

中华人民共和国国家标准

GB 23200.46—2016

代替SN/T 1624—2009

食品安全国家标准 食品中嘧霉胺、啞菌胺、腈菌唑、啞菌酯 残留量的测定 气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of pyrimethanil, mepanipirim, myclobutanil and azoxystrobin
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 1624-2009 《进出口食品中嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯残留量的检测方法 气相色谱质谱法》。

本标准与SN/T 1624-2009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 1624-2009。

食品安全国家标准

食品中嘧霉胺、啉菌胺、腈菌唑、啉菌酯残留量的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了试样的制备方法和保存条件以及粮谷、蔬菜、水果、坚果、茶叶、畜、禽、水产品、蜂产品中嘧霉胺、啉菌胺、腈菌唑、啉菌酯残留量检验的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于大米、茄子、苹果、板栗、茶叶、牛肉、鸡肉、鱼、蜂蜜中嘧霉胺、啉菌胺、腈菌唑、啉菌酯残留量的测定，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

用丙酮或乙酸乙酯、丙酮和氯化钠水溶液提取试样中残留的嘧霉胺、啉菌胺、腈菌唑、啉菌酯，经液液萃取和石墨化炭黑柱/氨基柱组合柱净化，用气相色谱-质谱仪选择离子检测，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 ）：农残级。

4.1.2 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）。

4.1.3 乙腈（ CH_3CN ）：HPLC级。

4.1.4 甲苯（ C_7H_8 ）。

4.1.5 正己烷（ C_6H_{14} ）。

4.1.6 氯化钠（ $NaCl$ ）。

4.1.7 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：于650℃灼烧4h，储于密封容器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 氯化钠溶液（300g/L）：称取300g氯化钠用蒸馏水溶解并定容至1000mL。

4.2.2 乙腈-甲苯（3+2，体积比）：取30mL乙腈和20mL甲苯，混合均匀。

4.2.3 乙腈-甲苯（3+1，体积比）：取30mL乙腈和10mL甲苯，混合均匀。

4.2.4 丙酮-正己烷（1+1，体积比）：取50mL丙酮和50mL正己烷，混合均匀。

4.2.5 乙腈饱和正己烷。

4.2.6 正己烷饱和乙腈。

4.3 标准品

4.3.1 嘧霉胺标准品：分子式， $C_{12}H_{13}N_3$ ；CAS 53112-28-0；纯度≥99%。

4.3.2 啉菌胺标准品：分子式， $C_{14}H_{13}N_3$ ；CAS 110235-47-7；纯度≥99%。

4.3.3 腈菌唑标准品：分子式， $C_{15}H_{17}ClN_4$ ；CAS 88671-89-0；纯度≥99%。

4.3.4 啉菌酯标准品：分子式， $C_{22}H_{17}N_3O_5$ ；CAS 131860-33-8；纯度≥99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 咪霉胺、咪菌胺、腈菌唑、咪菌酯标准溶液：准确称取适量的咪霉胺、咪菌胺、腈菌唑、咪菌酯标准品，用丙酮配制成100 μg/mL标准储备液，5℃以下贮存，6个月以内使用。再用丙酮稀释成适当浓度的标准工作溶液，5℃以下贮存，3个月以内使用。

4.5 材料

4.5.1 石墨化炭黑柱/氨基柱组合柱：500 mg，6 ml；或者 石墨化炭黑柱（500mg,6ml）与氨基柱（500mg,3ml）按照从上到下串联使用。

4.5.2 无水硫酸钠柱：150 mm×10 mm玻璃层析柱，从下往上依次装入脱脂棉，5 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 漩涡混合器。

5.4 均质器。

5.5 离心机：6 000 r/min。

5.6 固相萃取装置。

5.7 旋转蒸发器

5.8 氮气吹干仪。

5.9 离心管：玻璃，50 mL。

5.10 水平回旋式摇床。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 水果、蔬菜、坚果

取约500 g，用粉碎机粉碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识。

6.1.2 动物源性食品

6.1.2.1 肉类及水产品：取样品中有代表性的部分约500 g，用粉碎机粉碎，装入洁净容器作为试样，密封并做好标识。

6.1.2.2 蜂蜜：取有代表性样品约500 g，未结晶样品将其用力搅拌均匀，有结晶析出样品可将样品瓶盖塞紧后，置于不超过60℃的水浴中，待样品全部溶化后搅匀，迅速冷却至室温。制备好的样品装入洁净容器内密封并做好标识。

6.1.3 粮谷、茶叶

取样品约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，密封并做好标识。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 试样保存

水果、蔬菜、坚果、畜、禽和水产品等试样于-18℃以下冷冻保存；粮谷、茶叶、蜂产品等试样于室温避光保存。

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 水果、蔬菜

称取搅碎混匀的试样约10 g(精确到0.01 g)于100 mL锥形瓶中，加25 mL丙酮和15 g氯化钠，在水平回旋式摇床上振摇30 min。过滤到250 mL分液漏斗中，用20 mL丙酮分两次洗涤锥形瓶及滤渣，合并滤液于分液漏斗中，加25 mL氯化钠溶液和30 mL乙酸乙酯于同一分液漏斗中，振摇2 min，静置分层，收集有机相。下层水相再用20 mL乙酸乙酯萃取一次，合并有机相，过无水硫酸钠柱至心形瓶中。于45℃水浴上抽真空旋转蒸发至干。

7.1.2 畜、禽、水产品

称取搅碎混匀的试样约10 g(精确到0.01 g)于50 mL离心管中，加25 mL乙酸乙酯，15 g氯化钠，均质1 min，以4000 r/min离心5 min。取上层有机相过无水硫酸钠柱转入心形瓶。再每次用20 mL乙酸乙酯分两次按上述步骤提取残渣，合并有机相于心形瓶中。于45℃水浴上抽真空旋转蒸发至干。

7.1.3 粮谷、茶叶、板栗

称取搅碎混匀的试样约10 g(精确到0.01 g)于三角瓶中,加25 mL乙酸乙酯(板栗样品加5 g氯化钠),在水平回旋式摇床上振摇30 min,过滤到250 mL分液漏斗中,用20 mL乙酸乙酯分两次洗涤锥形瓶及滤渣,合并滤液于同一分液漏斗中并加入30 mL氯化钠溶液,振荡1 min,液液萃取,静置分层,乙酸乙酯层经无水硫酸钠柱转入心型瓶中;水相再加入25 mL乙酸乙酯液液萃取,静置分层,弃去水相,合并乙酸乙酯层于上述同一心形瓶中。于45℃水浴上抽真空旋转蒸发至干。

7.1.4 蜂蜜

称取10 g(精确到0.01 g)蜂蜜样品于三角瓶中,加入20 mL氯化钠溶液和5 mL丙酮溶解,在水平回旋式摇床上振摇30 min,转入250 mL分液漏斗中,再分别用30 mL氯化钠溶液分两次,50 mL乙酸乙酯分两次洗原三角瓶,均转入同一分液漏斗,振摇2 min,静置分层(如果发生乳化,可将上层及乳化层在4000 r/min离心5 min,取上层转入心型瓶),收集有机相到另一个分液漏斗。水相再用20 mL乙酸乙酯提取两次,合并有机相到同一分液漏斗中,分液漏斗中加入40 mL氯化钠溶液振摇1 min,静置(如果发生乳化,可将上层及乳化层在4000r/min离心5 min),乙酸乙酯层过无水硫酸钠柱转入上述心形瓶,于45℃水浴上抽真空旋转蒸发至干。

7.2 净化

7.2.1 畜、禽、水产品、粮谷、茶叶、板栗

对7.1.2和7.1.3获得的试样残渣,加入40 mL乙腈饱和正己烷分两次溶解,转入同一250 mL分液漏斗中,分别用50 mL正己烷饱和乙腈分两次、乙腈饱和正己烷10 mL洗心型瓶,均转入上述分液漏斗中。振荡分层,乙腈层过无水硫酸钠柱转入原心型瓶,正己烷层每次再用正己烷饱和乙腈15 mL洗两次,正己烷层弃去,乙腈层过无水硫酸钠柱合并入心型瓶,于45℃水浴上抽真空旋转蒸发至干。

7.2.2 石墨化炭黑柱/氨基柱组合柱净化

用1 mL乙腈-甲苯(3+1,体积比)溶解7.1.1、7.1.4、7.2.1得到的试样残渣,全部转入石墨化炭黑柱-氨基柱。再用1 mL乙腈-甲苯(3+1,体积比)分两次洗心形瓶,并入上述石墨化炭黑柱-氨基柱,弃去全部流出液。用10 mL乙腈-甲苯(3+2,体积比)洗脱石墨化炭黑柱-氨基组合柱,接收全部洗脱液。于45℃水浴上氮气流吹干。用丙酮-正己烷(1+1,体积比)定容1.0 mL。供气相色谱质谱分析。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

7.3.1.1 色谱条件

- 色谱柱: DB-5MS, 30 m×0.25 mm(内径),0.25 μm,或相当者;
- 色谱柱升温程序: 210℃(2 min) $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 290℃(6 min);
- 进样口温度: 250℃;
- 载气: 氦气,纯度99.999%;
- 载气流速: 恒流模式 1 mL/min;
- 进样方式: 不分流;
- 进样量: 2 μL;
- 开阀时间: 1 min。

7.3.1.2 质谱条件

- 接口温度: 280℃;
- 离子源: 电子轰击源(EI);
- 电离电压: 70eV;
- 离子源温度: 230℃;
- 检测方式: SIM;
- 溶剂延迟时间: 2.5 min;
- 选择离子及相对丰度: 见表1。

表1 选择离子及相对丰度

被测组分	定量离子(相对丰度)/%	定性离子(相对丰度)/%		
		199(47)	188(3)	184(4)
嘧霉胺	198(100)	199(47)	188(3)	184(4)
嘧菌胺	222(100)	223(51)	208(5)	181(3)
腈菌唑	179(100)	150(53)	245(14)	288(13)

嘧菌酯	344(100)	388(28)	372(14)	403(13)
-----	----------	---------	---------	---------

7.3.2 定量测定

对样液及标准工作液等体积参差进样测定。实际应用的标准工作液和待测样液中，嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯的响应值均应在仪器的线性范围之内。在上述气相色谱-质谱条件下，嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯的保留时间分别为3.42 min、5.48 min、5.90 min和11.63 min。标准品气相色谱-质谱图参见附录A。

7.3.3 定性测定

进行样品测定时，如果检出的质量色谱峰保留时间与标准样品一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，各定性离子的相对丰度与浓度接近的同样条件下得到的标准溶液谱图相比，误差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在对应的被测物。

表2 定性确证时相对离子丰度的最大允许误差

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）计算试样中各被测物的含量：

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

式中：

- X_i —试样中嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；
- A_i —样液中嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯的峰面积；
- c_i —标准溶液中嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- V —样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；
- A_{s_i} —标准溶液中嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑、嘧菌酯的峰面积；
- 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

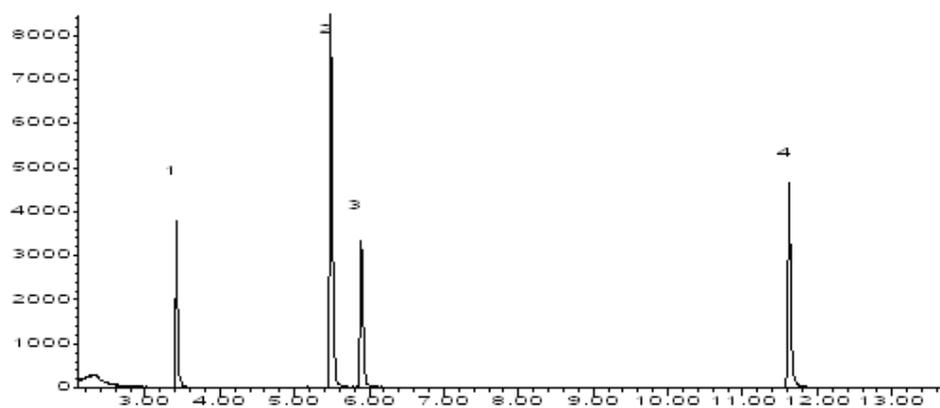
四种农药的定量限分别为：嘧霉胺为0.01 mg/kg；嘧菌胺为0.01 mg/kg；腈菌唑为0.01 mg/kg；嘧菌酯为0.005 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg时，嘧霉胺、嘧菌胺、腈菌唑和嘧菌酯的添加回收率参见附录B。

附录 A
(资料性附录)

标准物质的气相色谱及气相色谱-质谱图



- 1—嘧霉胺;
- 2—嘧霉胺;
- 3—腈菌唑;
- 4—嘧菌酯。

图A.1 标准混合物的总离子流图(TIC) (四种农药浓度均为1 $\mu\text{g/mL}$)

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/ (mg/kg)											
	嘧霉胺			啞菌胺			腈菌唑			啞菌酯		
	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1	0.005	0.05	0.1
	回收率/ (%)											
苹果	81.0-93.0	88.0-102.0	84.0-96.0	82.0-92.0	84.6-94.7	86.0-98.0	75.0-98.0	82.0-98.0	84.0-94.0	92.0-120.0	84-102.0	85.0-105.
牛肉	81.0-92.0	82.0-92.0	82.0-96.0	75.0-97.0	84.0-110	84.0-91.0	82.0-95.0	82.0-102	83.0-97.0	82.0-102	82.0-98.0	88.0-105
鸡肉	84.0-110.0	82.0-98.0	81.0-95.0	83.0-104.0	82.0-104	84.0-96.0	84.0-105.	82.0-94.0	82-104.0	82.0-102	82.0-108	84.0-96.0
茄子	81.0-95.0	84.0-102	84.0-96.0	80.0-95.0	80.0-96.0	84.0-97.0	81.0-116	82.0-96.0	82.0-95.0	84.0-110	84.0-104	87.0-97.0
大米	81.0-98.0	80-102	83.0-98.0	82.0-103	88.0-98.0	82.0-97.0	80.0-99.0	72.0-92.0	81.0-96.0	76.0-94.0	84.0-110	83.0-98.0
鱼肉	81.0-97.0	80.2-102	86.0-105	82.0-98.0	80.2-96.0	84.0-97.0	81.0-98.0	80.2-106	85.0-97.0	74.0-116	80.2-106	81.0-97.0
蜂蜜	83.0-97.0	80.2-102	84.0-98.0	81.0-96.0	80.2-106	81.0-99.0	73.0-106	80.6-110	82.0-96.0	80.0-120	86.0-94.0	81.0-105
板栗	80.0-95.0	80.0-102	85.0-104	82.0-115	82.0-102	80.0-95.0	84.0-107	82.0-100.0	81.0-98.0	82.0-108.0	84.0-110.0	84.0-98.0
茶叶	81.0-107.0	80.0-110	81.0-94.0	81.0-98.0	82.0-96.0	81.0-95.0	86..0-120	82.0-108.0	81.0-98.0	76.0-116	82.0-98.0	81.0-97.0

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
