

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB 23200.23—2016

代替SN/T 2457—2010

**食品安全国家标准
食品中地乐酚残留量的测定
液相色谱-质谱/质谱法**

National food safety standards—

Determination of dinoseb residue in foods

Liquid 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 2457-2010 《进出口食品中地乐酚残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》。

本标准与SN/T 2457-2010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 2457-2010。

食品安全国家标准

食品中地乐酚残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食品中地乐酚残留量检验的液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于苹果、板栗、甘蓝、牛肉、蜂蜜、小麦、鸡肉、姜、茶叶、大豆和牛奶中地乐酚残留量的检测和确证，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

用乙腈提取试样中残留的地乐酚，经凝胶渗透色谱净化，用液相色谱-质谱/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 ），高效液相色谱级。

4.1.2 甲醇（ CH_3OH ），高效液相色谱级。

4.1.3 环己烷（ C_6H_{12} ）。

4.1.4 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）。

4.1.5 氯化钠（ NaCl ）。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙酸乙酯-环己烷（1+1，体积比）：等体积的乙酸乙酯和环己烷互溶。

4.3 标准品

4.3.1 地乐酚标准品：分子式， $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ ；CAS 88-85-7；纯度 $\geq 99\%$ 。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 地乐酚标准储备溶液：准确称取适量的地乐酚标准品，用甲醇配制成 $100\ \mu\text{g/mL}$ 标准储备液， $-18\ ^\circ\text{C}$ 以下储存。

4.4.2 地乐酚标准工作溶液：准确吸取适量的地乐酚标准储备溶液，用甲醇稀释至所需浓度， $-18\ ^\circ\text{C}$ 以下贮存。

4.5 材料

4.5.1 $0.22\ \mu\text{m}$ 有机滤膜。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱/质谱仪：配有电喷雾离子源。

5.2 分析天平：感量 $0.01\ \text{g}$ 和 $0.0001\ \text{g}$ 。

5.3 离心管：玻璃， $50\ \text{mL}$ 。

5.4 凝胶渗透色谱仪。

5.5 涡旋混合器。

5.6 均质器。

5.7 离心机。

5.8 旋转蒸发器。

5.9 氮气吹干仪。

6 试样制备与保存

6.1 试样制备

6.1.1 水果、蔬菜、坚果

水果、坚果：取样品约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 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，室温保存。

6.1.3 肉类产品

取有代表性样品约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。

6.1.4 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。

6.1.5 牛奶

取有代表性的牛奶或奶粉样品，充分混匀，并作上标记。

注：以上样品取样部位按GB 2763附录A执行。

6.2 保存

水果、蔬菜、坚果、肉类产品、牛奶等试样于-18℃以下冷冻保存；粮谷、茶叶、蜂蜜等试样于室温避光保存。

制样操作过程中必须防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

7 测定步骤

7.1 提取

称取茶叶样品约2.5 g，其他基质样品约5 g（精确到0.01 g）于50 mL离心管中（大豆样品加3 mL水，使样品充分润湿），加入25 mL乙腈和5 g氯化钠，以10 000 r/min均质2 min，以4000 r/min离心10 min，上清液移入25 mL比色管中，用乙腈定容至25 mL。

7.2 净化

7.2.1 凝胶渗透色谱条件

- 净化柱 S-X3 Bio-Beads填料，粒径38 μm -75 μm，200 mm×22mm（内径），或相当者；
- 流动相：乙酸乙酯-环己烷，流速：5 mL/min；
- 进样量：5 mL；
- 净化程序：0 min-10.5 min 弃去洗脱液，10.5 min-15 min 收集洗脱液。

7.2.2 净化过程

准确移取5 mL上述定容液，水浴45℃下氮气流吹至近干，定容至10 mL，取5 mL乙酸乙酯-环己烷溶解液，按6.2.1的条件用凝胶渗透色谱仪净化。将收集的洗脱液于45℃水浴上浓缩至干，准确加入1 mL甲醇溶解残渣，溶解液过0.22 μm有机滤膜，供液相色谱-质谱/质谱测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱：C₁₈ 150 mm×2.1 mm（内径），粒径5 μm，或相当者；
- 柱温：30℃；
- 进样量：5 μL。
- 流动相梯度及流速见表1。

表1 液相色谱梯度洗脱条件

时间 (min)	0.1%的乙酸水溶液 (%)	乙腈 (%)	流速 (μL/min)
0.0	30	70	200
4.0	30	70	200
5.0	10	90	200
6.0	10	90	200

6.1	30	70	200
8.0	30	70	200

7.3.2 质谱参考条件

- a) 离子源：电喷雾离子源 (ESI)；
- b) 扫描方式：负离子扫描模式；
- c) 其他参考质谱条件见附录A。

7.3.3 定量测定

根据样液中被测物的含量情况，选定响应值相近的标准工作液。标准工作溶液和样液中分析物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。在上述色谱条件下地乐酚的参考保留时间约为4.55 min，地乐酚的标准多反应监测色谱图见附录B。

7.3.4 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基质标准溶液谱图相比，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）计算试样中地乐酚农药的含量：

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

式中：

- X — 试样中地乐酚含量，单位为微克每千克， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；
- A — 样液中地乐酚的峰面积；
- c — 标准溶液中地乐酚的浓度，单位为纳克每毫升， ng/mL ；
- V — 样液最终定容体积，单位为毫升， mL ；
- A_s — 标准溶液中地乐酚的峰面积；
- 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

茶叶中地乐酚的定量限为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，其他基质均为 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

在不同基质，三个不同添加水平的回收率范围见附录C。

附 录 A
(资料性附录)
参考质谱条件¹⁾

参考质谱条件：

- a) 鞘气压力：137.9 kPa (20 psi)；
- b) 辅助气压力：206.85 kPa (30 psi)；
- c) 负离子模式电喷雾电压 (IS)：-3 200 V；
- d) 毛细管温度：320 °C；
- e) 源内诱导解离电压：10 V；
- f) Q1, Q3 分辨率：Q1 为 0.4, Q3 为 0.7；
- g) 碰撞气：高纯氩气；
- h) 碰撞气压力：1.5 mTorr。
- i) 其他质谱参数见表 A.1。

表A.1 质谱采集参数以及保留时间

分析物	保留时间/min	采集窗口/min	离子对 (m/z)	碰撞能量/eV
地乐酚	4.55	3~6	239.02/194.05 ^a	24
			239.02/193.02	27
^a 为定量离子对，对于不同质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。				

1) 非商业性声明：附录 B 所列参考质谱条件是在 Thermo TSQ Quantum Ultra AM 型液质联用仪上完成的，此处列出试验用仪器型号仅为提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

附 录 B
(资料性附录)
地乐酚的多反应监测质量色谱图

地乐酚标准物质多反应监测质量色谱图，见图 B.1。

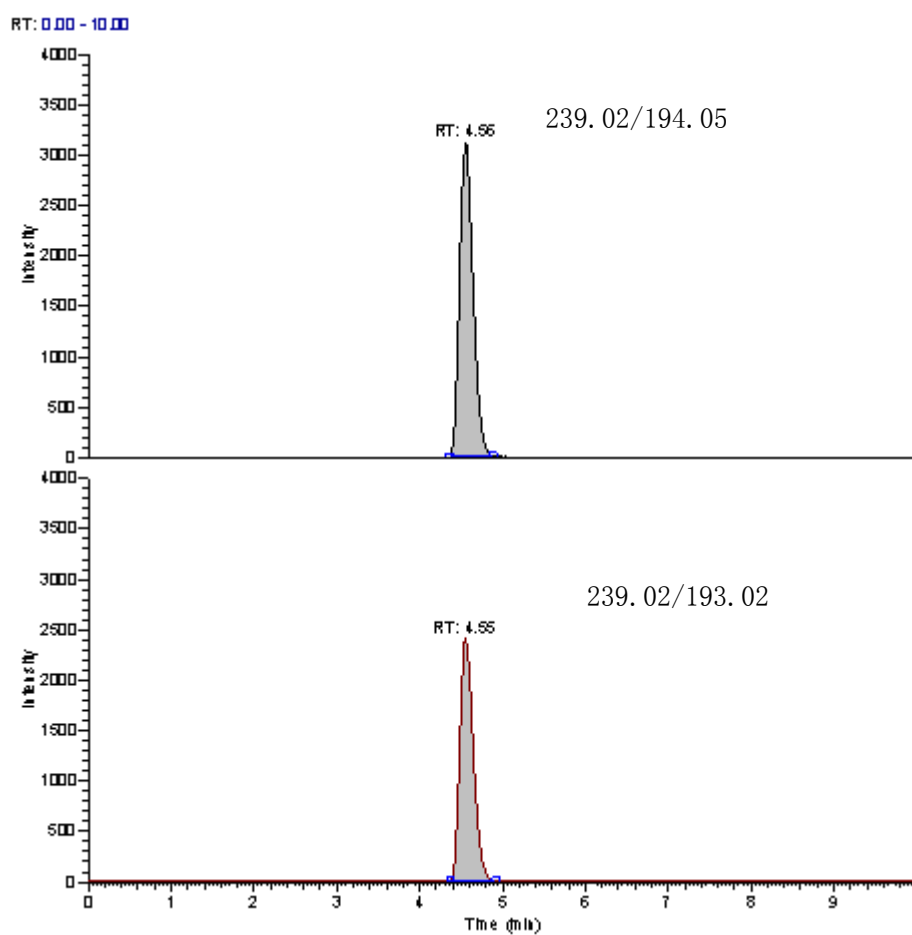


图 B.1 地乐酚标准物质多反应监测质量色谱图

附 录 C
（资料性附录）
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表C.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

基质	添加水平 (μg/kg)	回收率%
苹果	5	76.4~94.8
	10	72.2~85.6
	50	86.9~100
甘蓝	5	72.7~92.4
	10	79.8~98.4
	50	84.3~100
板栗	5	77.2~95.6
	10	75.4~94.9
	50	79.6~95.6
牛肉	5	77.3~94.2
	10	79.2~94.7
	50	80.0~97.7
蜂蜜	5	76.3~91.4
	10	77.5~94.2
	50	79.5~95.0
小麦	5	74.9~96.5
	10	78.2~94.1
	50	81.1~99.8
鸡肉	5	77.4~91.0
	10	76.1~97.4
	50	82.8~94.8
姜	5	81.1~91.3
	10	79.2~101
	50	82.5~99.3
大豆	5	76.2~97.8
	10	85.8~102
	50	86.8~100
牛奶	5	71.8~100
	10	74.2~94.1
	50	86.8~101
茶叶	10	87.4~102
	50	84.7~101
	100	89.9~100

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≤0.01	32
>0.01≤0.1	22
>0.1≤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≤0.01	46
> 0.01≤0.1	34
> 0.1≤1	25
> 1	19