ICS 65.100
G 25

中华人民共和国国家标准

GB 23200.59—2016

食品安全国家标准
食品中敌草腈残留量的测定
气相色谱—质谱法

National food safety standards—
Determination of dichlobenil 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 发布
国家食品药品监督管理总局

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 SN/T 2385—2009《进出口食品中敌草腈残留量的测定　气相色谱—质谱法》。与 SN/T 2385—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“其他食品可参照执行”。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——SN/T 2385—2009。

食品安全国家标准
食品中敌草腈残留量的测定
气相色谱—质谱法

1 范围

本标准规定了食品中敌草腈残留量的气相色谱—质谱法。

本标准适用于大米、大豆、栗子、菠菜、洋葱、香菇、番茄、芒果、橙、黑莓、西瓜、猪肉和牛奶中敌草腈残留量的检测和确证，其他食品可参照执行。

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 方法原理

试样中残留的敌草腈用乙腈提取，经固相萃取(SPE)柱净化，用气相色谱—质谱仪检测，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 乙腈(CH_3CN)。

4.1.2 甲苯(C_7H_8)。

4.1.3 丙酮(C_3H_6O)。

4.1.4 二甘醇($C_4H_{10}O_3$)。

4.1.5 氯化钠(NaCl)。

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

4.2 溶液配制

4.2.1 保护剂：2%二甘醇—丙酮溶液。取丙酮 100 mL，加入 2 mL 二甘醇，混匀。

4.2.2 淋洗液：乙腈—甲苯(3+1，体积比)。取乙腈 150 mL，加入 50 mL 甲苯，混匀。

4.3 标准品

敌草腈标准品(Dichlobenil)：CAS 号：1194-65-6，分子式：$C_7H_3Cl_{12}N$，相对分子质量 172.02，纯度≥99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 敌草腈标准储备溶液：称取适量的敌草腈标准品(精确至 0.1 mg)，用甲苯溶解，配制成 1 000 μg/mL 的标准储备溶液，−18℃下保存。

4.4.2 敌草腈标准工作溶液：根据需要用甲苯稀释成适当浓度的标准工作溶液。0.1 μg/mL 的标准工

作溶液在－18℃下保存。

4.5 材料

4.5.1 石墨化碳固相萃取柱：ENVI－Carb，6 mL/500 mg，或相当者。使用前上层加入 1 g～2 g 无水硫酸钠，用 10 mL 乙腈—甲苯活化。

4.5.2 C_{18}固相萃取柱：C_{18}，6 mL/1 000 mg，或相当者。使用前上层加入 1 g～2 g 无水硫酸钠，用 10 mL 乙腈—甲苯活化。

4.5.3 微孔滤膜：0.45 μm，有机相。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱—质谱仪：配有电子轰击电离源(EI)。

5.2 粉碎机。

5.3 组织捣碎机。

5.4 天平：感量 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.5 超声波振荡器。

5.6 离心机：转速＞4 000 r/min。

5.7 涡旋振荡器。

5.8 自动快速浓缩仪(氮吹仪)。

5.9 聚四氟乙烯离心管：50 mL，具塞。

6 试样制备与保存

6.1 取样部位

样品取样部位按 GB 2763 的规定执行。在取样和制样的操作过程中，应防止样品受到污染或使敌草腈残留含量发生变化。

6.2 大米、大豆、栗子

取代表性样品 500 g，用粉碎机粉碎。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样袋内，密闭保存于 0℃～4℃。

6.3 芒果、黑莓、西瓜、番茄、洋葱、菠菜、橙、香菇

取代表性样品 1 000 g(不可用水洗涤)，切碎后，依次用捣碎机将样品加工成浆状。混匀，均分成 2 份作为试样，分装入洁净的盛样袋内，密闭。将试样于－18℃以下冷冻保存。

6.4 猪肉

取猪肉及鸡肝样品 500 g，将其切碎后，依次用捣碎机将样品加工成浆状，混匀，均分成 2 份作为试样，分装入洁净的盛样袋内，密闭。将试样于－18℃以下冷冻保存。

6.5 牛奶

取代表性样品 500 g，混匀，均分成 2 份作为试样，分装入洁净的盛样瓶内，密闭。将试样于 0℃～4℃条件下保存。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 牛奶、猪肉、大米、大豆

称取 5 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中，加 5 mL 水混匀，浸泡 10 min。加入乙腈 10 mL，以 10 000 r/min 均质 0.5 min，加入 5 g 氯化钠，摇匀，在 40℃以下超声提取 20 min，于 8 000 r/

min 离心 8 min，移取上层有机相经装有 2 g～3 g 无水硫酸钠的漏斗至浓缩瓶中；再加入乙腈 10 mL，摇匀，在 40℃以下超声提取 20 min，于 8 000 r/min 离心 8 min，移取上层有机相经装有 2 g～3 g 无水硫酸钠的漏斗至浓缩瓶中。合并 2 次提取的上层有机相，然后用 5 mL 乙腈冲洗漏斗，在浓缩瓶中加入 2 mL 保护剂，在 40℃以下浓缩至 1 mL，待净化。

7.1.2 芒果、黑莓、西瓜、橙、番茄

称取 5 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中。加入乙腈 10 mL，以下操作步骤同 7.1.1。在 40℃以下浓缩至 1 mL，待净化。

7.1.3 洋葱、菠菜、香菇、栗子

称取 5 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中。加入乙腈 10 mL，以下操作步骤同 7.1.1。在 40℃以下浓缩至 1 mL，待净化。

7.2 净化

7.2.1 C_{18} 固相萃取柱净化

将 C_{18} 固相萃取小柱安装在固相萃取柱的真空抽滤装置上，将 7.1.1 和 7.1.3 步骤得到的待净化液体上柱，上样后再用 2 mL 淋洗液反复清洗浓缩瓶，然后用 8 mL 淋洗液进行洗脱，整个固相萃取净化过程控制流速不超过 6 mL/min。合并上样液及洗脱液(约 12 mL)于试管中，40℃以下浓缩至近干。用甲苯溶解并定容至 1.0 mL，并过 0.45 μm 有机相滤膜，供气相色谱—质谱仪测定。

7.2.2 石墨化碳固相萃取柱净化

将石墨化碳固相萃取小柱安装在固相萃取柱的真空抽滤装置上，将 7.1.2 步骤得到的待净化液体上柱，上样后再用 2 mL 淋洗液反复清洗浓缩瓶，然后用 8 mL 淋洗液进行洗脱，整个固相萃取净化过程控制流速不超过 6 mL/min。收集上样液及洗脱液(约 12 mL)于试管中，40℃以下浓缩至近干。用甲苯溶解并定容至 1.0 mL，并过 0.45 μm 有机相滤膜，供气相色谱—质谱仪测定。

7.3 测定

7.3.1 气相色谱—质谱参考条件

a) 色谱柱：DB-5 ms 石英弹性毛细管柱，30 m×0.25 mm(内径)，膜厚 0.25 μm，或性能相当者；
b) 色谱柱温度：110℃保持 1 min，10℃/min 升温到 160℃保持 2 min，20℃/min 升温到 200℃，最后在 300℃后运行 5 min；
c) 进样口温度：280℃；
d) 色谱—质谱接口温度：280℃；
e) 载气：氦气，纯度≥99.999%，流量 1.0 mL/min；
f) 进样量：2 μL；
g) 进样方式：不分流进样，开阀时间为 1.5 min；
h) 离子源：EI；
i) 电离能量：70 eV；
j) 离子源温度：230℃；
k) 四极杆温度：150℃；
l) 数据采集方式：选择离子监测方式(SIM)；
m) 选择监测离子(m/z)：定量离子为 171；定性离子(丰度比)为 173(62.4)，136(30.8)，100(31.4)(对洋葱和番茄进行检测时只选择 173 和 136 作为定性离子)；
n) 溶剂延迟时间：5.8 min。

7.3.2 定量测定

根据样液中敌草腈含量的情况，选定浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中敌草腈响应值应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下，敌

草腈的保留时间约为 6.0 min，标准品的总离子流色谱图参见图 A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按上述规定的条件进行检查，如果样液与标准溶液在相同的保留时间有峰出现，则对其进行质谱确证，在扣除背景后的样品谱图中，所选择离子全部出现，同时所选择离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致，相对离子丰度偏差不超过表 1 规定的范围，则可判定样品中存在敌草腈。敌草腈标准品的总离子流图和质谱图参见图 A.1 和图 A.2。

表 1 定性测定时相对离子丰度最大容许偏差

单位为百分率

相对丰度(基峰)	>50	20～50(含)	10～20(含)	≤10
允许的相对偏差	±20	±25	±30	±50

7.4 空白试验

除不加试样外，均按 7.1～7.3 的规定执行。

8 结果计算和表述

样品中敌草腈的残留量可由 GC-MSD 数据处理软件按外标法自动计算，也可按式(1)计算。

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

式中：

X ——试样中敌草腈残留量，单位为微克每千克(μg/kg)；

A ——样液中敌草腈的峰面积(或峰高)；

A_s ——标准工作液中敌草腈定量离子色谱峰的峰面积(或峰高)；

c ——标准工作液中敌草腈的浓度，单位为纳克每毫升(ng/mL)；

V ——最终样液定容体积，单位为毫升(mL)；

m ——最终样液所代表的试样质量，单位为克(g)。

计算结果需扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留 2 位有效数字。

9 精密度

9.1 在重复性条件下获得的 2 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 B 的要求。

9.2 在再现性条件下获得的 2 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。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

敌草腈的定量限为 5 μg/kg。

10.2 回收率

添加浓度和回收率见附录 D。

附　录　A
（资料性附录）
敌草腈标准溶液谱图

A.1　敌草腈标准溶液 GC－MS/EI 的选择离子监测总离子流色谱图

见图 A.1。

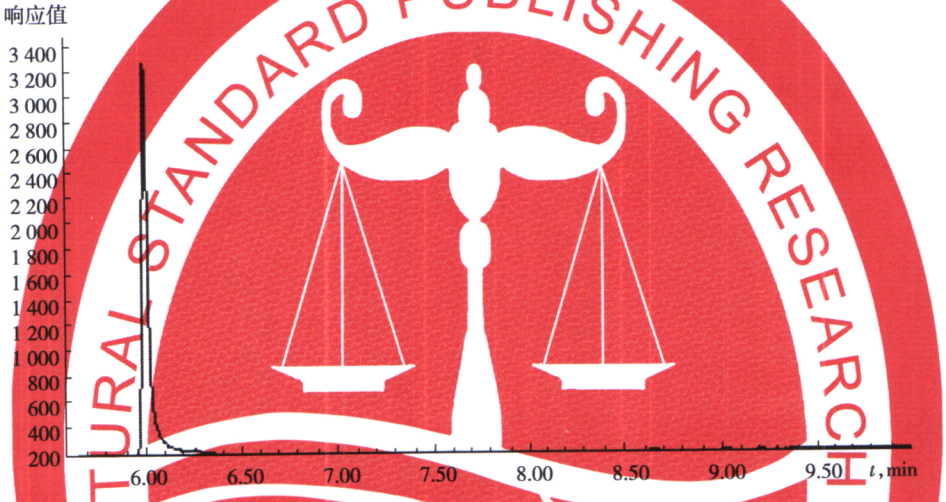

图 A.1　敌草腈标准溶液 GC－MS/EI 的选择离子监测总离子流色谱图

A.2　敌草腈标准溶液 GC－MS/EI 的全扫描质谱图

见图 A.2。

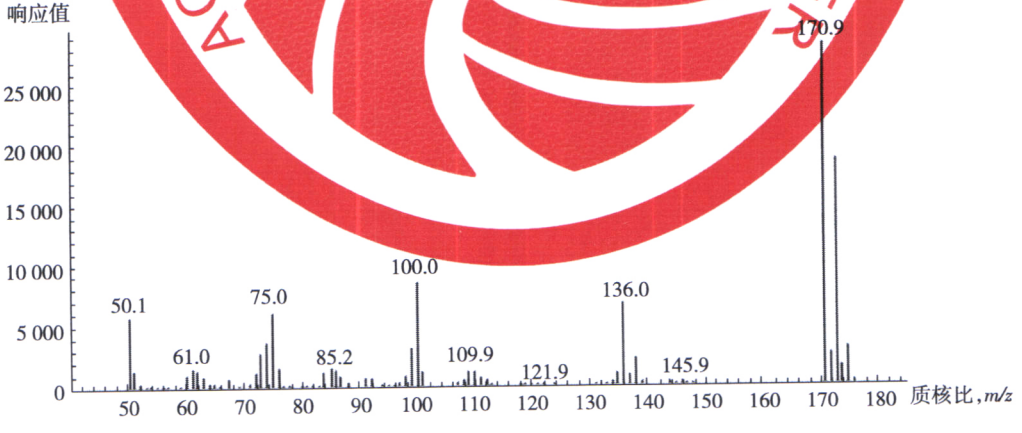

图 A.2　敌草腈标准溶液 GC－MS/EI 的全扫描质谱图

AGRICULTURAL STANDARD PUBLISHING RESEARCH CENTER

附　录　B
（规范性附录）
实验室内重复性要求

实验室内重复性要求见表 B.1。

表 B.1　实验室内重复性要求

被测组分含量（C） mg/kg	精密度 %
$C \leqslant 0.001$	36
$0.001 < C \leqslant 0.01$	32
$0.01 < C \leqslant 0.1$	22
$0.1 < C \leqslant 1$	18
$C > 1$	14

附　录　C
（规范性附录）
实验室间再现性要求

实验室间再现性要求见表 C.1。

表 C.1　实验室间再现性要求

被测组分含量(C) mg/kg	精密度 %
$C \leqslant 0.001$	54
$0.001 < C \leqslant 0.01$	46
$0.01 < C \leqslant 0.1$	34
$0.1 < C \leqslant 1$	25
$C > 1$	19

AGRICULTURAL STANDARD PUBLISHING RESEARCH CENTER

附　录　D
（资料性附录）
敌草腈在不同基质样品中的添加浓度及回收率

敌草腈在不同基质样品中的添加浓度及回收率见表 D.1。

表 D.1　敌草腈在不同基质样品中的添加浓度及回收率

样品	添加浓度，μg/kg	回收率，%
大米	5	83.2～103.3
	10	81.5～101.4
	50	72.9～102.2
大豆	5	80.6～101.2
	10	83.3～96.5
	50	70.6～102.5
菠菜	5	83.9～100.5
	10	72.9～101.6
	50	72.9～97.4
洋葱	5	64.1～94.4
	10	71.6～95.8
	50	71.1～102.1
香菇	5	81.7～100.1
	10	85.9～98.5
	50	71.6～95.0
猪肉	5	82.2～96.2
	10	75.7～103.9
	50	72.3～92.3
牛奶	5	77.1～99.2
	10	75.2～96.1
	50	75.2～97.4
番茄	5	73.9～103.3
	10	81.8～103.0
	100	80.4～92.1
芒果	5	81.6～107.8
	10	75.0～100.7
	200	80.1～97.1
西瓜	5	72.4～96.3
	10	70.5～108.3
	200	80.8～92.2

表 D.1（续）

样品	添加浓度，μg/kg	回收率，%
橙	5	70.5～92.8
	10	71.4～105.0
	200	80.1～95.8
栗子	5	84.6～103.6
	10	72.6～104.7
	200	81.2～96.2
黑莓	5	71.8～94.8
	10	70.5～95.6
	200	80.2～93.5

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食品安全国家标准
食品中敌草腈残留量的测定
气相色谱—质谱法
GB 23200.59—2016
*　*　*
中 国 农 业 出 版 社 出 版
（北京市朝阳区麦子店街 18 号楼）
（邮政编码：100125　网址：www.ccap.com.cn）
北京印刷一厂印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经销
*　*　*
开本 880mm×1230mm 1/16　印张 1　字数 20 千字
2017 年 6 月第 1 版　2017 年 6 月北京第 1 次印刷
书号：16109・4158
定价：24.00 元

版权专有　侵权必究
举报电话：（010）65005894

GB 23200.59—2016