

《水果蔬菜中三苯基氢氧化锡（三苯基乙酸锡）、苯丁
锡、三唑锡（三环锡）的测定 液相色谱-电感耦合等
离子体质谱法》

方法编制说明

2023 年 8 月

目 录

一、目的意义	1
二、编制工作简况	1
1.任务来源	1
2.编写经过	1
三、编写的原则	2
四、主要技术内容说明	2
1.仪器方法的建立	2
2.样品提取条件的确定	3
3.方法线性关系和检出限	3
4.方法准确度	4
5.方法精密度	5
6.结论	5
五、标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性	5
六、重大分歧意见的处理经过和依据	5
七、标准性质的建议和说明	5
八、贯彻标准的要求和措施建议	5
九、废止现行相关标准的建议	5
十、其它应予说明的事项	6

一、目的意义

本项目针对多种含锡类农残检测方法的不足和缺失问题，拟采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术建立操作性强、简便易行、高效准确的水果蔬菜中含锡类农残及其代谢物同时测定的团体标准。

根据我国农残限量标准(GB 2763-2021)，可查询到含锡类农残主要有：三苯基氢氧化锡、三苯基乙酸锡、三环锡、三唑锡、苯丁锡。其中三苯基氢氧化锡、三苯基乙酸锡目前暂无标准测定方法，也鲜有文献报道。水果蔬菜中三环锡、三唑锡、苯丁锡规定的检测方法为 SN/T 4558-2016 《出口食品中三环锡（三唑锡）和苯丁锡含量的测定》，该方法需先经盐酸-四氢呋喃消解，再经提取、衍生、固相萃取、浓缩后测定，前处理操作繁琐，目标物出峰保留时间长，难以准确定量。

而液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用（HPLC-ICP MS）方法具有分析速度快，选择性好，灵敏度高，不易受干扰等优点，前处理无需衍生，能够很好的解决此类农残难以检测的问题，弥补现有农残及代谢物检测方法的不足和缺失，为国家相关标准方法的建立奠定理论基础和依据，对农产品安全监控、保障人民饮食健康，具有重要意义。

二、编制工作简况

1. 任务来源

国家市场监管技术创新中心（农产品安全快速检测与追溯）筹建计划项目、2021年中国科学院分离分析化学重点实验室开放基金项目《色谱与电感耦合等离子体质谱联用在含重金属类农残检测的应用研究》。

2. 编写经过

（1）根据 2021 年中国科学院分离分析化学重点实验室开放基金项目《色谱与电感耦合等离子体质谱联用在含重金属类农残检测的应用研究》的相关成果，课题组对现有相关国家标准进行论证，成立标准起草小组。

（2）标准起草小组分别于 2023 年 5 月 19 日、7 月 10 日召开两次小组会，形成标准初稿。为确定方法的分析步骤、仪器测试条件及方法各项技术参数的评价，在本单位和相关协作实验室进行了大量的方法研究、验证和数据统计，在广泛的调查研究

和必要的试验验证的工作基础上，根据 GB/T 1.1《标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写规则》及 GB/T 20001.4《标准编写规则第4部分：化学分析方法》所规定的内容和格式编写完成了《水果蔬菜中三苯基氢氧化锡（三苯基乙酸锡）、苯丁锡、三唑锡（三环锡）的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法》方法草案。

三、编写的原则

本标准按GB/T1.1-2020《标准化工作指导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定编写。编制原则是参考国内外其他行业最新的检测方法，同时考虑现有检测机构的检测能力和实际情况来制定完成的，以确保标准的科学性、先进性、可行性和操作性。

四、主要技术内容说明

1. 仪器方法的建立

实验分别对比了不同比例的甲醇、乙腈、异丙醇、丙酮、乙醇等作为流动相，3.0 *50 mm、3.0 *100 mm、3.0 *150 mm规格2.7 μm粒径的C18色谱柱进行正交实验。实验结果发现，50mm规格色谱柱无法使三唑锡、苯丁锡等色谱峰分开，150mm色谱柱保留太强，三唑锡、苯丁锡无法正常出峰，而采用100 mm规格色谱柱可以完全出峰且色谱峰型较好，因此本实验选用3.0 *100 mm 2.7 μm规格C18色谱柱进行实验，同时对比了不同流动相的分离效果，结果表明，甲醇、乙腈、异丙醇、丙酮等均无法让三唑锡、苯丁锡等正常出峰或出峰不完全，而采用乙醇做流动相能够较好的出峰，且峰型、分离度较好，最终本实验选用乙醇和1%乙酸铵（85:15）溶液为流动相。

采用乙醇和1%乙酸铵（85:15）溶液为流动相，对含锡类农残的洗脱较强，能够满足色谱分离要求。乙醇由于溶剂粘度大，在一定波长上有较大吸收，因此作为流动相在液相色谱中极为少见，但对于色谱与电感耦合等离子体质谱联用方法却不存在干扰及本底吸收，且无毒、价格低廉、绿色环保，因此选择乙醇作为流动性是本次方法上的一大特点。优化后的仪器条件详见表1。

表1 仪器条件

液相色谱	色谱柱	C18 (100 mm×3.0mm 2.7μm)
	流速	0.4 mL/min

	进样体积	20 μ L
电感耦合等离子体质谱	功率	1550 W
	采样深度	10 mm
	采集质量数	118
	雾化器类型	同心雾化器
	载气流速	0.65 L/min
	氩氧混合气 (20%氧气)	0.13 L/min
	积分时间	0.5 s

2. 样品提取条件的确定

分别对苹果、柑橘、草莓三种水果进行加标实验，对比了QuEChERS分散固相萃取和弗罗里硅土固相萃取柱萃取两种方法，QuEChERS方法为：称取5g试样于50mL塑料离心管中，加入10mL乙腈，4g硫酸镁、1g氯化钠、1g柠檬酸钠、0.5g柠檬酸二氢钠，振荡1min后离心5min，吸取6mL上清液加到含900mg硫酸镁及150mg PSA的塑料离心管中，涡旋混匀1min后离心5min，吸取上清液过微孔滤膜后测定；弗罗里硅土萃取柱方法为：称取5g试样于50mL塑料离心管中，加入20mL乙腈，5g氯化钠剧烈振荡1min后离心5min，吸取10mL上清液40℃旋转蒸发至1mL，氮气吹至近干，正己烷超声提取，弗罗里硅土固相萃取柱（florisil）净化。实验表明，QuEChERS分散固相萃取操作简单，有较好的回收率，更为适合水果中三唑锡等含锡类农残的测定的测定。

3. 方法线性关系和检出限

分别吸取苯丁锡、三唑锡（三环锡）标准混合储备液（1.0 mg/L）和三苯基氢氧化锡（三苯基乙酸锡）标准储备液（1.0 mg/L）50 μ L、100 μ L、200 μ L、300 μ L、400 μ L用乙醇定容至10 mL，该标准系列浓度为5.0 μ g/L、10 μ g/L、20 μ g/L、30 μ g/L、40 μ g/L。绘制标准曲线如图1所示，表明在5.0 μ g/L~40 μ g/L浓度范围内方法有较好的线性关系，能够满足一般样品检测。

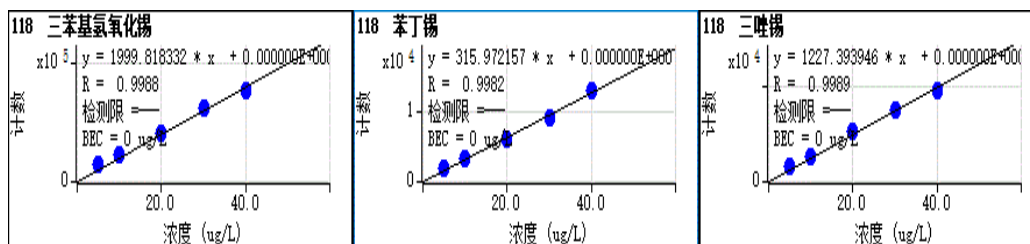


图 1 标准曲线图

一般色谱的检出限是按照 3~10 倍的基线噪音来计算的，但往往这种检出限在实际样品检测中并不可靠。本文采用的添加法，是在对照空白样品中加入一定量标准溶液，通过检测具有数理统计意义后定为方法的检出限，经实验，三唑锡（三环锡）、三苯基氢氧化锡（三苯基乙酸锡）的最低定量限可达 0.005mg/kg，苯丁锡最低定量限可达 0.010mg/kg。

4. 方法准确度

准确度采用加标试验确定，方法的总体加标回收率为 70.5%~104.3%，满足方法准确度要求。对黄瓜、西红柿、土豆、苹果、橘子、葡萄等 6 种空白基质，分别进行了 3 个水平（0.005、0.02 和 0.1 mg/kg）的加标回收试验（n=3），方法准确度满足相关技术要求。

表 1. 五种锡形态加标回收试验结果（n=3）(%)

样品	添加水平 (mg/kg)	三苯基氢 氧化锡	三苯基乙 酸锡	苯丁锡	三唑锡	三环锡
黄瓜	0.005	85.3	90.2	84.2	90.8	86.5
	0.020	90.3	89.4	83.1	85.7	88.6
	0.10	92.3	95.7	86.9	88.6	89.4
西红柿	0.005	78.6	80.3	80.6	82.7	89.6
	0.020	80.4	85.6	87.3	89.6	92.1
	0.10	91.5	92.3	90.8	95.6	104.3
土豆	0.005	70.5	75.3	74.3	75.9	77.3
	0.020	78.5	74.8	75.6	79.4	80.2
	0.10	81.2	84.2	81.9	80.5	84.6
苹果	0.005	70.9	78.3	74.6	76.9	70.6
	0.020	74.2	80.3	76.5	77.9	75.6
	0.10	75.1	82.6	75.9	88.3	77.9
桔子	0.005	80.3	85.6	81.3	84.6	82.4
	0.020	84.3	85.1	83.2	89.3	87.6

	0.10	90.3	91.2	94.3	92.5	100.3
葡萄	0.005	81.2	84.3	83.5	87.3	83.6
	0.020	85.9	87.3	90.3	91.4	94.3
	0.10	90.2	94.5	91.6	90.1	93.5

5. 方法精密度

分别对加标样品进行重复测定（n=3），结果表明方法精密度较好，5种含锡类农残平行测定的RSD小于10%。

6. 结论

本标准建立了液相色谱-电感耦合等离子质谱法同时测定富硒农产品中5种含锡类农残的检测方法，经三家检测机构验证，方法有较好回收率和提取率，加标回收率大于70%，方法精密度小于10%，可以在7min内同时测定5种锡的形态。

目前我国尚缺少三苯基氢氧化锡、三苯基乙酸锡、三环锡、三唑锡、苯丁锡的检测技术标准，本标准的建立，能够满足5种含锡类农残的检验需求，为5种含锡类农残的质量控制提供了方法依据，对打击该类农残的超范围、超标使用具有重要的意义。

五、标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准技术指标符合我国现行相关法律、法规、规章及相关标准要求。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在编写过程和审定过程中未出现重大分歧意见。

七、标准性质的建议和说明

建议本标准以团体标准的形式发布和试运行，经过1年的试用后推荐为相关行业标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准发布后立即实施。大连市分析测试学会组织该项标准的宣贯工作。

九、废止现行相关标准的建议

该标准属首次起草，无现行相关标准废止。

十、其它应予说明的事项

暂无。