SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2151—2008

进出口食品中生物苄呋菊酯、氟丙菊酯、联苯菊酯等28种农药残留量的检测方法 气相色谱-质谱法

Determination of pesticides residue of 28 kinds of including bioresmethrin、acrinathrin、bifenthrin in food import and export— Gas chromatography-mass spectrometry（GC-MS）method

2008-09-04 发布　　2009-03-16 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

前　言

本标准附录A、附录B、附录C、附录D和附录E均为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国吉林出入境检验检疫局、中华人民共和国湖南出入境检验检疫局、中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国云南出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王明泰、牟峻、张莹、鲍晓霞、卢利军、周晓、马晓刚、韩大川。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

进出口食品中生物苄呋菊酯、氟丙菊酯、联苯菊酯等28种农药残留量的检测方法 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了食品中2,6-二异丙基萘、七氟菊酯、S-生物丙烯菊酯、生物丙烯菊酯、烯虫酯、苄呋菊酯、生物苄呋菊酯、联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氟丙菊酯、氯菊酯、反式-氯菊酯、氟氯氰菊酯(Ⅰ)、氟氯氰菊酯(Ⅱ)、氟氯氰菊酯(Ⅲ)、氟氯氰菊酯(Ⅳ)、氯氰菊酯(Ⅰ)、氯氰菊酯(Ⅱ)、氯氰菊酯(Ⅲ)、氯氰菊酯(Ⅳ)、氟氰戊菊酯(Ⅰ)、氟氰戊菊酯(Ⅱ)、醚菊酯、氰戊菊酯(Ⅰ)、氰戊菊酯(Ⅱ)、氟胺氰菊酯(Ⅰ)、氟胺氰菊酯(Ⅱ)、溴氰菊酯等28种多组分农药残留量的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于荞麦、大麦、小麦、糙米、玉米中2,6-二异丙基萘、七氟菊酯、S-生物丙烯菊酯、生物丙烯菊酯、烯虫酯、苄呋菊酯、生物苄呋菊酯、联苯菊酯、氯氟氰菊酯、氟丙菊酯、氯菊酯、反式-氯菊酯、氟氯氰菊酯(Ⅰ)、氟氯氰菊酯(Ⅱ)、氟氯氰菊酯(Ⅲ)、氟氯氰菊酯(Ⅳ)、氯氰菊酯(Ⅰ)、氯氰菊酯(Ⅱ)、氯氰菊酯(Ⅲ)、氯氰菊酯(Ⅳ)、氟氰戊菊酯(Ⅰ)、氟氰戊菊酯(Ⅱ)、醚菊酯、氰戊菊酯(Ⅰ)、氰戊菊酯(Ⅱ)、氟胺氰菊酯(Ⅰ)、氟胺氰菊酯(Ⅱ)、溴氰菊酯等28种多组分农药残留量的检测和确证。

2 方法提要

试样用乙腈-水提取,再经乙酸铵进行盐析,分取乙腈后,分别用C_{18}固相萃取柱、多孔性硅藻土柱、ENVI-Carb/LC-NH_2固相萃取柱及氟罗里硅土固相萃取柱净化,洗脱液浓缩溶解定容后,供气相色谱-质谱仪检测和确证,外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

3.1 乙腈:残留级。

3.2 甲醇:残留级。

3.3 丙酮:残留级。

3.4 甲苯:残留级。

3.5 正己烷:残留级。

3.6 乙酸铵:残留级。

3.7 乙酸乙酯:残留级。

3.8 乙腈-水(4+1,体积比):量取80 mL乙腈和20 mL水,混匀。

3.9 乙腈-甲苯(3+1,体积比):量取60 mL乙腈和20m L甲苯,混匀。

3.10 乙酸乙酯-正己烷(3+7,体积比):量取30 mL乙酸乙酯和70 mL正己烷,混匀。

3.11 无水硫酸钠:650 ℃灼烧4 h,贮于密封容器中备用。

3.12 生物苄呋菊酯等28种农药标准品:纯度大于等于98%。CAS编号参见附录A。

3.13 生物苄呋菊酯等28种农药标准储备溶液:分别准确称取适量的生物苄呋菊酯等28种农药标准品,用正己烷配制成浓度为100 μg/mL的标准储备溶液。该溶液在0 ℃～4 ℃冰箱中保存。

3.14 生物苄呋菊酯等28种农药标准工作溶液:根据需要用不含生物苄呋菊酯等28种农药的空白样品配制成适用浓度的标准工作溶液,该溶液现用现配。

3.15 C_{18}固相萃取柱：C_{18}，1 000 mg，6 mL。

3.16 多孔性硅藻土柱：MERCK Extrelut NT_3，15 mL，或相当者。

3.17 ENVI-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱：ENVI-Carb/LC-NH_2，500 mg/500 mg，6 mL，或相当者。

3.18 氟罗里硅土固相萃取柱：Florisil，1 000 mg，6 mL。

4 仪器与设备

4.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源(EI)。

4.2 振荡器。

4.3 离心机：4 000 r/min。

4.4 旋转蒸发器。

4.5 聚四氟乙烯离心管：50 mL。

4.6 浓缩瓶：50 mL。

4.7 具塞锥型瓶：250 mL。

5 试样制备与保存

5.1 试样制备

取样品约 500 g，用粉碎机粉碎，混匀，装入洁净容器，密封，标明标记。

5.2 试样保存

试样于 0 ℃～4 ℃保存。

在抽样及制样的操作过程中，应防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

6 测定步骤

6.1 提取

称取试样 25 g(精确至 0.01 g)于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 80 mL 乙腈-水(4＋1)混合溶液，振荡提取 30 min，过滤，残渣再用 20 mL 乙腈-水(4＋1)混合溶液分 2 次洗涤，合并滤液并定容至 100 mL。取滤液 50 mL 于 50 mL 离心管中，加入 3 g 乙酸铵，振摇 1 min，于 4 000 r/min 离心 3 min，弃去下层水相，剩余溶液过无水硫酸钠柱，于 40 ℃水浴中浓缩至近干。用 2.0 mL 正己烷溶解，待净化。

6.2 净化

6.2.1 C_{18}固相萃取柱净化

将 6.1 所得样品浓缩溶液倾入预先用 15 mL 乙腈预淋洗的C_{18}固相萃取柱(3.15)中，用 5 mL 乙腈进行洗脱。收集洗脱液于 50 mL 浓缩瓶中，于 40 ℃水浴中浓缩至近干。用 1.0 mL 甲醇溶解，待用。

6.2.2 多孔性硅藻土柱净化

将 6.2.1 所得样品洗脱溶液 1.0 mL 加入多孔性硅藻土柱(3.16)中，室温放置 5 min，用 30 mL 乙酸乙酯-正己烷(3＋7)混合溶液进行洗脱。收集洗脱溶液于 50 mL 浓缩瓶中，于 40 ℃水浴中浓缩至近干，用 5.0 mL 乙腈-甲苯(3＋1)混合溶液溶解，待用。

6.2.3 ENVI-Carb/LC-NH_2 固相萃取柱净化

将 6.2.2 所得样品洗脱溶液 5.0 mL 倾入用 10 mL 乙腈-甲苯(3＋1)混合溶液预淋洗的固相萃取柱(3.17)中，用 15 mL 乙腈-甲苯(3＋1)混合溶液进行洗脱。收集洗脱液于 50 mL 浓缩瓶中，于 40 ℃水浴中浓缩至近干。用 5.0 mL 正己烷溶解，待用。

6.2.4 氟罗里硅土固相萃取柱净化

将 6.2.3 所得样品洗脱液 2 mL 倾入用 10 mL 乙酸乙酯-正己烷(3＋7)混合溶液预淋洗的固相萃取柱(3.18)中，用 15 mL 乙酸乙酯-正己烷(3＋7)混合溶液进行洗脱，收集洗脱液于 50 mL 浓缩瓶中，在 40 ℃水浴中浓缩至近干。用丙酮溶解并定容至 1.0 mL，供气相色谱-质谱仪测定和确证。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱-质谱条件

a) 色谱柱：HP-5MS 石英毛细管柱，30 m×0.25mm(内径)×0.25 μm，或相当者；

b) 色谱柱温度：50 ℃(2 min)$\xrightarrow{20\ ℃/min}$180 ℃(1 min)$\xrightarrow{5\ ℃/min}$300 ℃(5 min)；

c) 进样口温度：260 ℃；

d) 色谱-质谱接口温度：280 ℃；

e) 载气：氦气，纯度大于等于 99.999%，流速 1.0 mL/min；

f) 进样量：2 μL；

g) 进样方式：无分流进样，1.5 min 后开阀；

h) 电离方式：EI；

i) 电离能量：70 eV；

j) 测定方式：选择离子监测方式；

k) 选择监测离子(m/z)：参见附录 B 和附录 C；

l) 溶剂延迟：8.80 min。

6.3.2 气相色谱-质谱检测及确证

根据样液中被测物含量情况，选定浓度相近的标准工作溶液，标准工作溶液和待测样液中生物苄呋菊酯等 28 种农药的响应值均应在仪器检测的线性范围内。标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。

标准溶液及样液均按 6.3.1 规定的条件进行测定，如果样液中与标准溶液相同的保留时间有峰出现，则对其进行确证。经确证分析被测物质量色谱峰保留时间与标准物质相一致，并且在扣除背景后的样品谱图中，所选择的离子均出现；同时所选择离子的丰度比与标准样物质相关离子的相对丰度一致，相似度在允许偏差之内(见表 1)，被确证的样品可判定为阳性检出。生物苄呋菊酯等 28 种农药标准物质的气相色谱-质谱总离子流图和选择离子色谱图参见附录 D 中图 D.1 和附录 E 中图 E.1。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20～50	>10～20	≤10
允许的相对偏差/%	±10	±15	±20	±50

6.4 空白试验

除不称取试样外，均按上述步骤进行。

6.5 结果计算和表述

用色谱数据处理机或按式(1)计算试样中生物苄呋菊酯等 28 种农药残留量：

$$X_i = \frac{A_i \cdot c_i \cdot V}{A_{is} \cdot m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

X_i——试样中生物苄呋菊酯等 28 种农药 i 残留量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

A_i——样液中生物苄呋菊酯等 28 种农药的峰面积(或峰高)；

A_{is}——标准工作液中生物苄呋菊酯等 28 种农药 i 的峰面积(或峰高)；

c_i——标准工作液中生物苄呋菊酯等 28 种农药 i 的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

V——样液最终定容体积，单位为毫升(mL)；

m——最终样液所代表的试样质量，单位为克(g)。

计算结果应扣除空白值。

7 测定低限和回收率

7.1 测定低限

本方法的测定低限见表 2。

7.2 添加浓度范围及回收率

本方法添加浓度及回收率见表2。

表2 本方法添加浓度范围及回收率

药品名称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
2,6-二异丙基萘	荞麦	0.005	0.005	80.0～102.0
			0.010	79.0～95.0
			0.100	78.4～97.3
	大麦	0.005	0.005	82.0～104.0
			0.010	76.0～99.0
			0.100	81.6～96.4
	小麦	0.005	0.005	80.0～102.0
			0.010	75.0～91.0
			0.100	77.3～94.8
	糙米	0.005	0.005	76.0～102.0
			0.010	76.0～92.0
			0.100	79.8～99.1
	玉米	0.005	0.005	82.0～102.0
			0.010	84.0～97.0
			0.100	75.9～92.3
七氟菊酯	荞麦	0.010	0.010	76.0～95.0
			0.020	82.5～97.5
			0.200	85.3～98.3
	大麦	0.010	0.010	76.0～92.0
			0.020	83.5～104.0
			0.200	83.1～95.2
	小麦	0.010	0.010	80.0～102.0
			0.020	82.0～102.0
			0.200	81.4～94.6
	糙米	0.010	0.010	75.0～95.0
			0.020	82.5～102.0
			0.200	84.9～98.7
	玉米	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	83.0～104.5
			0.200	82.7～95.0
S-生物丙烯菊酯	荞麦	0.010	0.010	74.0～93.0
			0.020	82.0～102.0
			0.200	79.7～92.8

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
S-生物丙烯菊酯	大麦	0.010	0.010	79.0～106.0
			0.020	82.0～99.5
			0.200	84.6～98.6
	小麦	0.010	0.010	78.0～92.0
			0.020	83.0～101.0
			0.200	81.9～94.7
	糙米	0.010	0.010	75.0～94.0
			0.020	80.5～93.5
			0.200	81.4～95.4
	玉米	0.010	0.010	78.0～96.0
			0.020	82.0～98.5
			0.200	84.6～99.2
生物丙烯菊酯	荞麦	0.010	0.010	79.0～96.0
			0.020	79.5～93.0
			0.200	82.7～98.1
	大麦	0.010	0.010	75.0～93.0
			0.020	85.5～104.5
			0.200	78.2～90.3
	小麦	0.010	0.010	76.0～96.0
			0.020	82.5～99.5
			0.200	79.2～92.5
	糙米	0.010	0.010	75.0～91.0
			0.020	84.5～100.5
			0.200	78.1～91.9
	玉米	0.010	0.010	77.0～95.0
			0.020	83.0～100.0
			0.200	82.2～92.1
烯虫酯	荞麦	0.010	0.010	77.0～96.0
			0.020	84.5～99.0
			0.200	83.1～96.2
	大麦	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	81.5～103.0
			0.200	82.3～94.5
	小麦	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	87.0～104.0
			0.200	82.9～96.9

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
烯虫酯	糙米	0.010	0.010	79.0～101.0
			0.020	79.5～94.5
			0.200	84.6～100.2
	玉米	0.010	0.010	79.0～91.0
			0.020	84.0～97.0
			0.200	78.8～92.0
苄呋菊酯	荞麦	0.010	0.010	77.0～100.0
			0.020	84.0～99.5
			0.200	84.6～98.8
	大麦	0.010	0.010	75.0～93.0
			0.020	86.5～109.5
			0.200	80.8～93.7
	小麦	0.010	0.010	78.0～100.0
			0.020	80.0～94.5
			0.200	84.7～97.9
	糙米	0.010	0.010	86.0～99.0
			0.020	77.0～102.5
			0.200	82.7～95.0
	玉米	0.010	0.010	75.0～95.0
			0.020	79.5～102.5
			0.200	81.2～94.7
生物苄呋菊酯	荞麦	0.010	0.010	79.0～100.0
			0.020	84.0～97.0
			0.200	84.9～98.8
	大麦	0.010	0.010	75.0～93.0
			0.020	89.0～111.0
			0.200	80.9～93.8
	小麦	0.010	0.010	73.0～103.0
			0.020	82.5～92.5
			0.200	84.9～97.7
	糙米	0.010	0.010	85.0～99.0
			0.020	78.0～102.5
			0.200	82.7～95.0
	玉米	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	82.5～107.5
			0.200	82.2～94.7

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
联苯菊酯	荞麦	0.010	0.010	81.0～96.0
			0.020	84.5～107.5
			0.200	82.4～92.8
	大麦	0.010	0.010	81.0～99.0
			0.020	77.5～97.0
			0.200	84.7～98.8
	小麦	0.010	0.010	76.0～98.0
			0.020	83.5～102.0
			0.200	82.2～95.2
	糙米	0.010	0.010	82.0～105.0
			0.020	84.5～108.5
			0.200	83.4～96.6
	玉米	0.010	0.010	74.0～93.0
			0.020	78.0～93.5
			0.200	84.7～98.0
氯氟氰菊酯	荞麦	0.010	0.010	73.0～95.0
			0.020	76.5～86.5
			0.200	82.7～96.7
	大麦	0.010	0.010	83.0～97.0
			0.020	78.5～92.0
			0.200	85.9～98.4
	小麦	0.010	0.010	74.0～97.0
			0.020	84.0～102.5
			0.200	84.1～96.3
	糙米	0.010	0.010	79.0～94.0
			0.020	84.5～104.0
			0.200	84.5～97.6
	玉米	0.010	0.010	75.0～89.0
			0.020	79.5～92.5
			0.200	84.8～108.5
氟丙菊酯	荞麦	0.010	0.010	87.0～109.0
			0.020	78.5～101.5
			0.200	78.1～98.5
	大麦	0.010	0.010	77.0～97.0
			0.020	77.5～93.5
			0.200	77.6～99.5

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
氟丙菊酯	小麦	0.010	0.010	83.0～96.0
			0.020	83.5～99.5
			0.200	85.5～99.1
	糙米	0.010	0.010	83.0～99.0
			0.020	83.0～108.0
			0.200	82.6～97.5
	玉米	0.010	0.010	76.0～87.0
			0.020	81.5～94.0
			0.200	77.8～103.5
氯菊酯(Ⅰ,Ⅱ)	荞麦	0.010	0.010	75.0～92.0
			0.020	83.5～99.5
			0.200	83.7～105.5
	大麦	0.010	0.010	79.0～100.0
			0.020	77.5～92.0
			0.200	84.6～97.3
	小麦	0.010	0.010	80.0～110.0
			0.020	86.5～102.0
			0.200	82.9～95.6
	糙米	0.010	0.010	79.0～98.0
			0.020	86.5～108.5
			0.200	84.8～97.9
	玉米	0.010	0.010	75.0～96.0
			0.020	84.5～97.0
			0.200	78.3～92.2
氟氯氰菊酯	荞麦	0.020	0.020	82.5～99.0
			0.040	80.3～97.3
			0.400	80.5～105.5
	大麦	0.020	0.020	82.5～102.5
			0.040	82.0～102.5
			0.400	79.8～101.3
	小麦	0.020	0.020	82.0～105.0
			0.040	79.8～93.8
			0.400	81.4～98.6
	糙米	0.020	0.020	89.5～100.5
			0.040	79.0～97.8
			0.400	79.2～99.7
	玉米	0.020	0.020	78.0～99.0
			0.040	81.0～104.0
			0.400	80.3～98.7

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
氯氰菊酯（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ）	荞麦	0.020	0.020	84.5～109.5
			0.040	79.3～92.3
			0.400	79.3～100.8
	大麦	0.020	0.020	82.0～105.0
			0.040	81.8～98.0
			0.400	87.8～103.0
	小麦	0.020	0.020	82.5～97.0
			0.040	89.5～106.3
			0.400	79.8～100.3
	糙米	0.020	0.020	83.0～98.0
			0.040	79.3～97.0
			0.400	84.1～99.1
	玉米	0.020	0.020	79.5～97.0
			0.040	86.8～105.8
			0.400	80.3～99.0
氟氰戊菊酯（Ⅰ，Ⅱ）	荞麦	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	84.0～108.0
			0.200	80.6～93.2
	大麦	0.010	0.010	78.0～98.0
			0.020	77.0～99.5
			0.200	84.5～98.2
	小麦	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	82.5～97.5
			0.200	78.5～91.6
	糙米	0.010	0.010	80.0～99.0
			0.020	78.5～92.0
			0.200	83.0～97.4
	玉米	0.010	0.010	75.0～91.0
			0.020	88.0～102.5
			0.200	78.6～92.9
醚菊酯	荞麦	0.010	0.010	87.0～105.0
			0.020	78.0～91.5
			0.200	77.6～104.6
	大麦	0.010	0.010	79.0～98.0
			0.020	88.0～102.5
			0.200	93.6～109.3

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
醚菊酯	小麦	0.010	0.010	81.0～99.0
			0.020	75.5～92.0
			0.200	77.1～102.5
	糙米	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	78.5～95.5
			0.200	83.1～96.7
	玉米	0.010	0.010	75.0～86.0
			0.020	77.5～94.5
			0.200	85.2～99.4
氰戊菊酯(Ⅰ,Ⅱ)	荞麦	0.010	0.010	77.0～96.0
			0.020	84.5～100.0
			0.200	86.8～105.1
	大麦	0.010	0.010	82.0～98.0
			0.020	76.5～95.0
			0.200	76.5～104.6
	小麦	0.010	0.010	83.0～99.0
			0.020	79.0～97.0
			0.200	78.8～92.4
	糙米	0.010	0.010	76.0～98.0
			0.020	75.5～96.0
			0.200	78.0～90.3
	玉米	0.010	0.010	73.0～95.0
			0.020	78.0～104.5
			0.200	78.9～93.5
氟胺氰菊酯(Ⅰ,Ⅱ)	荞麦	0.010	0.010	73.0～93.0
			0.020	83.0～104.5
			0.200	78.3～91.1
	大麦	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	78.0～103.0
			0.200	79.1～97.3
	小麦	0.010	0.010	80.0～95.0
			0.020	88.5～108.5
			0.200	82.3～95.4
	糙米	0.010	0.010	77.0～99.0
			0.020	87.5～103.0
			0.200	84.2～97.8
	玉米	0.010	0.010	79.0～91.0
			0.020	87.0～104.5
			0.200	82.2～94.0

表 2（续）

药 品 名 称	样品种类	测定低限/(mg/kg)	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
溴氰菊酯	荞麦	0.010	0.010	74.0～94.0
			0.020	80.0～93.0
			0.200	79.1～91.9
	大麦	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	75.5～92.5
			0.200	79.8～93.7
	小麦	0.010	0.010	79.0～96.0
			0.020	82.5～99.5
			0.200	79.3～93.7
	糙米	0.010	0.010	84.0～112.0
			0.020	86.0～103.5
			0.200	81.1～94.7
	玉米	0.010	0.010	75.0～89.0
			0.020	82.0～98.5
			0.200	82.0～94.3

附 录 A
（规范性附录）
苄呋菊酯等28种拟除虫菊酯类农药种类表

表 A.1 苄呋菊酯等28种拟除虫菊酯类农药种类表

序号	农药名称	英文名称	CAS编号	化学分子式
1	2,6-二异丙基萘	2,6-diisopropylnaphtalene	24157-81-1	$C_{10}H_6(CH(CH_3)_2)_2$
2	七氟菊酯	Tefluthrin	79538-32-2	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$
3	S-生物丙烯菊酯	S-Bioallethrin	28434-00-6	$C_{19}H_{26}O_3$
	生物丙烯菊酯	Bioallethrin	584-79-2	$C_{19}H_{26}O_3$
4	烯虫酯	Methoprene	40596-69-8	$C_{19}H_{34}O_3$
5	苄呋菊酯	Resmethrin	10453-86-8	$C_{22}H_{26}O_3$
6	生物苄呋菊酯	Bioresmethrin	28434-01-7	$C_{22}H_{26}O_3$
7	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$
8	氯氟氰菊酯	Cyhalothrin	68085-85-8	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
9	氟丙菊酯	Acrinathrin	101007-06-1	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$
10	氯菊酯	Permethrin	52645-53-1	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$
	反式-氯菊酯	Trans-Permethrin	61949-77-7	
11	氟氯氰菊酯(Ⅰ)	Cyfluthrin(Ⅰ)	68359-37-5	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$
	氟氯氰菊酯(Ⅱ)	Cyfluthrin(Ⅱ)		
	氟氯氰菊酯(Ⅲ)	Cyfluthrin(Ⅲ)		
	氟氯氰菊酯(Ⅳ)	Cyfluthrin(Ⅳ)		
12	氯氰菊酯(Ⅰ)	Cypermethin(Ⅰ)	52315-07-8	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
	氯氰菊酯(Ⅱ)	Cypermethin(Ⅱ)		
	氯氰菊酯(Ⅲ)	Cypermethin(Ⅲ)		
	氯氰菊酯(Ⅳ)	Cypermethin(Ⅳ)		
13	氟氰戊菊酯(Ⅰ)	Flucythrinate(Ⅰ)	70124-77-5	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$
	氟氰戊菊酯(Ⅱ)	Flucythrinate(Ⅱ)		
14	醚菊酯	Etofenprox	80844-07-1	$C_{25}H_{28}O_3$
15	氰戊菊酯(Ⅰ)	Fenvalerate(Ⅰ)	51630-58-1	$C_{25}H_{22}ClNO_3$
	氰戊菊酯(Ⅱ)	Fenvalerate(Ⅱ)		
16	氟胺氰菊酯(Ⅰ)	Fluvalinate-tau-(Ⅰ)	102851-06-9	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$
	氟胺氰菊酯(Ⅱ)	Fluvalinate-tau-(Ⅱ)		
17	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

附 录 B
（资料性附录）
苄呋菊酯等28种拟除虫菊酯类农药定量和定性选择离子及测定低限表

表 B.1 苄呋菊酯等28种拟除虫菊酯类农药定量和定性选择离子及测定低限表

字号	峰号	农药名称	保留时间/min	特征碎片离子(amu)			测定低限/(μg/g)
				定量	定性	丰度比	GC-MSD
1	1	2,6-二异丙基萘	10.15	197	155,169,212	100∶25∶7∶47	0.005
2	2	七氟菊酯	10.98	177	197,225,383	100∶29∶3∶4	0.01
3	3	S-生物丙烯菊酯	13.95	123	136,168,302	100∶21∶5∶3	0.01
	4	生物丙烯菊酯	13.98				
4	5	烯虫酯	14.31	191	221,73,111	14∶6∶100∶28	0.01
5	6	苄呋菊酯	18.49	123	143,171,338	100∶41∶69∶7	0.01
6	7	生物苄呋菊酯	18.76	123	143,171,338	100∶35∶58∶5	0.01
7	8	联苯菊酯	19.52	181	152,165,166	100∶4∶26∶25	0.01
8	9	氯氟氰菊酯	21.36	181	197,208,449	100∶78∶52∶6	0.01
9	10	氟丙菊酯	21.90	181	208,247,289	100∶64∶14∶43	0.01
10	11	氯菊酯	22.65	183	163,165,184	100∶18∶16∶15	0.01
	12	反式-氯菊酯	22.91			100∶24∶20∶15	
11	13	氟氯氰菊酯Ⅰ	23.74	163	165,206,226	100∶67∶77∶57	0.02
	14	氟氯氰菊酯Ⅱ	23.97			100∶66∶67∶42	
	15	氟氯氰菊酯Ⅲ	24.04			100∶67∶73∶55	
	16	氟氯氰菊酯Ⅳ	24.15			100∶64∶62∶40	
12	17	氯氰菊酯Ⅰ	24.31	181	163,165,209	87∶100∶63∶26	0.02
	18	氯氰菊酯Ⅱ	24.54			71∶100∶66∶23	
	19	氯氰菊酯Ⅲ	24.61			82∶100∶65∶29	
	21	氯氰菊酯Ⅳ	24.67			93∶100∶63∶31	
13	20	氟氰戊菊酯Ⅰ	24.70	199	181,225,451	100∶39∶15∶19	0.01
	23	氟氰戊菊酯Ⅱ	24.89			100∶35∶16∶22	
14	22	醚菊酯	25.08	163	135,183,376	100∶13∶7∶6	0.01
15	24	氰戊菊酯Ⅰ	25.89	167	181,225,419	100∶61∶50∶39	0.01
	26	氰戊菊酯Ⅱ	26.25			100∶68∶48∶37	
16	25	氟胺氰菊酯Ⅰ	26.29	250	181,252,502	100∶20∶33∶5	0.01
	27	氟胺氰菊酯Ⅱ	26.43				
17	28	溴氰菊酯	27.32	181	209,253,251	100∶28∶91∶47	0.01

附 录 C
（资料性附录）
定量测定选择离子监测方式的质谱参数

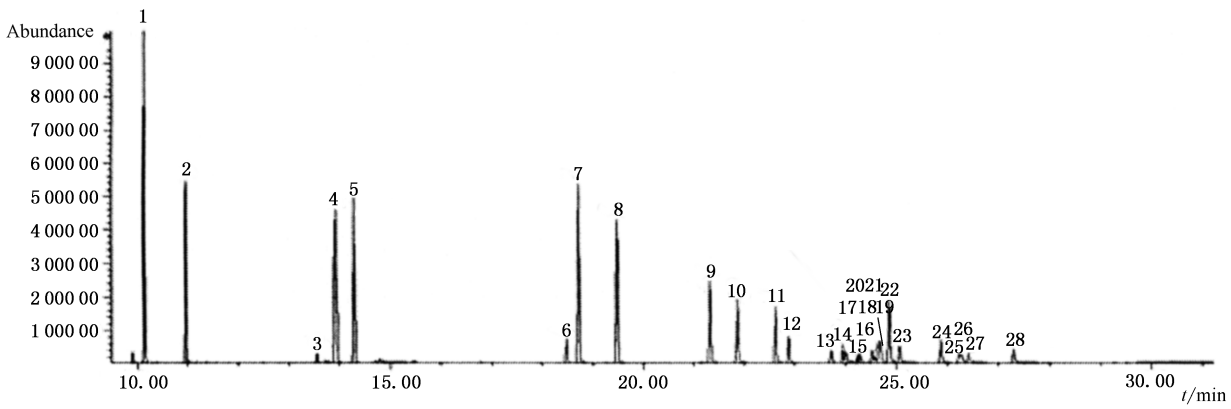
表 C.1 定量测定选择离子监测方式的质谱参数

通道	时间/min	选择离子(amu)	驻留时间/ms
1	8.80	197,155,169,212,177,225,383,136,168,302,191,221,235,278,123,143,338,171,338,181,152,165,166,197,208,449,247,289,163,184	20
2	23.30	163,165,206,226,181,209,199,225,451,135,183,376,167,419,250,252,502,209,253,251	30

附　录　D

（资料性附录）

生物苄呋菊酯等 28 种农药气相色谱-质谱总离子流色谱图



1——2.6-二异丙基萘；
2——七氟菊酯；
3——S-生物丙烯菊酯；
4——生物丙烯菊酯；
5——烯虫酯；
6——苄呋菊酯；
7——生物苄呋菊酯；
8——联苯菊酯；
9——氯氟氰菊酯；
10——氟丙菊酯；
11——氯菊酯；
12——反式-氯菊酯；
13——氟氯氰菊酯Ⅰ；
14——氟氯氰菊酯Ⅱ；
15——氟氯氰菊酯Ⅲ；
16——氟氯氰菊酯Ⅳ；
17——氯氰菊酯Ⅰ；
18——氯氰菊酯Ⅱ；
19——氯氰菊酯Ⅲ；
20——氯氰菊酯Ⅳ；
21——氟氰戊菊酯Ⅰ；
22——醚菊酯；
23——氟氰戊菊酯Ⅱ；
24——氰戊菊酯Ⅰ；
25——氰戊菊酯Ⅱ；
26——氟胺氰菊酯Ⅰ；
27——氟胺氰菊酯Ⅱ；
28——溴氰菊酯。

图 D.1　生物苄呋菊酯等 28 种农药气相色谱-质谱总离子流色谱图

附 录 E
（资料性附录）
生物苄呋菊酯等 28 种农药气相色谱-质谱选择离子色谱图

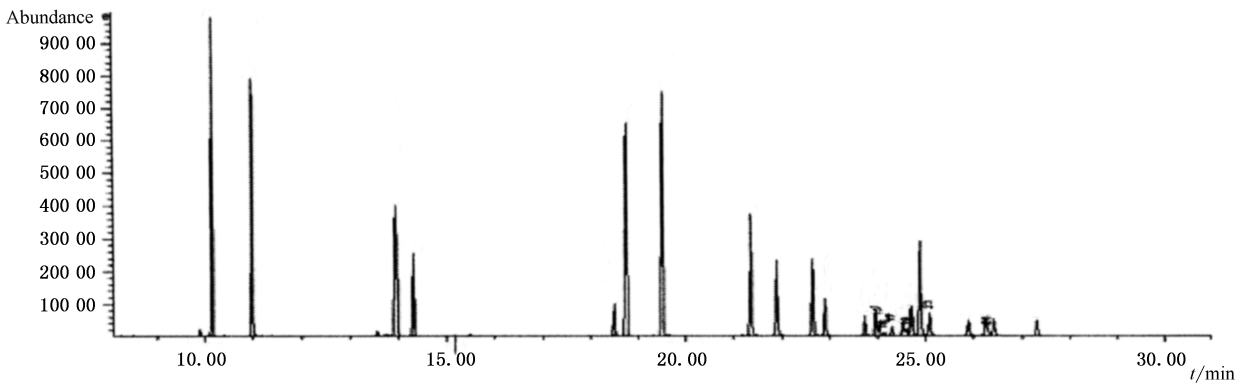


图 E.1 生物苄呋菊酯等 28 种农药气相色谱-质谱选择离子色谱图

Foreword

Annex A, Annex B, Annex C, Annex D and Annex E of this standard are informative.

This standard was proposed by and is under the charge of the National Regulation Commission for Certification and Accreditation.

This standard was drafted by the Jilin Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Hunan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhejiang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, and Yunnan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau.

Main drafters of this standard are Wang Mingtai, Mu Jun, Zhang Ying, Bao Xiaoxia, Lu Lijun, Zhou Xiao, Ma Xiaogang and Han Dachuan.

This standard is a professional standard for entry-exit inspection and quarantine promulgated for the first time.

Note: This English version, a translation from the Chinese text, is solely for guidance.

Determination of pesticide residues 28 kinds of including bioresmethrin, acrinathrin, bifenthrin in food import and export—Gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)method

1 Scope

This standard specifies a multiply testing method by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)for determining 28 pesticide residues including 2,6-Diisopropylnaphtalene, Tefluthrin, S-Bioallethrin, Bioallethrin, Methoprene, Resmethrin Ⅰ, Resmethrin Ⅱ, Bifenthrin, Cyhalothrin, Acrinathrin, Permethrin, *cis*-Permethrin, Cynuthrin Ⅰ, Cynuthrin Ⅱ, Cynuthrin Ⅲ, Cynuthrin Ⅳ, Cypermethrin Ⅰ, Cypermethrin Ⅱ, Cypermethrin Ⅲ, Cypermethrin Ⅳ, Flucythrinate Ⅰ, Flucythrinate Ⅱ, Ethofenprox, Fenvalerate Ⅰ, Fenvalerate Ⅱ, Fluvalinate Ⅰ, Fluvalinate Ⅱ, and Deltamethrin etc. in foods for import and export.

This standard is applicable to multiply determining and confirming for 28 pesticide residues including 2,6-Diisopropylnaphtalene, Tefluthrin, S-Bioallethrin, Bioallethrin, Methoprene, Resmethrin Ⅰ, Resmethrin Ⅱ, Bifenthrin, Cyhalothrin, Acrinathrin, Permethrin, *cis*-Permethrin, Cynuthrin Ⅰ, Cynuthrin Ⅱ, Cynuthrin Ⅲ, Cynuthrin Ⅳ, Cypermethrin Ⅰ, Cypermethrin Ⅱ, Cypermethrin Ⅲ, Cypermethrin Ⅳ, Flucythrinate Ⅰ, Flucythrinate Ⅱ, Ethofenprox, Fenvalerate Ⅰ, Fenvalerate Ⅱ, Fluvalinate Ⅰ, Fluvalinate Ⅱ, and Deltamethrin etc. in buckwheat, barley, wheat, brownrice, and corn for import and export.

2 Principle

Test sample is extracted with acetonitrile-water, salted-out with ammonium acetate, partitioned with acetonitrile, and sequentially cleaned-up with one C_{18} SPE column, one porous Extrelut micro-column, one ENVI-Carb/LC-NH_2 column, and one Florisil column. The eluate is condensed, dissolved and diluted to a certain volume for determination and comfirmation by GC-MS with external standard method.

3 Reagents and materials

All the reagents used should be analytically pure unless otherwise specified. "Water" is redistilled water.

3.1 Acetonitrile: Grade for residue analysis.

3.2 Methanol: Grade for residue analysis.

3.3 Acetone: Grade for residue analysis.

3.4 Toluene: Grade for residue analysis.

3.5 *n*-Hexane: Grade for residual analysis.

3.6 Ammonium Acetate: Grade for residue analysis.

3.7 Ethyl Acetate: Grade for residue analysis.

3.8 Acetonitrile-water(4+1, *V*/*V*): Volume 80 mL acetonitrile and 20 mL water, mix to homogenous.

3.9 Acetonitrile-toluene(3+1, *V*/*V*): Volume 60 mL acetonitrile and 20 mL water, mix to homogenous.

3.10 Ethyl acetate-*n*-hexane(3+7, *V*/*V*): Volume 30 mL ethyl acetate and 70 mL *n*-hexane, mix to homogenous.

3.11 Anhydrous sodium sulfate: Dried at 650 ℃ for 4 h before stored in a sealed container.

3.12 Standards of twenty-eight pesticides including resmethrin etc.: Purity≥98%. CAS numbers are list in Annex A.

3.13 Standard stock solutions of 28 pesticides including resmethrin etc.: Accurately weigh appropriate amount of standards. Dissolve and dilute with *n*-Hexane to make stock solutions with a final concentration of 100 μg/mL. Solutions are stored in a refrigerator at 0 ℃～4 ℃.

3.14 Standard working solutions of twenty-eight pesticides including resmethrin etc.: Make standard working solution of required concentrations with blank sample which do not contains 28 targeted pesticides. The solution is made only when used.

3.15 C_{18} SPE column: C_{18}, 1 000 mg, 6 mL.

3.16 Porous Extrelut column: MERCK Extrelut NT_3, 15 mL, or equivalent.

3.17 ENVI-Carb/LC-NH_2 SPE column: ENVI-Carb/LC-NH_2, 500 mg/500 mg, 6 mL, or equivalent.

3.18 Florisil SPE column: Florisil, 1 000 mg, 6 mL, or equivalent.

4 Apparatus and equipment

4.1 GC-MS:equipped with electro-impact source(EI).

4.2 Vortex mixer.

4.3 Centrifuge:4 000 r/min.

4.4 Rotary vacuum evaporator.

4.5 Tetrafluoroethylene centrifuge tube:50 mL.

4.6 Concentrate bottle:50 mL.

4.7 Stoppered Erlenmeyer flask:250 mL.

5 Preparation and storage of test sample

5.1 Preparation of test sample

Take approximately 500 g of representative sample. Smash thoroughly by a chopper. Mix thoroughly. Put into clean containers. Seal and label them.

5.2 Storage of test sample

Test samples should be stored at a temperature ranged from 0 ℃～4 ℃.

In course of sampling and sample preparation,attention must be taken to avoid contamination or any factors which may cause the change of residues'content.

6 Procedure

6.1 Extraction

Weigh approximately 25 g of the test sample into a 250 mL stoppered Erlenmeyer flask. Add 80 mL of acetonitrile-water(4 + 1). Shake and extract for 30 min. Filter the extract. The residue is washed twice with 20 mL of acetonitrile-water(4+1). Combine the filtrates and dilute to 100 mL. Transfer 50 mL of filtrate into one 50 mL centrifuge tube. Add 3 g ammonium acetate,shake 1 min,and centrifuge for 3 min at 4 000 r/min. Discard lower aqueous phase. The left solution is passed through one column of anhydrous sodium sulfate. Condense to nearly dryness by a rotary evaporator in water bath at

40 ℃. Add 2.0 mL *n*-hexane to dissolve the residue for further clean-up procedure.

6.2 Cleaning-up

6.2.1 Cleaning-up with C_{18} SPE column

Pour the condensed sample solution into one C_{18} SPE column(3.15)which has been conditioned with 15 mL acetonitrile. Elute with 5 mL acetonitrile. Collect eluate into one 50 mL concentrate bottle;condense to nearly dryness by a rotary evaporator in water bath at 40 ℃. Dissolve the residue with 1.0 mL of methanol for next step.

6.2.2 Cleaning-up with porous Extrelut column

Transfter 1.0 mL of the yielded sample solution(6.2.1)into one porous diatomite column(3.16). Stand for 5 min in room temperature. Elute with 30 mL ethyl acetate-*n*-hexane(3+7). Collect eluate into one 50 mL concentrate bottle;condense to nearly dryness by a rotary evaporator in water bath at 40 ℃. Dissolve the residue with 5.0 mL of acetonitrile-toluene(3+1)for next step.

6.2.3 Cleaning-up with ENVI-Carb/LC-NH_2 SPE column

Transfter 5.0 mL of the yielded sample solution(6.2.2)into one SPE column(3.17)which has been conditioned with 10 mL of acetonitrile-toluene(3+1). Elute with 15 mL acetic acetate-*n*-hexane (3+1). Collect eluate into one 50 mL concentrate bottle;condense to nearly dryness by a rotary evaporator in water bath at 40 ℃. Dissolve the residue with 5.0 mL of *n*-hexane for next step.

6.2.4 Cleaning-up with Florisil SPE column

Transfter 2 mL of the yielded sample solution(6.2.3)into one Florisil SPE column(3.18)which has been conditioned with 10 mL of acetic acetate-*n*-hexane(3+7). Elute with 15 mL ethyl acetate-*n*-hexane(3+7). Collect eluate into one 50 mL concentrate bottle;condense to nearly dryness by a rotary evaporator in water bath at 40 ℃. Dissolve the residue with 1.0 mL of acetone for GC-MS determination.

6.3 Determination

6.3.1 GC-MS operating condition

a) Chromatographic column:HP-5MS silica capillary column,30 m×0.25 mm(i.d.)×0.25 μm,or equivalent;

b) Column temperature:50 ℃(2 min)$\xrightarrow{20\ ℃/min}$180 ℃(1 min)$\xrightarrow{5\ ℃/min}$300 ℃(5 min);

c) Inlet temperature:260 ℃;

d) Interface temperature:280 ℃;

e) Carrier gas:Helium,purity≥99.999%,flow rate 1.0 mL/min;

f) Injection volume:2 μL;

g) Injection mode:splitless. Open valve after 1.5 min;

h) Ionization mode:EI;

i) Ionization energy:70 eV;

j) Acquired mode:SIM;

k) Selected monitoring ions(m/z):see Annex B and C;

l) Solvent protection delay:8.80 min.

6.3.2 GC-MS determination and confirmation

Basing on proposed content of targets,select a working standard solution with similar concentration to that of the sample solution. Both response of 28 pesticides including resmethrin etc. in the working standard solution and that in the sample solution should be within the linear range of the instrumental detection. The working standard solution is injected in-between the injections of the sample solutions with identical volume.

The working standard solution and the sample solution are tested according to the condition described in section 6.3.1. A respected peak of sample solution at the same retention time as that of the working standard solution will be conformed if all selected ions appear in the subtracted chromatogram,furthermore the relative ionic abundance tolerance can meet the prescription listed as table 1. One positive result of test sample can be provided. The chromatogram and mass spectrum of the twenty-eight pyrethoid-pesticides' standards including resmethrin etc. are shown as the figure D.1 in Annex D and as the figure E.I in Annex E.

Table 1—The maximum tolerance of relative ionic abundance for the qualification and quantification

Relative ionic abundance/%	>50	>20～50	>10～20	≤10
Allowed relative deviation/%	±10	±15	±20	±50

6.4 Blank test

Blank test will be conducted according to the procedures above without sample addition.

6.5 Calculation and expression of the result

Calculate the residue content of the twenty-eight pesticides including resmethrin etc. in the test sample by GC-MS data processor or according to the followed formula(1).

$$X_i = \frac{A_i \cdot c_i \cdot V}{A_{is} \cdot m} \times \frac{1\,000}{1\,000} \qquad \cdots\cdots(1)$$

where

X_i—the residue content of 28 pesticides including resmethrin etc. in the test sample. Unit is milligram per kilogram, mg/kg;

A_i—the peak area(or the peak height) of 28 pesticides including resmethrin etc. in the sample solution;

A_{is}—the peak area(or the peak height) of 28 pesticides including resmethrin etc. in the standard working solution;

c_i—the concentration of 28 pesticides including resmethrin etc. in the standard working solution. Unit is microgram per milliliter, μg/mL;

V—the final diluted volume. Unit is milliliter, mL;

m—the corresponding mass of the test sample representing the final sample solution. Unit is gram, g.

The result of calculation should be deducted with blank value.

7 Detection limit and recovery

7.1 Limit of determination

See table 2 to find the limit of determination of the method.

7.2 Range of fortification and recovery

The ranges of fortification and recovery of this method are shown in table 2.

Table 2—Range for fortification and recovery of this method

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
2,6-Diisopropyln-aphtalene	Buckwheat	0.005	0.005	80.0～102.0
			0.010	79.0～95.0
			0.100	78.4～97.3
	Barley	0.005	0.005	82.0～104.0
			0.010	76.0～99.0
			0.100	81.6～96.4
	Wheat	0.005	0.005	80.0～102.0
			0.010	75.0～91.0
			0.100	77.3～94.8
	Brown-rice	0.005	0.005	76.0～102.0
			0.010	76.0～92.0
			0.100	79.8～99.1
	Corn	0.005	0.005	82.0～102.0
			0.010	84.0～97.0
			0.100	75.9～92.3
Tefluthrin	Buckwheat	0.010	0.010	76.0～95.0
			0.020	82.5～97.5
			0.200	85.3～98.3
	Barley	0.010	0.010	76.0～92.0
			0.020	83.5～104.0
			0.200	83.1～95.2
	Wheat	0.010	0.010	80.0～102.0
			0.020	82.0～102.0
			0.200	81.4～94.6
	Brown-rice	0.010	0.010	75.0～95.0
			0.020	82.5～102.0
			0.200	84.9～98.7
	Corn	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	83.0～104.5
			0.200	82.7～95.0
S-Bioallethrin	Buckwheat	0.010	0.010	74.0～93.0
			0.020	82.0～102.0
			0.200	79.7～92.8

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
S-Bioallethrin	Barley	0.010	0.010	79.0～106.0
			0.020	82.0～99.5
			0.200	84.6～98.6
	Wheat	0.010	0.010	78.0～92.0
			0.020	83.0～101.0
			0.200	81.9～94.7
	Brown-rice	0.010	0.010	75.0～94.0
			0.020	80.5～93.5
			0.200	81.4～95.4
	Corn	0.010	0.010	78.0～96.0
			0.020	82.0～98.5
			0.200	84.6～99.2
Bioallethrin	Buckwheat	0.010	0.010	79.0～96.0
			0.020	79.5～93.0
			0.200	82.7～98.1
	Barley	0.010	0.010	75.0～93.0
			0.020	85.5～104.5
			0.200	78.2～90.3
	Wheat	0.010	0.010	76.0～96.0
			0.020	82.5～99.5
			0.200	79.2～92.5
	Brown-rice	0.010	0.010	75.0～91.0
			0.020	84.5～100.5
			0.200	78.1～91.9
	Corn	0.010	0.010	77.0～95.0
			0.020	83.0～100.0
			0.200	82.2～92.1
Methoprene	Buckwheat	0.010	0.010	77.0～96.0
			0.020	84.5～99.0
			0.200	83.1～96.2
	Barley	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	81.5～103.0
			0.200	82.3～94.5

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
Methoprene	Wheat	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	87.0～104.0
			0.200	82.9～96.9
	Brown-rice	0.010	0.010	79.0～101.0
			0.020	79.5～94.5
			0.200	84.6～100.2
	Corn	0.010	0.010	79.0～91.0
			0.020	84.0～97.0
			0.200	78.8～92.0
Resmethrin Ⅰ	Buckwheat	0.010	0.010	77.0～100.0
			0.020	84.0～99.5
			0.200	84.6～98.8
	Barley	0.010	0.010	75.0～93.0
			0.020	86.5～109.5
			0.200	80.8～93.7
	Wheat	0.010	0.010	78.0～100.0
			0.020	80.0～94.5
			0.200	84.7～97.9
	Brown-rice	0.010	0.010	86.0～99.0
			0.020	77.0～102.5
			0.200	82.7～95.0
	Corn	0.010	0.010	75.0～95.0
			0.020	79.5～102.5
			0.200	81.2～94.7
Resmethrin Ⅱ	Buckwheat	0.010	0.010	79.0～100.0
			0.020	84.0～97.0
			0.200	84.9～98.8
	Barley	0.010	0.010	75.0～93.0
			0.020	89.0～111.0
			0.200	80.9～93.8
	Wheat	0.010	0.010	73.0～103.0
			0.020	82.5～92.5
			0.200	84.9～97.7

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
Resmethrin Ⅱ	Brown-rice	0.010	0.010	85.0～99.0
			0.020	78.0～102.5
			0.200	82.7～95.0
	Corn	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	82.5～107.5
			0.200	82.2～94.7
Bifenthrin	Buckwheat	0.010	0.010	81.0～96.0
			0.020	84.5～107.5
			0.200	82.4～92.8
	Barley	0.010	0.010	81.0～99.0
			0.020	77.5～97.0
			0.200	84.7～98.8
	Wheat	0.010	0.010	76.0～98.0
			0.020	83.5～102.0
			0.200	82.2～95.2
	Brown-rice	0.010	0.010	82.0～105.0
			0.020	84.5～108.5
			0.200	83.4～96.6
	Corn	0.010	0.010	74.0～93.0
			0.020	78.0～93.5
			0.200	84.7～98.0
Cyhalothrin	Buckwheat	0.010	0.010	73.0～95.0
			0.020	76.5～86.5
			0.200	82.7～96.7
	Barley	0.010	0.010	83.0～97.0
			0.020	78.5～92.0
			0.200	85.9～98.4
	Wheat	0.010	0.010	74.0～97.0
			0.020	84.0～102.5
			0.200	84.1～96.3
	Brown-rice	0.010	0.010	79.0～94.0
			0.020	84.5～104.0
			0.200	84.5～97.6

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
Cyhalothrin	Corn	0.010	0.010	75.0～89.0
			0.020	79.5～92.5
			0.200	84.8～108.5
Acrinathrin	Buckwheat	0.010	0.010	87.0～109.0
			0.020	78.5～101.5
			0.200	78.1～98.5
	Barley	0.010	0.010	77.0～97.0
			0.020	77.5～93.5
			0.200	77.6～99.5
	Wheat	0.010	0.010	83.0～96.0
			0.020	83.5～99.5
			0.200	85.5～99.1
	Brown-rice	0.010	0.010	83.0～99.0
			0.020	83.0～108.0
			0.200	82.6～97.5
	Corn	0.010	0.010	76.0～87.0
			0.020	81.5～94.0
			0.200	77.8～103.5
Permethrin（Ⅰ，Ⅱ）	Buckwheat	0.010	0.010	75.0～92.0
			0.020	83.5～99.5
			0.200	83.7～105.5
	Barley	0.010	0.010	79.0～100.0
			0.020	77.5～92.0
			0.200	84.6～97.3
	Wheat	0.010	0.010	80.0～110.0
			0.020	86.5～102.0
			0.200	82.9～95.6
	Brown-rice	0.010	0.010	79.0～98.0
			0.020	86.5～108.5
			0.200	84.8～97.9
	Corn	0.010	0.010	75.0～96.0
			0.020	84.5～97.0
			0.200	78.3～92.2

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
Cynuthrin（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ）	Buckwheat	0.020	0.020	82.5～99.0
			0.040	80.3～97.3
			0.400	80.5～105.5
	Barley	0.020	0.020	82.5～102.5
			0.040	82.0～102.5
			0.400	79.8～101.3
	Wheat	0.020	0.020	82.0～105.0
			0.040	79.8～93.8
			0.400	81.4～98.6
	Brown-rice	0.020	0.020	89.5～100.5
			0.040	79.0～97.8
			0.400	79.2～99.7
	Corn	0.020	0.020	78.0～99.0
			0.040	81.0～104.0
			0.400	80.3～98.7
Cypermethrin（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ）	Buckwheat	0.020	0.020	84.5～109.5
			0.040	79.3～92.3
			0.400	79.3～100.8
	Barley	0.020	0.020	82.0～105.0
			0.040	81.8～98.0
			0.400	87.8～103.0
	Wheat	0.020	0.020	82.5～97.0
			0.040	89.5～106.3
			0.400	79.8～100.3
	Brown-rice	0.020	0.020	83.0～98.0
			0.040	79.3～97.0
			0.400	84.1～99.1
	Corn	0.020	0.020	79.5～97.0
			0.040	86.8～105.8
			0.400	80.3～99.0
Flucythrinate（Ⅰ，Ⅱ）	Buckwheat	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	84.0～108.0
			0.200	80.6～93.2

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
Flucythrinate（Ⅰ，Ⅱ）	Barley	0.010	0.010	78.0～98.0
			0.020	77.0～99.5
			0.200	84.5～98.2
	Wheat	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	82.5～97.5
			0.200	78.5～91.6
	Brown-rice	0.010	0.010	80.0～99.0
			0.020	78.5～92.0
			0.200	83.0～97.4
	Corn	0.010	0.010	75.0～91.0
			0.020	88.0～102.5
			0.200	78.6～92.9
Ethofenprox	Buckwheat	0.010	0.010	87.0～105.0
			0.020	78.0～91.5
			0.200	77.6～104.6
	Barley	0.010	0.010	79.0～98.0
			0.020	88.0～102.5
			0.200	93.6～109.3
	Wheat	0.010	0.010	81.0～99.0
			0.020	75.5～92.0
			0.200	77.1～102.5
	Brown-rice	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	78.5～95.5
			0.200	83.1～96.7
	Corn	0.010	0.010	75.0～86.0
			0.020	77.5～94.5
			0.200	85.2～99.4
Fenvalerate（Ⅰ，Ⅱ）	Buckwheat	0.010	0.010	77.0～96.0
			0.020	84.5～100.0
			0.200	86.8～105.1
	Barley	0.010	0.010	82.0～98.0
			0.020	76.5～95.0
			0.200	76.5～104.6
	Wheat	0.010	0.010	83.0～99.0
			0.020	79.0～97.0
			0.200	78.8～92.4

Table 2（continue）

Compound	sample	Limit of determination and confirmation/（mg/kg）	Fortified level/（mg/kg）	Range of recovery/%
Fenvalerate（Ⅰ，Ⅱ）	Brown-rice	0.010	0.010	76.0～98.0
			0.020	75.5～96.0
			0.200	78.0～90.3
	Corn	0.010	0.010	73.0～95.0
			0.020	78.0～104.5
			0.200	78.9～93.5
Fluvalinate（Ⅰ，Ⅱ）	Buckwheat	0.010	0.010	73.0～93.0
			0.020	83.0～104.5
			0.200	78.3～91.1
	Barley	0.010	0.010	79.0～95.0
			0.020	78.0～103.0
			0.200	79.1～97.3
	Wheat	0.010	0.010	80.0～95.0
			0.020	88.5～108.5
			0.200	82.3～95.4
	Brown-rice	0.010	0.010	77.0～99.0
			0.020	87.5～103.0
			0.200	84.2～97.8
	Corn	0.010	0.010	79.0～91.0
			0.020	87.0～104.5
			0.200	82.2～94.0
Deltamethrin	Buckwheat	0.010	0.010	74.0～94.0
			0.020	80.0～93.0
			0.200	79.1～91.9
	Barley	0.010	0.010	79.0～99.0
			0.020	75.5～92.5
			0.200	79.8～93.7
	Wheat	0.010	0.010	79.0～96.0
			0.020	82.5～99.5
			0.200	79.3～93.7
	Brown-rice	0.010	0.010	84.0～112.0
			0.020	86.0～103.5
			0.200	81.1～94.7
	Corn	0.010	0.010	75.0～89.0
			0.020	82.0～98.5
			0.200	82.0～94.3

Annex A
（Informative）
The list of 28 pesticides including resmethrin etc.

Table A. 1—The list of 28 pesticides including resmethrin etc.

No.	Compound	CAS No.	Formula
1	2,6-diisopropylnaphtalene	24157-81-1	$C_{10}H_6(CH(CH_3)_2)_2$
2	Tefluthrin	79538-32-2	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$
3	S-Bioallethrin	28434-00-6	$C_{19}H_{26}O_3$
	Bioallethrin	584-79-2	$C_{19}H_{26}O_3$
4	Methoprene	40596-69-8	$C_{19}H_{34}O_3$
5	Resmethrin	10453-86-8	$C_{22}H_{26}O_3$
6	Bioresmethrin	28434-01-7	$C_{22}H_{26}O_3$
7	Bifenthrin	82657-04-3	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$
8	Cyhalothrin	68085-85-8	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
9	Acrinathrin	101007-06-1	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$
10	Permethrin	52645-53-1	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$
	Trans-Permethrin	61949-77-7	
11	Cyfluthrin(Ⅰ)	68359-37-5	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$
	Cyfluthrin(Ⅱ)		
	Cyfluthtin(Ⅲ)		
	Cyfluthtin(Ⅳ)		
12	Cypermethin(Ⅰ)	52315-07-8	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
	Cypermethin(Ⅱ)		
	Cypermethin(Ⅲ)		
	Cypermethin(Ⅳ)		
13	Flucythrinate(Ⅰ)	70124-77-5	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$
	Flucythrinate(Ⅱ)		
14	Etofenprox	80844-07-1	$C_{25}H_{28}O_3$
15	Fenvalerate(Ⅰ)	51630-58-1	$C_{25}H_{22}ClNO_3$
	Fenvalerate(Ⅱ)		
16	Fluvalinate-tau-(Ⅰ)	102851-06-9	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$
	Fluvalinate-tau-(Ⅱ)		
17	Deltamethrin	52918-63-5	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

Annex B
（Informative）
The table of quantation ions and qualification ions，and the limit of determination of 28 pesticide residues including resmethrin etc.

Table B. 1—The table of quantation ions and qualification ions，and the limit of determination of 28 pesticide residues including resmethrin etc.

No.	Peak No.	Compound	Rention time/min	Ion Fragments（amu）			Limit of Determination/（μg/g）
				Quatitation	Qualification	Abundance Ratio	GC-MSD
1	1	2. 6-Diisopropyln-aphtalene	10. 15	197	155，169，212	100∶25∶7∶47	0. 005
2	2	Tefluthrin	10. 98	177	197，225，383	100∶29∶3∶4	0. 01
3	3	S-Bioallethrin	13. 95	123	136，168，302	100∶21∶5∶3	0. 01
	4	Bioallethrin	13. 95				
4	5	Methoprene	14. 31	191	221，73，111	14∶6∶100∶28	0. 01
5	6	Resmethrin Ⅰ	18. 49	123	143，171，338	100∶41∶69∶7	0. 01
6	7	Resmethrin Ⅱ	18. 76	123	143，171，338	100∶35∶58∶5	0. 01
7	8	Bifenthrin	19. 52	181	152，165，166	100∶4∶26∶25	0. 01
8	9	Cyhalothrin	21. 36	181	197，208，449	100∶78∶52∶6	0. 01
9	10	Acrinathrin	21. 90	181	208，247，289	100∶64∶14∶43	0. 01
10	11	Permethrin	22. 65	183	163，165，184	100∶18∶16∶15	0. 01
	12	*cis*-Permethrin	22. 91			100∶24∶20∶15	
11	13	Cynuthrin Ⅰ	23. 74	163	165，206，226	100∶67∶77∶57	0. 02
	14	Cynuthrin Ⅱ	23. 97			100∶66∶67∶42	
	15	Cynuthrin Ⅲ	24. 04			100∶67∶73∶55	
	16	Cynuthrin Ⅳ	24. 15			100∶64∶62∶40	
12	17	Cypermethrin Ⅰ	24. 31	181	163，165，209	87∶100∶63∶26	0. 02
	18	Cypermethrin Ⅱ	24. 54			71∶100∶66∶23	
	19	Cypermethrin Ⅲ	24. 61			82∶100∶65∶29	
	21	Cypermethrin Ⅳ	24. 67			93∶100∶63∶31	
13	20	Flucythrinate Ⅰ	24. 70	199	181，225，451	100∶39∶15∶19	0. 01
	23	Flucythrinate Ⅱ	24. 89			100∶35∶16∶22	
14	22	Ethofenprox	25. 08	163	135，183，376	100∶13∶7∶6	0. 01
15	24	Fenvalerate Ⅰ	25. 89	167	181，225，419	100∶61∶50∶39	0. 01
	26	Fenvalerate Ⅱ	26. 25			100∶68∶48∶37	
16	25	Fluvalinate Ⅰ	26. 29	250	181，252，502	100∶20∶33∶5	0. 01
	27	Fluvalinate Ⅱ	26. 43				
17	28	Deltamethrin	27. 32	181	209，253，251	100∶28∶91∶47	0. 01

Annex C
（Informative）
MS-SIM parameters of quantitation

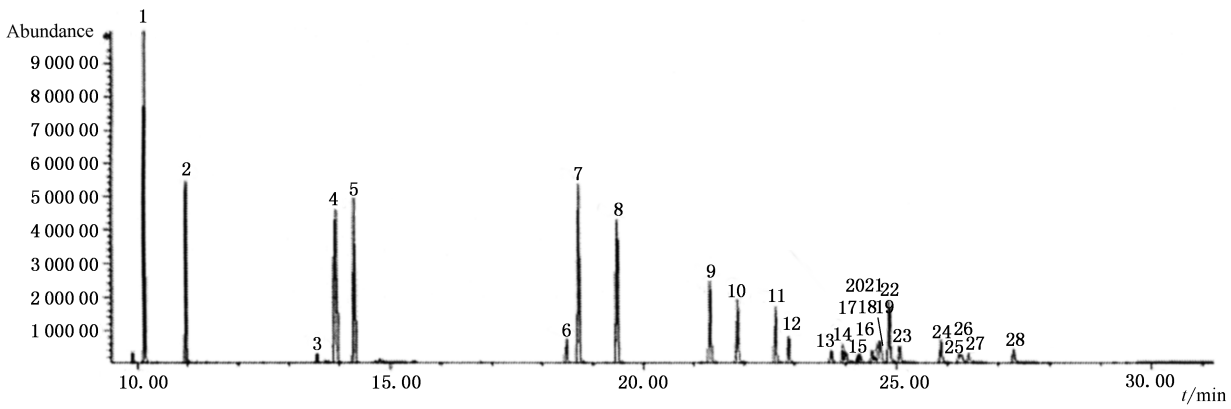
Table C. 1—MS-SIM parameters of quantitation

Group	Time/min	Selected Ions（amu）	Dwell Time/ms
1	8. 80	197，155，169，212，177，225，383，136，168，302，191，221，235，278，123，143，338，171，338，181，152，165，166，197，208，449，247，289，163，184	20
2	23. 30	163，165，206，226，181，209，199，225，451，135，183，376，167，419，250，252，502，209，253，251	30

Annex D

（Informative）

GC-MS TIC chromatogram of 28 pesticide standards including resmethrin etc.



1—2,6-Diisopropylnaphtalene；

2—Tefluthrin；

3—S-Bioallethrin；

4—Bioallethrin；

5—Methoprene；

6—Resmethrin Ⅰ；

7—Resmethrin Ⅱ；

8—Bifenthrin；

9—Cyhalothrin；

10—Acrinathrin；

11—Permethrin；

12—Trans-Permethrin；

13—Cynuthrin Ⅰ；

14—Cynuthrin Ⅱ；

15—Cynuthrin Ⅲ；

16—Cynuthrin Ⅳ；

17—Cypermethrin Ⅰ；

18—Cypermethrin Ⅱ；

19—Cypermethrin Ⅲ；

20—Cypermethrin Ⅳ；

21—Flucythrinate Ⅰ；

22—Ethofenprox；

23—Flucythrinate Ⅱ；

24—Fenvalerate Ⅰ；

25—Fenvalerate Ⅱ；

26—Fluvalinate Ⅰ；

27—Fluvalinate Ⅱ；

28—Deltamethrin。

Figure D. 1—GC-MS TIC chromatogram of 28 pesticide standard including resmethrin etc.

SN/T 2151—2008

Annex E
(Informative)
GC-MS SIM chromatogram of 28 pesticide standards including resmethrin etc.

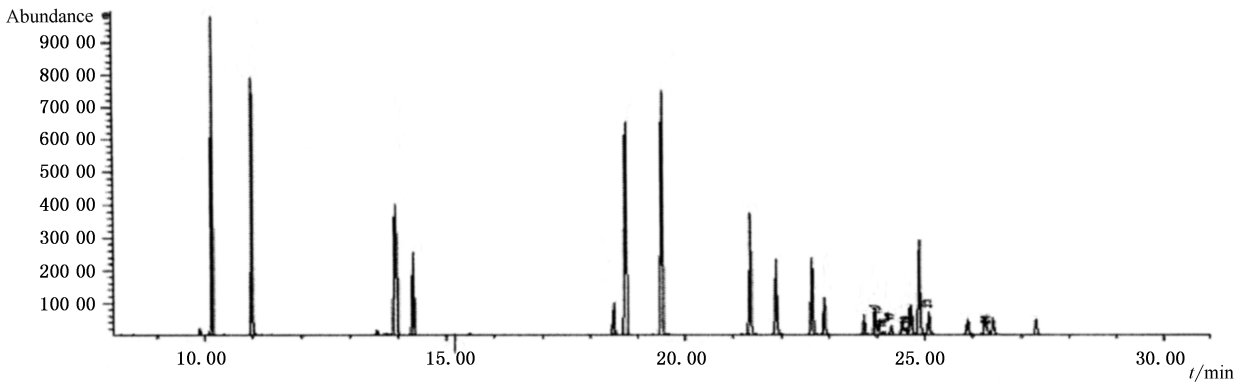


Figure E. 1—GC-MS SIM chromatogram of 28 pesticide standards including resmethrin etc.