

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

GB 23200.71—2016

代替SN/T 2914—2011

食品安全国家标准
食品中二缩甲酰亚胺类农药残留量的测定
气相色谱—质谱法

National food safety standards—

Determination of dicondensing-formylimine pesticides residues 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

本标准代替SN/T 2914-2011《出口食品中二缩甲酰亚胺类农药残留量的测定》。

本标准与SN/T 2914-2011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“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 2914-2011。

食品安全国家标准

食品中二缩甲酰亚胺类农药残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利、异菌脲残留量的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于茶叶、大米、大蒜、苹果、菠菜、板栗、葡萄酒、蜂蜜、鱼肉、鸡肉、猪肾、猪肉中乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利、异菌脲残留量的测定，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

试样用丙酮-正己烷混合溶剂提取，经凝胶色谱柱净化和固相萃取柱净化，气相色谱-质谱测定，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 ）：残留级。

4.1.2 正己烷（ C_6H_{14} ）：残留级。

4.1.3 环己烷（ C_6H_{12} ）：残留级。

4.1.4 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：残留级。

4.1.5 氯化钠（ $NaCl$ ）。

4.1.6 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：经650℃灼烧4 h，置干燥器中冷却，密封保存。

4.2 溶液配制

4.2.1 丙酮-正己烷溶液（1+4， V_1+V_2 ）：取100 mL丙酮，加入400 mL正己烷，摇匀备用。

4.2.2 丙酮-正己烷溶液（1+1， V_1+V_2 ）：取100 mL丙酮，加入100 mL正己烷，摇匀备用。

4.2.3 乙酸乙酯+环己烷（1+1， V_1+V_2 ）：取100 mL乙酸乙酯，加入100 mL环己烷，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 乙烯菌核利标准品（Vinclozolin, $C_{12}H_9C_{12}NO_3$, CAS NO: 50471-44-8）、乙菌利标准品（Ethepon, $C_{13}H_{11}C_{12}NO_5$, CAS NO: 84332-86-5）、腐霉利标准品（Procymidone, $C_{13}H_{11}C_{12}NO_2$, CAS NO: 32809-16-8）、异菌脲标准品（iprodione, $C_{13}H_{13}C_{12}N_3O_3$, CAS NO: 36734-19-7）纯度均>99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利、异菌脲标准储备溶液：准确称取适量乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利、异菌脲标准品，用丙酮配制成100 $\mu g/mL$ 标准储备液，再根据检测要求用正己烷稀释成适当浓度的混合标准工作溶液。标准储备溶液避光于0~4℃保存。

4.4.2 异菌脲基质标准工作溶液：异菌脲基质标准工作溶液是用样品空白溶液配成不同浓度的基质标准工作溶液，用于做标准曲线。基质标准工作溶液现用现配。

4.5 材料

4.5.1 凝胶净化柱：400mm×25mm：填料Bio-Beads S-X3, 38-75 μm ，使用前做淋洗曲线。

4.5.2 石墨化炭黑固相萃取小柱：250mg, 3mL或相当者。使用前做淋洗曲线，用前用3mL丙酮-正己烷（4.2.2）预淋洗。

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（EI源）。

- 5.2 均质器：转速大于 10000 r/min。
 5.3 旋转蒸发仪。
 5.4 凝胶净化仪。
 5.5 离心机：转速大于4000 r/min。
 5.6 氮吹仪。
 5.7 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 苹果、大蒜、菠菜、板栗

取有代表性样品约500g(不可水洗)，用粉碎机粉碎，装入洁净容器作为试样，密封，标明标记。

6.1.2 茶叶、大米

取有代表性的茶叶、大米样品约500 g，用粉碎机粉碎至全部通过20目筛，装入洁净容器作为试样，密封，标明标记。

6.1.3 蜂蜜

取有代表性样品约 500g，对未结晶的样品将其搅拌均匀；对有结晶析出的样品，在密闭情况下，将样品瓶置于不超过 60℃的水浴中温热，待样品全部融化后搅匀，迅速冷却至室温，在融化时必须注意防止水分挥发。装入洁净容器作为试样，密封，标明标记。

6.1.4 鸡肉、鱼肉、猪肾、猪肉

取代表性样品约 500g，经捣碎机充分捣碎均匀，装入洁净容器，密封，标明标记。

6.1.5 葡萄酒

取代表性样品 500 mL，摇匀，装入洁净容器内，密封，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

粮谷类、坚果类、茶叶、蜂蜜、酒类试样于 0~4℃下保存，其他类试样于-18℃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

7.1.1 菠菜、苹果、大蒜、葡萄酒、蜂蜜、鸡肉、鱼肉、猪肾、猪肉

准确称取5 g(蜂蜜为10 g)试样(精确至0.01g)于50 mL离心管中，加入20mL丙酮-正己烷，加入2 g氯化钠，以10000 r/min均质1min，提取液以4000 r/min的转速离心5 min，上清液经无水硫酸钠过滤并转入浓缩瓶中，残渣中加入20 mL丙酮-正己烷再提取一次，合并提取液，将提取液于40 ℃下减压浓缩至近干，用10 mL乙酸乙酯-环己烷溶解残渣，待净化。

7.1.2 大米、板栗、茶叶

准确称取10 g(茶叶为2 g)试样(精确至0.01 g)于50 mL离心管中，加入5 mL水，浸泡30 min，加入20 mL丙酮-正己烷，加入2 g氯化钠，以10000 r/min均质1 min，提取液以4000 r/min的转速离心5 min，上清液经无水硫酸钠过滤并转入浓缩瓶中，残渣中加入20 mL丙酮-正己烷再提取一次，合并提取液，将提取液于40 ℃下减压浓缩至近干，用10 mL乙酸乙酯-环己烷溶解残渣，待净化。

7.2 净化

7.2.1 凝胶色谱(GPC)净化

- 凝胶净化柱：Bio Beads S-X3, 400 mm×25 mm(内径)，或相当者；
- 流动相：乙酸乙酯-环己烷(1+1，体积比)；
- 流速：5 mL/min；
- 进样量：5 mL；
- 收集时间：1100 s~1800 s。

7.2.2 菠菜、茶叶

将上述样品的待净化液(菠菜、茶叶)按 7.2.1 规定的条件净化，将收集馏分在 40 ℃以下水浴减压浓缩至近干，用 3 mL 丙酮-正己烷溶解残渣，并加入到石墨化碳黑固相萃取柱中，待提取液全部流出后，再用 5 mL 丙酮-正己烷洗脱，保持 1.0 mL/min 流速，收集全部流出液，全部流出液用氮吹仪吹至近干，用正己烷定容至 2.0 mL，供气相色谱-质谱联用仪测定。

7.2.3 苹果、大蒜、蜂蜜、大米、板栗、葡萄酒、鸡肉、鱼肉、猪肾、猪肉

将上述样品的待净化液（苹果、大蒜、蜂蜜、葡萄酒、鸡肉、鱼肉、猪肾、猪肉，大米、板栗）按 7.2.1 规定的条件净化，将收集馏分在 40 °C 以下水浴减压浓缩至近干，用正己烷定容至 2.0 mL，供气相色谱-质谱联用仪测定。

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) ×0.25 μm，或相当者；
- b) 柱温：初始温度 70 °C，保持 2 min，以 20 °C/min 升至 230 °C 保持 10 min；
- c) 进样口温度：220 °C；
- d) 色谱-质谱接口温度：250 °C；
- e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.995%，1.0 mL/min；
- f) 进样量：1 μL；
- g) 进样方式：不分流进样；
- h) 电离方式：EI；
- i) 电离能量：70 eV；
- j) 检测方式：选择离子监测方式 (SIM)；
- k) 选择离子 (m/z)：

定性离子：乙烯菌核利 (m/z 187, 285, 287*), 乙菌利 (m/z 188, 259, 331*), 腐霉利 (m/z 255, 283, 285*), 异菌脲 (m/z 187, 314, 316*), 带*者为定量离子。

7.3.2 定量测定

根据样液中目标物含量的情况，选择峰面积相近的标准工作溶液比较定量，异菌脲的基质效应明显，定量用基质标准工作溶液。标准工作溶液和样液中的目标物响应值应在仪器检测的线性范围内，标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下，各目标物的保留时间约为：乙烯菌核利 (10.97 min)，乙菌利 (12.30 min)，腐霉利 (12.63 min)，异菌脲 (18.11 min)，标准品的总离子流色谱图参见附录 A 中图 A-1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样品溶液均按 7.3.1 规定的条件进行检测，如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现，则对其进行质谱确证，在扣除背景后的样品谱图中，所选离子全部出现，同时所选的离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致，波动范围符合表 1 的最大容许偏差之内，可判定样品中存在相应目标物。被确证的样品可被判定阳性检出。在 7.3.1 条件下阳性检出物的碎片离子的离子丰度比分别为为乙烯菌核利 (187: 285: 287=95: 100: 64)，乙菌利 (188: 259: 331=100: 94: 75)，腐霉利 (255: 283: 285=13: 100: 65)，异菌脲 (187: 314: 316=33: 100: 64)。乙烯菌核利，乙菌利，腐霉利，异菌脲的标准品的质谱图参见附录 A 中图 A-2.1;A-2.2; A-2.3; A-2.4。

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

用色谱数据处理机或按下式 (1) 计算试样中待测物质的含量：

$$X_i = \frac{A_i \times C_i \times V}{A_{Si} \times m} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

X_i —— 试样中待测物质的残留含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A_i —— 样液中待测物质的峰面积；

C_i —— 标准工作液中待测物质的浓度，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

V ——样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

A_{si} ——标准工作液中待测物质的峰面积；

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C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D的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利在茶叶中的定量限为 0.025 mg/kg，异菌脲为 0.05 mg/kg，在大米、蜂蜜、板栗中乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利的定量限为 0.005 mg/kg，异菌脲为 0.01 mg/kg，在葡萄酒、大蒜、苹果、菠菜、鱼肉、鸡肉、猪肾、猪肉中乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利的定量限均为 0.01 mg/kg，异菌脲为 0.02 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为 0.001 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg 时，乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利和异菌脲的添加回收率参见附录B。

附录 A
(资料性附录)

乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利、异菌脲标准品总离子流色谱图和质谱图

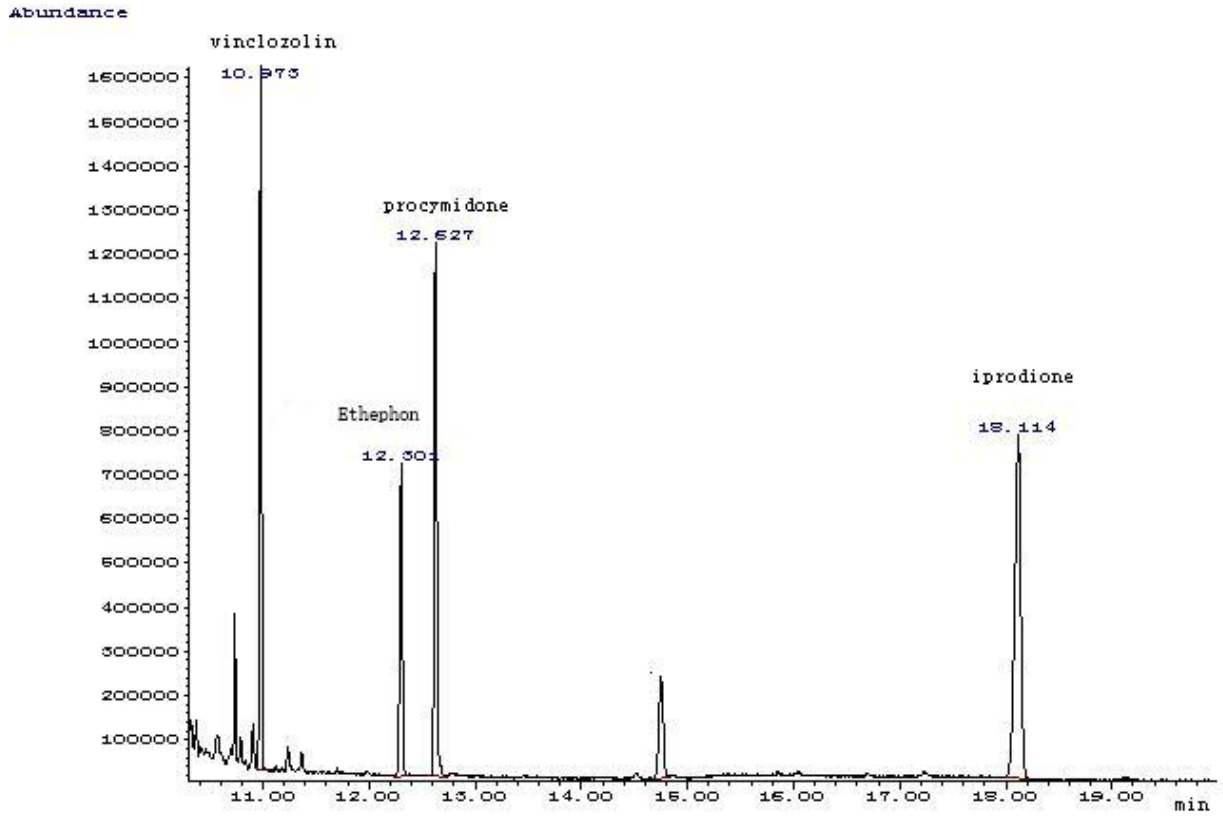


图 A. 1 乙烯菌核利、乙菌利、腐霉利、异菌脲标准品总离子流色谱图

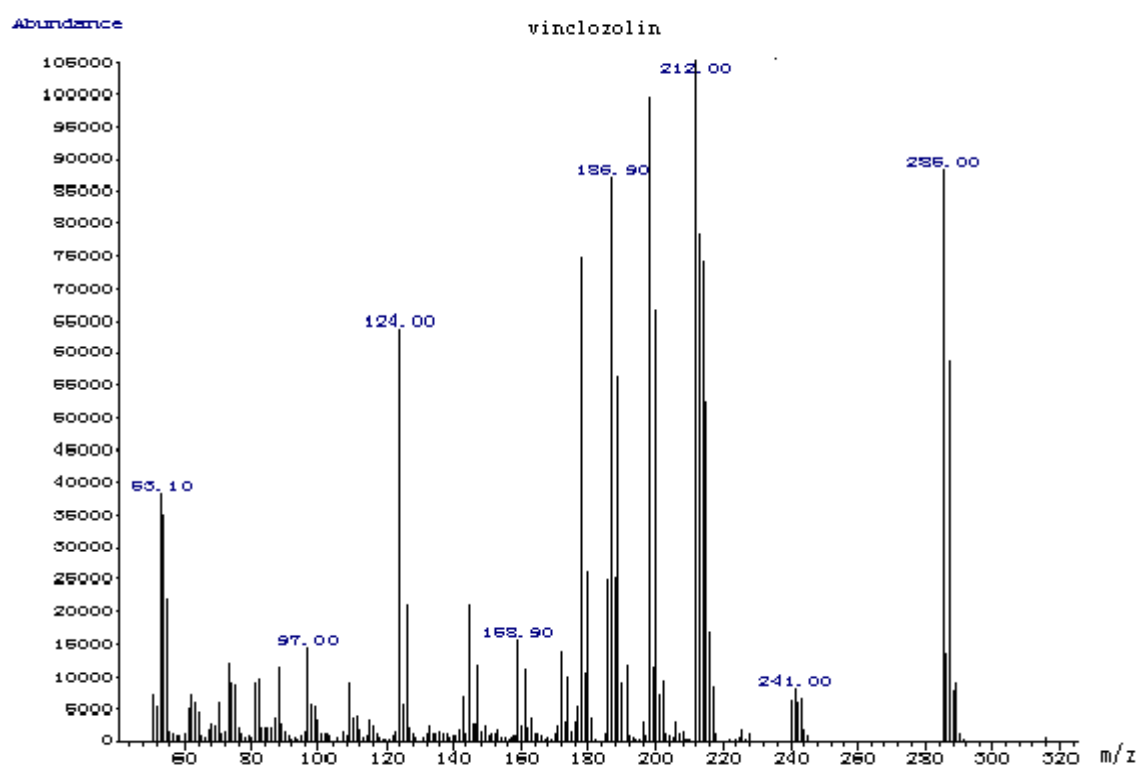


图 A. 2-1 乙烯菌核利标准品的质谱图

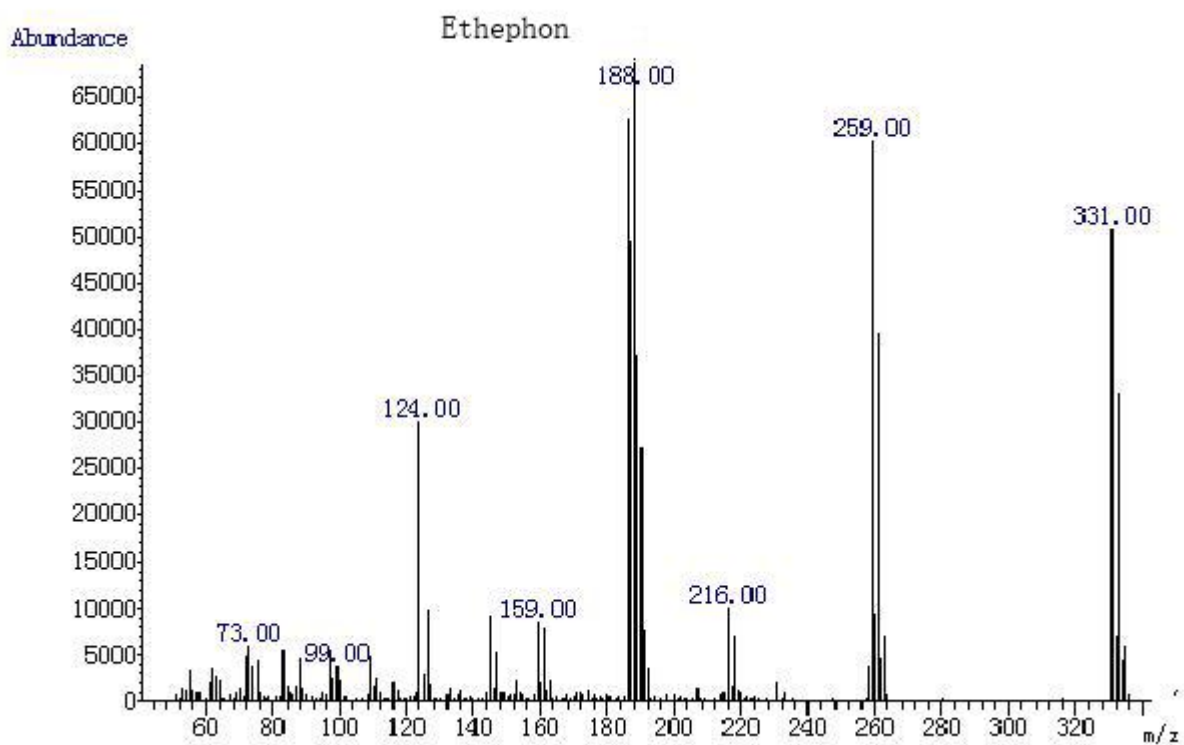


图 A. 2-2 乙菌利标准品的质谱图

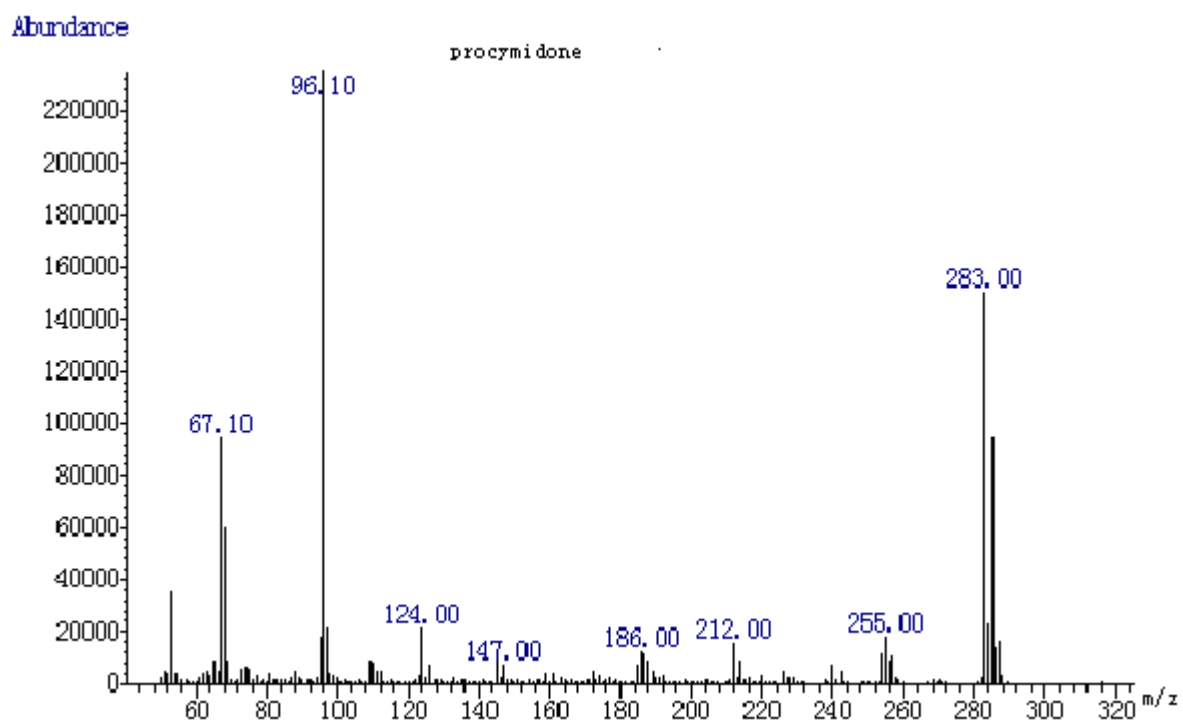


图 A. 2-3 腐霉利标准品的质谱图

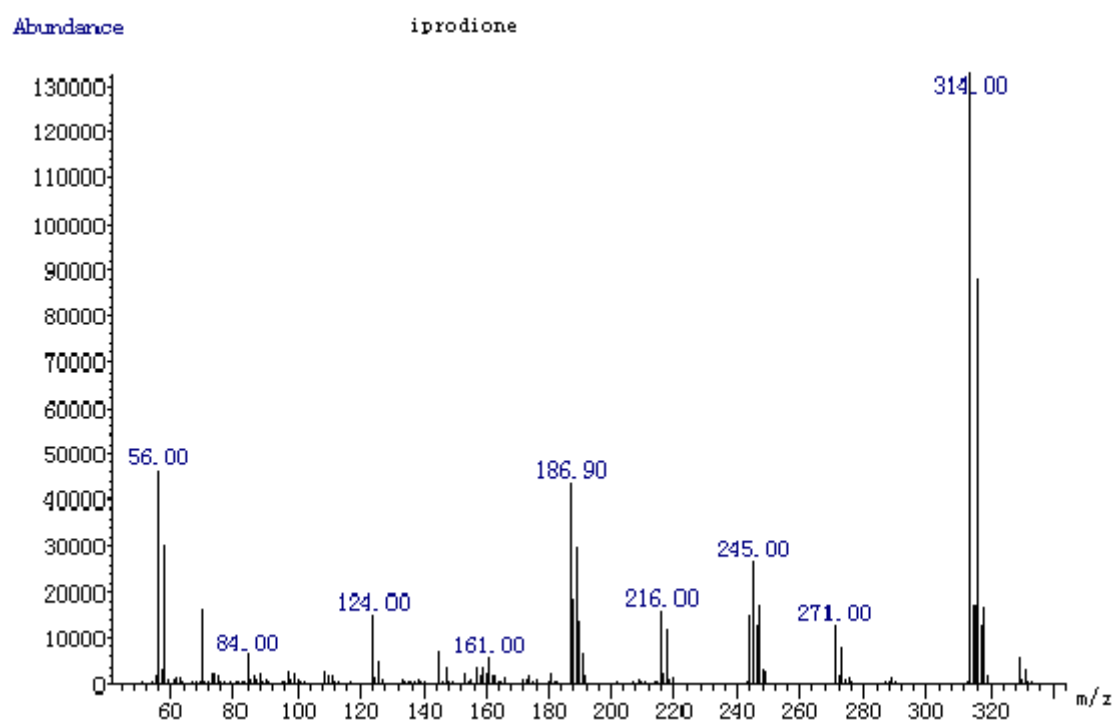


图 A. 2-4 异菌脲标准品的质谱图

附录 B
(资料性附录)

表 B.1 乙烯菌核利在茶叶、大米、大蒜、苹果、菠菜、板栗、葡萄酒、蜂蜜、鱼肉、鸡肉、猪肾、猪肉中准确度和精密度试验测定结果（室内添加回收，n=6）（%）

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	精密度 (%)
茶叶	0.025	87.5~100.8	4.8
	0.1	74.7~89.6	6.9
	0.2	84.0~94.5	4.2
大米	0.005	85.1~103.2	7.2
	0.02	78.6~99.5	8.2
	0.05	90.4~107.2	7.5
	0.10	85.2~98.1	5.0
葡萄酒	0.01	77.0~89.7	6.0
	0.05	82.1~87.9	2.7
	0.10	95.6~97.9	0.9
菠菜	0.01	77.6~89.5	5.3
	0.05	71.0~90.7	11.1
	0.10	78.0~107.2	12.8
苹果	0.01	74.3~90.0	6.8
	0.05	84.6~99.6	6.1
	0.1	92.2~103.8	4.3
大蒜	0.01	93.6~107.2	5.1
	0.05	87.4~102.0	6.3
	0.1	91.5~99.9	3.6
蜂蜜	0.005	87.9~106.3	6.9
	0.05	92.7~109.2	6.2
	0.10	93.0~101.2	3.0
板栗	0.005	75.3~97.9	11.4
	0.05	76.0~104.8	12.2
	0.10	86.1~104.6	7.8
鸡肉	0.01	88.4~104.0	6.7
	0.05	90.0~99.0	3.9
	0.10	86.6~94.4	3.6
鲫鱼肉	0.01	78.2~97.0	7.8
	0.05	86.5~100.0	5.7
	0.10	96.8~105.6	3.5
猪肉	0.01	72.8~95.7	10.9
	0.05	83.2~105.2	8.5
	0.10	88.2~98.1	4.1
	0.20	78.4~96.8	7.5
猪肾	0.01	75.0~93.2	8.2
	0.05	72.9~89.8	7.7
	0.10	76.4~96.9	9.8

表 B.2 乙菌利在茶叶、大米、大蒜、苹果、菠菜、板栗、葡萄酒、蜂蜜、鱼肉、鸡肉、猪肾、猪肉中
准确度和精密度试验测定结果（室内添加回收，n=6）（%）

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	精密度 (%)
茶叶	0.025	79.0~104.4	9.0
	0.1	81.4~98.3	7.2
	0.2	75.2~100.4	10.7
大米	0.005	93.1~100.0	2.7
	0.02	76.8~106.2	11.5
	0.05	87.4~97.8	4.2
	0.10	86.8~106.2	7.8
葡萄酒	0.01	72.8~91.8	8.6
	0.05	71.2~80.3	4.6
	0.10	78.0~100.9	9.6
菠菜	0.01	83.6~96.7	5.6
	0.05	75.5~95.8	10.3
	0.10	84.1~108.7	9.8
苹果	0.01	74.5~81.4	3.2
	0.05	70.8~96.1	11.1
	0.1	81.6~94.3	5.4
大蒜	0.01	92.2~105.0	4.8
	0.05	85.7~97.0	5.1
	0.1	93.7~100.3	2.7
蜂蜜	0.005	81.5~97.1	6.7
	0.05	72.6~95.9	11.1
	0.10	78.6~90.6	4.9
板栗	0.005	90.2~96.2	2.5
	0.05	83.1~109.2	10.4
	0.10	78.9~100.2	9.7
鸡肉	0.01	78.5~101.5	9.9
	0.05	85.0~100.4	6.6
	0.10	83.9~99.2	6.8
鲫鱼肉	0.01	71.2~102.1	12.2
	0.05	81.3~105.2	10.0
	0.10	79.1~97.0	8.1
猪肉	0.01	90.2~98.2	3.3
	0.05	92.4~102.6	4.0
	0.10	89.0~97.1	3.0
	0.20	83.1~104.1	7.8
猪肾	0.01	88.4~96.4	3.3
	0.05	79.6~96.6	8.1
	0.10	83.6~96.4	5.6

表 B.3 腐霉利在茶叶、大米、大蒜、苹果、菠菜、板栗、葡萄酒、蜂蜜、鱼肉、鸡肉、猪肾、猪肉中
准确度和精密度试验测定结果（室内添加回收，n=6）（%）

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	精密度 (%)
茶叶	0.025	73.1~96.9	9.8
	0.1	81.9~93.9	5.2
	0.2	80.0~94.4	6.3
大米	0.005	90.4~102.0	4.7
	0.02	81.5~105.8	9.2
	0.05	87.1~100.2	5.4
	0.10	80.6~105.8	9.7
葡萄酒	0.01	77.0~89.0	5.2
	0.05	76.1~86.4	4.8
	0.10	91.6~94.8	1.3
菠菜	0.01	78.4~92.3	6.4
	0.05	71.0~86.3	7.8
	0.10	74.0~102.7	12.6
苹果	0.01	81.2~92.0	4.7
	0.05	78.6~99.0	8.2
	0.1	84.1~102.5	6.9
大蒜	0.01	80.8~98.1	6.7
	0.05	80.3~96.3	7.6
	0.1	80.9~94.5	5.8
蜂蜜	0.005	76.8~99.7	9.8
	0.05	80.9~96.0	6.3
	0.10	82.9~98.9	6.9
板栗	0.005	78.5~109.5	11.6
	0.05	88.2~101.4	5.1
	0.10	90.7~109.0	8.2
鸡肉	0.01	90.0~104.0	5.4
	0.05	93.2~104.4	4.4
	0.10	77.4~93.4	7.3
鲫鱼肉	0.01	76.1~101.2	10.1
	0.05	79.6~99.2	7.9
	0.10	85.0~105.0	8.0
猪肉	0.01	75.5~104.5	11.8
	0.05	79.8~87.2	3.4
	0.10	93.1~102.1	3.3
	0.20	83.4~99.5	6.2
猪肾	0.01	74.7~95.8	9.6
	0.05	81.7~100.7	6.9
	0.10	87.8~98.7	4.5

附表 B.4 异菌脲在茶叶、大米、大蒜、苹果、菠菜、板栗、葡萄酒、蜂蜜、鱼肉、鸡肉、猪肾、猪肉中准确度和精密度试验测定结果（室内添加回收，n=6）（%）

样品名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)	精密度 (%)
茶叶	0.05	75.7~113.0	13.1
	0.1	87.5~114.5	10.8
	0.2	87.6~97.4	4.0
大米	0.01	78.1~112.6	13.9
	0.02	83.4~105.0	8.7
	0.05	92.4~106.5	5.6
	0.10	96.1~105.0	3.3
葡萄酒	0.02	92.4~108.0	6.3
	0.05	78.5~95.0	7.9
	0.10	71.8~91.0	9.3
菠菜	0.02	78.6~91.6	5.6
	0.05	88.5~105.0	6.9
	0.10	76.0~95.8	9.1
苹果	0.02	100.0~109.0	3.2
	0.05	89.5~108.0	7.0
	0.1	97.8~107.8	3.7
大蒜	0.02	99.4~109.0	3.4
	0.05	89.0~107.5	8.0
	0.1	98.6~110.2	4.7
蜂蜜	0.01	87.7~110.0	8.0
	0.05	76.0~104.5	11.2
	0.10	90.6~105.8	6.1
板栗	0.01	93.4~110.0	6.1
	0.05	91.0~117.0	9.5
	0.10	87.4~109.4	9.1
鸡肉	0.02	92.0~102.0	3.9
	0.05	88.0~104.5	6.9
	0.10	90.8~101.6	4.2
鲫鱼肉	0.02	77.4~107.7	11.7
	0.05	90.9~108.7	7.7
	0.10	92.6~108.9	6.5
猪肉	0.02	83.0~116.0	11.4
	0.05	87.5~100.8	5.7
	0.10	74.8~89.6	6.7
	0.20	78.2~93.4	6.4
猪肾	0.02	84.0~94.5	4.3
	0.05	73.8~112.1	14.2
	0.10	81.7~106.7	9.3

附 录 C
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 C.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 D
(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 D.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