

中华人民共和国国家标准

GB 23200.53—2016

代替 SN/T 2236-2008

食品安全国家标准
食品中氟硅唑残留量的测定
气相色谱-质谱法

National food safety standards—

Determination of flusilazole 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
国家食品药品监督管理总局

发布

前 言

本标准代替SN/T 2236-2008 《进出口食品中氟硅唑残留量检测方法 气相色谱-质谱法》。

本标准与SN/T 2236-2008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 2236-2008。

食品安全国家标准

食品中氟硅唑残留量的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中氟硅唑残留量的气相色谱-质谱检测及确证方法。

本标准适用于大米、大豆、小菘菜、鲜豌豆、梨、柑桔、花生、茶叶、牛肉、鸡肉、虾肉、蜂蜜中氟硅唑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

样品经乙腈提取，水果、蔬菜经石墨化碳黑和氨基固相萃取串联柱净化，粮谷、坚果、肉类、茶叶和蜂蜜经弗罗里硅土固相萃取柱净化，气相色谱-质谱检测和确证，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 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

4.1.2 甲苯（ C_7H_8 ）：色谱纯。

4.1.3 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

4.1.4 乙醚（ $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ）：色谱纯。

4.1.5 氯化钠（ NaCl ）：分析纯，650℃灼烧4 h，在干燥器内冷却至室温，贮于密封瓶中备用。

4.1.6 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）：分析纯，650℃灼烧4 h，在干燥器内冷却至室温，贮于密封瓶中备用。

4.2 溶液配制

4.2.1 正己烷-乙醚(8+2)：取800 mL正己烷，加入200 mL乙醚，摇匀备用。

4.2.2 乙腈-甲苯(7+3)：取700 mL乙腈，加入300 mL甲苯，摇匀备用。

4.3 标准品

4.3.1 氟硅唑（Flusilazole, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{N}_3\text{Si}$, CAS No:85509-19-9,分子量为315）标准物质：纯度>99%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 氟硅唑标准溶液：准确称取适量的氟硅唑标准物质，用乙腈配成浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。根据需要用乙腈稀释至适当浓度的标准工作液。标准储备液在0℃~4℃冰箱中保存，有效期为12个月，标准工作液在0℃~4℃冰箱中保存，有效期为6个月。

4.5 材料

4.5.1 石墨化碳黑固相萃取柱：Envi-Carb, 6 mL, 500 mg 或相当者。

4.5.2 氨基固相萃取柱：Sep-Pak, 3 mL, 500 mg 或相当者。

4.5.3 弗罗里硅土固相萃取柱：LC-Florisil, 6 mL, 1 g 或相当者。加样前先用5 mL正己烷-乙醚(8+2)预淋洗柱。

4.5.4 串联柱：在石墨化碳黑固相萃取柱中加入约20 mm 高无水硫酸钠,将该柱连接在氨基固相萃取柱顶部，加样前先用5 mL乙腈-甲苯(7+3)预淋洗柱。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。

5.2 分析天平：感量0.01 g和0.0001 g。

5.3 离心机：转速大于5 000 r/min。

- 5.4 氮吹仪。
- 5.5 旋转蒸发器。
- 5.6 均质器。
- 5.7 固相萃取装置。
- 5.8 多功能食品搅拌机。
- 5.9 粉碎机。
- 5.10 旋涡混合器。

6 试样制备与保存

6.1 茶叶、粮谷类

取代表性样品约 500 g，经粉碎机粉碎并通过 2.0 mm 圆孔筛，混匀，装入洁净容器内密封，标明标记。

6.2 蔬菜、水果及坚果类

取代表性样品约 500 g，切碎，经多功能食品搅拌机充分捣碎均匀，装入洁净容器内密封，标明标记。

6.3 畜、禽、水产品类

取代表性样品约 500 g，切碎后，用多功能食品搅拌机充分捣碎均匀，装入洁净容器内密封，标明标记。

6.4 蜂产品类

取代表性样品约 500 g，未结晶的样品将其用力搅拌均匀，有结晶析出的样品可将样品瓶盖塞紧后，置于不超过 60℃ 的水浴中温热，等样品全部融化后搅匀，迅速冷却至室温。在融化时必须注意防止水分挥发。装入洁净容器内密封，并标明标记。

茶叶、粮谷、蜂产品、坚果类等试样于 4℃ 以下保存；蔬菜、水果、畜、禽、水产品类等试样于 -18℃ 以下保存。在制样过程中，应防止样品受到污染或发生氟硅唑残留量的变化。

注：以上样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行。

7 分析步骤

7.1 提取

粮谷、坚果和茶叶：称取 5 g（茶叶称取 2 g）（精确至 0.01 g）试样于 50 mL 离心管中，加 5 mL 水放置 0.5 h。

蔬菜、水果、肉类和蜂蜜：称取 5 g（精确至 0.01 g）试样于 50 mL 离心管中，加水 5 mL 混匀。

加入 20 mL 乙腈，以 10 000 r/min 均质 0.5 min（蜂蜜仅需涡旋混匀 2 min），加入 5 g 氯化钠，摇匀，并于 4 000 r/min 离心 3 min。吸取上层有机相于浓缩瓶中，残渣中加入 15 mL 乙腈，重复提取一次，合并上层有机相，在 45℃ 水浴中减压浓缩至近干。准确加入 5.0 mL 乙腈-甲苯 (7+3，体积比)（水果、蔬菜）或正己烷-乙醚 (8+2，体积比)（粮谷、坚果、茶叶、肉类和蜂蜜）溶解残渣，供固相萃取柱净化。

7.2 净化

7.2.1 水果、蔬菜

准确移取 2.5 mL 提取液入串联柱中，用乙腈-甲苯 (7+3) 洗脱，流速为 2 mL/min，收集 10 mL 洗脱液于 10 mL 玻璃离心管中，在 45℃ 以下水浴用氮吹仪吹干，加入 0.5 mL 乙腈溶解并定容，供气相色谱-质谱测定。

7.2.2 粮谷、坚果、肉类、茶叶和蜂蜜

准确移取 2.5 mL 提取液入弗罗里硅土固相萃取柱中，用 15 mL 正己烷-乙醚 (8+2，体积比) 淋洗，流速为 2 mL/min，弃去淋洗液。用正己烷-乙醚 (3+7，体积比) 洗脱，收集 10 mL 洗脱液于 10 mL 玻璃离心管中，在 45℃ 以下水浴用氮吹仪吹干，加入 0.5 mL 乙腈溶解并定容，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

- a) 色谱柱：DB-5ms 石英毛细管柱，30 m×0.25 mm (i.d)×0.25 μm，或相当者。
- b) 色谱柱温度：70℃ (1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃ (10 min)。
- c) 进样口温度：280℃。
- d) 接口温度：280℃。

- e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.999%。流速：1.0 mL/min。
- f) 进样量：2μL。
- g) 进样方式：脉冲不分流进样，脉冲压力 25 psi，延时 0.75 min，0.75 min 后开阀。
- h) 溶剂延迟时间：8 min。
- i) 离子源：电子轰击源（EI）。
- j) 电离能量：70 eV。
- k) 检测方式：选择离子监测方式。
- l) 选择离子及相对丰度：见表 1

表 1 选择离子和相对丰度

选择离子(m/z)	233 (定量)	206	315
相对丰度(%)	100	34.5	9.2

7.3.2 定量测定

根据样液中氟硅唑含量的情况，选定与样液中氟硅唑浓度相近的标准工作溶液。标准工作溶液和样液中氟硅唑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，氟硅唑的保留时间约为 11.0 min，标准品的总离子流色谱图参见附录 A 中图 A.1。

7.3.3 定性测定

对标准溶液及样液均按 6.3.1 规定的条件进行检测，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，同时所选择的离子的离子丰度比与标准品相关离子的相对丰度一致，波动范围符合表 2 的最大容许偏差之内（见表 2），可判定样品中存在氟硅唑。被确证的样品可判定为氟硅唑阳性检出。氟硅唑标准品的质谱图参见附录 A 中图 A.2。

表 2 质谱相对离子丰度最大容许偏差

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 空白试验

除不加试样外，均按上述检测步骤进行。

8 结果计算

用色谱数据处理软件或按式（1）计算试样中 氟硅唑的残留含量：

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

式中：

- X—— 试样中氟硅唑残留量，单位为毫克每千克 mg/kg；
- A—— 样液中氟硅唑的峰面积；
- c—— 标准工作液中氟硅唑的浓度，单位为微克每毫升μg/mL；
- V—— 最终样液定容体积，单位为毫升 mL；
- A_s—— 标准工作液中氟硅唑峰面积；
- 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C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D的要求。

10 定量限和回收率

10.1 定量限

本方法的定量限为：0.01 mg/kg 。

10.2 回收率

样品的添加浓度及回收率和精密度的实验数据见附录 B。

附录A
(资料性附录)
色谱图和质谱图

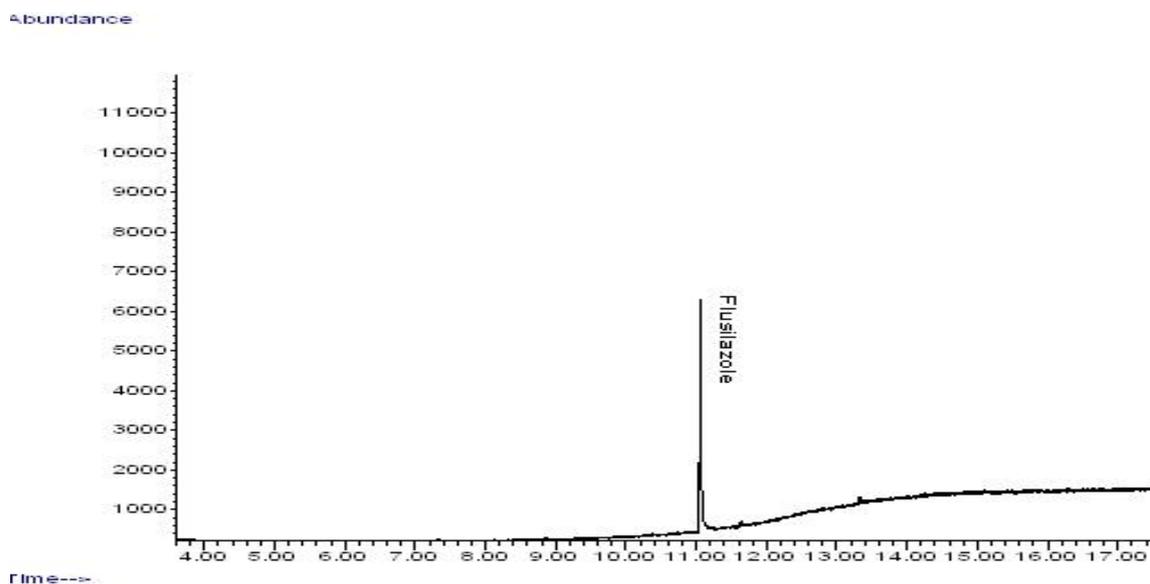


图 A.1 氟硅唑标准物质的总离子流色谱图

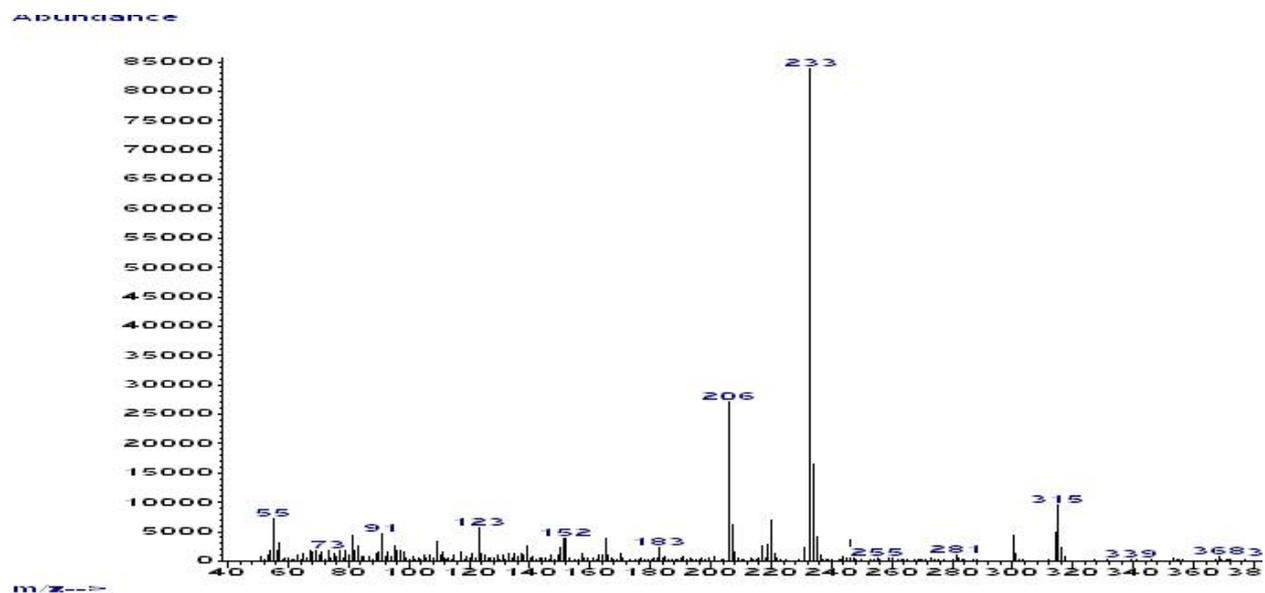


图 A.2 氟硅唑标准物质的质谱图

附 录 B
(资料性附录)
样品的添加浓度及回收率的实验数据

表B.1 样品的添加浓度及回收率的实验数据

样 品	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围%	精密度 范围%	样 品	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围%	精密度范 围%
大米	0.01	65.7~81.1	7.88	茶叶	0.01	63.1~85.1	11.0
	0.02	72.5~86.0	5.74		0.02	69.0~76.0	6.73
	0.05	79.0~100.8	10.7		0.05	73.6~84.2	5.03
鲜豌豆	0.01	71.2~82.3	6.83	牛肉	0.01	63.8~85.3	10.4
	0.02	72.5~86.0	5.79		0.02	74.5~90.0	7.47
	0.05	78.6~86.4	5.03		0.05	83.0~102.2	9.3
小松菜	0.01	66.9~86.1	10.0	鸡肉	0.01	66.6~87.3	10.1
	0.02	69.0~85.5	8.18		0.02	73.5~88.5	7.02
	0.05	75.6~88.2	5.49		0.05	79.2~101.0	10.7
梨	0.01	66.3~84.0	8.72	虾肉	0.01	65.3~88.6	11.9
	0.02	72.5~86.0	6.78		0.02	75.5~93.0	9.03
	0.05	73.4~87.2	5.89		0.05	79.6~102.4	9.67
柑桔	0.01	72.3~85.2	8.88	蜂蜜	0.01	66.5~82.3	8.82
	0.02	74.0~88.0	6.12		0.02	75.5~93.5	7.43
	0.05	79.8~97.4	7.57		0.05	77.8~100.2	9.93
花生	0.01	67.8~80.1	7.79	大豆	0.01	63.7~80.6	12.5
	0.02	76.0~91.5	6.61		0.02	66.5~86.0	14.1
	0.05	77.4~90.6	6.73		0.05	75.0~90.0	11.8

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