

中华人民共和国国家标准

GB 23200.2—2016

代替SN/T 1737.2—2007

食品安全国家标准
除草剂残留量检测方法
第 2 部分：气相色谱-质谱法测定
粮谷及油籽中二苯醚类除草剂残留量

National food safety standards—

Determination of diphenyl ether herbicide residues in cereals and oil seeds

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 1737.2-2007《除草剂残留量检验方法 第2部分：气相色谱/质谱法测定粮谷及油籽中二苯醚类除草剂残留量》。

本标准与SN/T 1737.2-2007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 1737.2-2007。

食品安全国家标准

除草剂残留量检测方法

第2部分：气相色谱-质谱法测定 粮谷及油籽中二苯醚类除草剂残留量

1 范围

本标准规定了粮谷与油籽中环庚草醚、甲氧除草醚、苯草醚、甲羧除草醚、三氟硝草醚、乳氟禾草灵、除草醚、乙氧氟草醚、乙羧氟草醚9种二苯醚类除草剂残留量的气相色谱/质谱检测方法。

本标准适用于大米与大豆中9种二苯醚类除草剂残留量的检测与确证，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

试样用乙腈提取，弗罗里硅土固相萃取柱净化，气相色谱-质谱仪测定，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(CH_3COCH_3)：色谱纯。

4.1.2 乙腈(CH_3CN)：优级纯。

4.1.3 正己烷(C_6H_{14})：色谱纯。

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

4.2 标准品

4.2.1 二苯醚类除草剂标准品：参见附录 A。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 标准储备溶液：准确称取适量的苯草醚、甲羧除草醚、三氟硝草醚、乳氟禾草灵、除草醚、乙氧氟草醚、乙羧氟草醚，分别用丙酮溶解并定容至棕色容量瓶中，浓度相当于 1 000 mg/L，储备液贮存在-18°C 以下。

4.3.2 混合标准中间溶液：准确吸取适量苯草醚、甲羧除草醚、三氟硝草醚、乳氟禾草灵、除草醚、乙氧氟草醚、乙羧氟草醚标准储备溶液于棕色容量瓶中，用丙酮定容至刻度，各种二苯醚类除草剂的浓度为 10 mg/L，中间溶液贮存在-18°C 以下。

4.3.3 混合标准工作溶液：用丙酮将混合标准中间溶液按需要逐级稀释，并加入与其它二苯醚类除草剂等质量浓度的环庚草醚和甲氧除草醚，配为 9 种二苯醚类除草剂的混合标准工作溶液，混合标准工作溶液在 0~4°C 贮存。

4.4 材料

4.4.1 弗罗里硅土固相萃取柱：500 mg，3 mL。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪，配电子轰击源。

5.2 分析天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。5.3 离心机。

5.4 吹氮浓缩仪。

- 5.5 固相萃取装置。
5.6 涡旋混匀器。

6 试样制备与保存

分别取有代表性的大米和大豆样品约500 g，样品取样部位按GB 2763附录A执行，充分粉碎，混匀，装入洁净容器内，密封并标明标记，于4℃冷藏保存。

7 分析步骤

7.1 提取

称取5 g（精确至0.01 g）样品于50 mL离心管中，加入2 mL水和20 mL乙腈，再加入2 g无水硫酸钠，在涡旋混匀器上混匀3 min，于5000 r/min离心5 min，将上层10 mL乙腈转移入另一15 mL离心管中，于40℃水浴中吹氮至干，用正己烷定容至1 mL。

7.2 净化

于弗罗里硅土固相萃取柱填料上方填装1 cm高无水硫酸钠，分别用6 mL丙酮和6 mL正己烷预淋洗。将提取液转移至固相萃取柱中，以1 d/s速率过柱，弃去流出液，再用5 mL正己烷-丙酮（60+40, V/V）进行洗脱，流速为1 d/s。收集洗脱液于15 mL离心管中，于40℃水浴中吹氮浓缩至干，用正己烷溶解并定容至1.0 mL，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：HP-5MSI 石英毛细管柱：30 m×0.25 mm（内径），膜厚0.25 μm，或相当者。
- 色谱柱温度：70℃（2 min） $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃ $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃（10 min）。
- 进样口温度：270℃。
- 载气：氦气，纯度大于99.999%，流速1.0 mL/min。
- 进样量：1 μL。
- 进样方式：不分流进样，1.5 min后开阀。
- 离子源温度：230℃。
- 传输线温度：280℃。
- 电离方式：EI。
- 电离能量：70 eV。
- 监测方式：选择离子监测（SIM），监测离子参见附录A。
- 溶剂延迟：5 min。

7.3.2 色谱测定与确证

根据样液中二苯醚类除草剂残留的含量情况，选定峰高相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中二苯醚类除草剂残留的响应值均应在仪器的检测线性范围内。对标准工作溶液和样液等体积参差进样测定。如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱中，在相同保留时间有色谱峰出现，同时所选择离子的丰度比与标准样品相关离子的相对丰度一致，相似度在允差之内（见表1），根据选择离子对其进行外标法定量。在上述气相色谱/质谱条件下，环庚草醚、三氟硝草醚、乙氧氟草醚、除草醚、苯草醚、甲氧除草醚、甲羧除草醚、乳氟禾草灵、乙羧氟草醚的保留时间见附录A。0.02mg/L 混合标准溶液总离子流色谱图参见附录B中图B.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

按下式（1）计算试样中二苯醚类除草剂的含量：

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

式中:

X — 样品中二苯醚类除草剂含量, 单位为毫克每千克, mg/kg;

A — 样液中二苯醚类除草剂峰面积;

A_s — 标准工作溶液中二苯醚类除草剂峰面积;

C_s — 标准工作溶液中二苯醚类除草剂浓度, 单位为毫克每升, mg/L;

m — 最终样液代表的试样质量, 单位为克, g;

V — 样液最终定容体积, 单位为毫升, mL。

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D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E的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法的定量限为 0.025 mg/kg。

10.2 回收率

当添加水平为0.025 mg/kg、0.050 mg/kg、0.100 mg/kg时, 大米与大豆中二苯醚类除草剂回收率数据见附录C。

附录 A
(资料性附录)

二苯醚类除草剂的基本信息、保留时间和监测离子丰度比

表 A.1 二苯醚类除草剂的基本信息、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	环庚草醚	cinmethylin	87818-31-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	270.40	10.041	105 [*] (100), 123(44), 154(15), 169(16)
2	三氟硝草醚	Fluorodifen	15457-05-3	C ₁₃ H ₇ F ₃ N ₂ O ₅	328.20	14.229	190 [*] (100), 126(31), 162(18), 309(9), 328(9)
3	乙氧氟草醚	oxyfluorfen	42874-03-3	C ₁₅ H ₁₁ ClF ₃ NO ₄	361.70	15.177	252 [*] (100), 280(16), 300(31), 361(38)
4	除草醚	nitrofen	1836-75-5	C ₁₂ H ₇ Cl ₂ NO ₃	284.09	15.680	283 [*] (100), 139(27), 202(49), 253(18), 285(77)
5	苯草醚	aclonifen	74070-46-5	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ O ₃	264.66	16.694	264 [*] (100), 77(49), 183(38), 194(32), 212(38)
6	甲氧除草醚	chlomethoxyfen	32861-85-1	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ NO ₄	314.12	19.584	313 [*] (100), 232(36), 266(79), 283(33)
7	甲羧除草醚	bifenox	42576-02-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO ₅	342.13	20.404	341 [*] (100), 173(18), 189(17), 310(26), 343(71)
8	乳氟禾草灵	lactofen	77501-63-4	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	461.77	21.616	344 [*] (100), 207(24), 223(26), 346(40)
9	乙羧氟草醚	fluoroglycofen-et hyl	77501-90-7	C ₁₈ H ₁₃ ClF ₃ NO ₇	447.75	21.880	344 [*] (100), 207(63), 223(59), 315(31)

注：“*”标记离子为定量离子

附录 B
(资料性附录)
9 种二苯醚类除草剂总离子流色谱图

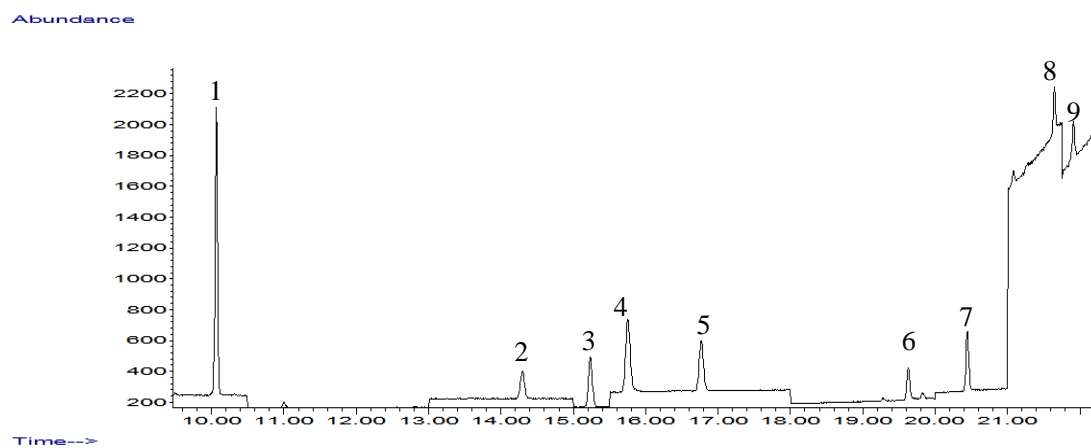


图 B.1 二苯醚类除草剂标准溶液总离子流色谱图
1: 环庚草醚; 2: 三氟硝草醚; 3: 乙氧氟草醚; 4: 除草醚; 5: 苯草醚;
6: 甲氧除草醚; 7: 甲羧除草醚; 8: 乳氟禾草灵; 9: 乙羧氟草醚。

附 录 C
(资料性附录)
大米与大豆中二苯醚类除草剂的添加回收率

表C.1 大米与大豆中二苯醚类除草剂的添加回收率

序号	化合物名称	样品基质	
		大米	大豆
1	环庚草醚	72.0%~100.0%	72.0%~104.0%
2	三氟硝草醚	74.0%~110.0%	70.0%~108.0%
3	乙氧氟草醚	70.0%~98.0%	70.0%~106.0%
4	除草醚	72.0%~107.0%	70.0%~106.0%
5	苯草醚	72.0%~105.0%	71.0%~102.0%
6	甲氧除草醚	70.0%~107.0%	72.0%~96.0%
7	甲羧除草醚	72.0%~107.0%	72.0%~108.0%
8	乳氟禾草灵	70.0%~106.0%	71.0%~104.0%
9	乙羧氟草醚	72.0%~104.0%	70.0%~104.0%

附 录 D
(规范性附录)
实验室内重复性要求

表 D.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 E

(规范性附录)
实验室间再现性要求

表 E.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