2 mL/min。
- f) 进样量：1 μL。
- g) 进样方式：无分流进样，1.5 min 后开阀。
- h) 电离方式：EI。
- i) 电离能量：70 eV。
- j) 测定方式：选择离子监测方式。
- k) 监测离子(*m/z*)：参见附录 A。
- l) 溶剂延迟：5 min。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中野燕枯的含量情况，选定峰面积相近的标准工作溶液，对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定，标准工作溶液和待测样液中野燕枯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

在相同实验条件下，样液中待测物质的质量色谱保留时间与标准工作溶液相同并且在扣除背景后的样品质量色谱中所选离子均出现，经过对比所选择离子的丰度与标准品对应离子的丰度比其值在允许范围内 (允许范围见表 1) 则可判定样品中存在对应的待测物。在上述色谱条件下，野燕枯的保留时间及其监测离子 (*m/z*) 丰度比参见附录 A。野燕枯标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图和质谱图参见附录 B 中 B.1 和附录 C 中 C.1。

表 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 空白试验

除不加试样外，均按上述测定步骤进行。

8 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按下式 (1) 计算试样中野燕枯的残留量：

$$X = \frac{A_i \cdot C_{si} \cdot V}{A_{si} \cdot m} \dots\dots\dots(1)$$

式中： X_i — 试样中野燕枯的残留量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A_i — 样液中野燕枯的峰面积；

V — 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

A_{si} — 标准工作液中野燕枯的峰面积；

C_{si} — 标准工作液中野燕枯的浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

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

本方法野燕枯的定量限为 0.010 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.010 mg/kg、0.050 mg/kg、0.200 mg/kg 时，野燕枯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)

野燕枯的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

表 A.1 野燕枯的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比见表

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	保留时间 min	监测离子丰度比 %
1	野燕枯	Difenzoquat	43222-48-6	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	360.43	15.80	189 (6), 233 (23), 234 (100), 235 (18)

注：“*” 标记离子为定量离子

附录 B
(资料性附录)

野燕枯标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图

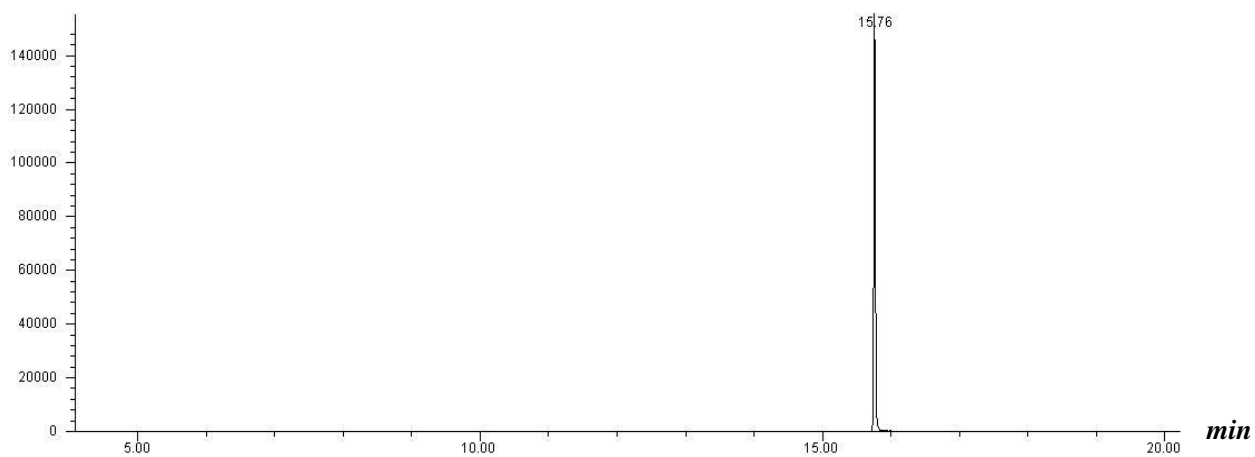


图 B.1 野燕枯标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图

附录 C
(资料性附录)
野燕枯标准品的气相色谱-质谱图

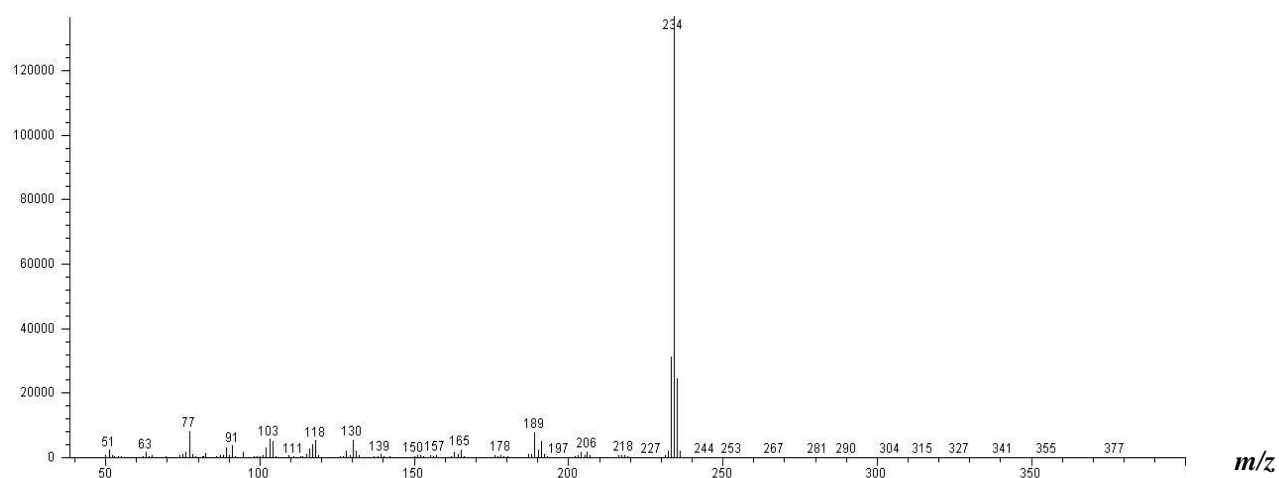


图 C.1 野燕枯标准品的气相色谱-质谱图

附录 D
(资料性附录)
不同基质中野燕枯的添加回收率

表 D.1 不同基质中野燕枯的添加回收率

NO	农药名称	样品基质			
		小麦	玉米	猪肉	牛肉
1	野燕枯	89.0%~94.9%	88.0%~88.3%	86.5%~95.0%	92.4%~93.5%

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
$> 0.001 \leq 0.01$	46
$> 0.01 \leq 0.1$	34
$> 0.1 \leq 1$	25
> 1	19