

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB 23200.58—2016

代替SN/T 2386—2009

食品安全部国家标准
食品中氯酯磺草胺残留量的测定
液相色谱-质谱/质谱法

National food safety standards—

Determination of cloransulam-methyl 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 2386—2009 《进出口食品中氯酯磺草胺残留量的测定液相色谱-质谱/质谱法》。

本标准与SN/T 2386—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 2386—2009。

食品安全国家标准

食品中氯酯磺草胺残留量的测定

液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食品中氯酯磺草胺残留量的液相色谱-质谱/质谱检测方法。

本标准适用于玉米、大米、大豆、栗子、核桃、菜心、番茄、辣椒、菠菜、洋葱、橙子、草莓、芒果、樱桃、香菇、茶叶等植物源性产品和鸡肝、猪肝、牛奶等动物源性产品中氯酯磺草胺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 方法原理

试样中残留氯酯磺草胺采用1%乙酸乙腈提取，分散固相萃取剂净化，液相色谱-串联质谱仪检测，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（CH₃CN）。
- 4.1.2 乙酸铵（CH₃COONH₄）。
- 4.1.3 乙酸（CH₃COOH）。
- 4.1.4 甲酸（HCOOH）。
- 4.1.5 无水硫酸镁（MgSO₄）：分析纯。
- 4.1.6 无水乙酸钠（CH₃COONa）：分析纯。

4.2 溶液配制

- 4.2.1 乙酸-乙腈溶液（1+99, V/V）：取10 mL乙酸，加入990 mL乙腈，混匀。
- 4.2.2 5 mmol/L 乙酸铵溶液（含0.1% 甲酸）：准确称取77.0 mg乙酸铵于200 mL容量瓶中，先用少量水溶解后加入200 μL甲酸，再用水定容至刻度，混匀，现用现配。

4.3 标准品

- 4.3.1 氯酯磺草胺标准品（cloransulam-methyl）：CAS号147150-35-4，分子式C₁₅H₁₃FN₅O₅SCl，分子量429.81，纯度≥99%。

4.4 标准溶液配制

- 4.4.1 氯酯磺草胺标准储备溶液：准确称取适量的氯酯磺草胺标准品（精确至0.1 mg），用乙腈溶解，配制成1000 μg/mL的标准储备溶液，-18℃下保存。
- 4.4.2 氯酯磺草胺标准工作溶液：根据需要用乙腈稀释成1 μg/mL标准工作溶液，-18℃下保存。
- 4.4.3 基质空白溶液：将不同基质的阴性样品分别按照“7 分析步骤”处理后得到的溶液。

4.4.4 基质标准工作液：根据实验需要吸取适量氯酯磺草胺标准工作溶液、用基质空白溶液稀释成适当浓度的标准工作液，现用现配。

4.5 材料

- 4.5.1 石墨化炭黑吸附剂: 120 μm ~400 μm 。
- 4.5.2 N-丙基乙二胺 (PSA) 吸附剂: 40 μm ~60 μm 。
- 4.5.3 十八烷基硅烷(ODS)键合相吸附剂 (C_{18}) : 40 μm ~60 μm 。
- 4.5.4 微孔滤膜: 0.2 μm , 有机相型。

5 仪器和设备

- 5.1 高效液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源 (ESI)。
- 5.2 粉碎机。
- 5.3 组织捣碎机。
- 5.4 天平：感量 0.01 g 和 0.0001 g。
- 5.5 超声波振荡器。
- 5.6 旋涡混匀器。
- 5.7 离心机：转速不低于 4 000 r/min。
- 5.8 聚四氟乙烯离心管：50mL，具塞。

6 试样制备与保存

6.1 玉米、大米、大豆、栗子、核桃、茶叶

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, 于 0~4℃ 保存。

6.2 菜心、番茄、辣椒、菠菜、洋葱、橙子、草莓、芒果、樱桃、香菇

取代表性样品 1000 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, 均分成两份作为试样, 分装入洁净的盛样袋内, 密闭。将试样于 -18℃ 以下冷冻保存。

6.3 鸡肝、猪肝

取代表性样品 500 g, 将其切碎后, 依次用捣碎机将样品加工成浆状, 混匀, 均分成两份作为试样, 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 牛奶

取代表性样品约 500g, 混匀, 均分成两份作为试样, 分装入洁净的盛样瓶内, 密闭。将试样于 0~4℃ 条件下保存。

注：以上样品取样部位按 GB 2763 附录 A 执行。

注：在制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生氯酯磺草胺残留含量的变化。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 玉米、大米、大豆、栗子、核桃、茶叶

称取 5 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中, 加适量水(约 5~8mL, 是具体样品而定) 浸泡 0.5 h。加入 1% 乙酸乙腈使乙腈和水总体积为 20 mL, 以 10000 r/min 均质 0.5min, 摆匀, 在 40℃ 以下超声提取 30 min, 于 8500 r/min 离心 10min。取上清液 1mL, 加 PSA 和 C_{18} 各 50mg, 色素干扰大的样品如茶叶等, 加入 5mg 石墨化炭黑, 剧烈振摇 1min, 8000 r/min 离心 10min, 取上清液用 0.2 μm 滤膜过滤后, 用于液相色谱-质谱/质谱仪测定。

7.1.2 菜心、番茄、辣椒、菠菜、洋葱、橙子、草莓、芒果、樱桃、香菇、鸡肝、猪肝

称取5g（精确至0.01g）试样于50 mL聚四氟乙烯离心管中。准确加入1%乙酸乙腈定容到20 mL，以下操作步骤同7.1.1。

7.1.3 牛奶

称取5g（精确至0.01g）试样于50 mL聚四氟乙烯离心管中。准确加入1%乙酸乙腈定容到20 mL，以下操作步骤同7.1.1。

7.2 测定

7.2.1 液相色谱参考条件

- a) 液相色谱柱： ACQUITY UPLC BEH C₁₈, 50 mm×2.1 mm (i.d.)，粒度 1.7 μm，或性能相当者。
- b) 柱温：35℃。
- c) 流动相梯度：见表1。

表1 流动相洗脱梯度表

	时间 (min)	流速 (mL/min)	%A (5 mmol/L 乙酸铵溶液(含0.1% 甲酸)(4.8))	%B (乙腈)	曲线类 型
1	Initial	0.25	90	10	
2	0.30	0.25	10	90	6
3	0.40	0.25	10	90	1
4	1.4	0.25	90	10	6
5	1.5	0.25	90	10	1

- d) 进样量：5.0 μL。
- e) 样品室温度：10℃。

7.2.2 质谱参考条件

- a) 扫描方式：ESI+。
- b) 检测方式：MRM；
- c) 质谱参考条件：见附录A。

7.2.3 标准曲线的绘制

进行样品分析前根据需要用空白样品提取溶液稀释混合标准中间溶液，配成适当浓度的基质混合标准工作液，用于作标准工作曲线，而且宜现用现配。

以5g空白样品用乙腈定容到20 mL的比例，通过前处理步骤（7.1）制备基质空白溶液，将标准中间溶液稀释至2.0、5.0、10.0、12.0、15.0、20.0 ng/mL，不过原点做标准工作曲线。

7.3 定量测定

本方法中液相色谱-串联质谱采用外标校准曲线法定量测定。为减少基质对定量测定的影响，定量用标准曲线应采用基质混合标准工作溶液绘制的标准工作曲线，并且保证所测样品中农药的响应值均在线性范围以内。根据样液中氯酯磺草胺含量的情况，选定浓度相近的标准工作溶液。在上述仪器条件下，氯酯磺草胺的保留时间约为1.17 min，多反应离子监测图参见附录B中图B.1。

7.4 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，同时所选择的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2的规定范围，可判定样品中存在氯酯磺草胺。氯酯磺草胺标准品的总离子流图和质谱图参见附录B。

表2 定性测定时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 %	\leqslant 10 %
允许的相对偏差	\pm 20 %	\pm 25 %	\pm 30 %	\pm 50 %

7.5 空白试验

除不加试样外，均按上述操作步骤进行。

8 结果计算和表述

液相色谱-质谱/质谱测定采用标准曲线法定量，标准曲线法定量结果按式（1）计算：

式中：

X——试样中氯酯磺草胺农药的残留量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

c——从标准曲线上得到的被测组分溶液浓度，单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$)；

V——样品提取液总体积，单位为毫升（mL）（本方法中为 20.0 mL）；

m——最终样品溶液所代表试样的质量，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

本方法对氯酯磺草胺的定量限为0.010 mg/kg。

10.2 回收率

本方法的添加浓度和回收率范围见附录C。

附录 A
(资料性附录)
氯酯磺草胺质谱参考条件

氯酯磺草胺质谱参考条件:

- a) 电离方式: ESI+;
- b) 检测方式: MRM;
- c) 毛细管电压: 3.00kV;
- d) 氮吹气流量: 800 L/h;
- e) 锥孔气流量: 148 L/h;
- f) 去溶剂气温度: 350°C;
- g) 放大器电压: 650 V;
- h) 离子源温度: 105 °C;
- i) 监测离子、碰撞能量和锥孔电压 (见表 A.1):

表 A.1 氯酯磺草胺的多反应离子监测分析参数

组分 Compound	监测离子对 Channel Reaction	驻留时间 Dwell (secs)	碰撞能量 Collision Energy(V)	锥孔电压 Cone(V)
氯酯磺草胺	*430 / 153	0.1	40.0	30.0
	430 / 370	0.1	20.0	30.0
	430 / 398	0.1	10.0	30.0

*为定量离子对

注: 以上所列参数是在Waters AcquityTM UPLC-Quattro Premier 质谱仪上完成的, 列出试验用仪器型号仅是为了提供参考, 并不涉及商业目的, 鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。

附录 B
(资料性附录)

氯酯磺草胺标准溶液谱图

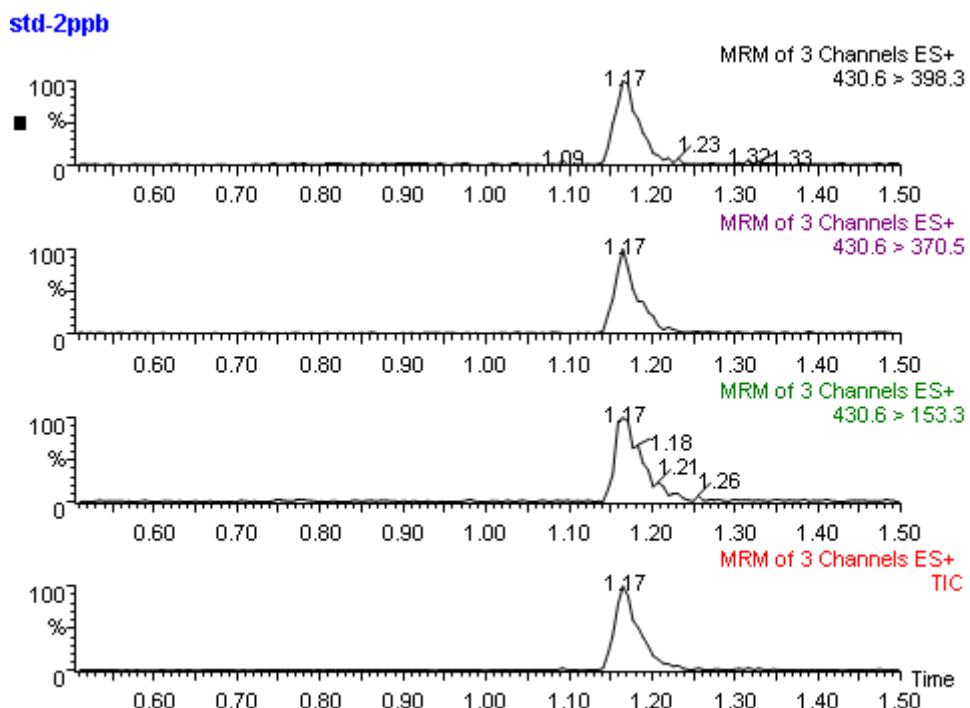


图 B.1 氯酯磺草胺标准溶液 LC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 图

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 氯酯磺草胺在不同基质样品中的添加浓度及回收率范围 (%) (n=8)

样品	添加浓度 (mg/kg)	回收率范围 (%)
玉米	0.010	90.4~103.2
	0.020	93.8~100.6
	0.040	97.2~104.2
大米	0.010	73.6~104.0
	0.020	86.8~92.6
	0.040	84.2~89.4
大豆	0.010	80.0~102.4
	0.020	87.8~105.8
	0.030	94.0~104.4
	0.040	87.0~102.2
	0.060	99.5~110.4
	0.120	111.9~118.9
栗子	0.010	92.2~98.9
	0.020	84.6~89.4
	0.040	82.0~85.8
核桃	0.010	110.7~117
	0.020	106.9~116.7
	0.040	85.1~99.3
菜心	0.010	95.6~101.6
	0.020	94.8~98.6
	0.040	97.5~110.5
番茄	0.010	96.8~107.2
	0.020	98.2~105
	0.040	95.8~101.6
辣椒	0.010	82.8~95.6
	0.020	90.2~98.8
	0.040	91.5~98.6
草莓	0.010	89.2~99.6
	0.020	105.6~115.8
	0.040	85.9~102.5
芒果	0.010	102.4~117.2
	0.020	85~96.6

	0.040	73.5~94.2
樱桃	0.010	77.6~105.2
	0.020	107.4~116.6
	0.040	95.5~112.2
鸡肝	0.010	74.5~82.9
	0.020	84.5~99.5
	0.040	79.2~107.2
牛奶	0.010	90.4~100.4
	0.020	99.2~106.8
	0.040	103.2~110.7
茶叶	0.010	92.4~102
	0.020	87~100.2
	0.040	91.8~99.4
洋葱	0.010	83.2~98.8
	0.020	90~101.4
	0.040	86.9~111.0
香菇	0.010	89.2~99.6
	0.020	94.6~99.6
	0.040	77.5~84.8
菠菜	0.010	96.8~105.2
	0.020	96.6~100.0
	0.040	100.6~105.7
猪肝	0.010	74.4~100.8
	0.020	98~100.4
	0.040	96.1~99.8
橙子	0.010	87.6~98
	0.020	100~106
	0.040	110.7~116.1

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