

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.30—2016

代替SN/T 1981—2007

食品安全国家标准
食品中环氟菌胺残留量的测定
气相色谱—质谱法

National food safety standards—

Determination of cyflufenamid 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

本标准代替SN/T 1981-2007 《出口食品中环氟菌胺残留量的测定 气相色谱—质谱法》。

本标准与SN/T 1981-2007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；

—标准名称和范围中“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 1981-2007。

食品安全国家标准

食品中环氟菌胺残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中环氟菌胺残留量的制样和气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于小麦、玉米、花生、菠萝、苹果、青葱、胡萝卜、紫苏叶、金银花、姜粉、花椒粉及茶叶中环氟菌胺残留量的检测和确证，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

样品用提取，提取液加入氯化钠脱水后，用Envi-Carb/LC-NH₂柱或C₁₈固相萃取柱或弗罗里硅土层析柱净化，气相色谱-质谱法测定，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 乙腈（C₂H₃N）：色谱纯。

4.1.2 正己烷（C₆H₁₄）：色谱纯。

4.1.3 丙酮（C₃H₆O）：色谱纯。

4.1.4 乙醚（C₄H₁₀O）：色谱纯。

4.1.5 甲苯（C₇H₈）：色谱纯。

4.1.6 氯化钠（NaCl）：优级纯。

4.1.7 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：分析纯，650 °C灼烧4 h，自然冷却后贮于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 磷酸缓冲液：0.5 mol/L（pH=7.0），称取52.7 g磷酸氢二钾（K₂HPO₄）和30.2 g磷酸二氢钾（KH₂PO₄），加入约500 mL水溶解，用1 mol/L氢氧化钠或1 mol/L盐酸调整pH7.0后，加水定容至1 L。

4.3 标准品

4.3.1 标准物质：Cyflufenamid，C₂₂H₁₇F₅N₂O₂，CASNO：180409-60-3，纯度≥98%；

4.4 标准溶液配制

4.4.1 环氟菌胺标准储备液：称取适量环氟菌胺标准品，用丙酮-正己烷（1+1）配制成1.0 mg/mL的标准储备液；0-4 °C保存。

4.4.2 环氟菌胺标准工作液：根据需要用丙酮-正己烷（1+1，V/V）将储备液稀释配制成适用浓度的标准工作液。0-4 °C保存。

4.5 材料

4.5.1 Envi-Carb/LC-NH₂ 固相萃取柱：500 mg/500 mg。

4.5.2 C₁₈固相萃取柱：1000 mg。

4.5.3 弗罗里硅土：Florisil，0.150-0.250 mm；

4.5.4 弗罗里硅土柱：玻璃层析柱30 cm×15 mm（i.d.）中下端依次装入1 cm高的无水硫酸钠、10 g弗罗里硅土和1 cm高的无水硫酸钠。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪：配有电子轰击离子源（EI源）。

5.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

- 5.3 振荡器。
- 5.4 漩涡混合器。
- 5.5 旋转蒸发仪。
- 5.6 高速均质器。
- 5.7 离心机。
- 5.8 离心管：100 mL。
- 5.9 分液漏斗：150 mL。
- 5.10 滤膜：0.45 μm。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 小麦、米、金银花、茶叶

取有代表性样品约 500 g，用粉碎机全部粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛。混匀，装入洁净的容器内，密闭，标明标记。

6.1.2 水果或蔬菜

取有代表性样品约 500 g，切碎后，用食品捣碎机将样品加工成浆状。混匀，装入洁净的容器内，密闭，标明标记。

6.1.3 姜粉、花椒粉

取有代表性样品约 100 g，充分混合均匀，过 2.0 mm 圆孔筛，装入洁净容器内，密闭，标明标记。

6.1.4 花生

取有代表性样品 500 g，用磨碎机全部磨碎。混匀，装入洁净的容器内，密闭，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

小麦、玉米、花生、茶叶、姜粉、花椒粉试样于 0-4 °C 保存；水果和蔬菜类试样于-18 °C 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

7.1.1 粮谷、坚果类

称取10 g试样（精确至0.01 g）于100 mL离心管中，加20 mL水，放置5 min。加50 mL乙腈，于10000 r/min均质提取1 min，离心3 min，将提取液移入100 mL容量瓶中。残留物再分别用2×20 mL乙腈重复提取两次。合并提取液，用乙腈定容至100 mL。准确吸取20 mL提取液于150 mL分液漏斗中，依次加入10 g氯化钠和20 mL磷酸缓冲液，振摇3 min。静置后，弃去水层。

7.1.2 水果、蔬菜

称取20 g试样（精确至0.01 g）于100 mL离心管中，加50 mL乙腈，于10000 r/min均质1min，离心3 min，将提取液移入100 mL容量瓶中，残留物再分别用2×20 mL乙腈重复提取两次，合并提取液，用乙腈定容至100 mL。准确吸取20 mL提取液于150 mL分液漏斗中，依次加入10 g氯化钠和20 mL磷酸缓冲液，振摇3 min。静置分层后，弃去水层。乙腈层加入5 g无水硫酸钠脱水后于45 °C旋转浓缩至近干，加入2 mL乙腈-甲苯（3+1）混合溶液溶解。

7.1.3 调味料、中草药

称取5 g试样（精确至0.01 g）于100 mL离心管中，加10 mL水，放置15 min。加50 mL乙腈，于10000 r/min均质1 min，离心3 min，提取液移入100 mL容量品中，残渣再分别用2×20 mL乙腈重复提取两次，合并提取液，用乙腈定容至100 mL。准确移取20 mL提取液于150 mL分液漏斗中，依次加入10 g氯化钠和20 mL磷酸缓冲液，振摇3 min。静置分层，弃去下层水液。乙腈层加入5 g无水硫酸钠脱水，于45 °C浓缩至近干，用正己烷定容至5 mL。

7.1.4 茶叶

称取试样1 g（精确至0.01 g）于50 mL离心管中，加入1g氯化钠和3 mL水，在漩涡混合器上充分混匀1 min，放置0.5 h，加入10 mL正己烷-丙酮（1+1）混合溶液，以10000 r/min均质1 min，离心3 min，吸取上层有机相过无水硫酸钠柱于浓缩瓶中，残渣再分别用2×20mL正己烷-丙酮（1+1）

重复提取两次，合并上层有机相，于 45 °C 水浴中减压浓缩至近干。

7.2 净化

7.2.1 粮谷、坚果

用 10 mL 乙腈预淋洗 C₁₈ 小柱，弃去流出液。注入乙腈提取液，再用 2 mL 乙腈洗脱，收集全部洗脱液，经无水硫酸钠脱水，于 45 °C 浓缩至近干，用 2 mL 乙腈-甲苯 (3+1) 混合溶液溶解。

用 10 mL 乙腈-甲苯 (3+1) 混合溶液预淋洗 Envi-carb/LC-NH₂ (500 mg/500 mg) 小柱，弃去流出液。注入上述所得溶液，再用 25 mL 乙腈-甲苯 (3+1) 混合溶液淋洗，收集洗脱液，于 45 °C 旋转浓缩至近干，残留物用 1.0 mL 丙酮-正己烷 (1+1) 混合溶液溶解，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱-质谱测定。

7.2.2 蔬菜、水果

用 10 mL 乙腈-甲苯 (3+1) 混合溶液淋洗 Envi-carb/LC-NH₂ (500 mg/500 mg) 小柱，弃去流出液。注入 7.1.2 所得提取液，再用 25 mL 乙腈-甲苯 (3+1) 混合溶液淋洗，收集洗脱液，于 45 °C 浓缩至近干，残留物用 1.0 mL 丙酮-正己烷 (1+1) 混合溶液溶解，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱-质谱测定。

7.2.3 调味料、中草药

用 30 mL 正己烷淋洗弗罗里硅土层析柱，弃去流出液。向柱中注入 2 mL 7.1.3 的提取液，用 100 mL 正己烷-乙醚 (17+3) 淋洗，收集洗脱液于 45 °C 以下旋转浓缩至近干，残留物用 1 mL 丙酮+正己烷 (1+1) 混合溶液溶解，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱-质谱测定。

7.2.4 茶叶

用 5 mL 正己烷溶解残渣，转移入弗罗里硅土柱中。用 5 mL 正己烷淋洗，弃去流出液，用 5 mL 正己烷-乙醚 (9+1) 混合溶液洗脱。收集洗脱液于 10 mL 离心管，在 45 °C 水浴中用吹氮浓缩仪缓缓吹至近干，残留物用 1 mL 丙酮-正己烷 (1+1) 混和液溶解，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱-质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- 色谱柱：DB-35MS 石英毛细管柱：30 m×0.25 mm (i. d.)，0.25 μm (膜厚)
- 柱温：70 °C 25 °C/min 260 °C (1min) 5 °C/min 300 °C (10min)
- 进样口温度：250 °C
- 辅助加热器：280 °C；
- 离子源温度：230 °C；
- 四极杆温度：150 °C
- 载气：氦气 纯度≥99.999%，1 mL/min；
- 进样量：2 μL
- 进样方式：脉冲不分流
- 电离方式：EI
- 电离能量：70 eV
- 选择离子：(m/z) 412、321、294、275，定量离子 412

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中被测物含量情况，选定浓度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环氟菌胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

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，并且在扣除背景后的样品质量色谱中，所选离子均出现，所选择离子的丰度比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）。在 6.3.1 条件下，环氟菌胺保留时间是 10.0 min，其监测离子 (m/z) 为 m/z 412、321、294、275（其丰度比为 100:70:85:50）对其进行确证；根据定量离子 m/z 421 对其进行外标法定量。在 6.3.1 条件下，环氟菌胺标准物的气相色谱-质谱总离子流色谱图和全扫描质谱图见附录 A 中图 A.1 和附录 B 中图 B.1。

表1 使用定性气相色谱-质谱时相对离子丰度最大容许误差

| 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

用色谱数据处理机或按式(1)计算样品中环氟菌胺残留量。

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中环氟菌胺残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A ——样品溶液中环氟菌胺的峰面积;

A_s ——环氟菌胺标准工作溶液的峰面积;

V ——样品溶液最终定容体积,单位为毫升(mL);

C ——环氟菌胺标准工作液的浓度单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——最终样液代表的试样质量,单位为(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

本方法环氟菌胺的定量限:小麦、玉米、花生、菠萝、苹果、青葱、胡萝卜为0.005 mg/kg。紫苏叶、金银花、姜粉、花椒粉及茶叶中为0.010 mg/kg。

10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率的实验数据见附录B。

附录 A
 (资料性附录)
 环氟菌胺标准物质选择离子流图

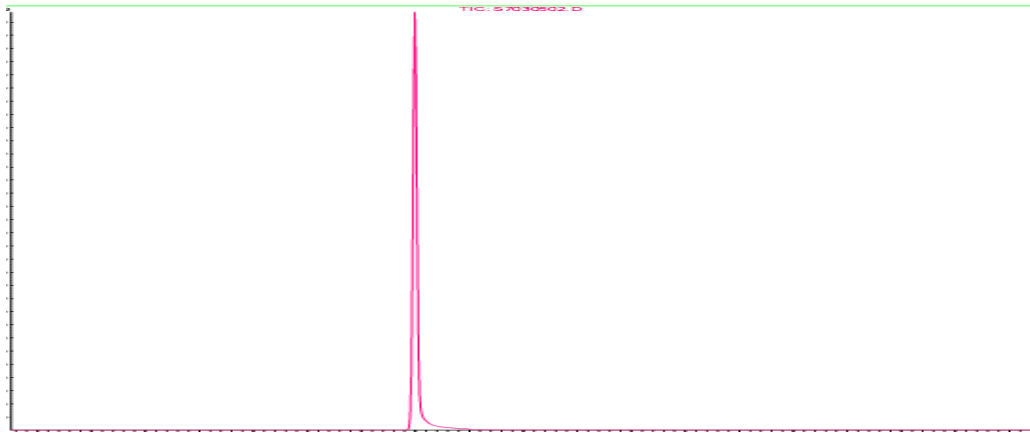


图 A1 环氟菌胺标准品选择离子流图

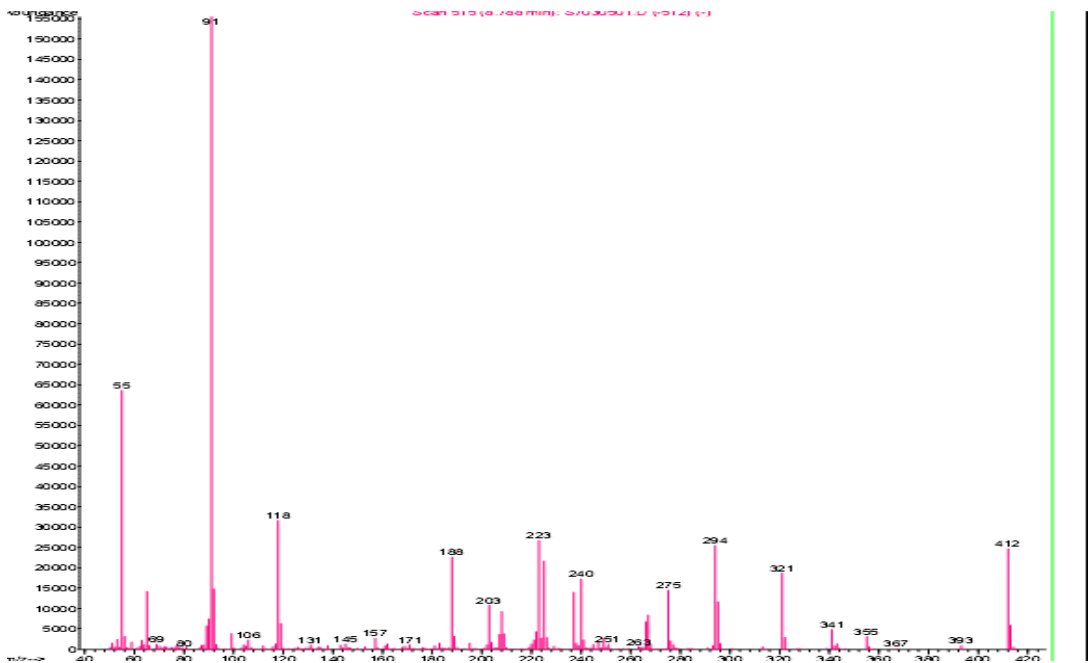


图 A2 环氟菌胺标准品选择离子质谱图

附 录 B
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表B.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

| 样品名称 | 添加浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 回收率 (%) |
|------|-------------------------------------|----------------|
| 花椒 | 10 | 84.75~106.45 |
| | 20 | 82.10 ~ 107.78 |
| | 40 | 89.06 ~ 101.72 |
| 姜粉 | 10 | 84.65 ~ 100.90 |
| | 20 | 82.08 ~ 110.55 |
| | 40 | 83.10 ~ 103.51 |
| 胡萝卜 | 5.0 | 90.80 ~ 107.80 |
| | 10 | 90.33 ~ 95.90 |
| | 20 | 94.06 ~ 108.44 |
| 青葱 | 5.0 | 90.10 ~ 95.40 |
| | 10 | 83.20 ~ 99.90 |
| | 20 | 91.94 ~ 99.55 |
| 苹果 | 5.0 | 92.30 ~ 101.30 |
| | 10 | 91.43 ~ 116.93 |
| | 20 | 92.08 ~ 108.51 |
| 菠萝 | 5.0 | 97.00 ~ 104.50 |
| | 10 | 94.53 ~ 103.23 |
| | 20 | 90.01 ~ 109.50 |
| 玉米 | 5.0 | 80.90 ~ 92.70 |
| | 10 | 86.65 ~ 101.30 |
| | 20 | 79.80 ~ 95.78 |
| 小麦 | 5.0 | 81.20 ~ 111.40 |
| | 10 | 85.25 ~ 92.05 |
| | 20 | 83.48 ~ 96.53 |
| 花生 | 5.0 | 75.00 ~ 100.70 |
| | 10 | 90.80 ~ 109.00 |
| | 20 | 86.13 ~ 118.15 |
| 茶叶 | 10 | 83.30 ~ 107.00 |
| | 20 | 77.60 ~ 104.80 |
| | 40 | 81.50 ~ 102.00 |
| 金银花 | 10 | 81.60 ~ 98.50 |
| | 20 | 80.40 ~ 93.12 |
| | 40 | 84.46 ~ 94.42 |
| 紫苏 | 10 | 84.35 ~ 101.70 |
| | 20 | 82.85 ~ 103.45 |
| | 40 | 84.14 ~ 98.88 |

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 |