

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 23200.72—2016

代替SN/T 3143—2012

食品安全国家标准
食品中苯酰胺类农药残留量的测定
气相色谱—质谱法

National food safety standards—

Determination of phenylbenzamide 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 3143-2012 《出口食品中苯酰胺类农药残留量的测定 气相色谱—质谱法》。

本标准与SN/T 3143-2012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 3143-2012。

食品安全国家标准

食品中苯酰胺类农药残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了进出口食品中 25 种苯酰胺类农药残留量（见附录 A）的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于玉米、菠菜、蘑菇、苹果、大豆、板栗、茶叶、牛肉、牛肝、鸡肉、鱼肉、牛奶中 25 种苯酰胺类农药残留量的测定和确证，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

试样用丙酮-正己烷振荡提取，石墨化碳黑固相萃取柱或中性氧化铝固相萃取柱净化，气相色谱-质谱仪测定和确证，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 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

4.1.2 丙酮（ CH_3COCH_3 ）：色谱纯。

4.1.3 氯化钠（NaCl）。

4.1.4 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：经 650 °C 灼烧 4 h，置干燥器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 丙酮-正己烷溶液（1+2， V/V ）：取 100 mL 丙酮，加入 200 mL 正己烷，摇匀备用。

4.2.2 丙酮-正己烷溶液（1+1， V/V ）：取 200 mL 丙酮，加入 200 mL 正己烷，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 苯酰胺类农药标准物质：参见附录 A。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 苯酰胺类农药标准储备溶液：分别准确称取适量的苯酰胺类农药标准物质，用丙酮配制成 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 标准储备液，标准溶液避光于 0 °C~4 °C 保存，保存期为 6 个月。

4.4.2 苯酰胺类农药标准工作溶液：根据检测要求，分别量取上述各标准储备液于同一容量瓶中，用正己烷稀释到刻度配制成适当浓度的标准工作溶液，标准溶液避光于 0 °C~4 °C 保存，保存期为一个月。

4.5 材料

4.5.1 石墨化碳黑固相萃取柱：6 mL 500 mg，或相当者。

4.5.2 中性氧化铝固相萃取柱：6 mL 500 mg，或相当者。

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 组织捣碎机。

5.3 粉碎机。

5.4 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。

5.5 涡旋混匀器。

5.6 固相萃取装置，带真空泵。

5.7 离心机：6 000 r/min。

- 5.8 离心管：50 mL。
5.9 刻度试管：15 mL。
5.10 微量注射器：10 μ L。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 水果、蘑菇或蔬菜

取有代表性样品500 g，切碎后（不可用水洗），用捣碎机将样品加工成浆状。混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

6.1.2 茶叶、大豆、板栗、玉米

取有代表性样品500 g，用粉碎机粉碎。混匀，装入洁净的盛样容器内，密封并标明标记。

6.1.3 牛奶

将样品搅拌均匀，分出500 g作为试样。制备好的试样均分成两份，分别装入样品瓶中，密封，并标明标记。

6.1.4 牛肉、牛肝、鱼肉、鸡肉

取有代表性样品500 g，经捣碎机充分捣碎均匀，装入洁净的盛样容器内，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

茶叶、大豆、板栗、粮谷类等试样于0 $^{\circ}$ C~4 $^{\circ}$ C保存；牛奶、蘑菇、水果蔬菜类和肉及肉制品类等试样于-18 $^{\circ}$ C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

对于茶叶、大豆、板栗、玉米样品，称取2.5 g试样（精确至0.01 g）。对于菠菜、蘑菇、苹果、牛肉、牛肝、鸡肉、鱼肉、牛奶样品，称取5 g试样（精确至0.01 g）。将称取的试样置于50 mL离心管中，加入6 mL饱和氯化钠水溶液，于涡旋混匀器上混匀30 s，放置15 min。加入6 mL丙酮-正己烷溶液，在混匀器上混匀2 min。5 000 r/min离心1 min，吸取上层提取液于另一试管中。再分别加入4 mL丙酮-正己烷溶液重复提取两次，合并提取液，在45 $^{\circ}$ C下氮气流吹至约1 mL待净化。

7.2 净化

7.2.1 茶叶、菠菜、蘑菇、苹果

将石墨化碳黑固相萃取柱（柱内填约1 cm高的无水硫酸钠层）安装在固相萃取的真空抽滤装置上，先用6 mL丙酮-正己烷（4.2.2）预淋洗萃取柱，弃去全部预淋洗液。将提取液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8 mL丙酮-正己烷混合液洗脱萃取柱，保持流速1.5 mL/min，收集全部流出液，45 $^{\circ}$ C下氮气流吹至近干。用正己烷定容至0.5 mL，供GC-MS测定。

7.2.2 玉米、大豆、板栗、牛肉、牛肝、鸡肉、鱼肉、牛奶

将中性氧化铝固相萃取柱（柱内填约1 cm高的无水硫酸钠层）安装在固相萃取的真空抽滤装置上，先用6 mL丙酮-正己烷混合液预淋洗萃取柱，弃去全部预淋洗液。将提取液加入到中性氧化铝固相萃取柱中，待提取液全部流出后，再用5 mL丙酮-正己烷混合液洗脱萃取柱，保持流速1.5 mL/min，收集全部流出液，45 $^{\circ}$ C下氮气流吹至近干。用正己烷定容至0.5 mL，供GC-MS测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱-质谱参考条件

- 色谱柱：HP-1701MS 石英毛细管柱，30 m \times 0.25 mm (i.d)，膜厚0.25 μ m，或相当者。
- 色谱柱温度：100 $^{\circ}$ C（保持1 min） $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}$ C（保持11 min）。
- 进样口温度：250 $^{\circ}$ C。
- 色谱-质谱接口温度：280 $^{\circ}$ C。
- 载气：氮气，纯度大于等于99.995%，1.0 mL/min。
- 进样量：1 μ L。
- 进样方式：无分流进样，1 min后开阀。
- 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) 监测离子 (m/z): 参见附录 A。
- l) 溶剂延迟: 8 min。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中苯酰胺类农药的含量情况, 选定峰面积相近的标准工作溶液, 对标准工作液和样液等体积参插进样, 测定标准工作溶液和样液中苯酰胺类农药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品中待测物质的质量色谱保留时间与标准工作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) 则可判定样品中存在对应的待测物。在上述色谱条件下, 苯酰胺类农药的保留时间及其监测离子 (m/z) 丰度比参见附录A。标准品的总离子流色谱图和质谱图参见附录B中图B. 1和附录C中图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) 计算试样中各苯酰胺类农药的含量:

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

式中:

X —— 试样中各苯酰胺类农药的残留含量, 单位为毫克每千克, mg/kg;

A_i —— 样液中各苯酰胺类农药的峰面积;

V —— 样液最终定容体积, 单位为毫升, mL;

A_{si} —— 标准工作液中各苯酰胺类农药的峰面积;

C_{si} —— 标准工作液中各苯酰胺类农药的浓度, 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

本方法苯酰胺类农药的定量限为 0.01 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为0.01 mg/kg、0.05 mg/kg、0.2 mg/kg时, 25种苯酰胺类农药的添加回收率参见附录D。

附录 A
(资料性附录)

25 种苯酰胺类农药的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

表 A.1 25 种苯酰胺类农药的 CAS 号、保留时间和监测离子丰度比

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	监测离子丰度比 %
1	毒草胺	Propachlor	1918-16-7	C ₁₁ H ₄ ClNO	211.69	9.39	120 [*] (100), 176 (39), 211 (10)
2	氯苯胺灵	Chlorpropham	101-21-3	C ₁₀ H ₁₂ ClNO ₂	213.66	9.78	127 [*] (100), 171 (31), 213 (51)
3	炔苯酰草胺	Propyzamide	23950-58-5	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.13	12.18	173 [*] (100), 175 (68), 255 (28)
4	二甲酚草胺	Dimethenamid	87674-68-8	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	275.79	13.05	154 [*] (100), 203 (35), 230 (70)
5	甲草胺	Alachlor	15972-60-8	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.77	13.43	160 (99), 188 [*] (100), 237 (31)
6	甲呋酰胺	Fenfuram	24691-80-3	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.22	13.52	109 [*] (100), 201 (47), 202 (6)
7	异丙甲草胺	Metolachlor	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.79	14.86	162 [*] (100), 211 (8), 238 (47)
8	呋菌胺	Methfuroxam	28730-17-8	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂	229.27	16.38	137 [*] (100), 229 (42), 230 (7)
9	氟噻草胺	Flufenacet	142459-58-3	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₃ O ₂ S	363.33	16.61	151 [*] (100), 183 (19), 211 (76)
10	敌稗	Propanil	709-98-8	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218.08	16.90	161 [*] (100), 163 (62), 217 (16)
11	双苯酰草胺	Diphenamide	957-51-7	C ₁₆ H ₁₇ NO	239.31	17.03	165 (47), 167 [*] (100), 239 (18)
12	吡唑草胺	Metazachlor	67129-08-2	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277.75	17.49	132 (79), 133 [*] (100), 209 (74)
13	丁草胺	Butachlor	23184-66-9	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.85	18.12	160 (77), 176 [*] (100), 188 (55)
14	丙草胺	Pretilachlor	51218-49-6	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.85	19.64	162 [*] (100), 176 (66), 238 (76)
15	敌草胺	Napropamide	15299-99-7	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	271.35	19.71	128 [*] (100), 171 (28), 271 (75)
16	环氟菌胺	Cyflufenamide	180409-60-3	C ₂₀ H ₁₇ F ₅ N ₃ O ₂	412.35	21.17	91 [*] (100), 223 (15), 412 (18)
17	异丙菌胺	Iprovalicarb	140923-17-7	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	320.43	21.64	116 (93), 134 [*] (100), 158 (56)
18	萎锈灵	Carboxin	5234-68-4	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ S	235.3	22.16	143 [*] (100), 235 (70), 236 (10)
19	氟酰胺	Flutolanil	66332-96-5	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂	323.31	22.43	173 [*] (100), 281 (27), 323 (17)
20	噻呋酰胺	Thifluzamide	130000-40-7	C ₁₃ H ₆ Br ₂ F ₆ N ₂ O ₂ S	528.06	23.46	166 (61) 194 [*] (100), 447 (45)
21	苯霜灵	Benalaxyl	71626-11-4	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	325.4	24.39	148 [*] (100), 206 (28), 234 (11)
22	稻瘟酰胺	Fenoxanil	115852-48-7	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	329.22	24.75	139 (62), 189 [*] (100), 293 (50)
23	灭锈胺	Mepronil	55814-41-0	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	269.34	25.79	119 [*] (100), 219 (1), 269 (32)
24	噻吩草胺	Thenychlor	96491-05-3	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂ S	323.84	27.03	127 [*] (100), 141 (19), 288 (30)
25	吡螨胺	Tebufenpyrad	119168-77-3	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	333.86	27.73	276 (42), 318 [*] (100), 333 (77)

注：“*”标记离子为定量离子

附录 B
(资料性附录)
苯酰胺类农药标准物质总离子流色谱图

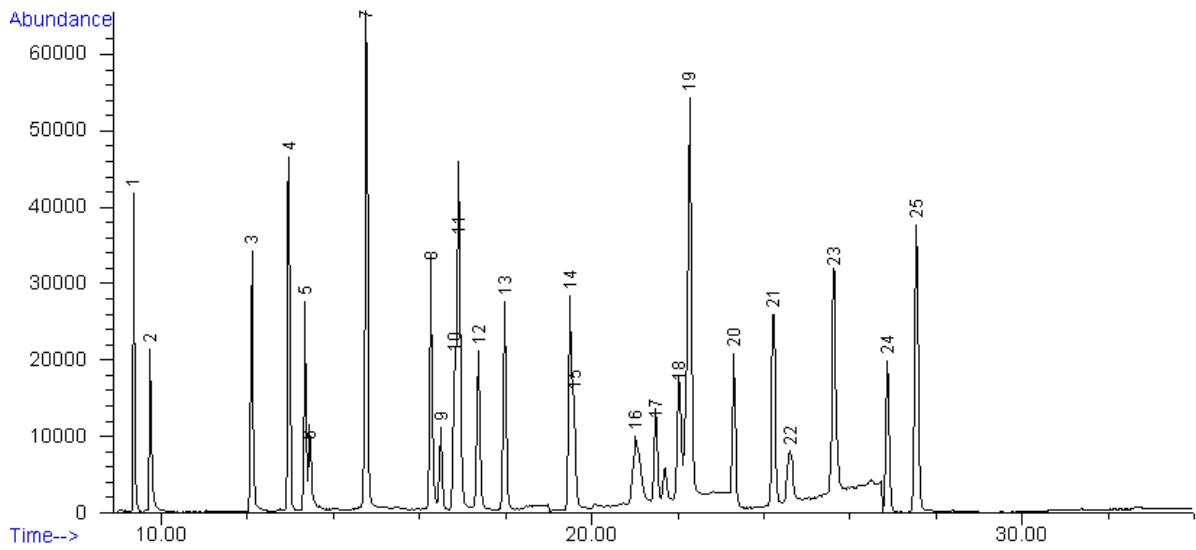
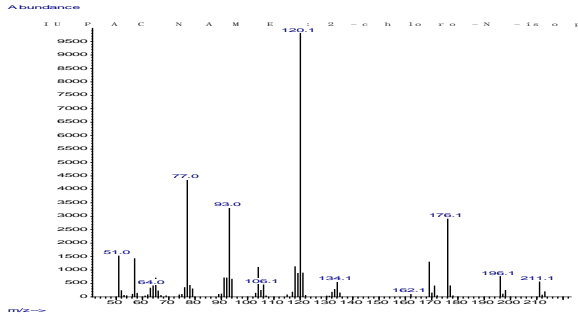
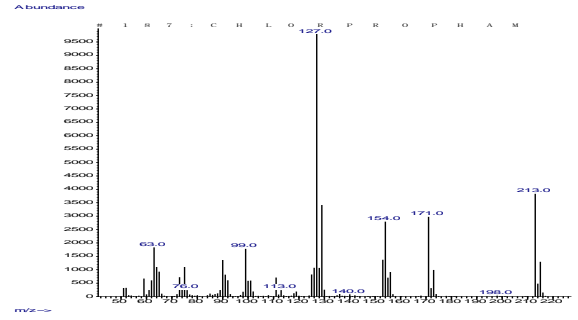


图 B.1 25 种苯酰胺类农药标准物质的总离子流色谱图

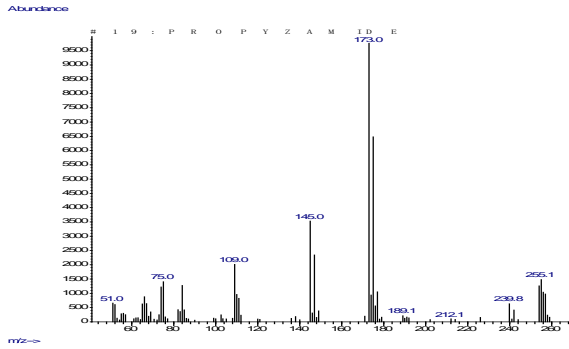
附录 C
(资料性附录)
25种苯酰胺类农药标准品质谱图



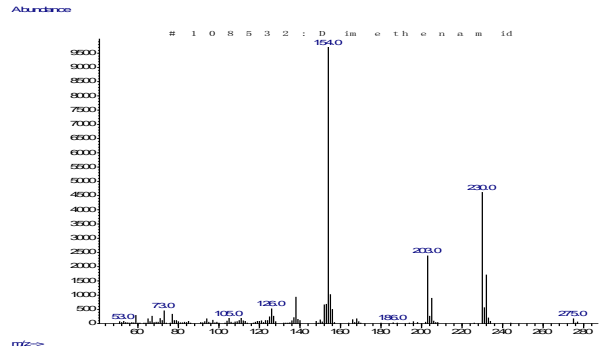
1 毒草胺



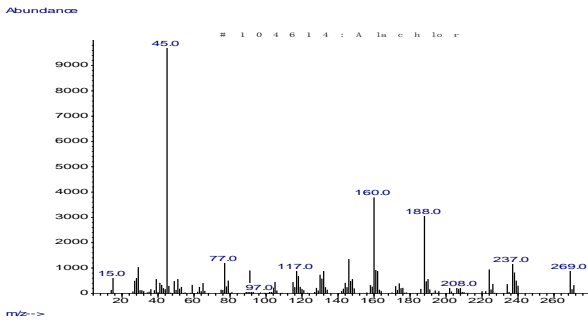
2 氟苯胺灵



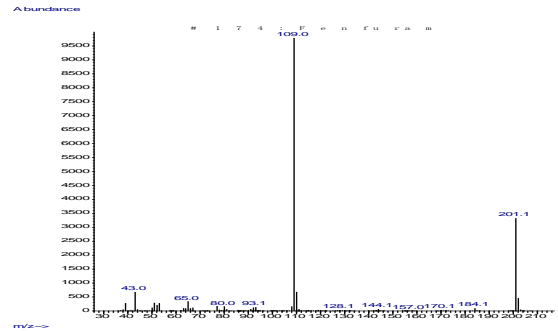
3 炔敌稗



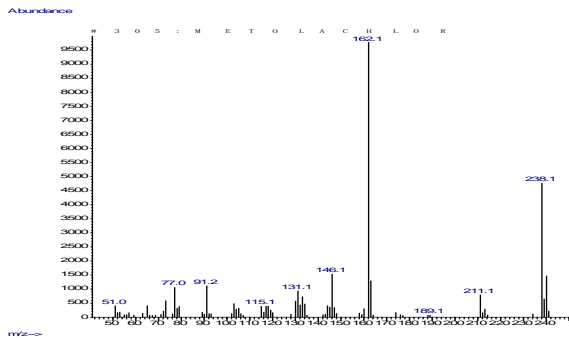
4 二甲酚草胺



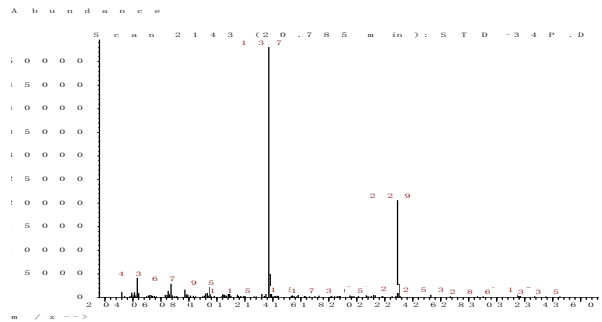
5 甲草胺



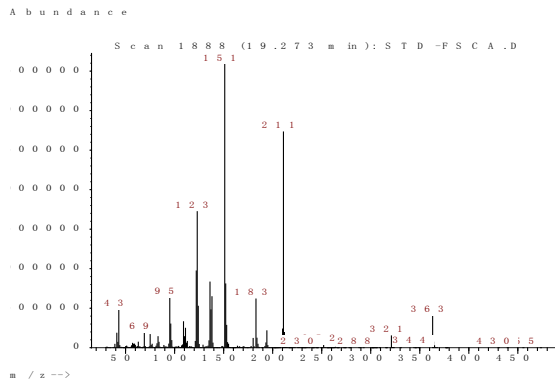
6 甲咪唑胺



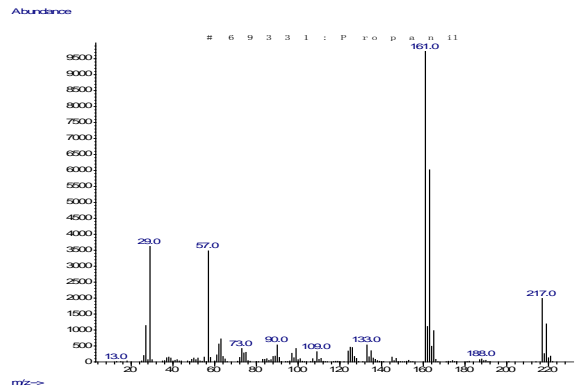
7 异丙甲草胺



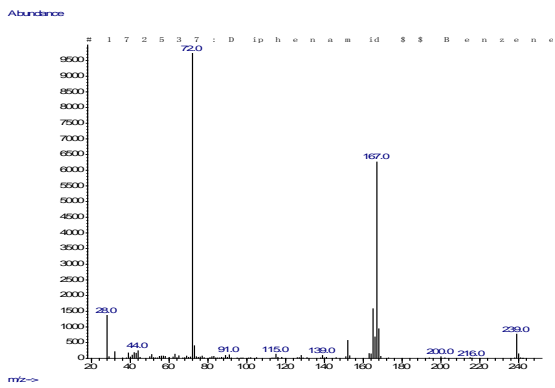
8 咪菌胺



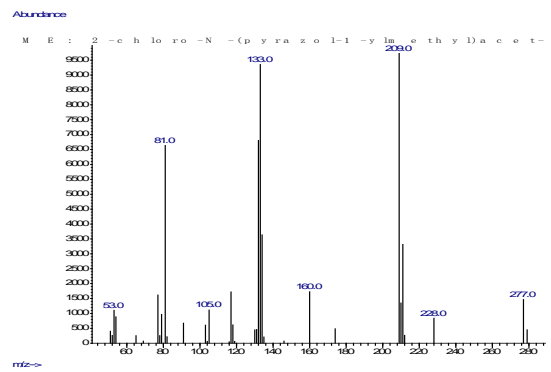
9 氟噻草胺



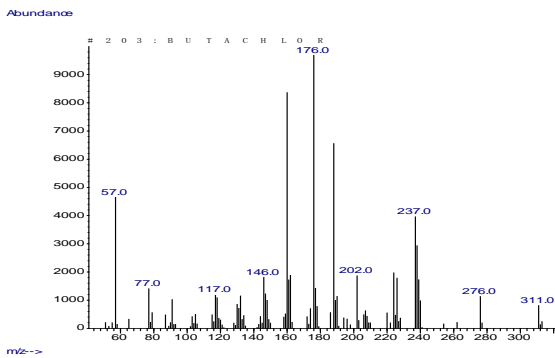
10 敌稗



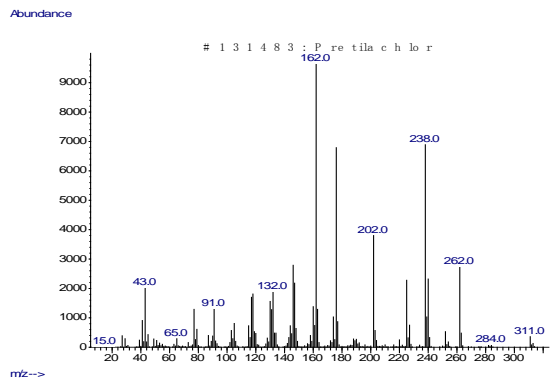
11 双苯酰草胺



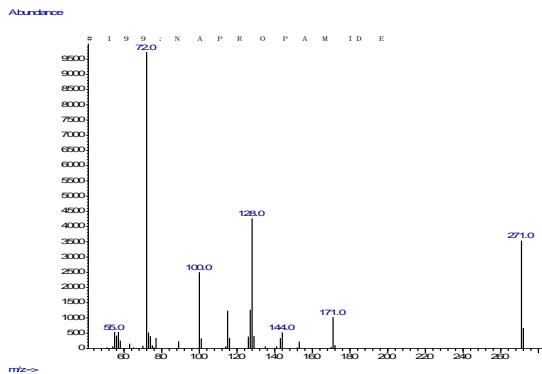
12 吡唑草胺



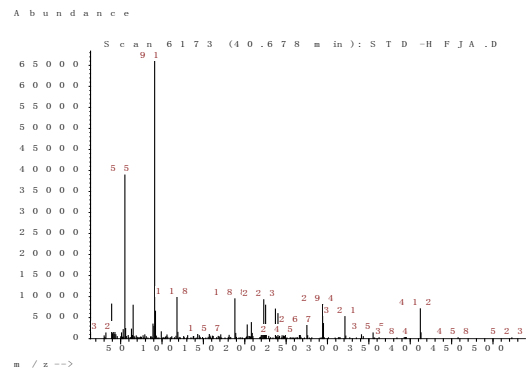
13 丁草胺



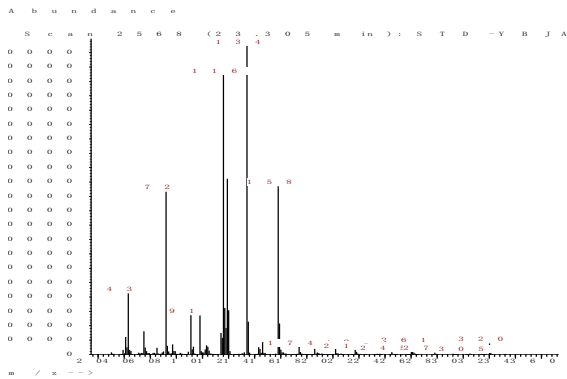
14 丙草胺



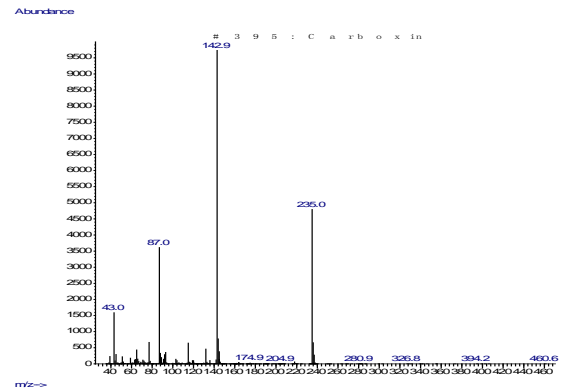
15 敌草胺



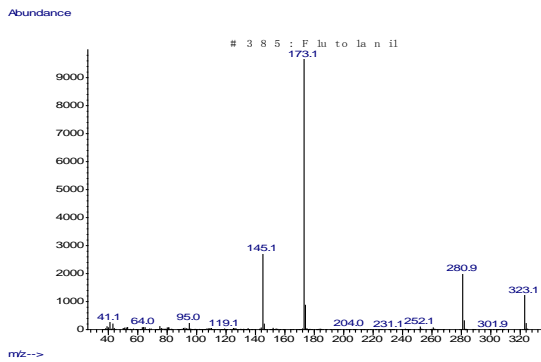
16 环氟菌胺



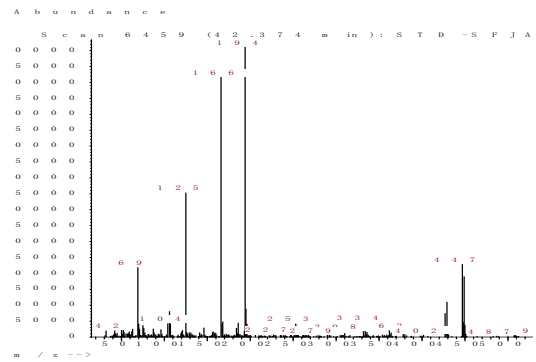
17 异丙菌胺



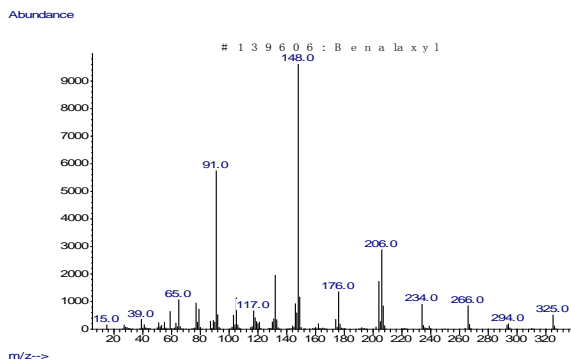
18 羧锈灵



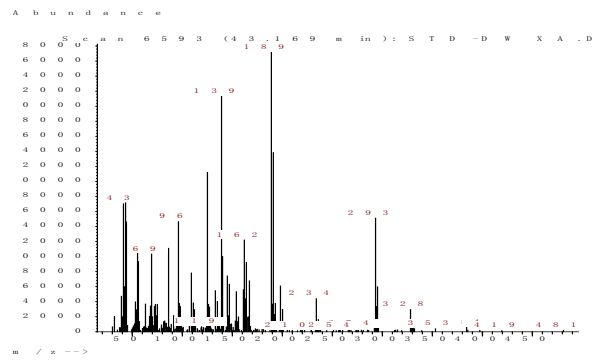
19 氟酰胺



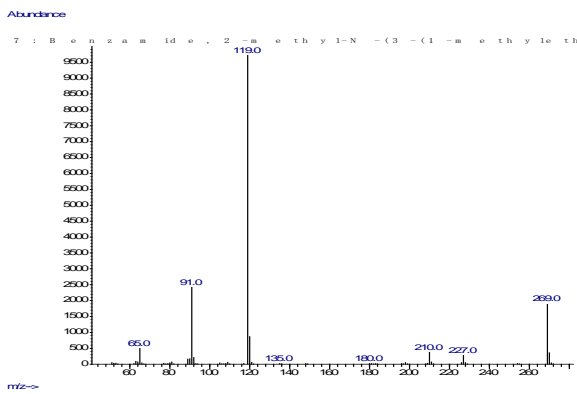
20 噻氟菌胺



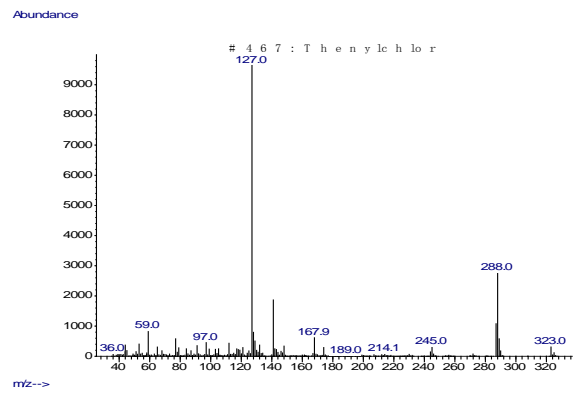
21 苯霜灵



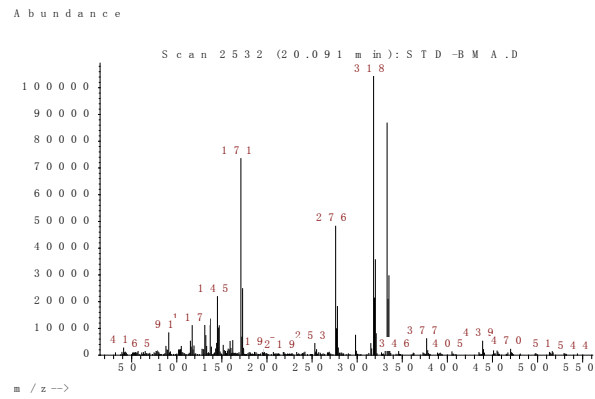
22 稻瘟酰胺



23 灭锈胺



24 噻吩草胺



25 吡螨胺

图 C.1 25 种苯酰胺类农药标准品质谱图

附录 D
(资料性附录)
不同基质中25种苯酰胺类农药的添加回收率

表D.1 不同基质中25种苯酰胺类农药的添加回收率

单位：%

No	农药名称	样品基质											
		玉米	菠菜	大豆	苹果	蘑菇	板栗	茶叶	牛肉	牛肝	鸡肉	鱼肉	牛奶
1	毒草胺	75.5-91.1	70.0-95.6	70.5-94.0	80.0-104	72.4-87.9	80.2-97.8	66.6-87.0	65.5-86.6	76.8-99.8	66.0-97.2	80.2-101	67.0-98.1
2	氯苯胺灵	84.3-98.3	81.5-111	80.3-109	85.6-111	74.0-96.1	81.4-104	71.0-93.7	77.6-87.7	71.3-99.6	75.2-96.0	74.2-102	66.2-88.0
3	炔敌稗	81.2-109	80.8-97.7	77.5-99.1	70.1-90.5	73.5-92.8	77.5-91.6	68.5-86.5	76.2-98.0	71.1-96.0	72.0-98.5	70.4-99.6	75.0-84.7
4	二甲酚草胺	79.8-105	75.9-106	64.4-89.2	84.8-97.2	70.3-89.2	69.4-110	64.0-85.0	71.6-101	62.2-91.0	76.9-88.0	75.5-95.4	71.2-102
5	甲草胺	86.2-95.8	67.2-96.9	72.6-99.4	77.4-103	76.3-104	80.0-98.1	72.8-98.5	77.6-102	80.2-97.5	84.8-103.5	73.9-104	91.0-109
6	甲呋酰胺	74.5-87.0	74.5-96.5	66.8-91.2	67.3-84.8	72.2-100	79.0-98.9	64.0-84.0	68.2-82.0	65.5-93.0	80.5-95.4	62.1-87.6	73.0-84.0
7	异丙甲草胺	74.8-94.1	65.6-94.3	71.4-92.0	65.9-96.6	70.2-105	73.5-99.6	68.3-99.0	67.0-102	72.5-117	79.0-118	64.1-95.2	72.8-89.5
8	呋菌胺	62.2-88.6	70.7-93.4	84.5-97.4	62.7-85.7	62.4-92.3	78.1-108	68.5-104	69.5-85.4	61.0-88.8	79.4-97.7	68.3-102	73.6-89.0
9	氟噻草胺	69.4-95.2	80.0-106	63.2-86.6	67.0-91.7	71.6-92.1	68.5-103	66.2-87	67.5-92.5	60.9-81.0	74.6-91.5	73.7-103	66.4-83.2
10	敌稗	73.6-94.4	81.4-97.7	75.3-102	66.6-85.3	86.5-106	66.0-91.0	85.4-102	72.7-86.0	80.6-109	80.0-103	78.0-104	75.5-104
11	双苯酰草胺	77.7-93.2	63.8-95.2	77.9-94.4	72.5-88.5	82.8-107	76.0-104	63.6-82.2	73.3-105	82.2-109	62.0-83.4	82.0-103	75.6-104
12	吡啶草胺	87.1-113	72.2-108	74.8-88.6	73.6-98.4	65.6-81.6	73.5-104	64.5-101	74.7-88.5	86.8-115	69.0-97.6	75.0-94.4	70.0-88.3
13	丁草胺	87.8-98.6	80.5-99.6	81.7-106	82.4-10.6	88.2-109	64.4-93.8	75.0-98.6	80.5-93.5	86.5-105	91.8-105	78.0-105	76.0-90.3
14	丙草胺	79.6-102	83.6-106	85.0-102	80.5-101	72.8-99.2	61.2-106	62.0-87.6	84.0-112	87.0-97.4	91.6-117	87.4-107	84.8-99.5
15	敌草胺	90.4-109	76.3-115	75.7-92.5	83.4-105	70.7-96.2	62.2-108	62.0-84.5	77.9-105	81.0-98.0	62.5-90.2	76.6-102	79.8-98.2

表D.1 (续)

No	农药名称	样品基质											
		玉米	菠菜	大豆	苹果	蘑菇	板栗	茶叶	牛肉	牛肝	鸡肉	鱼肉	牛奶
16	环氟菌胺	87.6-108	84.0-99.4	69.6-87.2	73.3-98.9	73.7-100	62.8-89.2	67.0-88.5	66.8-100	64.9-87.0	60.6-78.8	60.1-82.2	63.6-90.5
17	异丙菌胺	80.0-97.6	69.9-94.2	70.0-87.5	68.8-99.7	71.7-104	60.1-85.0	71.4-93.7	71.5-89.6	67.0-83.4	61.2-93.0	55.7-97.8	71.6-94.8
18	萎锈灵	68.4-89.0	66.8-90.3	81.0-91.9	83.2-101	72.3-90.0	76.4-109	66.5-91.0	71.8-85.7	70.0-103	62.9-94.0	69.6-90.0	72.0-91.0
19	氟酰胺	80.1-105	84.8-99.8	72.5-88.6	67.5-102	74.2-102	76.7-101	71.4-97.5	75.8-87.5	66.0-97.2	67.9-98.0	72.2-94.5	66.0-81.5
20	噻氟菌胺	72.2-95.2	87.4-99.9	65.2-79.0	66.8-93.4	70.6-84.1	81.2-107	66.0-94.0	66.0-83.0	70.4-98.2	76.5-96.2	62.0-95.0	62.5-81.0
21	苯霜灵	74.6-93.7	73.9-94.7	65.8-88.9	72.9-92.6	63.3-96.4	64.9-104	67.7-105	74.3-86.5	71.9-96.0	70.8-83.5	68.2-97.6	67.7-88.0
22	稻瘟酰胺	77.6-98.4	80.6-108	72.4-95.7	69.9-85.0	64.4-97.1	66.5-89.8	68.4-87.5	71.8-84.0	74.7-94.0	62.9-97.0	71.6-95.5	68.9-99.0
23	灭锈胺	90.1-119	70.4-106	79.6-104	68.1-96.2	77.2-89.0	72.5-89.1	71.6-89.4	74.5-88.5	76.4-92.0	66.3-96.0	64.6-93.5	72.4-95.5
24	噻吩草胺	77.7-104	81.7-99.4	62.2-92.0	71.2-106	74.1-97.9	81.2-105	68.0-107	73.6-90.5	69.5-89.0	68.2-93.0	62.8-98.0	70.2-87.0
25	吡螨胺	71.9-97.4	68.9-102	79.3-95.8	67.4-92.1	76.8-93.3	83.0-101	67.5-88.7	72.1-91.0	72.5-97.2	69.3-88.5	72.8-98.5	67.8-88.7

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