

中华人民共和国国家卫生健康委员会

中华人民共和国农业农村部

国家市场监督管理总局

**食品安全国家标准**

**植物源性食品中二氯吡啶酸等11种农药残留量的测定 液相色谱-质谱联用法**

National food safety standard—

Determination of clopyralid and other 11 kinds of pesticides

residues in foods of plant origin

Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method

**(征求意见稿)**

**发布**

XXXX-XX-XX实施

XXXX-XX-XX-发布

中华人民共和国国家标准

 GB XXXX—XXXX

附件1

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB 23200.109-2018《食品安全国家标准 植物源食品中二氯吡啶酸残留量的测定液相色谱-质谱联用法》，与GB 23200.109-2018相比，除二氯吡啶酸外，增加了消螨酚、特乐酚、茅草枯、戊硝酚、草芽畏、毒菌酚、氯氨吡啶酸、申嗪霉素、氨氯吡啶酸、氨氯吡啶酸三异丙醇胺盐10种农药测定。

食品安全国家标准

植物源性食品中二氯吡啶酸等11种农药残留量的测定

液相色谱-质谱联用法

**1 范围**

本文件规定了植物源性食品中二氯吡啶酸等11种农药（见附录A）残留量的液相色谱-质谱联用测定方法。

本文件适用于植物源性食品中二氯吡啶酸等11种农药残留量的测定。

**2 规范性引用文件**

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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**

试样用酸化乙腈提取，提取液经分散固相萃取净化，液相色谱-质谱联用仪检测，外标法定量。

**4 试剂和材料**

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 乙腈（CH3CN，CAS号：75-05-8）：色谱纯。

4.1.2 甲酸（HCOOH，CAS号：64-18-6）：色谱纯。

4.1.3 氯化钠（NaCl，CAS号：7647-14-5）。

4.1.4 无水硫酸镁（MgSO4，CAS号：7487-88-9）。

4.2 溶液配制

4.2.1 乙腈-甲酸溶液（99+1）：量取10 mL甲酸加入990 mL乙腈中，混匀。

4.3 标准品

11种农药标准品，见附录A，纯度≥95%。

4.4 标准溶液配制

4.4.1标准储备溶液（500 mg/L）：准确称取约5 mg（精确至0.1 mg）各农药标准品，分别置于50 mL烧杯中，用乙腈（4.1.1）溶解后转移到100 mL容量瓶中，定容至刻度，混匀，避光于-18 ℃及以下条件保存，有效期1年。

4.4.2 混合标准中间溶液（10 mg/L）：分别准确吸取1 mL的农药标准储备溶液（4.4.1）于50 mL容量瓶中用乙腈（4.1.1）定容至刻度，混匀，避光-18 ℃及以下条件保存，有效期6个月。

4.4.3混合标准工作溶液：吸取一定量的混合标准中间溶液（4.4.2）于容量瓶中，用乙腈-甲酸溶液（4.2.1）定容至刻度，混匀，避光-18 ℃及以下条件保存，有效期1个月。

4.5 材料

4.5.1 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：粒径40 μm～60 μm。

4.5.2 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径），或相当者。

4.5.3 微孔滤膜（有机相）：13 mm×0.22 μm，或相当者。

**5 仪器**

5.1 液相色谱-三重四极杆质谱联用仪：配有电喷雾离子源（ESI）。

5.2 分析天平：感量0.1 mg和0.01 g。

5.3 离心机：转速不低于10 000 r/min。

5.4 组织捣碎机。

5.5 涡旋混合器。

5.6 振荡器。

**6 试样制备**

6.1 试样制备

样品的取样量按照相关标准和规定执行，样品取样部位按照GB 2763-2021中附录A的规定执行。

对于个体较小的蔬菜、水果样品，取样后全部处理；对于个体较大的基本均匀样品，可在对称轴或对称面上分割或切成小块后处理；对于细长、扁平或组分含量在各部分有差异的样品，可在不同部位切取小片或截成小段后处理；取后的样品将其切碎，充分混匀，用四分法取一部分或全部用组织捣碎机匀浆后，放入聚乙烯瓶中。

干制蔬菜、水果和食用菌随机取样500 g，粉碎后充分混匀，放入聚乙烯瓶或袋中。

谷物类随机取样500 g，粉碎后使其全部可通过425 μm的标准网筛，放入聚乙烯瓶或袋中。

油料、茶叶、坚果、调味料、药用植物随机取样500 g，粉碎后充分混匀，放入聚乙烯瓶或袋中。

油脂搅拌均匀，放入聚乙烯瓶中。

6.2 试样贮存

试样、留样和备样分别存放，于-18 ℃及以下条件保存。

**7 分析步骤**

7.1 提取

7.1.1 蔬菜、水果、食用菌类和糖料

称取10 g试样（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加入10 mL乙腈-甲酸溶液（4.2.1）及1颗陶瓷均质子，剧烈震荡3 min，加入4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠，剧烈震荡3 min后10000 r/min离心5 min，待净化。

注：对于干制蔬菜、水果、食用菌和糖料，称取5.0 g试样（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加10 mL水涡旋混匀，静置30 min后按上述方法处理。

7.1.2 谷物、油料和坚果类

称取5 g试样（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加10 mL水涡旋混匀，静置30 min。加入10 mL 乙腈-甲酸溶液（4.2.1）及1颗陶瓷均质子，剧烈震荡3 min，加入4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠，剧烈震荡3 min后10000 r/min离心5 min，待净化。

7.1.3 茶叶、香辛料（调味料）和药用植物类

称取2 g试样（精确 0.01 g）于50 mL塑料离心管中，加4 mL水涡旋混匀，静置30 min。加入10 mL 乙腈-甲酸溶液（4.2.1）及1颗陶瓷均质子，剧烈震荡3 min后10000 r/min离心5 min，待净化。

7.1.4 油脂

称取2 g试样（精确至0.01 g）于50 mL塑料离心管中。加入10 mL 乙腈-甲酸溶液（4.2.1）及1颗陶瓷均质子，剧烈震荡3 min后后10000 r/min离心5 min，待净化。

7.2 净化

7.2.1 蔬菜、水果、食用菌类、糖料、谷物、坚果、油料和油脂

定量吸取1 mL上清液至内含20 mg C18的塑料离心管中，涡旋混匀1 min。10000 r/min离心5 min，吸取上清液过微孔滤膜（4.5.3），待测定。

7.2.2 茶叶、香辛料（调味料）和药用植物类

定量吸取1 mL上清液至内含150 mg无水硫酸镁和60 mg C18的塑料离心管中，涡旋混匀1 min。10000 r/min离心5 min，吸取上清液过微孔滤膜（4.5.3），待测定。

7.3 测定

7.3.1 液相色谱参考条件

a）色谱柱： T3柱，2.1 mm（内径）× 100 mm，粒径1.8 µm，或相当者；

b）流动相：A相为乙腈（4.1.1），B相为一级水。流动相梯度条件见表1；

c）流速：0.20 mL/min；

d）柱温：40 ℃；

e）进样量：2 µL。

表1 流动相及其梯度条件（*V*A+*V*B）

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 时间min | *V*A | *V*B |
| 0 | 25 | 75 |
| 3 | 25 | 75 |
| 7 | 95 | 5 |
| 12 | 95 | 5 |
| 12.5 | 25 | 75 |
| 15 | 25 | 75 |

7.3.2 质谱参考条件

a）离子源类型：电喷雾离子源（ESI）；

b）扫描方式：正离子和负离子同时扫描；

c）接口电压：正离子4500 V；负离子3500 V；

d）离子源温度：300 ℃；

f）雾化气：3.0 L/min；

g）干燥气：氮气，流速：10.0 L/min；

h）碰撞气：氩气，压力：270 kPa

h）多反应监测：每种农药分别选择至少2个子离子，每种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数，参见附录B。

7.3.3 基质匹配标准工作曲线

选择与被测样品性质相同或相似的空白样品按照7.1～7.4部分进行前处理，得到空白基质溶液。准确吸取一定量的混合标准溶液，逐级用空白基质溶液稀释成质量浓度为0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L 和0.5 mg/L的基质匹配标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个质量浓度点，供液相色谱-质谱联用仪测定。以农药定量用子离子的质量色谱图峰面积为纵坐标，相对应的基质匹配标准工作溶液质量浓度为横坐标，绘制基质匹配标准工作曲线。

7.3.4 定性及定量

7.3.4.1保留时间

被测试样中目标农药色谱峰的保留时间与相应标准色谱峰的保留时间相比较，相对误差应在±2.5%之内。

7.3.4.2 离子丰度比

在相同实验条件下进行样品测定时，如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，目标化合物选择的子离子均出现，而且同一检测批次，对同一化合物，样品中目标化合物的离子丰度比与质量浓度相当的基质标准溶液相比，其允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。

表2 定性时离子丰度比的最大允许偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 离子丰度比 | ＞50% | ＞20%至50% | ＞10%至20% | ≤10% |
| 允许相对偏差 | ±20% | ±25% | ±30% | ±50% |

本方法的标准物质LC-MS/MS多反应监测质量色谱图参见附录C。

7.3.4.3 定量

 外标法定量。

7.4测定

将基质匹配标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中，保留时间和离子丰度比定性，测得定量用子离子的质量色谱图峰面积，待测样液中农药的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当倍数稀释后再进行分析。

7.5平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.6空白试验

除不加试样外，采用完全相同的测定步骤进行平行操作。

**8 结果计算**

试样中各农药残留量以质量分数*ω*计，单位为毫克每千克（mg/kg），按公式（1）计算。

|  |  |
| --- | --- |
| $$ω=\frac{ρ\_{1}×A×V}{A\_{S}×m}×\frac{1000}{1000}$$ | .....................................（1） |

式中：

*ω——*试样中被测物残留量的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*ρ1*——基质匹配标准工作溶液中被测物的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

*A*——试样溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

*A*s——基质匹配标准工作溶液中被测物的质量色谱图峰面积；

*V*——提取液体积，单位为毫升（mL）；

*m*——试样的质量，单位为克（g）；

计算结果以重复性条件下获得的2次独立测定结果的算术平均值表示，保留2位有效数字，含量超1 mg/kg时保留3位有效数字。

**9 精密度**

在重复性条件下，获得的2次独立测试结果的绝对差值不得超过重复性限（*r*），参见附录D。

在再现性条件下，获得的2次独立测试结果的绝对差值不得超过再现性限（*R*），参见附录D。

**10 定量限**

本文件方法对各种化合物的方法定量限为0.005 mg/kg～0.1 mg/kg （参见附录A）。

附 录 A

（资料性）
二氯吡啶酸等11种农药中英文名称和各类基质中的方法定量限

表A.1 二氯吡啶酸等11种农药中英文名称和方法定量限

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 农药中文名 | 农药英文名 | 分子式 | CAS号 | 方法定量限mg/kg |
| 蔬菜、水果、食用菌和糖料 | 谷物、油料、坚果、药用植物和植物油 | 茶叶和香辛料（调味料） |
| 1 | 二氯吡啶酸 | Clopyralid | C6H3Cl2NO2 | 1702-17-6 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| 2 | 消螨酚 | Dinex | C12H14N2O5 | 131-89-5 | 0.005 | 0.01 | 0.01 |
| 3 | 特乐酚 | Dinoterb | C10H12N2O5 | 1420-07-1 | 0.005 | 0.01 | 0.01 |
| 4 | 茅草枯 | Dalapon | C3H4Cl2O2 | 75-99-0 | 0.01 | 0.01 | 0.10 |
| 5 | 戊硝酚 | Dinosam | C11H14N2O5 | 4097-36-3 | 0.005 | 0.01 | 0.01 |
| 6 | 草芽畏 | 2,3,6-TBA | C7H3Cl3O2 | 50-31-7 | 0.01 | 0.01 | 0.10 |
| 7 | 毒菌酚 | Hexachlorophene | C13H6Cl6O2 | 70-30-4 | 0.005 | 0.01 | 0.01 |
| 8 | 氯氨吡啶酸 | Aminopyralid | C6H4Cl2N2O2 | 150114-71-9 | 0.005 | 0.01 | 0.10 |
| 9 | 申嗪霉素 | Phenazino-1-carboxylic acid | C13H8N2O2 | 2538-68-3 | 0.005 | 0.01 | 0.10 |
| 10 | 氨氯吡啶酸 | Picloram | C6H3Cl3N2O2 | 1918-02-1 | 0.005 | 0.01 | 0.10 |
| 11 | 氨氯吡啶酸三异丙醇胺盐 | Picloram-tris(2-hydroxypropyl)ammonium | C9H21NO3.C6H3Cl3N2O2 | 6753-47-5 | 0.005 | 0.01 | 0.10 |

附 录 B

（资料性）

二氯吡啶酸等11种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

表B.1 二氯吡啶酸等11种农药的保留时间、母离子、子离子及离子对质谱参数

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 农药中文名称 | 农药英文名称 | CAS号 | 电离方式 | 保留时间min | 定量离子对 | 碰撞电压V | 定性离子对 | 碰撞电压V |
| 1 | 二氯吡啶酸 | clopyralid | 1702-17-6 | 负 | 2.14 | 190.1/146.0 | 20 | 190.1/35.0 | 10 |
| 2 | 消螨酚 | dinex | 131-89-5 | 负 | 8.74 | 265.1/218.1 | 8 | 265.1/190.1 | 10 |
| 3 | 特乐酚 | dinoterb | 1420-07-1 | 负 | 8.38 | 239.1/207.1 | 25 | 239.1/176.1 | 38 |
| 4 | 茅草枯 | dalapon | 75-99-0 | 负 | 2.25 | 141.0/97.1 | 11 | 141.0/61.0 | 12 |
| 5 | 戊硝酚 | dinosam | 4097-36-3 | 负 | 8.60 | 253.1/193.1 | 26 | 253.1/134.1 | 46 |
| 6 | 草芽畏 | 2,3,6-TBA | 50-31-7 | 负 | 2.40 | 223.0/179.0 | 7 | 223.0/35.0 | 17 |
| 7 | 毒菌酚 | hexachlorophene | 70-30-4 | 负 | 9.35 | 402.9/195.1 | 25 | 402.9/367.0 | 17 |
| 8 | 氯氨吡啶酸 | aminopyralid | 150114-71-9 | 正 | 1.78 | 207.0/161.0 | 21 | 207.0/134.0 | 31 |
| 9 | 申嗪霉素 | phenazino-1-carboxylic acid | 2538-68-3 | 正 | 6.91 | 225.0/207.1 | 10 | 225.0/179.1 | 20 |
| 10 | 氨氯吡啶酸 | picloram | 1918-02-1 | 正 | 2.39 | 240.9/222.9 | 15 | 240.9/194.9 | 21 |
| 11 | 氨氯吡啶酸三异丙醇胺盐 | picloram-tris(2-hydroxypropyl)ammonium | 6753-47-5 | 正 | 2.39 | 240.9/222.9 | 15 | 240.9/194.9 | 21 |

附 录 C

（资料性）

二氯吡啶酸等11种农药多反应监测（MRM）质量色谱图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1. 二氯吡啶酸（clopyralid） | 2. 消螨酚（dinex） | 3. 特乐酚（dinoterb） |
| 4. 茅草枯（dalapon） | 5. 戊硝酚（dinosam） | 6.草芽畏（2,3,6-TBA） |
| 7. 毒菌酚（hexachlorophene） | 8. 氯氨吡啶酸（aminopyralid） | 9. 申嗪霉（phenazino-1-carboxylic acid） |
| 10. 氨氯吡啶酸（picloram） | 11. 氨氯吡啶酸三异丙醇胺盐（picloram-tris (2-hydroxypropyl) ammonium） |

图C.1 0.1mg/L二氯吡啶酸等11种农药多反应监测（MRM）质量色谱图

附 录 D
（资料性）

精密度的表示和计算再现性限

表D.1重复性限（*r*）和再现性限（*R*）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 化合物 | 重复性限（*r*） | 再现性限（*R*） |
| amg/kg | bmg/kg | cmg/kg | amg/kg | bmg/kg | cmg/kg |
| 1 | 二氯吡啶酸 | 0.0155 | 0.0094 | 0.0188 | 0.0272 | 0.0245 | 0.0262 |
| 2 | 消螨酚 | 0.0009 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0022 | 0.0044 | 0.0025 |
| 3 | 特乐酚 | 0.0008 | 0.0021 | 0.0015 | 0.0021 | 0.0041 | 0.0034 |
| 4 | 茅草枯 | 0.0019 | 0.0018 | 0.0179 | 0.0044 | 0.0028 | 0.0218 |
| 5 | 戊硝酚 | 0.0010 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0022 | 0.0039 | 0.0033 |
| 6 | 草芽畏 | 0.0020 | 0.0023 | 0.0210 | 0.0032 | 0.0026 | 0.0278 |
| 7 | 毒菌酚 | 0.0012 | 0.0019 | 0.0021 | 0.0022 | 0.0031 | 0.0028 |
| 8 | 氯氨吡啶酸 | 0.0009 | 0.0013 | 0.0223 | 0.0016 | 0.0022 | 0.0312 |
| 9 | 申嗪霉素 | 0.0009 | 0.0024 | 0.0238 | 0.0015 | 0.0028 | 0.0311 |
| 10 | 氨氯吡啶酸 | 0.0012 | 0.0015 | 0.0272 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0363 |
| 11 | 氨氯吡啶酸三异丙醇胺盐 | 0.0012 | 0.0015 | 0.0272 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0363 |

注：含量a为蔬菜、水果、食用菌和糖料的方法定量限，参照附录A；含量b为谷物、油料、坚果、药用植物和植物油的方法定量限，参照附录A；含量c为茶叶和香辛料（调味料）的方法定量限，参照附录A；