

GB

中华人民共和国国家标准

GB 23200.18—2016

代替NY/T 1726—2009

食品安全国家标准
蔬菜中非草隆等 15 种取代脲类除草剂
残留量的测定
液相色谱法

National food safety standards—

Determination of 15 substituted urea herbicides in vegetables

Liquid chromatography

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 NY/T 1726-2009《蔬菜中非草隆等 15 种取代脲类除草剂残留量的测定 液相色谱法》。

本标准与NY/T 1726-2009相比主要修改如下：

- 对标准名称进行了修改，增加了食品安全国家标准部分；
- 根据食品安全标准的格式进行了修改。
- 规范性引用文件中增加GB 2763《食品中农药最大残留限量》标准；
- 在试样制备中增加了取样部位的规定及细化了试样制备的要求；
- 增加了精密度要求。

食品安全国家标准

蔬菜中非草隆等 15 种取代脲类除草剂残留量的测定 液相色谱法

1 范围

本标准规定了蔬菜中非草隆、丁噻隆、甲氧隆、灭草隆、绿麦隆、氟草隆、异丙隆、敌草隆、绿谷隆、溴谷隆、炔草隆、环草隆、利谷隆、氯溴隆、草不隆等 15 种取代脲类除草剂残留量液相色谱法测定方法。

本标准适用于蔬菜中上述 15 种取代脲类除草剂残留量的测定。

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。凡是注日期的应用文件，仅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

试样经乙腈匀浆提取，提取液经盐析，过弗罗里硅土固相萃取柱净化，样品经浓缩后，进液相色谱，经 C_{18} 分离后，样品过光解反应器分解成伯胺，与 OPA 反应生成荧光物质，在激发波长 350nm，发射波长 450nm 处测定，根据保留时间定性、外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用色谱纯的试剂，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈 (CH_3CN)。

4.1.2 甲醇 (CH_3OH)。

4.1.3 丙酮 (C_2H_6CO)。

4.1.4 正己烷 (C_6H_{14})。

4.1.5 异丙醇 (C_3H_8OH)。

4.1.6 氯化钠 (NaCl, 分析纯)：140 °C 烘烤 4 h，在干燥器内冷却至室温，贮于干燥器中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 四硼酸钠溶液 (4.0 g/L)：称取 7.5 g 四硼酸钠 [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$]，用水溶解并稀释至 1 000 mL。

4.2.2 邻苯二甲醛的甲醇溶液 (10 g/L)：称取 1.0 g 邻苯二甲醛 [$C_8H_6O_2$]，用甲醇溶解并稀释至 100 mL。

4.2.3 巯基乙醇溶液 (200 g/L)：称取 20.0g 巯基乙醇 [$(CH_3)_2N(CH_2)_2SH \cdot HCl$]，用四硼酸钠溶液溶解稀释至 100mL。

4.2.4 柱后衍生试剂：吸取 5mL 邻苯二甲醛溶液和 5 mL 巯基乙醇溶液，加入到 500 mL 四硼酸钠溶液中。

4.3 标准品

15 种农药标准品，纯度 $\geq 95\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 单一农药标准溶液：分别准确称取各农药标准品，用异丙醇溶解稀释，逐一配成 1 000mg/L 的单一农药标准储备溶液，-18℃以下贮存。使用时根据各农药的响应值，吸取适量的标准储备液，用乙腈稀释配制所需的标准工作溶液。

4.4.2 混合农药标准溶液：根据各农药的响应值，逐一吸取一定体积的各农药标准储备液分别注入同一容量瓶中，用乙腈稀释至刻度，配制成农药混合标准储备溶液。使用前用乙腈稀释成所需的标准工作液。混合标准工作溶液质量浓度参见附录 A。

4.5 材料

弗罗里硅土固相萃取小柱：填充物 1000 mg，容积 6 mL。

5 仪器

5.1 液相色谱仪：附荧光检测器。

5.2 带紫外光解的柱后衍生装置，紫外灯，波长 254 nm，4W；光解反应管，长度 3 m，管内径 0.5 mm。连接示意图见附录 B。

5.3 高速匀浆机，转速大于 10 000 r/min。

5.4 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 试样的制备

将蔬菜样品取样部位按 GB 2763-2014 附录 A 规定取样，对于个体较小的样品，取样后全部处理；对于个体较大的基本均匀样品，可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理；对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品，可在不同部位切取小片或截成小段或处理；取后的样品将其切碎，充分混匀，用四分法取样或直接放入组织捣碎机中捣碎成匀浆。匀浆放入聚乙烯瓶中于-16℃~-20℃条件下保存。

6.2 提取

称取 25g 试样(精确到 0.01 g)于 150 mL 锥形烧瓶中，加入 50.0 mL 乙腈，用高速匀浆机 10 000 r/min 匀浆 2 min 后用滤纸过滤，滤液收集到装有 5 g~7 g 氯化钠的 100 mL 具塞量筒中，收集滤液 30 mL~40 mL，盖上盖子，剧烈震荡 1 min，静置 20 min，使乙腈相和水相分层。

6.3 净化

吸取上述上层提取液 10 mL 于 20 mL 离心管中，于 50℃用氮气缓慢吹干后，加入 2.0mL 正己烷溶解残渣。将弗罗里硅土柱依次用 5 mL 丙酮-正己烷溶液 (4+6)，5 mL 正己烷预淋洗条件化，当溶剂液面到达柱吸附层表面时，立即加入样品溶液，用 15mL 离心管收集洗脱液，用 5 mL 丙酮-正己烷溶液(4+6)洗 20mL 离心管后过弗罗里硅土柱，并重复一次。将 15mL 离心管置于 50℃水浴中，用氮气缓慢吹干后，加入 2.5 mL 乙腈振荡溶解残渣，再加入 2.5 mL 水，振摇后，过 0.22 μm 滤膜，待测。

6.4 色谱参考条件

色谱柱：C₁₈柱，5.0 μm，250 mm×4.6 mm，或相当者。

柱温：25℃。

荧光检测器：λ_{ex}350 nm，λ_{em}450 nm。

进样量：20 μL。

流速：0.75 mL/min。

流动相梯度：见表 1。

柱后衍生试剂，流速 0.2 mL/min。

光解温度：室温。

衍生温度：室温。

表 1 流动相梯度

时间 min	乙腈 %	水 %
0:00	30	70
15:00	50	50
30:00	90	10
32:00	90	10
32:50	30	70
42:00	30	70

6.5 测定

按照仪器条件,对标准工作溶液和试样溶液等体积交替进样,根据保留时间定性,外标法定量。同时做试剂空白。

7 结果计算

样品中被测农药残留量以质量分数 ω 计,单位以毫克每千克 (mg/kg) 表示,按下列公式(1)计算:

$$\omega = \frac{c \times A_1 \times V_1 \times V}{m \times A_2 \times V_2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——标准溶液中各农药的质量浓度,单位为毫克每升 (mg/L);

A_1 ——样品测定液中各农药的峰面积;

A_2 ——标准溶液中各农药的峰面积;

V ——样品定容体积,单位为毫升 (mL);

V_1 ——样品提取液的体积,单位为毫升 (mL);

V_2 ——分取乙腈提取液的体积,单位为毫升 (mL);

m ——试样质量,单位为克 (g);

计算结果应扣除空白值,计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,保留两位有效数字,含量超 1 mg/kg 时表示到三位有效数字。

8 精密度

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。

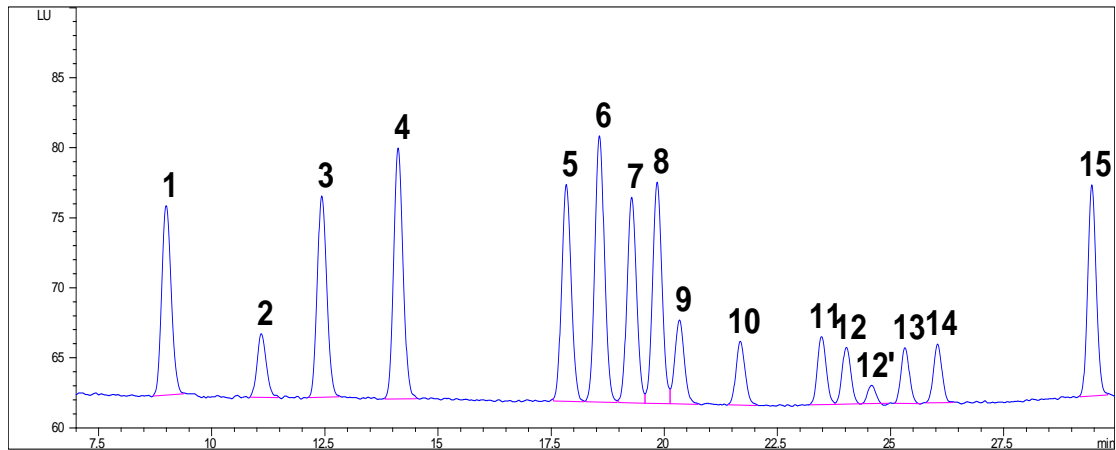
在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值与其算术平均值的比值(百分率),应符合附录 D 的要求。

9 定量限

本标准方法定量限参见附录 A。

10 色谱图

15 种取代脲类除草剂标准物质色谱图见图.1。



1—非草隆；
2—丁噻隆；
3—甲氧隆；
4—灭草隆；
5—绿麦隆；

6—氟草隆；
7—异丙隆；
8—敌草隆；
9—绿谷隆；
10—溴谷隆；

11—炔草隆；
12, 12'—环草隆；
13—利谷隆；
14—氯溴隆；
15—草不隆。

图. 1 15 种取代脲类除草剂标准物质色谱图

附录 A
(资料性附录)

15 种取代脲类除草剂的中英文名称、保留时间、检出限和混合标准溶液浓度

表 A.1 给出了用液相色谱仪分析的 15 种取代脲类除草剂的中英文名称、保留时间、检出限和混合标准溶液浓度等信息。

表 A.1 15 种取代脲类除草剂农药的中英文名称、保留时间、混合标准溶液浓度、方法定量限

序号	中文名称	英文名称	保留时间 min	标准溶液质量浓度 mg/L	方法定量限 mg/kg
1	非草隆	fenuron	8.992	0.50	0.03
2	丁噻隆	tebuthiuron	11.093	2.00	0.15
3	甲氧隆	metoxuron	12.429	0.50	0.015
4	灭草隆	monuron	14.118	0.25	0.015
5	绿麦隆	chlortoluron	17.832	0.50	0.015
6	氟草隆	fluometuron	18.568	0.50	0.015
7	异丙隆	isoproturon	19.278	0.25	0.015
8	敌草隆	diuron	19.842	0.50	0.015
9	绿谷隆	monolinuron	20.335	0.50	0.03
10	溴谷隆	metobromuron	21.678	0.50	0.06
11	炔草隆	buturon	23.474	0.50	0.03
12	环草隆 I	siduron I	24.022	1.00	0.06
	环草隆 II	siduron II	24.581		
13	利谷隆	linuron	25.319	0.50	0.03
14	氯溴隆	chlorbromuron	26.038	1.00	0.06
15	草不隆	neburon	29.446	0.50	0.015

附录 B
(资料性附录)

15 种取代脲类除草剂残留测定的示意图

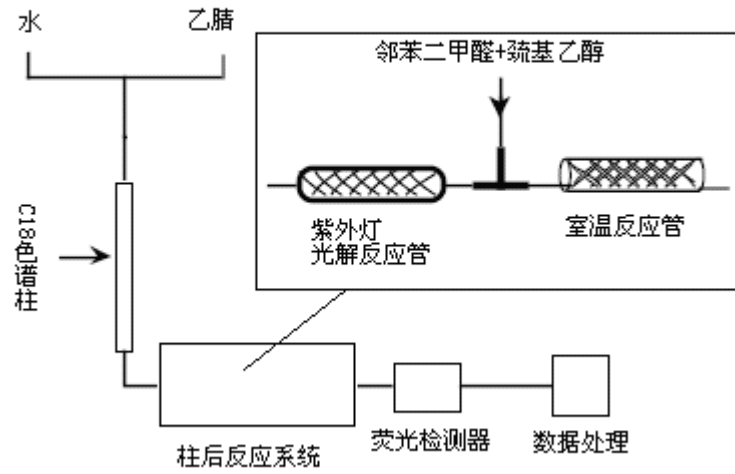


图 B.1 15 种取代脲类除草剂残留测定的示意图

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