ICS 67.050

CCS C 53

体 标

准

团

T/WHAPCA 0001—2024

供芜食品

植物源性食品中500种农药及其代谢物

残留量的测定

气相色谱-质谱法

Foods for Wuhu—

Determination of 500 pesticides and metabolites residues in plant-derived—

Gas chromatography-mass spectrometry

2024-10-1发布 2024-11-1实施

芜湖市农产品流通行业协会 发布

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由芜湖市农产品流通行业协会提出并归口。

本文件起草单位：芜湖市商务局、芜湖市标准化研究院、安徽聚丰检验检测有限公司、安徽工程大学。

本文件主要起草人：崔宏、蒯勇、韦强、翟光西、陈阿娜、贾定坤、翟笃奇、李沁

供芜食品 植物源性食品中500种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱法

* 1. 范围

本文件规定了植物源性食品中500种农药及其代谢物残留量的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于植物源性食品中500种农药及其代谢物残留量的测定。

* 1. 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

GB 23200.8 水果和蔬菜中500种农药及其相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法

* 1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 原理

试样用乙腈提取，提取液经固相萃取或分散固相萃取净化，植物油试样经凝胶渗透色谱净化，气相色谱-质谱联用仪检测，内标法定量。

* 1. 试剂和材料
     1. 基本要求

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

* + 1. 试剂

试剂包含以下：

1. 乙腈（CH3CN，75-05-8）；
2. 丙酮（CH₃COCH₃，67-64-1）色谱纯；
3. 乙酸（CH₃COOH，127-09-3）；
4. 氯化钠（NaCl，7647-14-5）；
5. 乙酸钠（CH3COONa，127-09-3）；
6. 无水硫酸镁(MgSO4，7487-88-9）；
7. 柠檬酸钠二水合物（C6H5Na3O7·2H2O，6132-04-3）；
8. 柠檬酸二钠盐倍半水合物（C6H6Na2O7·1.5H2O，6132-05-4）。
   * 1. 溶液配制

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

* + 1. 标准品

环氧七氯B内标和500种农药及其代谢物标准品：纯度≥95%，应符合GB 23200.8中附录A的要求。

* + 1. 标准溶液配制
       1. 标准储备溶液（1000mg/L）

准确称取10mg（精确至0.1mg）各种农药标准品，根据标准品的溶解性和测定的需要选用丙酮、正己烷或甲苯等溶剂溶解并定容至10mL（溶剂选择应符合GB 23200.8中附录A的要求），避光-18℃及以下温度保存，有效期1年。

* + - 1. 混合标准溶液（混合标准溶液 A、B、C、D 和 E）

按照农药及其代谢物的性质和保留时间，将500种农药及相关化学品分成A、B、C、D、E五个组，并根据每种农药及其代谢物在仪器上的响应灵敏度，确定其在混合标准溶液中的浓度。本标准对 500种农药及其代谢物的分组及其混合标准溶液浓度应符合GB 23200.8中附录A的要求。

依据每种农药及其代谢物的分组号、混合标准溶液浓度及其标准储备液的浓度，移取一定量的单个农药及其代谢物标准储备溶液于100mL容量瓶中，用丙酮定容至刻度。混合标准溶液避光0℃～4℃保存，有效期1个月。

* + - 1. 内标储备液（1000mg/L）

准确称取10mg（精确至0.1mg）环氧七氯B，用丙酮溶剂溶解并定容至10mL，避光-18℃及以下温度保存，有效期1年。

* + - 1. 内标溶液

用丙酮稀释内标储备液至40mg/L，即得内标溶液，避光0℃～4℃保存，有效期1个月。

* + - 1. 基质混合标准工作溶液

空白基质溶液氮气吹干，加入20μL内标溶液（4.4.4），加入1mL相应质量浓度的混合标准溶液（4.4.2）复溶，过微孔滤膜（4.5.4）。基质混合标准工作溶液应现用现配。

* + 1. 材料

材料包含以下：

1. 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）：粒径40μm～60μm。
2. 石墨化炭黑（GCB）：粒径40μm～120μm。
3. 陶瓷均质子：2cm（长）×1cm（外径），或相当者。
4. 微孔滤膜（有机相）：13mm × 0.22μm，或相当者。
5. 十八烷基硅烷键合硅胶（C18）：粒径40μm～60μm。
   1. 仪器

仪器包含以下：

1. 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。
2. 分析天平：感量0.01g和0.0001g。
3. 离心机：转速不低于5000r/min。
4. 组织捣碎机。
5. 旋涡混合器。
   1. 试样
      1. 试样制备

样品测定部位按照GB 2763中附录A的规定执行，空白基质溶液取样量应与相应的试样处理取样量一致。

取样量制备方式按照GB 23200.113-2018 6.1试验制备的规定执行。

* + 1. 试样储存

将试样按照测试和备用分别存放，于-18℃及以下温度保存。

* 1. 测定前处理（QuEChERS前处理方法）

参见GB 23200.121-2021 7分析步骤的规定执行。

* 1. 测定
     1. 气相色谱-质谱参考条件

参考条件如下：

1. 色谱柱：DB-1701（30m ×0.25mm×0.25μm）石英毛细管柱或相当者；
2. 色谱柱温度程序：40℃保持1min，然后以30℃/min程序升温至130℃，再以5℃/min升温至250℃，再以10℃/min升温至300℃，保持5min；
3. 载气：氦气，纯度≥99.999%，流速：1.2mL/min；
4. 进样口温度：290℃；
5. 进样量：1μL；
6. 进样方式：无分流进样，1.5min后打开分流阀和隔垫吹扫阀；
7. 电子轰击源：70eV；
8. 离子源温度：230℃；
9. GC-MS接口温度：280℃；
10. 选择离子监测：每种化合物分别选择一个定量离子，2个～3个定性离子。每组所有需要检测的离子按照出峰顺序，分时段分别检测。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子的丰度比值，应符合GB 23200.8中附录B的要求。每组检测离子的开始时间和驻留时间应符合GB 23200.8中附录C的要求。
    * 1. 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7～8部分进行试样制备及前处理，得到空白基质溶液。精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标准工作溶液，根据仪器性能和检测需要选择不少于5个浓度点，供气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。

* + 1. 定性及定量
       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。

* + - 1. 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1规定的范围，则可判断样品中存在目标农药。如果不能确证，应重新进样，以扫描方式（有足够灵敏度）或采用增加其他确证离子的方式或用其他灵敏度更高的分析仪器来确证。

1. 定性时离子丰度比的最大允许偏差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 离子丰度比 | >50 | >20～50 | >10～20 | ≤10 |
| 允许相对偏差 | ±10 | ±15 | ±20 | ±50 |

* + 1. 定量测定

本方法采用内标法单离子定量测定。内标物为环氧七氯。为减少基质的影响，定量用标准溶液应采用基质混合标准工作溶液。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。本方法的A、B、C、D、E五组标准物质在苹果基质中选择离子监测GC-MS图应符合GB 23200.8中附录D的要求。

* + 1. 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行测定。

* + 1. 空白试验

除不称取试样外，均按上述步骤进行。

* 1. 结果计算和表述

气相色谱-质谱测定结果可由计算机按内标法自动计算，也可按式(1)计算，计算结果应扣除空白值， 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；>1mg/kg时，保留3位有效数字。

×(A/As)×(Ci/Csi)×(Asi/Ai)×(V/m)×(1000/1000) ()

式中：

X——试样中被测物残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

Cs——基质标准工作溶液中被测物的浓度， 单位为微克每毫升(µg/mL)；

A——试样溶液中被测物的色谱峰面积；

As——基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

Ci——试样溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升(µg/mL)；

Csi——基质标准工作溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升(µg/mL)；

Asi——基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积；

A——试样溶液中内标物的色谱峰面积；

V——样液最终定容体积， 单位为毫升(mL)；

m——试样溶液所代表试样的质量，单位为克(g)。

* 1. 精密度

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GB 23200.8中附录E的要求。

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GB 23200.8中附录F的要求。

* 1. 定量限和回收率
     1. 定量限

本方法的定量限应符合GB 23200.8中附录A的要求。

* + 1. 回收率

当添加水平为LOQ、2×LOQ、10×LOQ时,添加回收率应符合GB 23200.8中附录G的要求。

